

HIGH-STRENGTH STEEL HYDROGEN EMBRITTLEMENT. STRUCTURAL OPTIMIZATION AND MOLECULAR DYNAMICS BY AB-INITIO CALCULATIONS

Javier Sánchez^a, Pedro L. de Andres^b, José Fullea^c, Carmen Andrade^c and Esperanza Menendez^a

^a*Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETcc-CSIC), Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid, España, javier.sanchez@csic.es*

^b*Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), E-28049 Cantoblanco, Madrid, España, pedro.deandres@csic.es*

^c*Centro de Investigación en Seguridad y Durabilidad Estructural y de Materiales, (CISDEM-UPM-CSIC), Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid, España, andrade@ietcc.csic.es*

Keywords: Ab-initio, Molecular Dynamics, Hydrogen Embrittlement, High Strength Steel.

Abstract. Hydrogen embrittlement is believed to be one of the main reasons for cracking of metals under stress. High strength steels in the structures often include a ferritic core made of alpha-iron (body centered cubic lattice). Previous work was concerned with the interaction of atomic hydrogen with iron using first principles calculations. We studied the effect of interstitial hydrogen in the iron lattice and the stress induced by the interstitial hydrogen in the host lattice. In this paper we also show the dynamical behaviour of hydrogen inside the iron lattice. Using ab-initio Molecular Dynamics we obtain diffusion coefficients by taking statistical averages of hydrogen diffusing inside iron. Depending on temperature and hydrogen concentration, the diffusion path preferably involves going through tetrahedral or octahedral sites, respectively. Simulations where a number of hydrogens occasionally cluster in a particular region have been performed to elucidate the effect of interactions between hydrogens. From simulated diffusion paths, the diffusion coefficient is calculated using Einstein's equation. We also find that the Fe-Fe interaction weakens due to the interstitial hydrogen. Iron Debye temperature decreases for increasing concentration of interstitial hydrogen, proving that iron-iron interatomic potential is significantly weakened in the presence of a large number of diffusing hydrogen atoms.

1 INTRODUCCIÓN

Los aceros de alta resistencia empleados en estructuras civiles o estructuras singulares se componen de una matriz ferrítica, o lo que es lo mismo de una estructura de hierro cúbica centrada en el cuerpo (bcc-Fe). Uno de los más empleados a nivel mundial es el acero trefilado de composición eutectoide. Diversos estudios muestran el crecimiento de fisuras para valores de tensión inferiores a su correspondiente tenacidad de fractura bajo la acción de un medio agresivo. Este fenómeno, conocido como Corrosión Bajo Tensión (CBT), es uno de los problemas que afectan a estos aceros.

Existe un convencimiento general de que el hidrógeno juega un papel importante en este proceso, de hecho se supone que la fragilización por hidrógeno es una de las causas más frecuentes de fallo en estructuras sometidas a esfuerzos mecánicos (*Elices et al., 2012; Elices et al., 2008; Elices, 2004*). Teniendo en cuenta esta hipótesis se desarrolló un ensayo basado en una disolución de tiocianato amónico para determinar la susceptibilidad de los aceros de alta resistencia a la Fragilización por Hidrógeno. Este ensayo se denominó FIP-78, y fue propuesto por la Federación Internacional de Pretensado.

Existe evidencia de la variación de parámetros mecánicos (*Liang et al., 2003*), pero la fragilización por hidrógeno no está completamente explicada desde un punto de vista teórico. En este sentido, varios modelos tratan de explicar la propagación de la fisura por la presencia en el metal de átomos de hidrógeno. Generalmente se asume que el hidrógeno se genera electroquímicamente en la superficie del material y difunde hasta la zona en proceso de fractura. Para explicar el proceso por el cual el hidrógeno fragiliza el material existen varias teorías:

- Cambio estructural o de fase producido por el hidrógeno (*Westlake, 1969; Nelson, 1976; Oriani, 1972*).
- Plastificación producida por el Hidrógeno o hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP) (*Beachem, 1972; Birnbaum et al., 2000; Birnbaum and Sofronis, 1994*).
- Reducción de la energía cohesiva por el efecto del hidrógeno (*Steigerwald et al., 1960; Oriani and Josephic, 1977; Oriani, 1972*).

