

**REPUBLICA DE CUBA  
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO  
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

# **INCREMENTO DE LA TERMO- RESISTENCIA DE LA ALEACIÓN ACI HK40 POR PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS COHERENTES**

**Tesis presentada en opción al grado científico de  
Doctor en Ciencias Metalúrgicas**

**MARITZA MARIÑO CALA**

**Moa  
2008**

**REPUBLICA DE CUBA  
MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALURGICO  
“Dr. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ”  
FACULTAD DE METALURGIA Y ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA**

# **INCREMENTO DE LA TERMO- RESISTENCIA DE LA ALEACIÓN ACI HK40 POR PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS COHERENTES**

**Tesis presentada en opción al grado científico de  
Doctor en Ciencias Metalúrgicas**

**AUTORA: Ing. M. C. Maritza Mariño Cala**

**TUTORES: Dr. C. Alberto Velázquez del Rosario**

**Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez  
Jiménez”  
Facultad de Metalurgia y Electromecánica  
Departamento de Mecánica**

**Dr. C. Antonio R. Chang Cardona**

**Instituto Superior Minero Metalúrgico “Dr. Antonio Núñez  
Jiménez”  
Facultad de Metalurgia y Electromecánica  
Departamento de Metalurgia**

**Moa  
2008**

## SINTESIS

Se presentan los resultados del desarrollo de una nueva aleación austenítica termo-resistente para la fabricación de brazos de hornos Herreshoff que operan a temperaturas entre 400°C y 800°C tomando como patrón la aleación austenítica termo-resistente ACI HK 40. Para satisfacer los requerimientos de ingeniería, se simularon varias variantes de aleación añadiendo cantidades diversas de Al como elemento de aleación. El pronóstico de las propiedades mecánicas requeridas se realizó utilizando modelos de redes neuronales. El comportamiento termodinámico, el diagrama de equilibrio, la ocurrencia de segregación primaria y el pronóstico de los parámetros de las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  se realizaron utilizando el Software Thermo-Calc y se determinó el grado de desajuste entre la matriz y las partículas  $\gamma'$ . Los resultados de las simulaciones arrojaron como resultado principal que la aleación idónea es la HK 40 + 1,5 % Al, la que se obtuvo a escala de laboratorio por fundición al vacío para caracterizarla utilizando técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Energía Dispersa de Rayos X (EDAX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difractometría por Rayos X (DRX) y ensayos mecánicos de tracción en caliente y creep. Los análisis MEB-EDAX, TEM y DRX se correspondieron con los pronosticados. A la temperatura crítica de análisis (800°C) la nueva aleación experimenta incrementos en los valores de tensiones de fluencia en 50 MPa y tensiones últimas de rotura en 75 MPa. La resistencia al creep pronosticada a las 100 000 horas es de 223 MPa, lo que supera los requerimientos de ingeniería de 180 MPa. Se demuestra que la adición de Aluminio posibilita la formación de partículas coherentes  $\gamma'$  que ejercen un efecto de fortalecimiento de la aleación al funcionar como barrera ante el movimiento de dislocaciones.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCION.</b>	.1
<b>CAPITULO I. MARCO TEÓRICO</b>	
1.1. Introducción.	.10
1.2. Estado del Arte.	.11
1.2.1. Desarrollo de aleaciones austeníticas termo-resistentes.	.11
1.2.2. Desarrollo y estado actual de las aleaciones endurecidas por precipitación de partículas coherentes.	.13
1.2.3. Las Redes Neuronales Artificiales aplicadas al diseño de materiales.	.17
1.3. Consideraciones finales.	.21
Conclusiones del Capítulo I.	.25
<b>CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	
2.1. Introducción.	.26
2.2. Las Redes Neuronales Artificiales (RNA).	.27
2.3. Los Procesos Gaussianos (PG).	.32
2.4. Metodología de trabajo.	.33
2.4.1. Simulación de las propiedades mecánicas.	.34
2.4.1.1. Condiciones y parámetros establecidos.	.34
2.4.1.1.1. Parámetros tecnológicos del diseño.	.34
2.4.1.1.2. Composición química.	.35
2.4.1.1.3. Temperaturas de procesamiento.	.36
2.4.2. Fundamentos para la simulación.	.37
2.5. Simulación de la solidificación y el diagrama de equilibrio.	.43
2.5.1. Simulación de la segregación primaria.	.50

2.6. Pronóstico de los parámetros de las fases $\gamma$ y $\gamma'$ .	.58
2.7. Predicción del desajuste.	.59
2.8. Determinación de la fracción de volumen.	.61
2.9. Desarrollo y crecimiento de las partículas.	.62
Conclusiones del Capítulo II.	.64

### **CAPÍTULO III. MATERIALES Y MÉTODOS**

3.1. Obtención de la aleación.	.65
3.1.1. Selección del método de fundición.	.65
3.2. Realización de experimentos.	.68
3.2.1. Análisis químico de la aleación.	.68
3.2.2. Selección y preparación de muestras	.69
3.2.3. Análisis microscópico.	.70
3.2.4. Medición del tamaño del grano.	.78
3.2.5. Tratamientos térmicos.	.80
3.2.6. Ensayos de tracción en caliente.	.80
3.2.7. Ensayos de termofluencia.	.81
3.3. Método estadístico para la validación de los resultados.	.83
3.3.1. Pruebas de significancia.	.83
3.3.1.1. Planteamiento de la hipótesis estadística.	.84
3.3.1.2. Búsqueda del valor crítico.	.84
3.3.1.3. Cálculo del valor de prueba.	.84
3.3.1.4. Toma de decisión.	.84
3.3.2. Obtención de los modelos y comprobación de la idoneidad.	.85
Conclusiones Capítulo III.	.86

## **CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION**

4.1. Composición química real de las muestras de la aleación HK 40 + 1,5 % Al	.87
4.2. Análisis para la caracterización de fases y redes cristalinas.	.87
4.3. Influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura	.90
4.3.1. Estado fundido.	.90
4.3.2. Estado de recocido.	.91
4.3.3. Envejecimiento.	.92
4.4. Verificación del tamaño del grano.	.94
4.5. Medición de los parámetros de las redes y determinación del desajuste.	.95
4.6. Cinética del desarrollo y crecimiento de las partículas.	.97
4.7. Determinación de la fracción de volumen.	.100
4.8. Evaluación del comportamiento mecánico de la aleación HK 40+ 1,5 % Al.	.101
4.8.1. Ensayo de tracción.	.101
4.8.2. Comportamiento al creep.	.103
4.9. Establecimiento del mecanismo de fortalecimiento.	.108
4.10. Análisis Económico.	.111
4.10.1. Análisis comparativo de costos de fabricación.	.111
4.10.2. Pérdidas económicas por rotura de los brazos.	.111
4.11. Evaluación del impacto al medio ambiente laboral y la seguridad industrial.	.113
4.11.1. Evaluación del impacto.	.113
4.11.2. La nueva aleación al servicio de la sustentabilidad.	.115
4.12. Consideraciones sobre la aplicación y generalización de los resultados.	.117
4.12.1. Sustentabilidad industrial de la nueva variante.	.118
Conclusiones Capítulo IV.	.120

<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>.121</b>
<b>RECOMENDACIONES.</b>	<b>.122</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b>	<b>.123</b>
<b>ANEXOS</b>	

## INTRODUCCION

En la Industria Cubana del Níquel se realizan notables esfuerzos para garantizar procesos estables y continuos que introducen una serie de mejorías tecnológicas con vistas a obtener producciones con calidad, eficiencia y rentabilidad, lo cual requiere de un equipamiento fiable y seguro.

La Empresa Comandante Ernesto Che Guevara no ha escapado a estos sustanciales cambios y en la actualidad se encuentra en un importante período de reconversión y recuperación industrial para estabilizar su proceso productivo. No obstante, existen serios problemas en cuanto al comportamiento de muchos equipos debido a fallas presentadas por las más diversas causas. El estudio y previsión de fallas en caliente de elementos que operan a temperaturas elevadas, constituye uno de los principales focos de atención para los investigadores por las incalculables pérdidas económicas y efectos sociales que implican para nuestro país.

Desde la puesta en marcha de dicha empresa se presentaron problemas tales como paros de los hornos de reducción debido a roturas de los brazos y los dientes rascadores que se acoplan al eje central del horno, cuya función principal es transportar el mineral de solera en solera, provocados por la falla en caliente de dichos elementos.

Los Hornos de Reducción de la Empresa Che Guevara, del tipo Herreshoff o soleras múltiples, están compuestos por un cilindro metálico vertical de 15 m de altura revestido interiormente con ladrillos refractarios y exteriormente con una carcasa metálica, sistemas de alimentación, barrido, descarga y cámaras de combustión. Los hornos están provistos de 17 hogares o soleras en forma de bóvedas esféricas a través de los cuales circula la carga (mena) que, proveniente de la planta de secaderos, se le suministra al horno por la parte superior a través de un alimentador sinfín.

En los hornos Herreshoff se verifica la reducción selectiva del hierro presente en el mineral laterítico, para lo que se requiere altas temperaturas y una atmósfera con alto contenido de gases reductores ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ); pero a su vez, están presentes otras especies químicas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y otros) que provienen de la combustión del petróleo en

las cámaras y del aire alimentado a las mismas. Por lo tanto, los hornos de reducción operan bajo condiciones muy singulares, y sus elementos mecánicos interiores requieren de propiedades especiales extremas que permitan mantener un comportamiento estable de regímenes intensos de altas temperaturas y elevadas tensiones de trabajo, donde las cargas pueden ser de signo variables generados por esfuerzos mecánicos y gradientes térmicos.

Los brazos son elementos huecos con una longitud total de 2 648 mm (ver Fig. 1 de los Anexos), fabricados con acero inoxidable del sistema Fe-Cr-Ni-C y operan bajo las siguientes condiciones:

1. Cargas de flexión originadas por el peso propio del elemento, acoplado al mecanismo central en forma de viga en voladizo, el peso de los dientes rascadores acoplados en la parte inferior de los elementos y la resistencia que ofrece la carga mineral durante el barrido.
2. Elevadas temperaturas (según un perfil establecido para los distintos hogares) que oscilan entre 280 y 800° C.
3. Atmósfera reductora compuesta por gases provenientes de la combustión de petróleo.
4. Tiempos de operación prolongados bajo regímenes continuos de producción.

Bajo estas condiciones de operación, los brazos requieren de propiedades especiales extremas que permitan mantener un comportamiento estable y prolongado en el tiempo.

En este sentido, las consecuencias de las paradas imprevistas, aunque acarrear problemas serios en la estabilidad de la producción, generalmente se resuelven en períodos de tiempo relativamente cortos, pues los atrasos se recuperan a costa del aumento de la carga alimentada a los demás hornos hasta equilibrar el flujo total. Finalmente, la producción se cumple y hasta se sobre-cumple, como ha ocurrido en los últimos cinco años, a expensas de las sobrecargas de trabajo de los elementos.

Sin embargo, cada parada por concepto de avería implica la revisión y cambio de elementos en los interiores de los hornos. Esto provoca la entrada de aire hacia los hogares a través de las escotillas y la posterior re-oxidación de los minerales que ya habían sido parcial o totalmente reducidos al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad del aire. En la práctica, una vez restablecidas las operaciones de los hornos, el mineral retenido se descarga a la siguiente etapa sin aplicar tratamiento de pre-reducción alguno, lo que conlleva a una disminución en la eficiencia metalúrgica. Además de la disminución de la eficiencia por este concepto, hay otro factor no menos importante que también afecta dicho parámetro y es el choque térmico provocado en los procesos de cambio. Este fenómeno, hace que se vea afectada la longevidad del revestimiento refractario del horno, provocando agrietamiento en los mismos y por tanto, disminuyendo su vida útil de operación, lo que se revierte en la aparición de una nueva avería que detiene el proceso productivo y que afecta también, por supuesto, la eficiencia metalúrgica del sistema. El problema de la rotura de brazos y dientes de los mecanismos de hornos de reducción, además de los efectos negativos que implica en el orden tecnológico afecta en gran medida los aspectos económico, social y ambiental.

Desde la puesta en marcha de la fábrica, los brazos agitadores se fabricaban mediante el proceso de fundición en la Empresa Mecánica del Níquel con una aleación austenítica del tipo ACI HH. Sin embargo, este material no satisfizo las exigencias requeridas. Debido a esto, se desarrollaron importantes investigaciones (Girón et.al, 1997; Velázquez y Mariño 1999 a y b y 2001 y Velázquez, 2002) encaminadas a detectar las principales causas de fallas y averías originadas por rotura en los hogares de trabajo, sin embargo, no se obtuvieron notables resultados para mejorar la durabilidad de los mismos.

Como consecuencia, se propuso por especialistas de Departamento Tecnológico del Taller de fundición de la EMNI la sustitución del material por una aleación denominada ACI HK-40, la que se está utilizando en la fabricación de los brazos y los dientes con mejores resultados; lo que influyó en el aumento de la estabilidad e incremento de los ritmos productivos y el alcance de la capacidad de producción de la Empresa Comandante Ernesto Che Guevara y la René Ramos Latour (Velázquez, 2002).

Tomando como punto de partida investigaciones previas (Velázquez, 2002), se argumenta el empleo satisfactorio de la aleación HK-40 para la fabricación de brazos y dientes del mecanismo de barrido de los hornos de reducción de mineral laterítico en las condiciones de operación de los hornos de reducción, pero se enfatiza en la necesidad de incrementar la resistencia y por ende la longevidad de los mismos para garantizar producciones y regímenes de explotación estables y satisfacer la estrategia económica del país de obtener mayores índices de producción de productos de níquel.

Dentro de esta estrategia también figura la implementación de un esquema tecnológico para la producción de ferroníquel en Cuba, donde se prevé, en una de sus alternativas, la utilización de hornos Herreshoff de tostación reductora para la pre-reducción del mineral laterítico; pero bajo condiciones de trabajo más severas que las establecidas en las plantas Comandante Ernesto Che Guevara y Comandante René Ramos Latour (condiciones de carga y perfiles de temperatura superiores); por lo que se impone buscar alternativas tecnológicas y económicas para incrementar las condiciones de termo-resistencia de los brazos y dientes.

La aleación tipo ACI HK-40 alcanza cerca de un tercio de la producción de piezas fundidas resistentes al calor con composición nominal 24 % de cromo y 22 % de níquel, según ASTM A 297-95. Este material es utilizado a temperaturas elevadas en la industria de derivados del petróleo, así como en aplicaciones específicas de generación de energía, plantas offshore, industria de la pulpa y el papel, etc., debido a su resistencia mecánica, a la oxidación y a temperaturas hasta 1000° C (Wegst, 2000).