Para entender mejor estas teorías y comprender el comportamiento del H dentro de la red bcc de Fe, hemos realizado cálculos atomísticos de primeros principios (*Castedo et al., 2011; Sanchez et al., 2010; Sanchez et al., 2009c; Sanchez et al., 2008b*) con el objetivo de determinar la posición preferente del hidrógeno intersticial y las tensiones que genera en la red bcc del hierro en función de la densidad de hidrógeno en la red de hierro. Dado que estos cálculos son computacionalmente muy costosos cuando incluyen muchos átomos en la celda unidad, hemos extendido estos resultados por medio de cálculos de Elementos Finitos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a través de cálculos de Dinámica Molecular Ab-Initio. Esta técnica es complementaria a los resultados obtenidos anteriormente y permite observar los procesos dinámicos que tienen lugar dentro de la red de Fe con diferentes concentraciones de H.

2 METODOLOGÍA

Los cálculos de Dinámica Molecular Ab-Initio se han llevado a cabo con el programa CASTEP (*Clark et al., 2005*). Se han realizado en una supercelda 2x2x2 incluyendo 16 átomos de Fe y en la cual se han introducido diferente número de átomos de H según el caso. De esta forma es posible estudiar el efecto de la concentración de H.

Se ha considerado la aproximación de Born-Oppenheimer que aplica los principios de la mecánica clásica a los iones, los cuales son objetos que se mueven en potencial creado por los

electrones, que se tratan como objetos cuánticos y obedecen a la ecuación de Schroedinger. Las funciones de onda de Kohn-Sham se han desarrollado en una base de ondas planas.

La precisión de los cálculos viene determinada básicamente por dos parámetros: (i) la máxima energía de corte (“cut-off”) que en este caso es de 375 eV y (ii) el número de puntos usados en la zona de Brillouin para muestrear las funciones de onda en espacio recíproco (“puntos k”), que en este caso se ha considerado una malla 4x4x4 tipo Monkhorst-Pack (*Monkhorst and Pack, 1976*). Se han utilizado pseudopotenciales ultra-suaves (*Vanderbilt, 1990*) y la aproximación de gradientes generalizados de Perdew, Burke and Ernzerhof (*Perdew et al., 1996*).

En el estudio de la difusión de H dentro de la red de Fe hemos realizado simulaciones previas en el conjunto micro-canónico (la energía total es una constante del movimiento y el volumen de la celda es constante). Se han realizado simulaciones de 1-2 ps con pasos de tiempo de 0.5-1.0 fs, en los cuales la energía total se conserva con un error de 0.01%. De los cálculos se han excluido los resultados de los primeros 100-200 fs en los cuales el sistema se está equilibrando.

Los coeficientes de difusión se han calculado asumiendo que los átomos intersticiales de H se mueven de forma aleatoria (random-walk). Se han trazado las trayectorias de los átomos de H durante el tiempo de la simulación y se han calculado los desplazamientos para obtener el coeficiente de difusión (D) de acuerdo a la ecuación de Einstein en tres dimensiones:

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (1)$$

donde r es la posición del átomo y t es el tiempo.

Las barreras de difusión se han obtenido a través de la ecuación de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp[-E_a/k_B T] \quad (2)$$

donde D_0 es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación o barrera de difusión, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

3 RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los cálculos de Dinámica Molecular para diferentes concentraciones de H. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos para el caso de 1 átomo de H en la supercelda 2x2x2 de Fe, es decir, una relación H/Fe=1/16. En la Figura 1 se muestra la trayectoria del H dentro de la red de Fe para una temperatura de 300K. Para esta concentración de H y esta temperatura de 300 K el camino de difusión del H es a través de los huecos tetraédricos, evitando los huecos octaédricos.

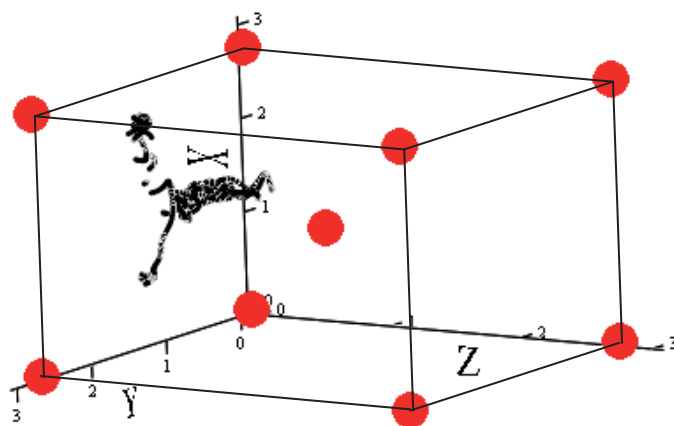


Figure 1: Trayectoria del H (puntos negros) dentro de la red bcc de Fe (círculos rojos). $T = 300$ K.

En la Figura 2 se muestra el camino recorrido por el H a lo largo del tiempo para las condiciones descritas anteriormente. A través de la ecuación de Einstein (ecuación 1) es posible estimar el coeficiente de difusión para el H.

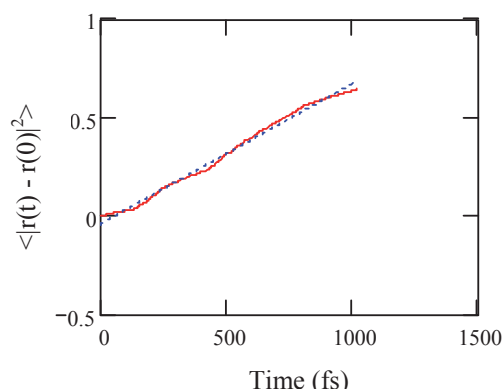


Figure 2: Random-walk para un H y $T = 300$ K.

En la Figura 3 se muestra la trayectoria del H dentro de la red de Fe para una temperatura de 700 K. Al aumentar la temperatura aumenta la movilidad del átomo de H de acuerdo con la ley de Boltzmann (Ecuación 2). Al mismo tiempo, cambia el camino de difusión: a 300 K el átomo de H reside aproximadamente un 0.65% del tiempo cerca del hueco octaédrico, mientras que a 700 K permanece algo más del 6% en dicho hueco.

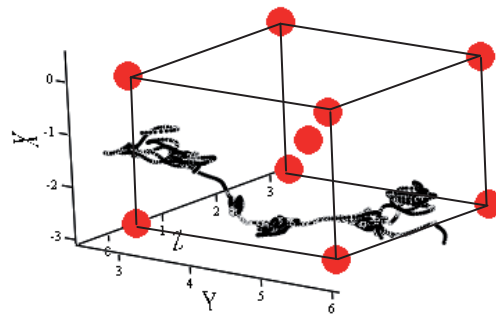


Figure 3: Trayectoria del H (puntos negros) dentro de la red bcc de Fe (círculos rojos). $T = 700$ K.

En la Figura 4 se muestra el camino recorrido por el H a lo largo del tiempo para una temperatura de 700 K. Los cálculos indican un incremento del coeficiente de difusión desde $5.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ para $T = 300$ K, hasta $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para $T = 700$ K.

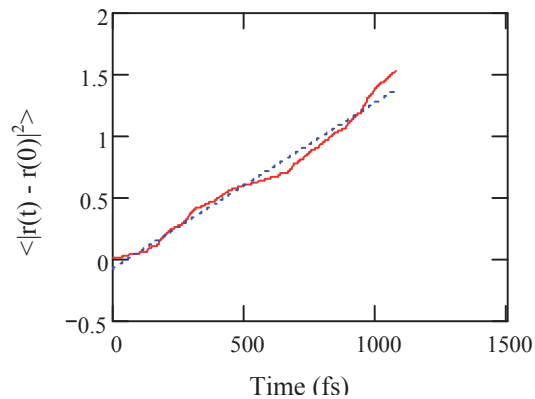


Figure 4: Random-walk para un H y $T = 700$ K.

En la Figura 5 se han representado los coeficientes de difusión obtenidos de los cálculos de Dinámica Molecular para diferentes temperaturas y una concentración $\text{H}/\text{Fe} = 1/16$. Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius (ecuación 2) es posible obtener la Energía de Activación (E_a) correspondiente a la difusión del H dentro de la red de Fe. En este caso (baja concentración de H) se obtiene una $E_a = 145$ meV. Esta energía de activación está próxima a la calculada por Primeros Principios en trabajos anteriores (*Sanchez et al., 2008b*).