El endurecimiento por precipitación es uno de los mecanismos más efectivos en el fortalecimiento del acero. La presencia de partículas finas y dispersas por precipitación puede actuar de distintas formas, mejorando sustancialmente la resistencia del acero en función del tamaño de los precipitados. Las más pequeñas actúan como freno para el movimiento de las dislocaciones mientras que las de mayor tamaño anclarán las juntas de grano impidiendo el crecimiento del mismo (Sequeria y Calderón, 1994).

Los materiales endurecidos por precipitación, constituyen el grupo de aleaciones para altas temperaturas de mayor uso en los últimos decenios por sus excelentes condiciones de servicio y en su funcionamiento, los cuales conservan las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas y se asemejan, en cuanto a la resistencia a altas temperaturas y atmósferas agresivas, a las de materiales cerámicos.

Estas aleaciones de uso industrial a altas temperaturas deben sus excelentes propiedades mecánicas al contenido de partículas coherentes. Las partículas coherentes son estructuras ordenadas con una composición definida que impiden el movimiento de las dislocaciones y actúan microscópicamente bloqueando el avance de la deformación. Se dice que una partícula es coherente cuando los cristales que la forman se corresponden directamente con el arreglo cristalino de la matriz, o sea, con el componente de la aleación que constituye la mayor porción del volumen del sólido y en cuyo seno se alojan las partículas (Sequeria y Calderón, 1994).

La interacción entre las dislocaciones y las partículas (coherentes) finas contenidas en el metal o aleación producen mecanismos de endurecimiento que permanecen activos a altas temperaturas, produciendo una alta resistencia mecánica en condiciones en las que otras aleaciones convencionales sufren un ablandamiento excesivo.

El aluminio, a pesar de su importante función desoxidante en la elaboración de acero y en el control del tamaño del grano al reducir el crecimiento del mismo al formar óxidos y nitruros, es reportado recientemente en la literatura (Sournail, 2002 y Plati, 2003) como un metal que, en presencia de elementos como el hierro y el níquel, también contribuye a la formación y/o precipitación de partículas coherentes. Es por ello que resulta muy común encontrarlo como componente de superaleaciones en su papel de inductor de compuestos intermetálicos.

El aluminio como elemento de aleación en los aceros austeníticos funciona como agente promotor de la precipitación y por ende provoca un efecto endurecedor como consecuencia de la presencia de las partículas coherentes ordenadas  $\gamma'$  del tipo  $(\text{Ni}_3\text{Al})_x$ , mejorando, así, las propiedades termo-resistentes de la aleación y

garantizando buenas combinaciones de resistencia a la tracción y a la termofluencia (Grosdidier,1998 y Sierpinski y Janusz, 1999).

La obtención de una nueva aleación de mayor resistencia y mejor respuesta a las variaciones de temperatura implica mayor eficiencia y vida útil de los brazos y dientes y es el resultado de la aplicación del conocimiento científico a un problema tecnológico.

En nuestros días, debido al aumento de los índices de producción, también han aumentado los esfuerzos y condiciones de trabajo de estos elementos. Las consecuencias de las paradas imprevistas, acarrearán problemas serios en la estabilidad de la producción y afectan de forma significativa la productividad, los costos de producción y la seguridad industrial de los obreros. Es por ello que la búsqueda de alternativas tecnológicas que posibiliten el incremento de la resistencia a la termofluencia de la aleación austenítica ACI HK-40 se enmarca dentro de los lineamientos del Plan Nacional para el Desarrollo Tecnológico cubano, que plantea como una de las prioridades la innovación tecnológica en la industria de materiales como proceso que conlleva una de las posibilidades más importantes para el país, por ser una de las áreas donde se pueden desarrollar tecnologías propias y constituir otra opción para la competitividad internacional (Política Nacional de Ciencia e Innovación Tecnológica en Cuba. RESOLUCION No. 7 /2002).

En consecuencia, la **situación problemática** de la investigación la constituye:

***La pérdida de eficiencia operativa de los hornos Herreshof para la reducción de menas lateríticas provocada por las fallas en caliente de los brazos que genera la necesidad de incrementar la termo-resistencia de la aleación austenítica ACI HK-40, aprovechando las tecnologías y capacidades instaladas sin incurrir en costos ni inversiones de consideración que permita ampliar la producción de níquel más cobalto en sus diferentes productos.***

En correspondencia con la situación problemática planteada, se establece el siguiente **problema científico**:

***El incremento de la termo-resistencia de la aleación ACI HK-40 por inducción de partículas coherentes con la matriz que contribuya a mejorar las***

**condiciones de operación de los hornos Herreshof para la reducción de menas lateríticas.**

El objeto de investigación es:

***El mecanismo de fortalecimiento por precipitación de partículas coherentes  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al en la aleación ACI HK-40.***

Sobre la base del problema a resolver se establece la siguiente **hipótesis científica:**

***La adición controlada de aluminio como elemento de aleación en el acero fundido ACI HK-40, posibilita la formación de compuestos intermetálicos  $\gamma'$  de estequiometría Ni<sub>3</sub>Al que precipitan en forma de partículas coherentes con la matriz e incrementan la termo-resistencia de la aleación.***

A partir de la hipótesis planteada, se define como **objetivo general del trabajo:**

***Obtener y evaluar a escala de laboratorio una nueva aleación a partir del acero austenítico ACI HK-40 de mayor termo-resistencia por adición controlada del aluminio que permita elevar la productividad de los Hornos Herreshoff.***

**Objetivos específicos:**

1. Establecer los mecanismos teórico-experimentales de la precipitación controlada de partículas coherentes  $\gamma'$ - Ni<sub>3</sub>Al y de fortalecimiento del acero ACI HK-40 por la adición de aluminio como elemento de aleación.
2. Evaluar el comportamiento mecánico de la nueva aleación a escala de laboratorio.

Para lograr el cumplimiento de los objetivos propuestos, se plantean las siguientes **tareas de trabajo:**

1. Simular teóricamente el comportamiento mecánico del acero austenítico fundido ACI HK-40 al añadirsele aluminio como elemento de aleación, empleando softwares profesionales que modelan las deformaciones en función del tiempo y los esfuerzos de rotura a la termofluencia en función de las temperaturas de

análisis a partir de la composición química y la temperatura de envejecimiento preestablecidas para pronosticar las propiedades de termo-resistencia del acero.

2. Seleccionar la aleación modelo sobre la base de las propiedades mecánicas pre-establecidas a través de modelos de redes neuronales y en correspondencia con las propiedades mecánicas deseadas para obtener resultados que, utilizados conjuntamente con otros requerimientos físico-químicos y metalúrgicos, sentarán las bases para el desarrollo y evaluación de una nueva aleación del tipo Fe-Cr-Ni-C-Al.
3. Simular el diagrama de equilibrio y la evolución de la aleación seleccionada durante los procesos de solidificación a través de softwares profesionales, para pronosticar la evolución de la microestructura del acero al someterlo a elevadas temperaturas, prevenir la precipitación de fases secundarias indeseadas y predecir la viabilidad de aplicar tratamientos térmicos para inducir la precipitación de fases secundarias que podrían incrementar la termo-resistencia de la aleación.
4. Determinar el grado de desajuste entre la matriz austenítica y los precipitados  $\gamma'$  mediante la simulación de la precipitación de partículas  $\gamma$  y  $\gamma'$  al darle valores de entrada en los modelos de redes neuronales.
5. Caracterizar el nuevo acero empleando técnicas de microscopía y DRX.
6. Evaluar el comportamiento de la nueva aleación a diferentes temperaturas de trabajo empleando ensayos mecánicos.
7. Validar los modelos teórico-experimentales que describen las regularidades del objeto investigado estableciendo las correspondientes valoraciones estadísticas.

En correspondencia con la hipótesis planteada y el objetivo propuesto, se plantean las **novedades científicas** siguientes:

1. La obtención de una nueva aleación austenítica ACI HK-40 fortalecida con la adición controlada de aluminio.

2. Establecimiento del mecanismo de fortalecimiento de la aleación ACI HK-40 por precipitación controlada de partículas coherentes  $\gamma'$ .

Las novedades planteadas se argumentan a partir de la significancia que poseen los resultados mostrados en relación con:

1. La ampliación del conocimiento sobre la precipitación y composición de fases  $\gamma'$  en aleaciones del sistema Fe-Cr-Ni-C-Al.
2. Los métodos de investigación aplicados se sustentan en el empleo de una base teórico-experimental con tecnologías y equipamiento de última generación que proporcionan precisión y confiabilidad a los resultados.

Para el desarrollo de la investigación se emplearon los siguientes **métodos de investigación**:

1. Método de investigación documental o bibliográfico para la sistematización del conjunto de conocimientos y teorías relacionadas con el objeto de estudio.
2. Método de investigación numérico-computacional empleado como elemento de diseño para la simulación del comportamiento del objeto de estudio bajo condiciones similares a las de operación.
3. Método de investigación experimental para obtener y caracterizar el objeto de estudio y sus principales regularidades.

El soporte experimental para la investigación se garantizó a través de la ejecución del Proyecto de Investigación “Modelo tecnológico para el desarrollo de aleaciones HK-40 de gran resistencia para la industria del ferro-níquel en Cuba” financiado por la red Aceros Inoxidables en América Latina, Acrónimo: AlxAL, Proyecto-No. AML/B7-311/970666/II-0074-FA”, y ejecutado en el Centro Helénico de Investigaciones Metalúrgicas de Atenas, Grecia y el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Aachen, Alemania, en coordinación con el Departamento de Metalurgia de la Universidad de Patras, Grecia.

## **CAPITULO I. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. Introducción**

Los aceros inoxidable austeníticos tienen amplia utilización en las industrias química y de procesos metalúrgicos, plantas refinadoras de petróleo, así como en aplicaciones específicas de generación de energía, industrias de la pulpa y el papel, etc.; correspondiendo aproximadamente el 70-80 % de la producción de aceros inoxidable a nivel mundial por la combinación de sus excelentes propiedades anticorrosivas y resistencia mecánica a elevadas temperaturas (Sournail, 2001). La búsqueda de alternativas tecnológicas que permitan el incremento de la resistencia de dichos materiales sin incurrir en costos de consideración debe significar un reto a asumir por los investigadores en aras de incrementar la eficiencia de los procesos.

En los últimos años, el incremento del rendimiento de los ciclos termodinámicos de las plantas de potencia ha sido posible por el desarrollo de una serie de tecnologías que, si bien ya eran conocidas a finales de los años 80 del pasado siglo, han estado recibiendo un fuerte impulso desde principios de los 90, cuando las plantas de potencia estaban concebidas para operar a temperaturas críticas de vapor de hasta 650° C. Actualmente, estas plantas están diseñadas para operar a temperaturas de hasta 750° C, lo que conlleva a un significativo incremento de la eficiencia en los ciclos termodinámicos desde 42% hasta 60 %, proporcionando un considerable ahorro de combustible y una significativa disminución de emisiones contaminantes (Tancret y Bhadeshia, 2003).

Los aceros ferríticos se habían estado utilizando con un buen comportamiento a temperaturas que rondan los 650° C, pero cuando se necesitan propiedades mecánicas a mayores temperaturas, se requieren otros materiales con superior resistencia a la termofluencia. En estas situaciones, los aceros austeníticos pueden utilizarse en la fabricación de componentes de pequeño espesor (álabes y discos de turbinas de gas y de vapor), sin embargo, su relativamente elevado coeficiente de expansión y bajo coeficiente de conductividad térmica limitan su utilización para estos fines. Por esta razón, las superaleaciones base níquel se han convertido en las primeras candidatas para la fabricación de componentes de turbinas para

temperaturas que exceden los 650° C, aún cuando el precio de las mismas resulte elevado por los elementos de aleación que contiene (Tancret et al., 2003).

La literatura recoge importantes resultados de investigaciones en el campo del desarrollo de superaleaciones base níquel y aceros austeníticos. A continuación se establece el estado del arte en el desarrollo de aleaciones termo-resistentes a partir del análisis de la bibliografía consultada.

## **1.2. Estado del Arte**

### **1.2.1. Desarrollo de aleaciones austeníticas termo-resistentes**

La obtención y aplicación de aleaciones especiales de base hierro data desde la segunda mitad del siglo XIX, cuando aún no se tenían conocimientos sobre la estructura de las mismas, ni qué relación guardaba esta con las propiedades. En los inicios, la adición de determinados elementos como componentes de la aleación para mejorar las propiedades del hierro, era un proceso incontrolado y carente de fundamentos científicos. Con el desarrollo y aplicación de las técnicas de análisis y microscopía para la caracterización de la microestructura de los metales, se impulsó la realización de las investigaciones relacionadas con la introducción de elementos de aleación para mejorar las propiedades del hierro (Perkins, 1980).

Algunos autores (Lefèvre 1993; Davis 1997) plantean que de manera oficial el descubrimiento de los aceros inoxidable se remonta a los inicios del siglo XX, momento en que metalúrgicos de Francia, Alemania, Inglaterra y posteriormente de los Estados Unidos publicaron resultados de investigaciones realizadas en aleaciones de hierro y cromo con bajos contenidos de carbono.

Según Jones (1998), entre 1904 y 1909 L. B. Gillet y A. M. Portevin (Francia) publicaron una serie de estudios sobre la estructura y propiedades del acero martensítico 13 % Cr y el ferrítico 17 % Cr con cantidades de carbono desde 0.12 hasta 1.0 %. En 1909 Gillet y W. Giesen (Alemania) dieron a conocer los resultados de investigaciones realizadas con aceros austeníticos del sistema hierro-cromo-níquel (Jones 1998). Estos primeros estudios permitieron la clasificación de acuerdo a la estructura de todos los aceros inoxidable en martensíticos, ferríticos y austeníticos.

En 1908 P. Monnartz (Alemania) estudió la influencia del contenido de carbono en la resistencia a la corrosión de los aceros hierro-cromo y los resultados de su investigación revelaron que el carácter de inoxidable de estos materiales era una función del fenómeno de la pasividad (Lefèvre, 1993).

Las investigaciones sobre el empleo de los aceros inoxidables a escala industrial se remontan al período comprendido entre los años 1910 y 1915 (Lula, 1986; Davis, 1997), fecha en que se publicaron las primeras monografías relacionadas con la estructura y propiedades de los mismos: *Aceros inoxidables martensíticos*, por H. Brearley en Inglaterra; *Aceros inoxidables ferríticos*, por F. Becket y C. Dantsizen en los Estados Unidos y *Aceros austeníticos inoxidables* por E. Maurer y B. Strauss en Alemania.

Estudios posteriores relacionados con la composición, estructura y propiedades de los aceros inoxidables, así como su tratamiento térmico y la influencia de los elementos de aleación en sus propiedades, condujeron al desarrollo de las aleaciones endurecibles por precipitación en la década de los 40 por la USSC (United States Steel Corporation). El encarecimiento y escasez del níquel durante la II Guerra Mundial provocó el desarrollo de los aceros austeníticos inoxidables altos en manganeso, en los que gran cantidad o la totalidad del níquel se sustituyó por este importante elemento (Blair, 1992).