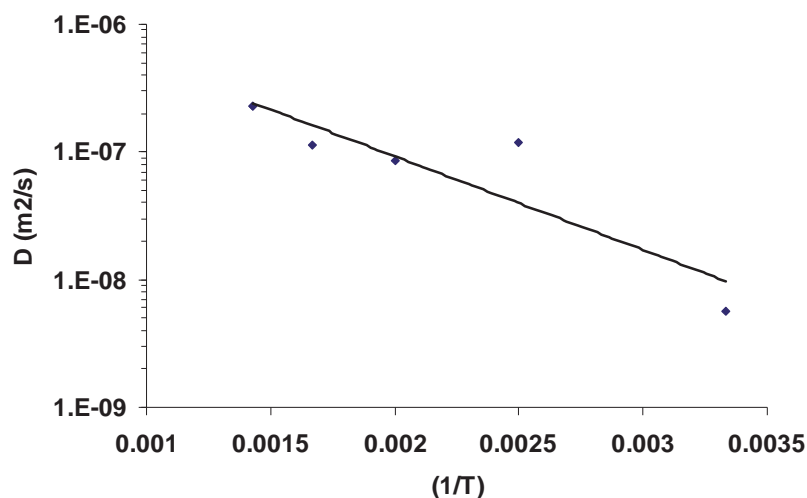


Figure 5: Arrhenius plot. $E_a = 145$ meV. Concentración de H/Fe = 1/16.

Hasta ahora se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la difusión del H en la red de Fe. La segunda variable de interés es la concentración de H dentro de la red de Fe. Se han repetido los cálculos para diferentes concentraciones: H/Fe = 2/16, 4/16 y 8/16, y para diferentes temperaturas: $T = 300, 400, 500, 600$ y 700 K.

En la Figura 6 se muestran los coeficientes de difusión para el caso de una concentración de H/Fe = 8/16. En este caso, para cada cálculo de Dinámica Molecular se obtienen 8 valores del coeficiente de difusión, uno por cada átomo de H: los resultados presentados corresponden al promedio de todos ellos. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius (ecuación 2) el valor de la E_a obtenido es de 47 meV, concluyendo que la barrera de difusión está afectada por el número de intersticiales difundiendo simultáneamente.

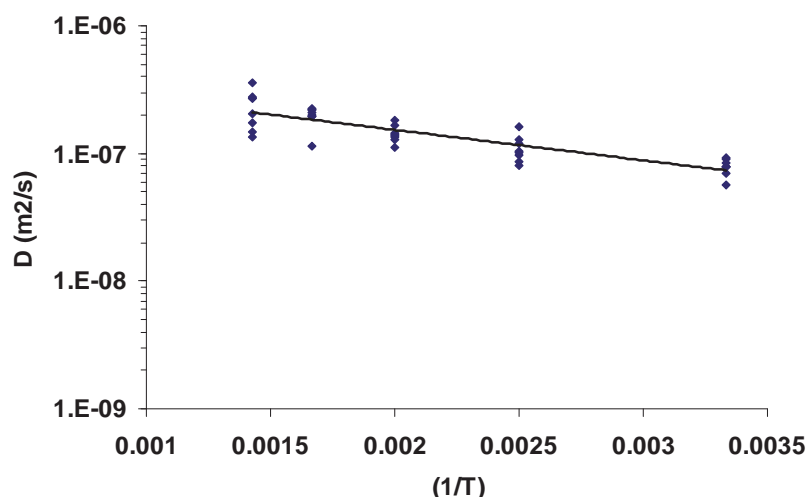


Figure 6: Arrhenius plot. $E_a = 47$ meV. Concentración de H/Fe = 8/16.

En nuestro trabajo previo hemos concluido que la estabilidad de los sitios de alta simetría puede depender de la densidad de H y las restricciones de simetría que se utilicen como condiciones de contorno (*Sanchez et al., 2008b*). Para baja concentración de H el sitio más estable es el tetraédrico mientras que para una concentración de H/Fe = 1/2 el hueco octaédrico se convierte en más estable y se favorece una distorsión tetragonal de la simetría cúbica. Este

aspecto se ha confirmado con los cálculos de Dinámica Molecular, donde se observan dos hechos relevantes: (i) se produce un cambio en el camino de difusión para baja concentración de H (de tetraédrico a tetraédrico), a un camino de difusión para alta concentración de H que va de octaédrico a octaédrico pasando por el tetraédrico. En segundo lugar, (ii) se produce una disminución de la barrera de difusión (E_a) o, lo que es lo mismo, se produce un aumento del coeficiente de difusión.

En la Figura 7 se muestra cómo aumenta la ocupación de los huecos octaédricos al aumentar la concentración de H. En este caso se muestran los resultados correspondientes a una temperatura de 500 K. El efecto de la concentración de H sobre la ocupación de los huecos octaédricos es superior al efecto de la temperatura porque la variación en la diferencia de energía de los dos sitios de simetría es más importante que la variación de energía térmica al pasar de 300 a 700 K.

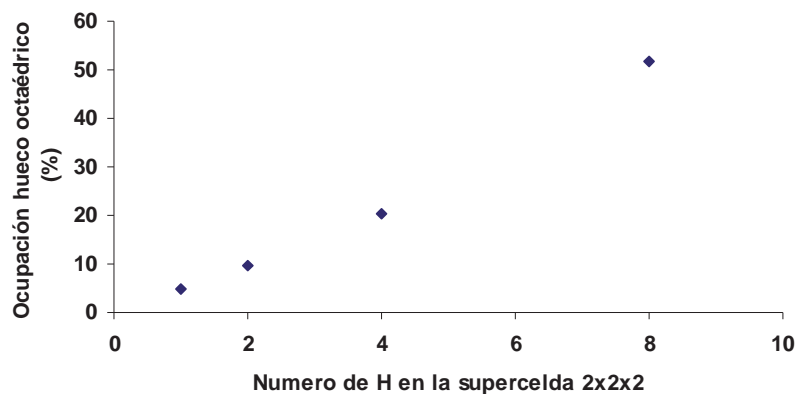


Figure 7: Ocupación de los huecos octaédricos frente a la concentración de H para $T = 500\text{K}$.

Para interpretar estos resultados se ha recurrido a un modelo sencillo de dos niveles de energía que permite estimar la ocupación de los huecos octaédricos (O) y los tetraédricos (T). El único parámetro que interviene en el modelo es la diferencia de energía entre ambos huecos: $k_B\Delta = E_O - E_T$.

$$\frac{O}{O + T} = \frac{1}{1 + 2e^{\Delta/T}} \quad (3)$$

En la figura 8 se muestran los valores de $k_B\Delta$ ajustados por mínimos cuadrados a partir de la ocupación de los huecos octaédricos a diferentes temperaturas y concentraciones de H. Los valores obtenidos muestran una variación de la diferencia de energía entre ambos huecos en función de la concentración de H: $k_B\Delta = 0.06, 0.07, 0.04$ y -0.035 eV para $H/Fe = 1/16, 2/16, 4/16$ y $8/16$ respectivamente. La línea de puntos indica el valor de equilibrio para una temperatura suficientemente grande ($O_{T \rightarrow \infty} = 1/3$). Los resultados muestran un cambio significativo al aumentar la concentración de H hasta $H/Fe = 8/16$, pasando de unos valores de $k_B\Delta$ positivos a un valor negativo. Este cambio indica una estabilización de los huecos octaédricos frente a los tetraédricos para altas concentraciones de H, que a su vez se corresponde con el cambio en el camino de difusión a través de los huecos octaédricos y la disminución de la barrera de difusión (figuras 5 y 6).

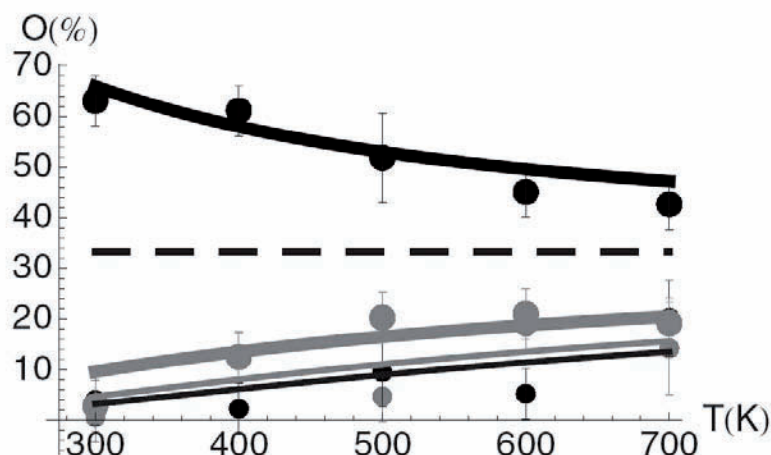


Figure 8: Porcentaje de ocupación del hueco octaédrico, $O(\%)$, para diferentes concentraciones de H: (i) $H/Fe = 1/16$ ($k_B\Delta = 0.06$ eV); (ii) $H/Fe = 2/16$ ($k_B\Delta = 0.07$ eV); (iii) $H/Fe = 4/16$ ($k_B\Delta = 0.04$ eV); y (iv) $H/Fe = 8/16$ ($k_B\Delta = -0.035$ eV).