Inicialmente, problemas presentados con el comportamiento ante la resistencia a la fluencia con algunos aceros austeníticos inoxidables laminados, especialmente del tipo 321 en tuberías de supercalentamiento, condujeron a investigaciones que determinaron el surgimiento de los aceros austeníticos de la serie H como resultado de las modificaciones realizadas por el American Casting Institute (ACI) al aumentar el contenido de carbono en aceros de la serie 300. Ello permitió garantizar buena rigidez y elevada resistencia mecánica en elementos muy cargados a grandes temperaturas (Peckner y Bernstein, 1994), lo que los convirtió en ese momento, en materiales idóneos para la fabricación de componentes de hornos metalúrgicos y equipos de las industrias petroquímicas, energéticas y del cemento.

Dentro del total de la producción mundial de aceros inoxidables, el 52 % pertenece a los aceros austeníticos inoxidables al cromo-níquel (De Meyer et al., 2001). La

selección de estos materiales para aplicaciones que implican resistencia a la corrosión a altas temperaturas requiere de un conocimiento profundo sobre los mecanismos y la cinética de la formación de fases secundarias, capas superficiales, su composición química, estructura, mecanismos de difusión, etc. Todos estos factores y otros que están estrechamente relacionados con las propiedades mecánicas y estructurales a altas temperaturas permiten la adecuación del material para usos específicos.

### **1.2.2. Desarrollo y estado actual de las aleaciones endurecidas por precipitación de partículas coherentes**

La necesidad de aumentar la eficiencia operativa de equipamientos y procesos a elevadas temperaturas ha conllevado al desarrollo de nuevos materiales con resistencia a la fluencia incrementada, destacándose las superaleaciones complejas endurecibles por precipitación, aplicables a las más diversas situaciones y requerimientos industriales. En tal sentido, las superaleaciones base níquel e hierro han tenido un incuestionable predominio en los campos de la aeronáutica (motores de aviación), plantas de potencia (componentes de turbinas de gas y de vapor) y las industrias petroquímicas y metalúrgica (componentes de hornos).

Las superaleaciones tienen como elementos base metales del Grupo VIII B y usualmente consisten en varias combinaciones de hierro, níquel, cobalto y cromo con menores cantidades de wolframio, molibdeno, talio, niobio, titanio y aluminio. Los tres grupos más importantes de superaleaciones son base níquel, base hierro y base cobalto.

Los primeros estudios sobre materiales intermetálicos se deben a Kurnakov y Cole en 1916 y se refieren a un estudio de compuestos intermetálicos del sistema Au-Cu, pero realmente la actividad científica en este campo se inició a principios de los años 50, a pesar de que a finales de los 60 se produjo un importante declive por el problema de la gran fragilidad que presentaban estos materiales a temperatura ambiente. Aunque los estudios realizados hasta ese momento habían sido fundamentalmente de carácter básico, quedaba implícita la idea de sus posibles aplicaciones estructurales (González, 1989).

En 1929, Bedford y Pilling y simultáneamente Merica añadieron pequeñas cantidades de titanio y aluminio a una aleación de base hierro con un contenido de un 10 % de níquel y un 20 % de cromo y observaron una considerable mejora de la resistencia en caliente. Con la adición inicial del titanio obtuvieron endurecimiento por precipitación, mejorado con la adición de aluminio que proporcionó, además, una mayor resistencia, dando lugar así a la primera superaleación con aplicaciones prácticas. En 1940, Bradley y Taylor atribuyeron la mejora de las propiedades a altas temperaturas a la presencia de pequeñas partículas de una fase coherente con la matriz detectada mediante la difracción de rayos X. Más tarde, Taylor y Floyd identificaron la fase como  $\gamma'$ , en aleaciones de base cobalto endurecidas por la presencia de carburos (González, 1989).

Hacia 1960, los buenos resultados obtenidos mediante la adición de aluminio y titanio animaron a los fabricantes de aleaciones a incrementar el número y cantidades de elementos aleantes, principalmente niobio y tantalio; pero la aparición de problemas relacionados con la presencia de fases fragilizantes como las fases  $\sigma$ ,  $\mu$  y fases Laves y el aumento de segregaciones en piezas coladas en diferentes dimensiones limitaron su aplicación. También se añadieron aleaciones con una compleja estructura de fronteras de grano, con carburos  $M_{23}C_6$  rodeados de  $\gamma'$  (Velázquez, 2002).

Así, como consecuencia de las investigaciones de Plati en el 2003, el perfeccionamiento y aplicación exitosa de aleaciones con resistencia a la termofluencia incrementada del tipo Ni-Cr y aceros austeníticos en la fabricación de componentes de aviación y sistemas generadores de potencia condujo al desarrollo de las “superaleaciones”.

Las excelentes propiedades de las superaleaciones termo-resistentes base níquel y algunos aceros austeníticos recaen, fundamentalmente, en la existencia de precipitados con estequiometría del tipo  $Ni_3X$  ( $\gamma'$ ), donde X representa átomos de elementos como el niobio, titanio y boro. Gamma prima es un compuesto estructural intermetálico presente en las superaleaciones. Un compuesto intermetálico que posee características de ambos: metal y cerámico con enlaces que son una mezcla de enlace metálico y covalente (Plati, 2003).



que el desajuste es mayor que 1,0 %, se obtienen precipitados en forma de láminas o discos (Peretti, 2000; Fratzl et al., 2004). Valores de desajustes negativos incrementan el apilamiento y las redes de dislocaciones interfaciales más finas, los que incrementan la resistencia a la termofluencia de la aleación (Zhang et al., 2002; Koizumi et al, 2003).

Las superaleaciones, de acuerdo con su etapa de desarrollo, se pueden clasificar en superaleaciones de primera, segunda, tercera, cuarta y quinta generación. Las de primera generación se caracterizan por ser monocristalinas monofásicas y no contienen renio como elemento de aleación e incluyen en su composición elementos microaleantes como el aluminio, titanio y boro, como es el caso de las superaleaciones IN600 y IN605.

Como resultado de la aplicación de innovaciones tecnológicas, donde predominan esencialmente las nanotecnologías como fundamento para la obtención de materiales con mejores propiedades, a partir de los 80's, se comenzaron a desarrollar las superaleaciones de segunda generación, que contienen hasta 3 % de renio (Li et al, 2000 y Bhadeshia, 2007) y pequeñas cantidades de rutenio e iridio, y poseen propiedades superiores a las de las aleaciones de referencia o aleaciones bases. A diferencia de las aleaciones de primera generación, a partir de segunda generación las aleaciones fueron bifásicas (y por supuesto, tratable térmicamente). Estas se caracterizaron por poseer resistencia a la termofluencia incrementada por los efectos de endurecimiento por precipitación de nanopartículas coherentes, como las superaleaciones René N5, CMSX-4, PWA 1484, IN718 y Nimonic 80A (Mackay et al, 2007).

La necesidad de incrementar las temperaturas de operación y la resistencia a la termofluencia de componentes de turbinas, trajo consigo el desarrollo de las aleaciones de tercera generación como resultado del incremento del contenido de metales refractarios y la disminución de la cantidad de cromo. Los contenidos de renio en estas aleaciones están en el orden de 5,5-6 %, como ocurre en las superaleaciones René N6, TMS-75 y CMSX-10. Las aleaciones de la cuarta generación contienen mayores cantidades de metales refractarios para incrementar la resistencia y metales del grupo del platino para la prevención de fases de empaquetamiento denso, como las superaleaciones EPM 102 y TMS138; mientras

que las aleaciones de la quinta generación poseen mayores contenidos de metales refractarios como el molibdeno, cromo y rutenio que las de la cuarta generación, entre las que se destacan actualmente las superaleaciones TMS-162 y TMS-196 (Mackay et al, 2007).

La literatura recoge importantes resultados de investigaciones sobre el desarrollo de superaleaciones, destacándose los trabajos de Tawancy et al, 1994; Chen, 1995; Bouse y Dunham, 1997; Hibner y Sizek, 1997; Horton et al, 1997; Kim et al, 1997; Nazmy et al, 1997; Smith et al, 1997; Lehockey et al, 1998; Yamabe-Mitarai et al, 1998; Furrer y Hans, 1999; Gu et al, 1999; Li et al, 2000; Yu et al, 2000; Huang et al, 2001; Koizumi et al, 2003; Tancret et al, 2003 a y b; Wanderka et al, 2004; Brian, 2005; Del Genovese et al, 2005; Gao et al, 2005; Li et al, 2005; Sournail y Bhadeshia, 2005; Xishan, 2005; Carroll et al, 2006; Cui et al, 2006; Kablov, 2006; Kitashima et al, 2006; Sato et al, 2006; Sato y Harada, 2006; Guo et al, 2007; Kitashima et al, 2007; Lamm y Singer, 2007; Mitchell y Preuss, 2007; Sato et al, 2007; Seo et al, 2007 y Song y Mark, 2007; sin embargo, estas investigaciones se refieren a superaleaciones base níquel o aceros austeníticos bajos en carbono.

### **1.2.3. Las Redes Neuronales Artificiales aplicadas al diseño de materiales**

Es indudable que para satisfacer de una forma u otra las necesidades de los criterios de diseño, las aleaciones metálicas complejas usualmente contienen gran variedad de elementos de aleación. Frecuentemente, la influencia individual de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas se puede conocer bajo determinadas condiciones y en ocasiones, se pueden racionalizar las interacciones simples entre dos o más elementos; sin embargo, hasta hace muy poco resultaba muy difícil estudiar la influencia de todas las interacciones entre los elementos a la vez, pues en el contexto de la ciencia de los materiales, las entradas generalmente están asociadas a múltiples parámetros como: elementos de aleación, tamaño del grano metálico, parámetros de la red, tratamientos térmicos y/o termomecánicos, temperatura, tiempo, tamaño crítico de grietas, etc.; mientras que las salidas generalmente resultan ser propiedades mecánicas (tensión de fluencia, tensión última, dureza, elongación, velocidad de propagación de grietas, propiedades de termofluencia, etc.) o físico-químicas (grado de desajuste de redes de fases o

estructuras superpuestas, reacciones de precipitación) difíciles de incluir en un solo modelo utilizando métodos clásicos de regresión.

En tal sentido, investigaciones recientes (Tancret, 2000) enfatizan en la eficacia del uso de modernas técnicas de inteligencia artificial, tales como las redes neuronales y los procedimientos Gaussianos como herramientas para la regresión no lineal en la modelación del comportamiento de aleaciones complejas y sus procesos de elaboración según los requerimientos metalúrgicos, tecnológicos y físico-químicos.

Mariño y Velázquez (2007) exponen las potencialidades de aplicación de las Redes Neuronales Artificiales (RNA) y los Procedimientos Gaussianos (PG) y las ventajas que ofrecen ambos métodos en relación con el de regresión lineal clásica, aplicadas al contexto de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

En un análisis pormenorizado de la efectividad de los modelos de regresión lineales, Bhadeshia (1999) subraya algunas irregularidades que limitan su aplicación en el marco de la ingeniería de los materiales:

1. El modelo se selecciona antes de la realización de los análisis.
2. Se requieren, como mínimo, tantos parámetros como variables de entrada existan.
3. En presencia de términos no lineales, el modelo de correlación obtenido asume una tendencia a la linealidad o a formar una ecuación pseudo-lineal.
4. Una vez obtenida la ecuación de regresión, ésta es válida para toda la extensión del espacio de entrada, lo que podría ser desacertado e implicar serios errores en las predicciones, como es el caso de las aleaciones base hierro, donde la relación entre la resistencia mecánica y el contenido de carbono de los aceros cambia de forma brusca y radical a medida que se incrementa el contenido de carbono y el material adquiere características de hierro fundido.

La irregularidad No. 4 alerta sobre la necesidad de realizar análisis exhaustivos, que permitan acotar muy bien los intervalos de validez de las expresiones, de acuerdo con las condiciones analizadas para garantizar la debida correspondencia entre el significado matemático y el sentido físico del modelo. La existencia de estas limitaciones presupone la presencia de riesgos en las predicciones que pueden conllevar a la realización de falsos pronósticos. Como se planteó anteriormente,

estas dificultades podrían superarse con la realización de análisis no lineales como las RNA y los PG.

Las Redes Neuronales Artificiales permiten la realización de una regresión paramétrica no lineal de una salida como función de un variado número de entradas prefijadas. Aspectos esenciales de la estructura y funcionamiento de las RNA se pueden encontrar en los trabajos publicados por Tancret et. *al.* (1999), utilizando una estructura típica de red neuronal similar a la propuesta por Hidetoshi et. *al.* (1996), Bhadeshia (1999, 2006) y Mariño y Velázquez (2007).

La literatura consultada recoge un gran número de aplicaciones específicas de las técnicas de inteligencia artificial en la rama de la Ciencia de los Materiales. Modelos de redes neuronales artificiales han sido utilizados exitosamente por Jones et. *al.* (1995), Fujii et. *al.* (1996, 1999), Hidetoshi et. *al.* (1996), Jones (1997), Singh (1998), Brun et. *al.* (1999), Tancret et. *al.* (1999), Warde y Knowles (1999 a y b), Dumortier y Leher (1999), Dilthey y Heidrich (1999), Kong y Hodgson (1999), Bhadeshia (1999), Tancret et. *al.* (2003 a y b), Bhadeshia et. *al.* (2003), y Bhadeshia y Sournail (2003) en el diseño y evaluación de aceros y superaleaciones base níquel.

Igualmente, Dumortier y Leher (1999) y Prabhakar y Lahiri (2003) realizaron la modelación estadística de la resistencia a la tracción en aceros al carbono, Kong y Hodgson (1999) y Mandal et. *al.* (2006) modelaron la resistencia en caliente de aceros austeníticos y Guo y Sha (2004) realizaron la modelación de los parámetros de procesamiento y propiedades de aceros martensíticos envejecibles. Cole et *al.* (2000) y Muruganath et. *al.* (2002) modelaron las propiedades de uniones soldadas de diferentes aceros, mientras que Sournail (2002) y Sournail et *al.* (2002) emplearon con éxito modelos de redes neuronales para evaluar las propiedades de resistencia a la termofluencia de aceros austeníticos en función de su composición química que incluyeron 16 elementos diferentes a diversas temperaturas para tratamientos de solubilización, temperaturas y tiempos de ensayo, se utilizaron modelos constitutivos artificiales de redes neuronales.

Otros autores refieren la aplicación de redes neuronales a la modelación de las temperaturas de inicio y final de las transformaciones austeníticas en los aceros (Gavard et. *al.* 1996); a la relación entre la estructura y propiedades de aleaciones del tipo Al-Zn-Mg-Cu (Femminella et. *al.*, 1999); al estudio de los

efectos de la concentración de carbono y la velocidad de enfriamiento sobre las transformaciones durante el enfriamiento continuo de aceros al carbono y de mediana aleación (Wang et. *al.*, 1999); al pronóstico de los niveles de temperatura en altos hornos (Otsuka et. *al.*, 1999); al control de los niveles del molde en la fundición continua (Watanabe et. *al.*, 1999); al control de procesos de soldadura (Bhadeshia et. *al.*, 1995; Dillthey y Heidrich, 1999; Suga et. *al.*, 1999; Auki y Suga, 1999, Vitek, 1999; Thomson, 1999; Metzbower et. *al.*, 2002) y a la modelación de características y propiedades de hierros dúctiles (Badmos et. *al.*, 1998; Yescas-González y Bhadeshia, 2002 y Yescas-González, 2003).