3.1 Comportamiento de los átomos de Fe

Otro aspecto a analizar es el comportamiento de los átomos de Fe en presencia de H. Los átomos de Fe se mueven alrededor de su posición de equilibrio. El desplazamiento cuadrático medio $\langle u^2 \rangle$ de los átomos de Fe se puede calcular en un modelo isotropo de Debye en función de un único parámetro ajustable, la temperatura de Debye (Θ):

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4k_B M \Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} + \frac{1}{4} \right) \quad (4)$$

En la figura 9 se muestra un ejemplo del desplazamiento de un átomo de Fe alrededor de su posición de equilibrio durante un cálculo de Dinámica Molecular.

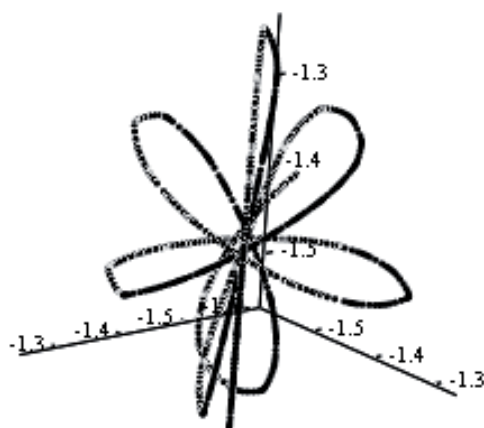


Figure 9: Vibración del átomo de Fe alrededor de su posición de equilibrio.

En la figura 10 se muestra la distribución de desplazamientos ajustada a una distribución

normal centrada en la posición de equilibrio y cuya varianza coincide con el desplazamiento cuadrático medio ($\sigma^2 \sim \langle u^2 \rangle$). Como para el caso del coeficiente de difusión, se ha estudiado la influencia de la concentración de H sobre el comportamiento del Fe, ya que el comportamiento frente a la temperatura viene definido por el modelo de Debye-Waller (ecuación 3). Como se puede observar en la figura 11, el desplazamiento cuadrático medio de los átomos de Fe respecto a su posición de equilibrio aumenta de forma considerable al aumentar la concentración de H intersticial. En este caso se muestran los resultados obtenidos a 700 K, pero este comportamiento se repite en todo el rango de temperaturas estudiado. El aumento del desplazamiento $\langle u^2 \rangle$ de los átomos de Fe indica el debilitamiento del enlace de los mismos por la presencia del H. Esto está de acuerdo con los diversos resultados experimentales existentes en la literatura sobre la Fragilización por Hidrógeno y ensayos de Corrosión Bajo Tensión (*Toribio et al., 1992; Parkins and Zhou, 1997a, b; Elices et al., 2012; Elices et al., 2008; Caballero et al., 2005; Parkins et al., 1982; Andrade et al., 1992; Alonso et al., 1990; Valiente and Elices, 1998; Sanchez et al., 2011; Sanchez et al., 2009b; Sanchez et al., 2009a; Sanchez et al., 2008a; Sanchez et al., 2007b; Sanchez et al., 2007a*), donde el efecto del H se manifiesta con la reducción del tiempo de rotura y la reducción de propiedades mecánicas, como por ejemplo la tenacidad de fractura.

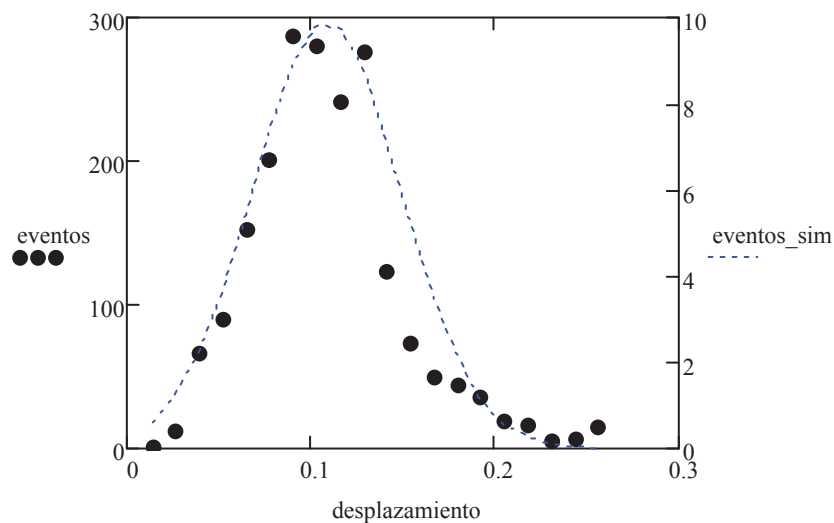


Figure 10: Desplazamiento de los átomos de Fe respecto su posición de equilibrio.

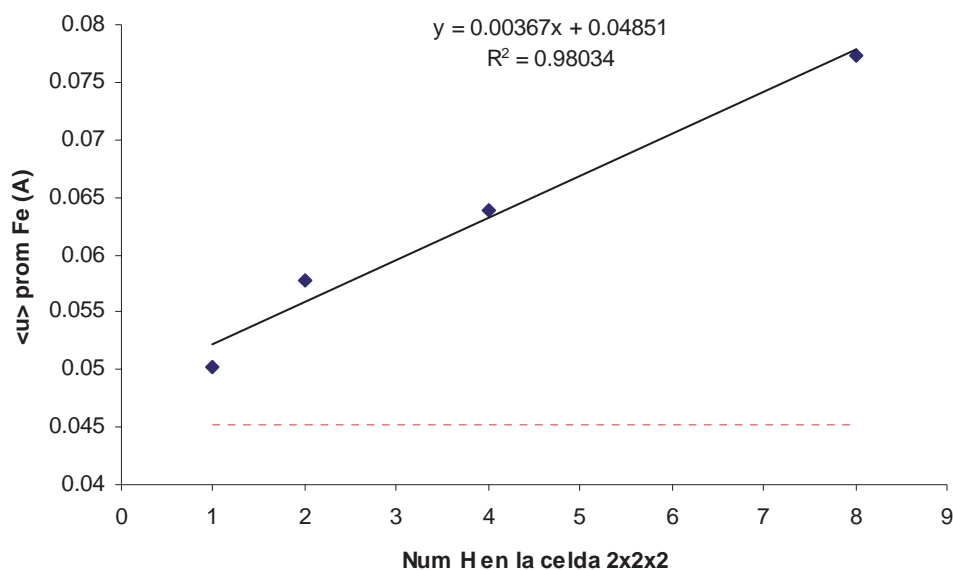


Figure 11: Desplazamiento promedio de los átomos de Fe en función de la concentración de H para $T = 700$ K.

4 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se desprenden de este estudio son:

- i. El proceso de difusión del H depende de la temperatura de una forma estándar a través de un factor de Boltzmann, pero también de la concentración de H intersticial.
- ii. El aumento de la concentración de H produce un cambio en el camino de difusión: para bajas concentraciones el H difunde a través de huecos tetraédricos contiguos, mientras que para alta concentración de H la difusión se produce a través de huecos octaédricos pasando por el tetraédrico que queda entre ellos.
- iii. El aumento de la concentración de H produce la disminución de la barrera de difusión, o lo que es lo mismo, produce el aumento del coeficiente de difusión.
- iv. La presencia de los átomos de H dentro de la red de Fe producen un debilitamiento del enlace, lo cual puede llegar a modificar la resistencia mecánica de los aceros de alta resistencia.

Estos resultados obtenidos con los cálculos de Dinámica Molecular permiten entender mejor los resultados experimentales disponibles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la financiación recibida en los proyectos MICINN (MAT2008-1497 and BIA2010-18863) y MEC (CSD2007-41 “NANOSELECT” and “SEDUREC”).

REFERENCES

- Alonso C, Acha M and Andrade C, *Admixtures for Concrete - Improvement of Properties*. ed E Vazquez pp 219-28, 1990.
- Andrade C, Alonso C, Acha M and Malric B, Preliminary Testing of $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as a Curative Corrosion-Inhibitor for Steel Reinforcements in Concrete. *Cement and Concrete Research*, 22:869-81, 1992.