Bailer-Jones et. *al.* (1997), Bhadeshia y Sournail (2003) y Tancret et *al.* (1999 y 2003a) alcanzaron resultados similares aplicando Procesos Gaussianos y modelos de redes neuronales por separado. Por su parte, Bailer-Jones et. *al.* (1998) aplicaron Procesos Gaussianos a la modelación empírica de la formación de austenita durante el enfriamiento continuo del acero; Gibbs (1998), Bailer-Jones et. *al.* (1999) y Tancret et. *al.* (2003a) aplicaron, a su vez, procedimientos Gaussianos al diseño y evaluación de aceros o superaleaciones base níquel. A su vez, los Procesos Gaussianos también han sido aplicados a problemas de modelación de procesos de recristalización en aleaciones de aluminio por Bailer-Jones et. *al.* (1999 b).

A pesar de que los modelos de RN y PG han sido utilizados indistintamente en el diseño y evaluación de materiales para ingeniería y otros procesos asociados como fundición y soldadura, muy pocos autores se han referido a las ventajas y limitaciones de ambos métodos en tal sentido.

Mariño y Velázquez (2007) sostienen que aunque los modelos paramétricos de PG se utilizan con más frecuencia, no son los suficientemente generales cuando se investigan gran número de datos. Tancret et. *al.* (1999) previene que aunque el proceso de entrenamiento de un modelo de PG es relativamente simple y suficiente para entrenar solamente un modelo, el tiempo de cálculo para la optimización se incrementa aproximadamente con el cubo de la base de datos. De esta forma, los tiempos de optimización pueden resultar muy rápidos (minutos u horas) para pequeñas bases de datos (unos pocos cientos de puntos) o muy extensos (horas y días) para grandes bases de datos (varios miles de puntos).

Sin embargo, los modelos de RN, aunque incrementan la complejidad de los análisis, son más efectivos para grandes cantidades de bases de datos. La complejidad en los análisis con RN radica en el entrenamiento y prueba de los disímiles modelos que puedan analizarse bajo las diferentes condiciones iniciales, en la selección del modelo más adecuado, la creación del comité (conjunto) de modelos y su posterior optimización; pero una vez entrenada la base de datos, los modelos de RN no necesitan recorrer toda la extensión de la base de datos para ejecutar las predicciones. De esta forma, las predicciones resultan ser más rápidas, los tiempos de cálculo son independientes de la base de datos y sólo dependen del número de entradas, del número de parámetros en el modelo y las cantidades de predicciones a realizar.

### **1.3. Consideraciones finales**

En los últimos años ha habido un importante impulso al estudio y desarrollo de nuevas superaleaciones. Importantes aportes han sido desarrollados por Gao, 1995; Kim et al, 1997; Nazmy et al, 1997; Bouse y Dunham, 1997; Smith et al, 1997; Hibner et al, 1997; Horton, et al, 1997; He et al, 1998; Gu et al, 1999; Peretti, 2000 y Tancret y Bhadeshia, 2003 en relación con el estudio de las características microestructurales y el comportamiento de superaleaciones base níquel de segunda y tercera generación, se enfatiza en el aumento de la resistencia de estas aleaciones mediante la adición de elementos microaleantes como el aluminio, el titanio, el niobio o el iridio.

Más recientemente Koizumi et al, 2003; Wanderka et al, 2004; Amer et. al, 2005; Del Genovese et al, 2005; Pyczak et al, 2005; Xishan, 2005; Carroll et al, 2006; Cui et al, 2006; Guo et al, 2007; Kitashima et al, 2007 y Seo et al, 2007; estudiaron los efectos de elementos como el renio, rutenio, hafnio o iridio en el desarrollo de superaleaciones base níquel de cuarta y quinta generación. A su vez, Yamabe-Mitarai et al, 1998; Yu et al, 2000 y Huang et al, 2001; desarrollaron superaleaciones resistentes a la termofluencia base iridio. Todos estos autores confirman el efecto reforzador de partículas coherentes precipitadas en la matriz, incrementando considerablemente las propiedades de termo-resistencia de la aleación.

En el campo de las aleaciones base hierro, base titanio y los aceros austeníticos de bajo carbono también se han reportado algunas investigaciones al respecto dentro de las que se pueden destacar: Sharma et al (1999), quienes estudian la precipitación interfásica en una aleación Ti-Al concluyen que la misma al ser expuesta a altas temperaturas manifiesta el fenómeno de la precipitación interfásica de la especie  $Ti_2Al$  (C,N) tal y como ocurre en los aceros aleados con cobre y níquel y los aleados al vanadio.

García Mateo et al (2000) plantearon el mecanismo de recristalización de un acero microaleado con vanadio obteniendo como principal resultado el incremento de la resistencia mecánica de la aleación a través de un endurecimiento por precipitación. Kimura et al y Wan et al (2002), estudiaron el efecto de elementos de aleación como el niobio, talio y níquel en aleaciones de matriz austenítica en cuya composición figura el aluminio y argumentan su contribución en la modificación de las propiedades de termofluencia. Es de destacar entre los resultados, la caracterización de la interacción Ni-Al y la formación de compuestos intermetálicos que se tornan más finos mientras menor es el desajuste de la red, factor que contribuye con el fortalecimiento de la aleación.

En un trabajo referido a los mecanismos de precipitación de partículas coherentes en aceros austeníticos con un 24 % de Ni en su composición y con adiciones de boro, Ducki et al (2003) tratan la influencia de los tiempos de envejecimiento prolongados en el proceso de precipitación de fases intermetálicas y carburos. Como principal resultado exponen los histogramas de distribución de tamaño de grano de la fase  $\gamma'$  que muestran la tendencia a alcanzar el máximo diámetro de las partículas precipitadas con el incremento del tiempo de envejecimiento.

Entre los años 2002-2004 Dunning y Alman publicaron varios materiales referidos a la influencia del aluminio y el silicio en la resistencia a la oxidación de aceros austeníticos. Pero sólo se enfatiza en la influencia de estos elementos aleantes que mejoran la respuesta de estos aceros ante condiciones de oxidación a altas temperaturas, sin llegar a establecer con profundidad la variación y/o mejoramiento de las propiedades mecánicas de dicho acero, ni a optimizar ningún parámetro de la

microestructura como tamaño del grano, tamaño de las partículas de carburos o la distribución de los mismos en la matriz austenítica.

Las experiencias que existen en la obtención de superaleaciones de base hierro y específicamente aceros inoxidable de matriz austenítica endurecibles por precipitación son numerosas; sin embargo, estas pertenecen a aceros inoxidable laminados (serie 300 de la ASTM) que se caracterizan por poseer bajos contenidos de carbono.

Trabajos preliminares realizados con el acero ACI HK-40 por Roach y Van Echo, 1981 reportan las propiedades de fluencia de uniones soldadas en la aleación HK-40. Mientras que Avery, 1988, se refiere a la microestructura de aleaciones HH y HK-40 después de procesos de carburización, mencionando solamente el fenómeno de precipitación de carburos; Pardo, 1993 solamente reporta los casos de roturas en componentes fabricados de este acero y el establecimiento de la cinética de la corrosión de la aleación pero no se analiza siquiera los efectos de las temperaturas sobre la microestructura del metal. Todo lo anterior demuestra que las investigaciones realizadas están dirigidas fundamentalmente a los análisis de rotura y el fenómeno de precipitación de carburos.

La literatura consultada reporta muy escasa bibliografía sobre el incremento de la resistencia a la termofluencia de superaleaciones base Fe fundidas por efectos de elementos microaleantes, con excepción de Zaghoul et al. (1981), que estudiaron la correlación entre los factores estructurales y la resistencia a la termofluencia del acero ACI HK-40 microaleado con titanio, niobio y titanio más niobio, pero enfatizando solamente en el rol que juegan las franjas de carburo en el borde de los granos. Nakahigashi et al. 1991, consideran que la resistencia mecánica de los aceros austeníticos se afecta muy poco cuando los contenidos de níquel varían hasta un 22 % aproximadamente.

Una importante contribución al estudio de las teorías de la fluencia lenta de aleaciones de la serie H (ACI HH, ACI HK-40 y ACI HI) fue realizada por Velázquez (2002), quien establece el mecanismo de rotura de aleaciones ACI HH en presencia de fluencia lenta en condiciones de operación de los hornos de reducción de la Empresa Che Guevara. Velázquez (2002) obtuvo un modelo matemático que

describe la solución general para la predicción del estado tenso-deformacional de brazos fabricados con la aleación ACI HH operando en regímenes normales de explotación para el intervalo de temperaturas de 500° C a 780° C y en ausencia entallas metalúrgicas como las fases  $\sigma$ ,  $\mu$  y otras.

Según Velázquez (2002), este modelo es generalizable para aceros con características tenso-deformacionales similares a las del acero ACI HH, como es el caso del ACI HK-40. Este es considerado como uno de los puntos de partida para la profundización en los estudios del fortalecimiento de la termo-resistencia de la aleación ACI HK-40.

Como se observa, en la bibliografía consultada no se ha profundizado en la cinética del desarrollo, crecimiento y mecanismos de precipitación de partículas intermetálicas en aleaciones de la serie H que induzcan un incremento de la termo-resistencia de la dichas aleaciones y en específico la aleación HK-40 por la utilización de aluminio como elemento de aleación, lo que justifica el desarrollo de esta investigación.

## Conclusiones del Capítulo I

Por todo lo anterior, como resultado de análisis del estado del arte y la base teórica existente, se plantean las siguientes conclusiones:

1. La bibliografía consultada reporta importantes contribuciones al desarrollo de superaleaciones donde predominan elementos de aleación como el aluminio, titanio, niobio, renio, iridio y rutenio en el caso de las superaleaciones base níquel y cobalto y elementos como el niobio, vanadio, boro y el talio en el caso de las aleaciones base hierro, que optimizan la respuesta de estos materiales ante cargas considerables a altas temperaturas debido a la precipitación de partículas coherentes con la matriz metálica.
2. En correspondencia con la conclusión anterior, no se han reportado resultados de investigación previos que expliquen el incremento de la resistencia a la termofluencia de la aleación ASTM ACI HK-40 por precipitación controlada de partículas coherentes inducidas por la añadidura de aluminio como elemento de aleación.
3. Las teorías científicas y tecnologías probadas sobre el endurecimiento de aleaciones por precipitación controlada de partículas coherentes, aunque han estado enfocadas hacia el diseño, desarrollo y evaluación de superaleaciones base níquel, base cobalto y base hierro con bajos contenidos de carbono, también son aplicables al diseño, desarrollo y evaluación de nuevas aleaciones austeníticas base hierro con elevados contenidos de carbono, como es el caso del acero austenítico fundido ASTM ACI HK-40.
4. Las regularidades del mecanismo de fortalecimiento de la aleación ACI HK-40 por precipitación controlada de partículas coherentes  $\gamma'$  inducidas por la adición de aluminio como elemento microaleante, no han sido estudiados ni establecidas con anterioridad, lo que constituye un problema científico en el campo de la ciencia y la tecnología.

## **CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS CIENTÍFICOS DE LA INVESTIGACION**

### **2.1. Introducción**

El diseño de materiales para ingeniería involucra la optimización simultánea de un conjunto de parámetros bajo circunstancias en que sus interacciones no están a menudo bien definidas, por lo que la aplicación de los métodos convencionales de prueba y error en ocasiones resultan inadecuados para estos fines; sin embargo, la modelación empírica de estos parámetros puede conducir a nuevos métodos capaces de propiciar el tratamiento de los mismos con independencia del nivel de complejidad e interrelación de las variables (Bhadeshia et. *al*, 2003).

Las aleaciones termo-resistentes modernas suelen contener una amplia gama de elementos químicos que les conceden propiedades particulares. Sin embargo, la influencia individual de estos elementos de aleación sobre las propiedades se puede medir y comprender después de no poco tiempo de observación y experimentación, mientras que las interacciones simples entre dos, tres o más elementos se pueden formular; sin embargo la descripción de todas las interacciones juntas es un proceso extremadamente complejo. Por esta razón, los esfuerzos de los investigadores se dirigen hacia el desarrollo y validación de técnicas de modelación para pronosticar de forma precisa las propiedades mecánicas, parámetros microestructurales y estabilidad de fases de aleaciones a elevadas temperaturas con una mejor relación costo-eficiencia. Las simulaciones de las propiedades con la utilización de herramientas de cómputo ofrecen descripciones teóricas y numéricas confiables y la posibilidad de predecir con gran exactitud el fenómeno estudiado, variando a voluntad el conjunto de variables y parámetros a evaluar y sustituyendo o complementando los costosos experimentos de laboratorio.

En los últimos años, las técnicas de modelación matemática aplicadas al diseño de materiales se han convertido en una herramienta eficaz para la predicción de las propiedades mecánicas de aleaciones metálicas con un amplio rango de parámetros a partir del conocimiento de los valores de entrada (composición química, temperatura de tratamiento, tensiones de fluencia, tensiones últimas, resistencia a la tracción, tenacidad, resistencia a la termofluencia, parámetros de la red, etc.) que conformarían la base de datos para el entrenamiento y prueba de los modelos capaces de reproducir de manera fiel el comportamiento de aquellas aleaciones

cuyas características se encuentren dentro de los rangos especificados por los valores de entrada.

De esta forma, conocidos el conjunto de propiedades mecánicas deseadas y los límites de composición, es posible obtener un modelo que permita seleccionar la composición química más idónea para una aleación determinada o aquellas combinaciones que alcancen o excedan los niveles prefijados en los valores de entrada.

Las aleaciones metálicas complejas usualmente contienen gran variedad de elementos de aleación para satisfacer de una forma u otra las necesidades de los criterios de diseño. Frecuentemente, la influencia individual de los elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas se puede conocer bajo determinadas condiciones y en ocasiones, se pueden racionalizar las interacciones simples entre dos o más elementos; sin embargo, hasta hace muy poco resultaba prácticamente imposible estudiar la influencia de todas las interacciones entre los elementos a la vez.

En los procesos investigativos aplicados al estudio de materiales, a menudo se realizan análisis de regresión de parámetros donde los datos se ajustan a relaciones lineales que no escapan a la realización de estimaciones erróneas. A pesar de que los modelos lineales resultan ser muy sencillos (con independencia de que se consideren o no las interacciones entre las variables) y suelen ofrecer buenas predicciones, estos presentan algunas limitaciones (Bhadeshia, 1999). En tal sentido, investigaciones recientes (Tancret, 2000) enfatizan en la eficacia del uso de modernas técnicas de inteligencia artificial tales como las redes neuronales y los procedimientos Gaussianos como herramientas para la regresión no lineal en la modelación del comportamiento de aleaciones complejas y sus procesos de elaboración según los requerimientos metalúrgicos, tecnológicos y físico-químicos.