- Beachem C D, New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen Embrittlement). *Metallurgical Transactions*, 3:437-&, 1972.
- Birnbaum H K, Robertson I M and Sofronis P, *Multiscale Phenomena in Plasticity: From Experiments to Phenomenology*. Modelling and Materials, ed J Lepinoux, *et al.* pp 367-81, 2000.
- Birnbaum H K and Sofronis P, Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity - a Mechanism for Hydrogen-Related Fracture. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 176:191-202, 1994.
- Caballero L, Elices M and Parkins R N, Environment-Sensitive Fracture of Austempered Ductile Iron. *Corrosion*, 61:51-7, 2005.
- Castedo A, Sanchez J, Fulla J, Andrade M C and de Andres P L, Ab Initio Study of the Cubic-to-Hexagonal Phase Transition Promoted by Interstitial Hydrogen in Iron. *Physical Review B*, 84:094101, 2011.
- Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K and Payne M C, First Principles Methods Using Castep. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 220:567-70, 2005.
- Elices M, Influence of Residual Stresses in the Performance of Cold-Drawn Pearlitic Wires. *Journal of Materials Science*, 39:3889-99, 2004.
- Elices M, Caballero L, Valiente A, Ruiz J and Martin A, Hydrogen Embrittlement of Steels for Prestressing Concrete: The Fip and Dibt Tests. *Corrosion*, 64:164-74, 2008.
- Elices M, Valiente A, Caballero L, Iordachescu M, Fulla J, Sánchez-Montero J and López-Serrano V, Failure Analysis of Prestressed Anchor Bars. *Engineering Failure Analysis*, 24:57-66, 2012.
- Liang Y, Sofronis P and Aravas N, On the Effect of Hydrogen on Plastic Instabilities in Metals. *Acta Materialia*, 51:2717-30, 2003.
- Monkhorst H J and Pack J D, Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 13:5188-92, 1976.
- Nelson H G, Film-Rupture Model of Hydrogen-Induced, Slow Crack Growth in Acicular Alpha-Beta Titanium. *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 7:621-7, 1976.
- Oriani R A, Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie*, 76:848-57, 1972.
- Oriani R A and Josephic P H, Equilibrium and Kinetic Studies of Hydrogen-Assisted Cracking of Steel. *Acta Metallurgica*, 25:979-88, 1977.
- Parkins R N, Elices M, Sanchez-Galvez V and Caballero L, Environment Sensitive Cracking of Pre-Stressing Steels. *Corrosion Science*, 22:379-405, 1982.
- Parkins R N and Zhou S, The Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} Solutions .1. Stress Corrosion Data. *Corrosion Science*, 39:159-73, 1997a.
- Parkins R N and Zhou S, The Stress Corrosion Cracking of C-Mn Steel in CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} Solutions .2. Electrochemical and Other Data. *Corrosion Science*, 39:175-91, 1997b.
- Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77:3865-8, 1996.
- Sanchez J, Andrade C and Fulla J, Reasons for Crack Arrest in Stress Corrosion Cracking Tests-Crack Propagation Rate in High-Strength Steels. *Corrosion*, 65:368-75, 2009a.
- Sanchez J, Fulla J and Andrade C, Stress Corrosion Cracking Mechanism of Prestressing Steels in Bicarbonate Solutions. *Advances in Construction Materials 2007*, 397-404, 2007a.
- Sanchez J, Fulla J and Andrade C, Fracture Toughness Variation Induced by Stress Corrosion Cracking of Prestressing Steels. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und*

- Korrosion*, 59:139-43, 2008a.
- Sanchez J, Fullea J and Andrade C, High Strength Steels Fracture Toughness Variation by the Media. *Modelling of Corroding Concrete Structures*, 5:137-46, 2011.
- Sanchez J, Fullea J, Andrade C and Alonso C, Stress Corrosion Cracking Mechanism of Prestressing Steels in Bicarbonate Solutions. *Corrosion Science*, 49:4069-80, 2007b.
- Sanchez J, Fullea J, Andrade C and Alonso C, Stress Corrosion Cracking Behavior of Duplex Stainless Steel by Slow Strain Rate Tests. *Corrosion*, 65:154-9, 2009b.
- Sanchez J, Fullea J, Andrade C and Andres P L d, Hydrogen in Alpha-Iron: Stress and Diffusion. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 78:014113, 2008b.
- Sanchez J, Fullea J, Andrade C and de Andres P, Hydrogen Embrittlement of High Strength Steels. *Diffusion in Materials - Dimat2008*, 289-292:203-9, 2009c.
- Sanchez J, Fullea J, Andrade M C and de Andres P L, Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Diffusion in Alpha -Iron. *Physical Review B*, 81:132102, 2010.
- Steigerwald E A, Schaller F W and Troiano A R, The Role of Stress in Hydrogen Induced Delayed Failure. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 218:832-41, 1960.
- Toribio J, Lancha A M and Elices M, *Hydrogen-Assisted Cracking in Pearlitic Steel - Influence of Yield Strength*, 1992
- Valiente A and Elices M, Premature Failure Ofprestressed Steel Bars. *Engineering Failure Analysis*, 5:219-27, 1998.
- Vanderbilt D, Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Physical Review B*, 41:7892-5, 1990.
- Westlake D G, A Generalized Model for Hydrogen Embrittlement. *Asm Transactions Quarterly*, 62, 1969.