## **2.2. Las Redes Neuronales Artificiales (RNA)**

Las Redes Neuronales Artificiales permiten la realización de una regresión paramétrica no lineal de una salida como función de un número de entradas prefijadas. En el contexto de la ciencia de los materiales, las entradas pueden estar asociadas a diversos parámetros como: tamaño del grano metálico, parámetros de





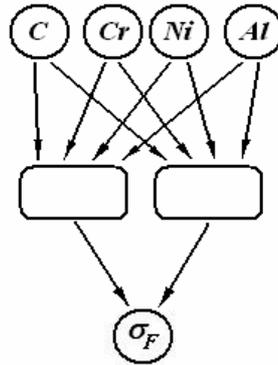


Figura 2.2. Arquitectura de una red neuronal con dos unidades ocultas

$$\sigma_C = w_i^{(2)} \tanh\left(\sum_j w_{ij}^{(1)} x_j + \theta_i^{(1)}\right) + \theta^{(2)} \quad (4)$$

La complejidad de la función está en correspondencia con el número de unidades ocultas o “neuronas”.

La facilidad de captura de las interacciones está dada por la naturaleza de no linealidad de las funciones de activación en cada neurona o unidad oculta. Sin embargo, la flexibilidad de las funciones utilizadas en el modelo de red neuronal podría provocar la dificultad de sobreajuste de los datos (Sourmail et al, 2003). Para minimizar este riesgo, los datos se dividen en dos grupos: datos de entrenamiento y datos de prueba. De esta forma, el modelo se genera solamente utilizando los datos de entrenamiento y los datos de prueba se utilizan para verificar que el modelo funciona cuando se introducen nuevos datos. Para que la modelación resulte efectiva, deben utilizarse bases de datos que contengan un elevado número de mediciones que a la vez cubran un amplio rango de composiciones de la aleación.

Debido a que los coeficientes  $w_i$  y la constante “ $\theta$ ” para los modelos inicialmente se seleccionan aleatoriamente, los valores de salida del modelo no se corresponden con los establecidos en la base de datos, por ello los coeficientes se cambian sistemáticamente hasta que se obtiene la mejor descripción de la salida en función de la entrada, lo que se conoce como “entrenamiento de la red”. El entrenamiento de la red se efectúa mediante el ajuste de una función paramétrica compleja constituida por la suma de tangentes hiperbólicas factorizadas que incluye la optimización de los parámetros a través de la reducción progresiva de la suma del cuadrado de los

errores derivados por la comparación de las predicciones contra los valores medidos de los parámetros de salida. Como resultado, se obtienen los coeficientes  $M$  que minimizan la función objetivo:

$$M_{(w)} = \beta E_D + \alpha E_w \quad (5)$$

donde  $\beta$  y  $\alpha$  son parámetros de que controlan la complejidad del modelo y

$$E_D = \frac{1}{2} \sum_i (t^{(i)} - y^{(i)})^2 \quad (6)$$

es el error total. Mientras se incrementa la complejidad de la función de ajuste, error  $E_D$  tiende a disminuir su valor.  $t^{(i)}$  y  $y^{(i)}$  son los valores de entrada y salida de los modelos respectivamente y  $E_w = \frac{1}{2} \sum_i w_i^2$  el regularizador, utilizado para forzar las neuronas a utilizar coeficientes pequeños.

Este método, desarrollado por Mackay, 1992 y utilizado por Sourmail, 2003 a través de un algoritmo para entrenamiento particular de redes neuronales, por medio de estadísticas Bayesianas, permite inferir la distribución más probable de los coeficientes a través del desarrollo de neuronas para la predicción de las propiedades de aceros austeníticos. En este caso, todas las posibilidades se consideran, pero se seleccionan según su probabilidad máxima. Los estadísticos Bayesianos, a diferencia de la estadística tradicional, admiten probabilidades subjetivas. El teorema de Bayes (Cozman, 2000; Fitelson, 2001; Sober, 2002; Swinburne, 2002) se utiliza entonces para indicar cómo se deben modificar las probabilidades subjetivas cuando se recibe información adicional de un experimento.

La estadística Bayesiana está demostrando su utilidad en ciertas estimaciones basadas en el conocimiento subjetivo a priori y permiten revisar esas estimaciones en función de la evidencia, lo que está abriendo nuevas formas de hacer conocimiento (Sober, 2002). Actualmente se estudian y comprueban otros métodos de entrenamiento de RN (Srinivasulu, S. y Jain, 2006), pero a juzgar por lo reportado por la literatura, el algoritmo de Mackay es el más utilizado en los análisis de materiales para ingeniería.

En los modelos de RNA, los riesgos de sobreajuste que proporcionan de modelos falsos y controlan la complejidad de la función generada por la red, se disminuyen añadiendo términos normalizadores adicionales a la suma del cuadrado de los errores. Estos términos “penalizan” las funciones de elevada complejidad a la vez que la severidad de penalización es controlada por un conjunto de parámetros denominados hiperparámetros o coeficientes de descenso. En la interpretación Bayesiana de optimización de redes neuronales, estos hiperparámetros controlan la distribución de probabilidad previa en las funciones y expresan el grado de no linealidad esperado en la función. De esta manera, mediante el soporte Bayesiano se garantiza un control automático de la complejidad del modelo. Una explicación más detallada sobre las potencialidades de los métodos Bayesianos en el control de redes neuronales controladas la proporciona Mackay (1995).

Mientras sea posible la optimización de los parámetros e hiperparámetros de una red neuronal, es usual detectar que los mejores resultados se obtienen mediante la optimización de varias redes neuronales que difieren en el número de parámetros y las condiciones iniciales aleatorias de optimización. Para formar el conjunto de modelos, se toma un subconjunto de redes y se toma el promedio de las predicciones. La selección de los modelos dentro del conjunto se realiza mediante la prueba de funcionamiento de cada red sobre un subconjunto de validación, lo que significa que el otro subconjunto permanece fuera del subconjunto de validación. Sin embargo, debido a la ocurrencia de todos estos eventos, la obtención de buenas predicciones mediante redes neuronales involucra el estudio de un gran número de modelos para la selección del modelo adecuado y consiguientemente hace que el proceso sea complicado y trabajoso.

Un análisis más minucioso de los fundamentos de las unidades de Redes Neuronales aplicadas a la simulación de propiedades mecánicas de superaleaciones se aparta del objetivo de este trabajo, pero aparece detallado por Mariño y Velázquez (2007).

### **2.3. Los Procesos Gaussianos (PG)**

Una alternativa similar al de las RNA, pero de alcance más simple es el Método de Proceso Gaussianos. Los Procesos Gaussianos constituyen potentes modelos de

regresión especificados por medias parametrizadas y funciones de covarianza que han ganado popularidad en los últimos años (Sundararajan y Sathiya, 2005; Quiñonero-Candela, 2007). La posibilidad de utilizar la modelación de las propiedades de materiales complejos en función de su composición y/o parámetros de procesamiento utilizando procesos Gaussianos ha sido demostrada por Bailer-Jones et. *al.* (1997, 1999), Tancret et. *al.* (2003 a y b), Bhadeshia y Sournail (2003) y Bailer –Jones (2004). Una explicación más detallada y reciente sobre el fundamento de los PG la proporcionan Rasmussen y Williams (2006).

De manera similar a los modelos de redes neuronales, en los PG se asume una distribución previa de la función para los datos de entrada; pero en lugar de definirla en términos de precedencia sobre los parámetros de la función, se coloca un Proceso Gaussiano directamente sobre la función. Esta precedencia expresa la uniformidad en las propiedades y los amplios rangos de correlación esperados de la función. Dada esta precedencia, asumiendo un modelo de perturbación que es Gaussiano y una muestra de datos de tamaño  $N$ , se pueden obtener las predicciones de nuevos valores de datos mediante la inversión de una matriz  $N \times N$ . Normalmente, es posible conocer con precisión la uniformidad en las propiedades, por lo que como en las redes neuronales, se introducen hiperparámetros inferidos desde los datos utilizando métodos Bayesianos para controlar la complejidad esperada de la función. El análisis de la estructura estadística de un proceso Gaussiano también se aparta del objetivo de este trabajo, pero se puede obtener de Tancret et. *al.*, 2003a.

La oportunidad de aplicar estos fundamentos en el diseño de aleaciones austeníticas con resistencia a la termofluencia incrementada es particularmente atractiva, pues los beneficios resultarían considerablemente elevados al reducirse las cantidades de coladas y ensayos mecánicos necesarios para verificar una aleación cuyas características respondan a las necesidades de diseño.

#### **2.4. Metodología de trabajo para elaborar las hipótesis científicas**

Para elaborar las hipótesis científicas de la investigación, se siguió la metodología de trabajo:

1. Simulación de las propiedades mecánicas requeridas,
2. Simulación de la solidificación y el diagrama de equilibrio,
3. Simulación de la precipitación de partículas  $\gamma'$ ,
4. Predicción del desajuste,
5. Obtención de la aleación.
6. Realización de ensayos

### **2.4.1. Simulación de las propiedades mecánicas**

La coincidencia entre los valores obtenidos por simulación de propiedades de aleaciones metálicas utilizando Redes Neuronales Artificiales y Procesos Gaussianos con las observaciones experimentales obtenidas por Jones et. *al.* (1995), Fujii et. *al.* (1996, 1999), Hidetoshi et. *al.* (1996), Jones (1997), Singh (1998), Brun et. *al.* (1999), Tancret et. *al.* (1999), Warde y Knowles (1999 a y b), Dumortier y Leher (1999), Dilthey y Heidrich (1999), Kong y Hodgson (1999), Bhadeshia (1999), Tancret et. *al.* (2003 a y b), Bhadeshia et. *al.* (2003), y Bhadeshia y Sournail (2003) en el diseño y evaluación de aceros y superaleaciones base níquel sugieren la factibilidad de utilizar estas técnicas de inteligencia artificial para simular las propiedades mecánicas necesarias a obtener sobre la base de los parámetros requeridos.

#### **2.4.1.1. Condiciones y parámetros establecidos**

##### **2.4.1.1.1. Parámetros tecnológicos del diseño**

Para el diseño y desarrollo de la aleación se tuvieron como premisa los requerimientos tecnológicos y de ingeniería que demandan, por una parte, una aleación con una durabilidad a la termofluencia superior a las 100 000 horas a temperaturas de hasta 800° C bajo esfuerzos máximos de 180 MPa y por otra, que se satisfagan los siguientes requisitos:

1. La relación  $\frac{UTS}{YS}$  debe ser la más elevada posible y, para disminuir los riesgos de rotura de los elementos durante las operaciones de desmoldeo, maquinado, transporte, montaje, etc. se debe garantizar que  $\frac{UTS}{YS}$  mantenga los valores de

la aleación patrón a temperatura ambiente, siendo  $\frac{UTS}{YS} \geq 1.5$  donde  $UTS =$  Tensión última de rotura del material, MPa y  $YS =$  Tensión de fluencia del material, MPa.

2. Para garantizar que la resistencia a la termofluencia de la aleación se corresponda con los requerimientos, el tamaño de los granos debe estar en el orden ASTM 6-7.
3. Se deben mantener las propiedades de fundición de la aleación patrón como fluidez, índice de contracción y resistencia a la corrosión en caliente en presencia de atmósfera reductora.
4. La microestructura de la aleación debe permanecer estable durante los períodos de exposición a las temperaturas de servicio, evitando la presencia de fases perjudiciales como las fases  $\sigma$  y  $\mu$  y ferrita (Fe- $\alpha$ ) superiores al 7 % que puedan promover la posterior precipitación de fases  $\sigma$ .

Estos requerimientos han de lograrse aprovechando las tecnologías y capacidades instaladas sin incurrir en costos ni inversiones de consideración, lo que excluye la posibilidad de utilizar elementos de aleación como el cobalto, molibdeno, Ta, niobio, hafnio y renio que pudieran incrementar considerablemente la resistencia de la aleación; pero resultan ser muy costosos.

#### 2.4.1.1.2. Composición química

La composición química de la aleación se toma partiendo como aleación base la aleación ACI HK-40 de composición nominal mostrada en la tabla 1, según ASTM A 297-95 y ASTM A 351-95 (Wegst, 2000).

Tabla 1. Composición nominal de la aleación ACI HK40 (% en masa)

Ni	Cr	C	P	S	Si	Mn	Fe
20–22	22–26	0.35–0.45	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 1.75	≤ 1.75	Balance

Cada elemento de aleación obedece a un requerimiento en específico: el níquel le confiere carácter monofásico a la aleación, incrementando la resistencia a la corrosión; el cromo garantiza excelente resistencia a la corrosión por formación de cascarilla en caliente; el carbono proporciona la elevada resistencia a la termofluencia por formación de gruesas franjas de carburos en los bordes de los

granos; el fósforo y el azufre provienen de la materia prima y se consideran como impurezas, mientras que el silicio y el manganeso se introducen a la carga como desoxidantes y, considerando la precedencia de otros trabajos (Grosdidier et al,1998; Sierpinski y Janusz, 1999; Sournail, 2002 y Plati, 2003) el aluminio se añade para incrementar la resistencia a la termofluencia por el efecto reforzador por precipitación de partículas en la matriz metálica, lo que unido a su relativamente bajo costo, baja densidad y disponibilidad posibilitan el desarrollo de una tecnología poco costosa. El balance es hierro. En la tabla 2 se muestran los contenidos de elementos de aleación prefijados para las simulaciones según los datos de entrada solicitados por el modelo de red neuronal utilizado.

Tabla 2. Contenido de elementos de aleación (% en masa) prefijados para las simulaciones

C	Ni	Cr	P	S	Si	Mn	Al	B	Fe
0.4	22	24	0.04	0.04	1,0	1,0	1.0÷2.0	0÷0.5	Bal.

Se mantuvieron fijos los contenidos de cromo, níquel, manganeso, silicio, carbono, fósforo y azufre, introduciéndose como variables los contenidos de aluminio y boro, la temperatura de ensayo, la temperatura de solubilización y la magnitud del esfuerzo aplicado. Los niveles de aluminio se variaron entre 1.0 y 2.0 %, contenidos de aluminio por debajo del 1 % no garantizan las fracciones volumétricas de fases  $\gamma'$  requeridas para el reforzamiento de la aleación, mientras que un incremento de las fracciones volumétricas de fases  $\gamma'$  que inducen fragilidad a la aleación y una disminución en la fluidez del metal líquido están asociados a contenidos de aluminio por encima del 2 % (González y Montero, 2004).

#### 2.4.1.1.3. Temperaturas de procesamiento

Las simulaciones se realizaron para valores de temperatura similares a los que normalmente operan los hornos y de ellos, se tomaron los considerados más críticos por las características tecnológicas de funcionamiento de los hornos de reducción. En este caso, se tomaron valores de temperatura correspondientes a las zonas ubicadas por debajo del hogar 5, por lo que se tomó como rango de temperatura de interés el comprendido entre 500-800° C.

Aún cuando por consideraciones y variables del proceso en los hornos teóricamente no deben alcanzarse valores de temperatura de hasta 800° C, se consideró tomar

este como máximo valor de temperatura para mantener un margen de seguridad al prever la ocurrencia de fallas en los sistemas de control de temperatura que pudieran originar disparos de temperaturas hasta valores próximos a los 800° C y generar la ocurrencia de roturas o averías catastróficas. En la tabla 3 se muestran los valores de temperatura asumidos para las simulaciones.

Tabla 3. Valores de temperatura prefijados para las simulaciones

Temperaturas de envejecimiento, $T_{Env}$ , (°C)	Temperatura de ensayo, $T_E$ , (°C)
500, 600, 700, 800	500, 600, 700, 800

Como respuesta, se obtendrán los pronósticos de valores de tiempos de rotura,  $T_r$  (h) en escala logarítmica.

#### 2.4.2. Fundamentos para la simulación

A continuación se muestra la secuencia seguida para las simulaciones de las propiedades mecánicas:

##### 1. Selección del modelo de RNA a utilizar

Se utilizó el modelo de RNA desarrollado por Sourmail et al (2003): Creep Rupture Life of Austenitic Stainless Steels, paquete de software que genera modelos de Redes Neuronales soportadas en métodos Bayesianos con licencia para el Laboratorio de Investigaciones Metalúrgicas de Atenas, Grecia, ELKEME. También disponible on-line en el sitio: [http://www-map-online.msm.cam.ac.uk/devel/nn\\_all.php?](http://www-map-online.msm.cam.ac.uk/devel/nn_all.php?). El código fuente del programa se puede obtener del sitio David MacKay's website.

2. Entrada de datos: composición química de la aleación (Tabla 2), temperaturas de procesamiento (Tabla 3).

3. Procesamiento de la información.

El software selecciona, dentro de su base de datos, el conjunto de aleaciones que por su composición química, se asemejen más a la aleación a simular y realiza las siguientes operaciones:

- a- Selección del espacio de entrada,
- b- Aleatorización y selección de los datos de entrenamiento del modelo,
- c- Aleatorización y selección de los datos de prueba del modelo,
- d- Determinación y generación de “ $i$ ” unidades ocultas,
- e- Generación de los modelos “ $\tanh$ ” correspondientes a cada unidad oculta,
- f- Selección de los coeficientes aleatorio “ $w_i$ ” y multiplicación de cada entrada “ $x_i$ ” por “ $w_i$ ”,
- g- Determinación de interacciones existentes entre las entradas,  
Las funciones “ $\tanh$ ” generadas cambian de posición dentro del espacio de entrada y varían constantemente los coeficientes  $w_j^{(1)}$ , modificando así su forma exacta para capturar las posibles interacciones existentes entre las entradas,
- h- Suma de los productos ( $\sum w_i x_i$ ) como argumentos de la función  $\tanh$  en cada unidad oculta conjuntamente con la constante “ $\theta$ ” para generar el modelo,
- i- Entrenamiento de la red siguiendo el algoritmo de Mackay, 1992  
El algoritmo de Mackay permite entrenar los modelos con la base de datos para minimizar los coeficientes que originan la función objetivo.
- j- Verificación de los modelos de la red  
Una vez que los modelos han sido entrenados, se someten a prueba para comprobar su validez y verificar su capacidad de pronosticar las propiedades según determinados valores de salida conocidos (puntos de la base de datos o datos de prueba) o donde se conocen las tendencias teóricas o experimentales.
- k- Establecimiento del comité de modelos.

Este conjunto de operaciones ocurre en las “ $i$ ” unidades ocultas generadas. El modelo de Redes Neuronales utilizado comprende una base de datos experimentales que cubren un amplio rango de composiciones, con un total de 3500 entradas pertenecientes a aleaciones austeníticas termo-resistentes base Fe y sus variantes publicadas por la ASTM, el NRIM (National Research Institute for Metals, Japan) y la BSCC (British Steelmakers Creep Committee) que incluye el conjunto de propiedades mecánicas: tensiones de fluencia,  $\sigma_F$ ; tensiones últimas de rotura,  $\sigma_U$ ; resistencia a la termofluencia,  $\sigma_C$  y parámetros de las redes  $\alpha\gamma$  y  $\alpha\gamma'$ . En la figura 2.3

se muestra una de las ventanas de introducción de datos utilizada para la realización de las simulaciones.

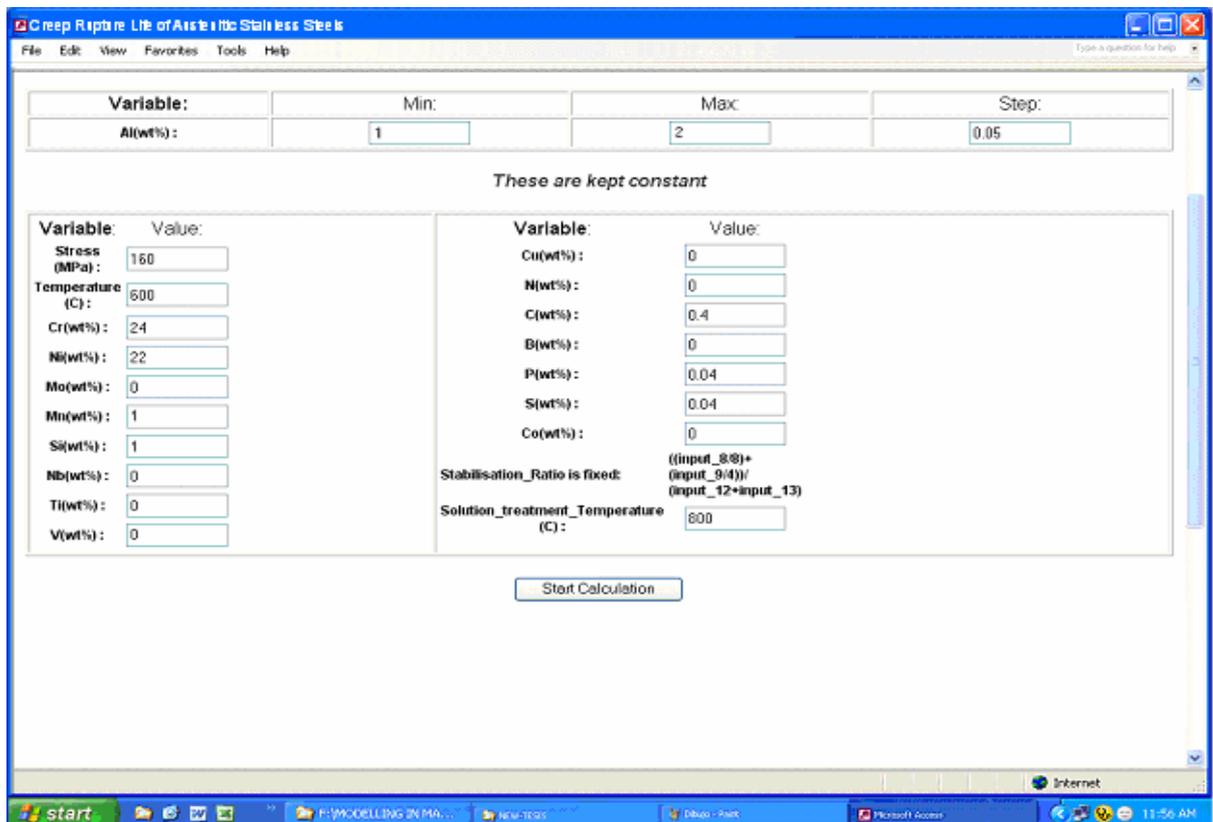


Figura 2.3. Ventana de introducción de datos para la simulación de la aleación variando el % de Al.

El modelo es capaz de realizar predicciones de resistencia a la termofluencia de aceros austeníticos de las más variadas composiciones dentro de los siguientes límites:

- 1) contenido máximo de Ni = 34 %;
- 2) contenido máximo de Cr = 36 %;
- 3) contenido máximo de C = 0,42 %;
- 4) contenido máximo de Si = 1.0 %;
- 5) contenido máximo de Mn = 1.2 %.

Para el funcionamiento del modelo se requirieron como parámetros de entrada: Cr, Ni, Mo, Mn, Si, Nb, Ti, V, Cu, N, C, B, P, S, Co y Al (expresados en % en masa), proporción de estabilización (el programa lo calcula en su etapa inicial) y temperatura de Tratamiento Térmico de Solubilización (°C). Como resultado, el modelo de redes neuronales ofreció en forma gráfica la dependencia de las

tensiones de fluencia (*YS*), las tensiones últimas de rotura (*UTS*) y la resistencia a la termofluencia (*CRS*) en función de las variables investigadas.

Los pronósticos de las propiedades se realizaron a través de la generación y entrenamiento de 118 redes en 17 unidades ocultas y 5 corridas diferentes. Las figuras 2.4 y 2.5 ilustran los resultados de la etapa de entrenamiento y prueba de las redes a partir de los datos ofrecidos en las Tablas I y II de los Anexos.

Como se observa en la figura 2.4, los niveles de ruido estadísticos (diferencia entre los datos de entrada y salida) percibidos durante el entrenamiento disminuyen considerablemente al incrementarse el número de unidades ocultas y alcanzan valores alrededor de 1 (exactamente 0,96) para unidades ocultas entre 5 y 17. Se refleja, además, la presencia de pocas modas (máximos relativos), lo que indica una baja tendencia de los datos de entrada a introducir errores durante el entrenamiento de la red.

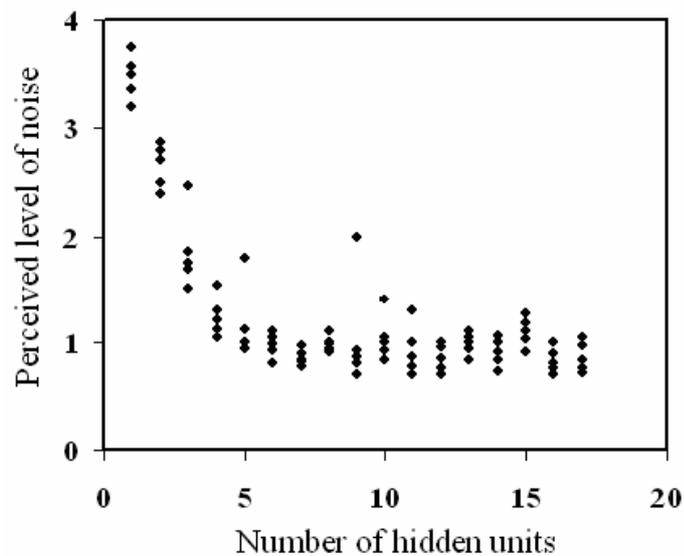


Figura 2.4. Variación del nivel de ruido percibido por las redes con el número de unidades ocultas

De igual manera, el error de prueba (figura 2.5), independientemente de que manifiesta varias modas para 1, 2 y 3 unidades ocultas, alcanza valores inferiores al 5 % (promedio de 3,9; 2,7; y 1,9 % respectivamente), disminuyendo con el incremento de las unidades ocultas y tomando valores mínimos estables con promedio de 0,08 % para números de unidades ocultas entre 5 y 17. Estos resultados manifiestan la validez de la base de datos utilizada conjuntamente con las tendencias teórico-experimentales inferidas por el propio modelo durante la etapa de entrenamiento (Mariño et al., 2008a).

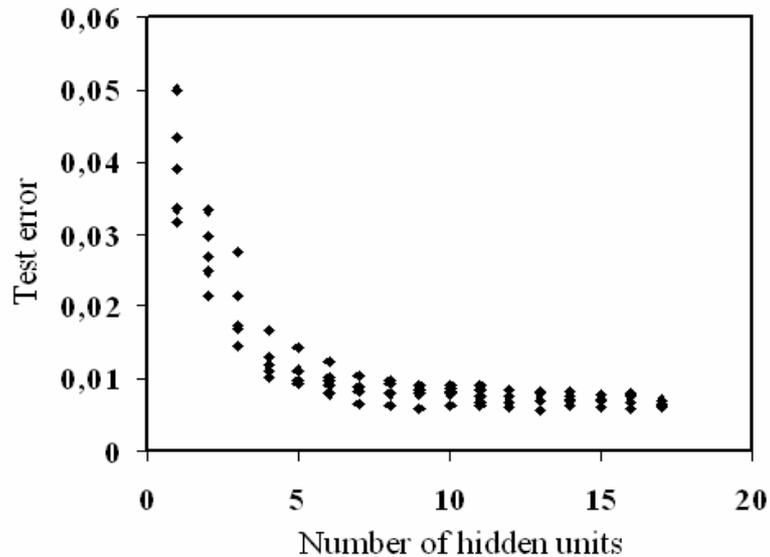


Figura 2.5. Dependencia del error de prueba con el número de unidades ocultas

De igual forma, sirven de soporte para considerar la capacidad e idoneidad del modelo para pronosticar las propiedades mecánicas de la aleación a investigar bajo los límites establecidos.

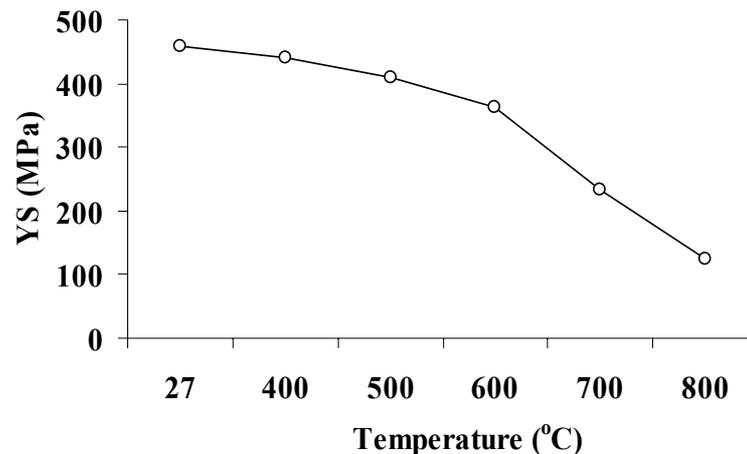


Figura 2.6. Tensión de Fluencia pronosticada en función de la temperatura

Como se puede observar en las figuras 2.6 y 2.7, los valores pronosticados (Tabla III de los anexos) concuerdan con los esperados y los requerimientos cuantitativos parecen ser satisfechos. Según los mismos, esta nueva aleación debe poseer una Tensión de Fluencia  $YS = 125 \text{ MPa}$  y una Tensión Última de Rotura  $UTS = 260 \text{ MPa}$  a la máxima temperatura de servicio  $800^\circ\text{C}$ .

Según los valores de la Tabla IV de los anexos, la relación  $UTS/YS$  a temperatura ambiente alcanza valores de 1,6 lo que satisface los criterios de diseño. Las relaciones entre la Resistencia a la termofluencia CRS y el tiempo de rotura  $t$

pronosticadas a las temperaturas de 500°C, 600°C, 700°C y 800°C se muestran en la figura 2.8.

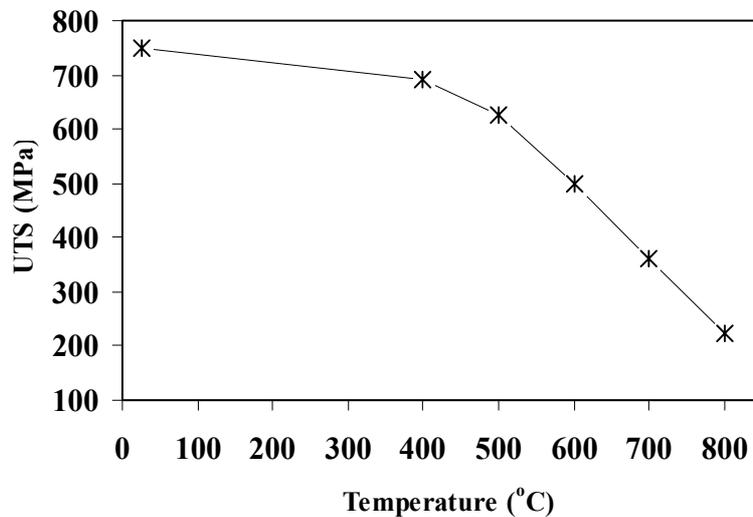


Figura 2.7. Tensión de Rotura pronosticada en función de la temperatura

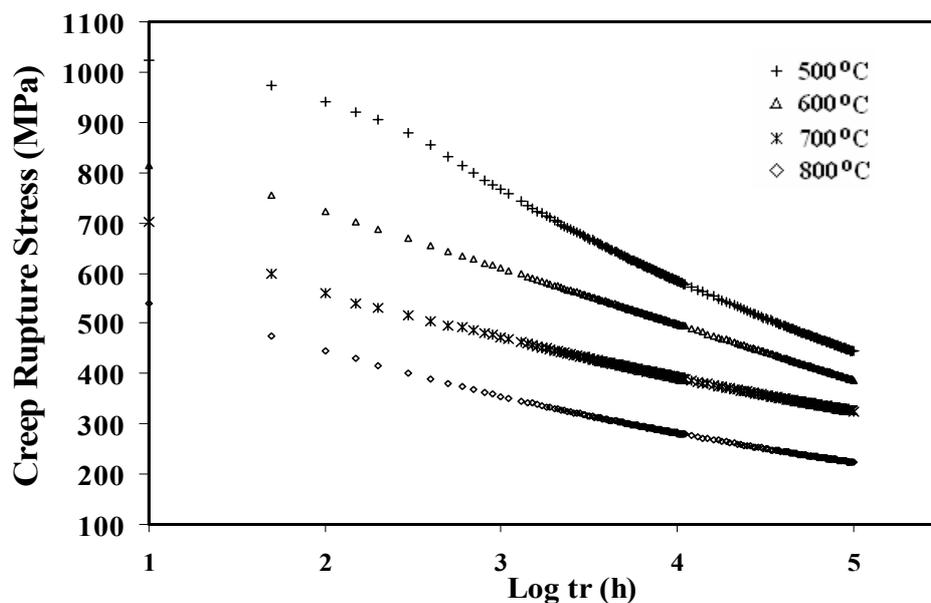


Figura 2.8. Tensión de Rotura a la termofluencia pronosticada en función del tiempo a las diferentes temperaturas

De acuerdo con las predicciones, se pronostica que la nueva aleación satisfaga el criterio de diseño de Resistencia a la termofluencia de 180 MPa para 100 000 horas a 800°C. Los valores de resistencia a la termofluencia pronosticados para 100 000 h (ver Tabla V de los Anexos) son 440, 387, 325 y 223 MPa a las temperaturas de servicio de 500°C, 600°C, 700°C y 800°C respectivamente, lo que la convierte, en una aleación más resistente que la que actualmente se utiliza (ACI HK40).

## 2.5. Simulación de la solidificación y el diagrama de equilibrio

Tradicionalmente, el análisis y evaluación para el desarrollo de aleaciones se ha realizado mediante el tratamiento de los diagramas de fases. Estos se obtenían, hasta los pasados últimos 10 años de forma empírica, a pesar de que la obtención de los mismos tiene un fundamento termodinámico bien definido (Agudelo y Restrepo, 2005). El desarrollo y validación de softwares precisos que modelan y simulan las condiciones de solidificación y los diagramas termodinámicos a partir de los datos y modelos disponibles de las más disímiles aleaciones ha conllevado a la sustitución del método empírico por el método teórico para la obtención de diagramas de fases (Bale *et al*, 2002 ; Andersson *et al*, 2002 y Mariño *et al.*, 2008a).

Es importante considerar el comportamiento de la aleación durante los procesos de fundición, para garantizar un procesamiento eficaz del material (fundición, maquinado y tratamiento térmico) durante las etapas de elaboración de los artículos (brazos, dientes) y una microestructura que garantice el conjunto de propiedades y requerimientos durante las operaciones.

La obtención del diagrama de fases permite estudiar la evolución de las fracciones de fases sólidas, durante la solidificación, en condiciones de equilibrio en los rangos de temperatura y composición correspondientes a las ventanas de precipitación de las fases obtenidas en correspondencia con las propiedades mecánicas estimadas; así como pronosticar la evolución de la microestructura del acero al someterlo a elevadas temperaturas, prevenir la precipitación de fases secundarias indeseadas como las fases sigma ( $\sigma$ ) y predecir la viabilidad de aplicar tratamientos térmicos para inducir la precipitación de dichas fases secundarias que podrían incrementar la termo-resistencia de la aleación. La modelación y simulación del diagrama de fases de la aleación se realizó con el uso del Software Thermo-Calc V.TCW3 con licencia para el Laboratorio de Materiales de la Universidad de Thessaly, Grecia.

Thermo-Calc es un software flexible, aplicable para todo tipo de cálculo termodinámico y de diagramas multifases y multicomponentes arbitrarios, que contiene una base de datos que cubre 83 elementos químicos en estado puro y 5043 sustancias y compuestos químicos de las más disímiles naturaleza (metálicos,





Tabla 4. Elementos incluidos en las bases de datos de TCFE3

Elemento	Máximo (% peso)	Elemento	Máximo (% peso)	Elemento	Máximo (% peso)
Al	5.0	Cu	1.0	Nb	5.0
B	1.0	Mg	Trazas	Ni	22.0
C	5.0	Mn	20.0	O	Trazas
Co	15.0	Mo	10.0	P	Trazas
Cr	30.0	N	1.0	S	Trazas
Si	5.0	Ti	2.0	V	5.0
W	15.0	Fe	50 mínimo		

Inicialmente se estudiaron tres posibles variantes de aleaciones con diferentes contenidos de aluminio y boro (% en masa). Los cálculos se realizaron sobre la base de las composiciones prefijadas en la tabla 1 y las variaciones propuestas en la tabla 5.

El análisis se efectúa considerando, por una parte, la composición de la aleación: acero fundido altamente aleado en cromo, níquel y carbono en presencia de otros microconstituyentes como silicio, manganeso y aluminio, estos elementos poseen diferentes temperaturas de solidificación pero a su vez, pueden reaccionar entre sí para formar otros compuestos intermetálicos a temperaturas típicas de comportamiento; y por la otra, las características microestructurales del acero en estado de fundición microestructura compuesta fundamentalmente por dendritas.

Tabla 5. Composición química de las aleaciones propuestas

Elemento (%)	Aleación I (HK-40 + Al)	Aleación II (HK-40 + B)	Aleación III (HK-40 + Al + B)
<b>C</b>	0.4-0.45	0.4-0.45	0.4-0.45
<b>Si (max)</b>	1	1	1
<b>Mn (max)</b>	1	1	1
<b>Cr</b>	24	24	24
<b>Mo (max)</b>	0.5	0.5	0.5
<b>Ni</b>	22	22	22
<b>Al</b>	1.5	-	1
<b>B</b>	-	0.5	0.5
<b>P (max)</b>	0.015	0.015	0.015
<b>S (max)</b>	0.02	0.02	0.02
<b>Fe</b>	Balance (49.4)	Balance (50.4)	Balance (49.4)
<b>Masa Total (Kg)</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>

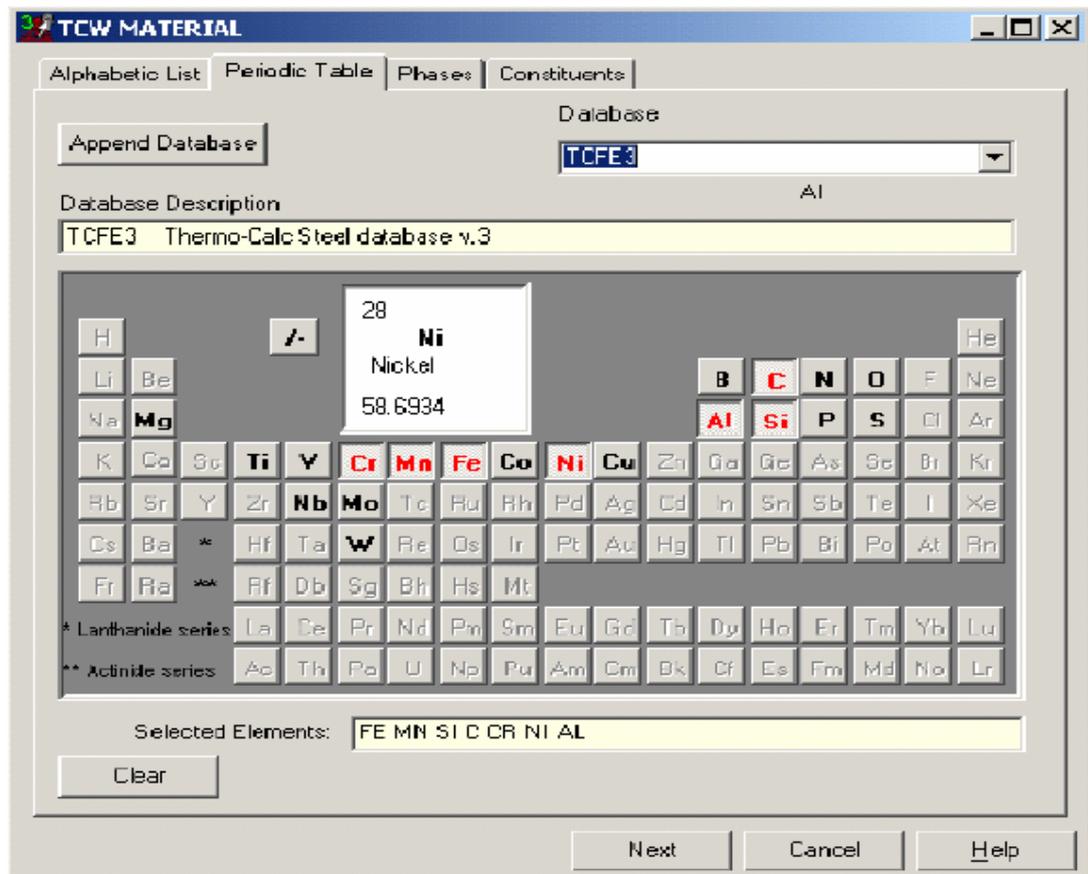


Figura 2.9. Ventana de introducción de datos para la simulación y obtención del diagrama de fases de la aleación I.

Luego de definidas las condiciones de temperatura (máxima: 1400° C) y presión (máxima: 100 000 Pa), así como los por cientos de cada elemento se obtendrá como resultado del cálculo el diagrama de fases correspondiente a cada aleación. En la figura 2.9 se muestra la ventana principal de introducción de datos. Las figuras 2.10, 2.11 y 2.12 muestran los resultados de los diagramas de estado simulados para las aleaciones I, II y III.

El diagrama de fases de la aleación I (figura 2.10) reporta la evolución de las fracciones en por ciento en masa de las fases principales: líquido; fase austenítica “ $\gamma$ ” y en menor cantidad la fase ferrítica “ $\alpha$ ” (hasta 5 % a 400°C), correspondientes a la matriz metálica, fase  $\gamma'$  y fases de carburos complejos del tipo  $M_7C_3$  a elevadas temperaturas, en la región libre de  $\gamma'$  y carburos del tipo  $M_{23}C_6$  (alrededor de 28 %) que prevalecen hasta bajas temperaturas.

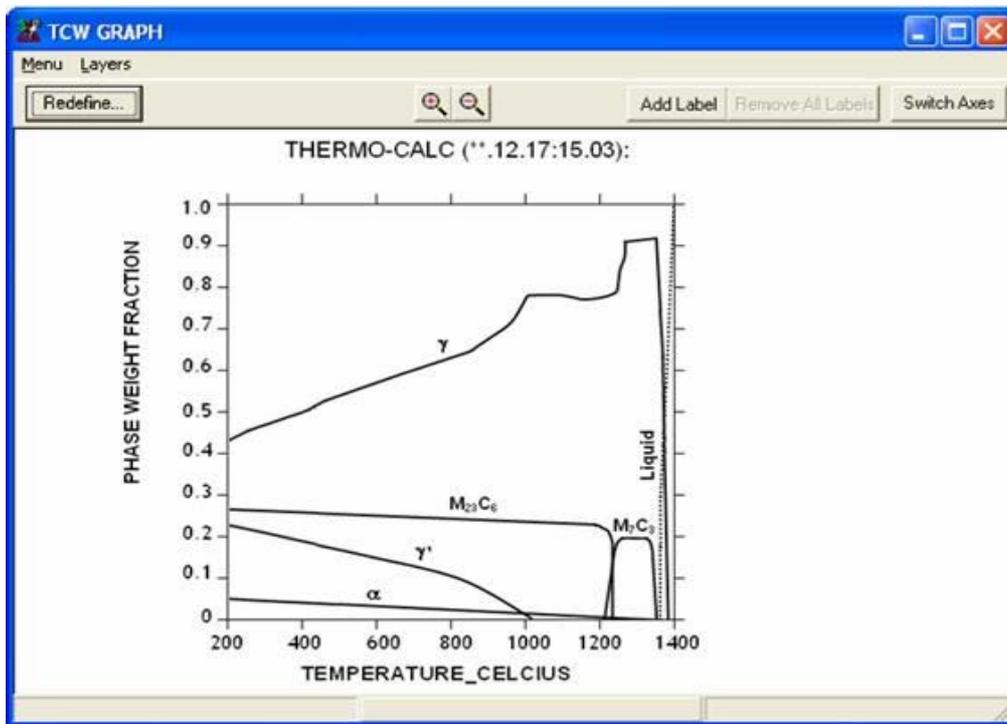


Figura 2.10. Ventana que representa el diagrama de fases obtenido. Aleación I

Las temperaturas calculadas correspondientes al líquido, sólido y solubilidad de  $\gamma'$  son 1375°C, 1292°C y 1021°C, respectivamente. El gráfico indica, además, los rangos de temperatura adecuados para los tratamientos de solubilización, por encima de 1287°C y envejecimiento, por debajo de 1021°C y la fracción de  $\gamma'$  a las temperaturas de análisis 10-15 %.

Estos rangos de temperatura y composición correspondientes a las ventanas de precipitación de las fases reportadas, sugieren la factibilidad de obtener un material con características termodinámicas similares a las de la aleación diseñada en correspondencia con las propiedades mecánicas prefijadas; pronosticar la evolución de la microestructura del acero al someterlo a elevadas temperaturas, prevenir la precipitación de fases secundarias perjudiciales como las fases  $\sigma$  y predecir la viabilidad de aplicar tratamientos térmicos de envejecimiento para inducir la precipitación de fases  $\gamma'$  secundarias que junto a las fases de carburos  $M_{23}C_6$  podrían incrementar las propiedades de termo-resistencia de la aleación propuesta en los rangos de temperatura prefijados.

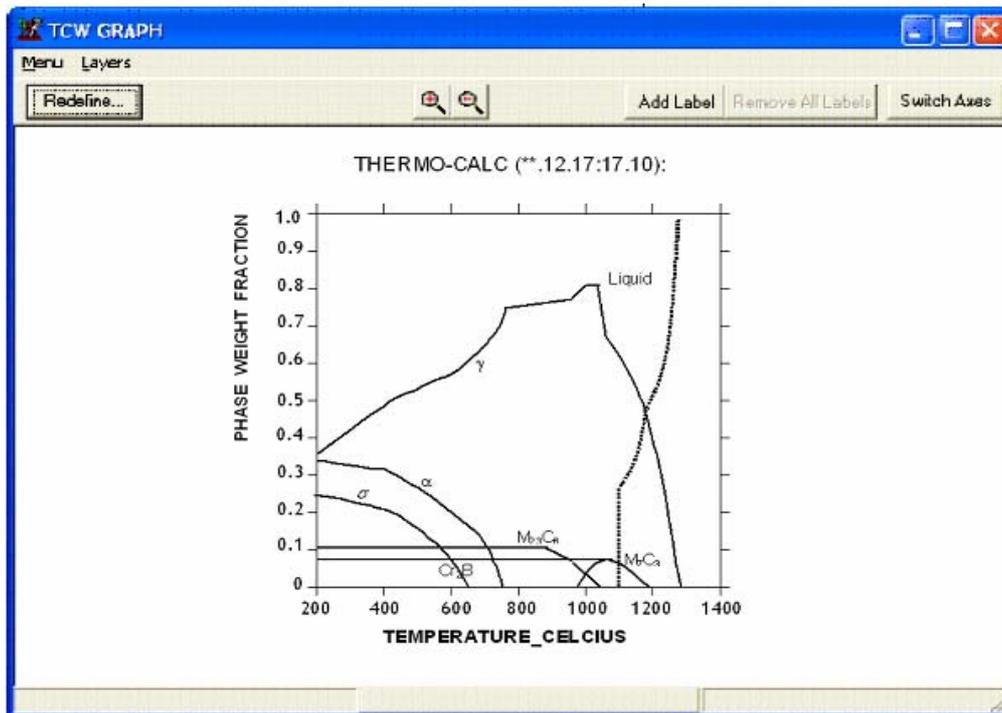


Figura 2.11. Ventana que representa el diagrama de fases obtenido. Aleación II

De los diagramas de las figuras 2.11 y 2.12 se aprecia un incremento en la cantidad de fases sigma precipitadas (35 %) hasta temperaturas de 400 °C, la ausencia de partículas  $\gamma'$  y un descenso en las cantidades de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  (alrededor de 10%).

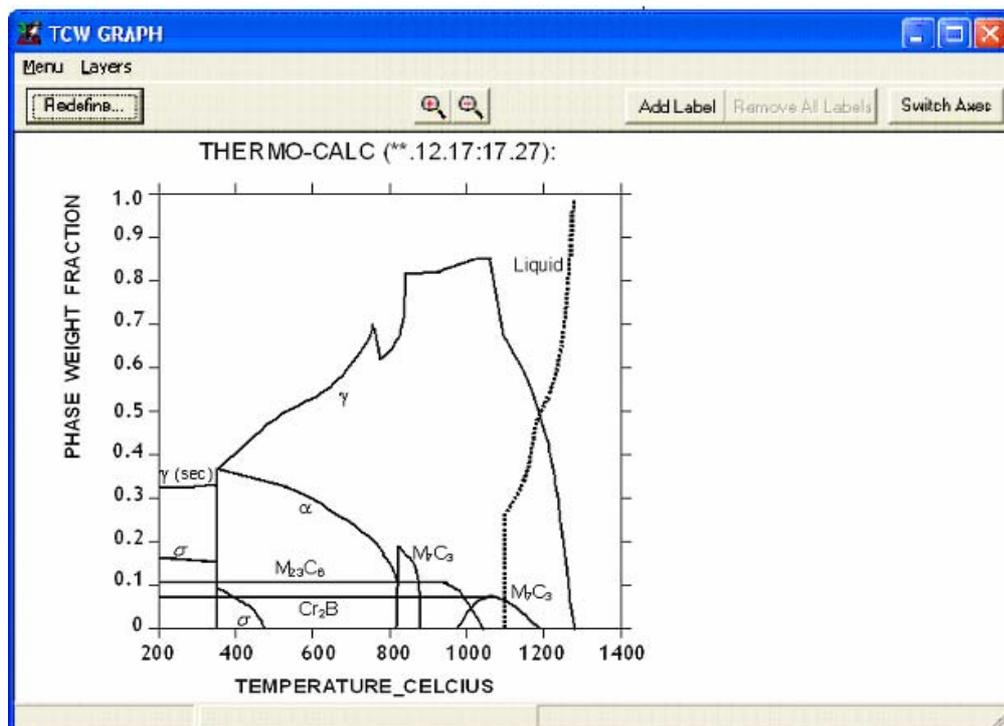


Figura 2.12. Ventana que representa el diagrama de fases obtenido. Aleación III







líquido y el sólido. Se asume un perfil de distribución de soluto en el sólido y en el líquido expresado por

$$\text{En el líquido } C_L = a_0 + a_1(x - X) + a_2(x - X)^2 \quad . \quad . \quad . \quad .(19)$$

$$\text{En el sólido } C_S = b_0 + b_1(x - X) - b_2(x - X)^2 \quad . \quad . \quad . \quad .(20)$$

Donde  $a_i$  y  $b_i$  son funciones del tiempo a través de  $X$  y sustituyendo (19) y (20) en (12) y (13) e integrando para las condiciones de frontera establecidas en (17) y (18), se tiene

$$\text{Para el líquido } \frac{d}{dt} \int_X^\lambda C_L dx + C_{L(X,t)} \frac{dX}{dt} = -D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial x} \right|_{x=X} \quad . \quad . \quad .(21)$$

$$\text{Para el sólido } \frac{d}{dt} \int_X^\lambda C_S dx - C_{S(X,t)} \frac{dX}{dt} = -D_S \left. \frac{\partial C_S}{\partial x} \right|_{x=X} \quad . \quad . \quad .(22)$$

El programa modela los perfiles de concentración de las dendritas asumiendo modelos dendríticos simples para las formas geométricas más probables: formas esféricas, cilíndricas y laminares y calcula los incrementos de espesor o radio " $\Delta r$ " según los modelos:

$$\Delta r_{esfera} \propto \frac{\Delta V}{r^2}; \quad \Delta r_{cilindro} \propto \frac{\Delta V}{r}; \quad \Delta r_{lámina} \propto \Delta V$$

Si se toma como partida la temperatura inicial del líquido, el software verifica los cálculos y disminuye sucesivamente la temperatura en intervalos de valores de 1 K y en cada etapa se calcula un nuevo equilibrio líquido-sólido, se mantiene constante la cantidad total y la composición del líquido como entrada para la próxima fase. La suma total del sólido resulta de la suma de las cantidades parciales de sólido calculadas en cada etapa por separado.

Así, la evolución de la concentración de los elementos en el líquido en función de la fracción total del sólido normalizada con respecto a la composición nominal, permite predecir qué elementos segregan entre las dendritas y qué fases se obtienen con el progreso de la solidificación. Como respuesta final, el programa ofrece, en forma gráfica, la evolución de la fase sólida durante la solidificación en función de la temperatura para los estados de equilibrio y utiliza la aproximación de Scheil.

La evolución de la fracción sólida durante la solidificación de la aleación I en función de la temperatura reportada por Thermo-Calc en condiciones de equilibrio y utilizando la aproximación de Scheil se presenta en la figura 2.14. Como se ha planteado anteriormente, el modelo de Scheil asume una homogeneidad perfecta en la fracción líquida y la no ocurrencia de difusión en la fracción sólida, lo que realmente no ocurre a tales temperaturas y en consecuencia, debido a que los procesos retrodifusivos reducen la microsegregación, es lógico que los perfiles de concentración durante la solidificación se encuentren en la región comprendida entre los pronosticados asumiendo el equilibrio y los pronosticados utilizando la aproximación de Scheil.

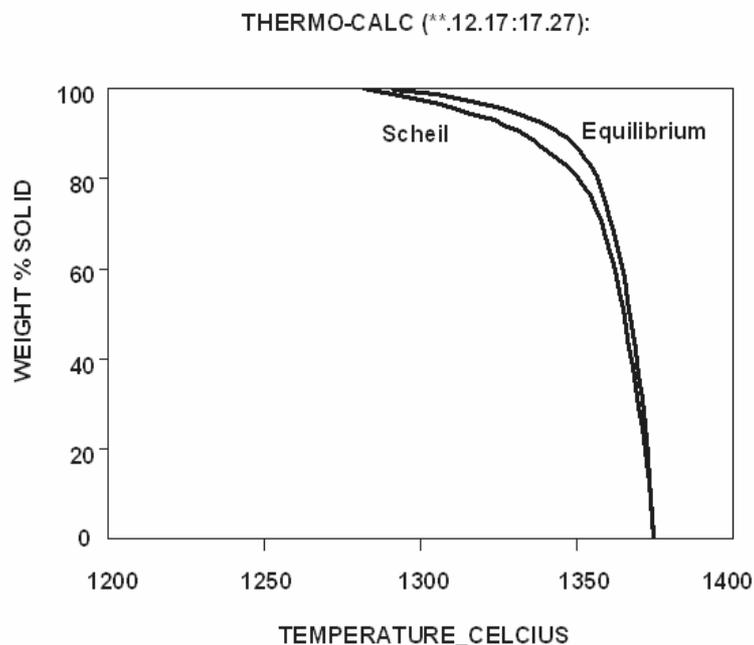


Figura 2.14. Evolución de la fracción total de sólido en la aleación I pronosticada para condiciones de equilibrio y la aproximación de Scheil.

Como se observa, ambas curvas presentan similitudes en las temperaturas de líquido y sólido, acentuándose la diferencia cuando la temperatura alcanza valores alrededor de los 1350°C. Es evidente que para las condiciones extremas analizadas (presencia y ausencia de difusión en la fase sólida), el perfil de concentración se debe tomar entre los valores pronosticados comprendidos entre ambas curvas, lo que conduciría a un análisis más engorroso y que puede simplificarse utilizando el modelo de aproximación de Scheil.

Al no considerarse la difusión en estado sólido, los resultados de la aproximación de Scheil resultan ser menos precisos que los del análisis en condiciones de equilibrio;

por lo que para comprobar la viabilidad de aplicación del modelo de Scheil en la determinación de la distribución de los elementos en la fase líquida durante la cristalización, es necesario verificar pruebas de discrepancia entre los resultados obtenidos por ambos métodos: solidificación en equilibrio y con la condición de Scheil.

Para ello, se aplica la prueba de  $\chi^2$  para verificar la discrepancia entre ambos métodos según la metodología explicada en el epígrafe 2.7.1. A los efectos de los análisis se asume como frecuencia esperada los perfiles de concentración de los análisis en condiciones de equilibrio y como frecuencia observada, los reportados por el modelo de Scheil.

En la Tabla 6 aparecen los resultados del análisis estadístico para la prueba de  $\chi^2$  tomando como base los datos de la Tabla VI de los anexos. Como se observa en la tabla, el valor de prueba ( $\chi_{Calc}^2$ ) es menor que el valor crítico ( $\chi_{\alpha=0,05}^2$ ) por lo que según el criterio de decisión establecido en el epígrafe 2.7.1.4, no se rechaza la hipótesis estadística asumida en 2.7.1.1 para el nivel de significación  $\alpha = 0.05$  y se concluye que no existe discrepancia significativa entre los resultados de las fracciones de fases sólidas durante la solidificación en condiciones de equilibrio y el modelo de aproximación de Scheil.

Tabla 6. Resumen estadístico para la prueba de  $\chi^2$  a los resultados de la figura 6.

$\nu = N - 1$	$\chi_{Calc}^2$	$\chi_{\alpha=0,05}^2$
45	8,039	24,34

El hecho de no rechazar la hipótesis planteada para el nivel de significación establecido permite asumir que como los resultados de los análisis utilizando la aproximación de Scheil son probablemente significativos, es posible utilizar el modelo de Scheil para estudiar la evolución de la concentración de los elementos en la fase líquida en función del total de la fracción sólida normalizados con respecto a la composición nominal. Siguiendo dichas concentraciones durante la solidificación, es posible pronosticar, con el uso de Thermo-calc, cuáles elementos segregan entre las dendritas y qué fases se forman primero a medida que progresa la solidificación, como se muestra en las figuras 2.15, 2.16 y 2.17.

El cromo y el níquel (figura 2.15) segregan ligeramente desde el líquido hasta que se ha alcanzado aproximadamente el 40 % de la fracción de sólido. Las cantidades de ambos elementos permanece dentro de un rango del 10% de la composición nominal hasta que aproximadamente el 86 % del material ha solidificado, momento en que además, parte del cromo precipita desde el líquido para formar parte de los carburos complejos del tipo  $M_7C_3$ , lo cual constituye una de las formas de segregación esperadas según el diagrama de equilibrio de la figura 2.5.

En este caso, es de esperar que “M” en  $M_7C_3$  sea principalmente cromo. Como se puede apreciar en la figura 2.16, se pronostica que las partículas  $\gamma'$  no precipitan desde el aluminio y el níquel hasta tanto no se haya alcanzado aproximadamente el 99,75 % de sólido.

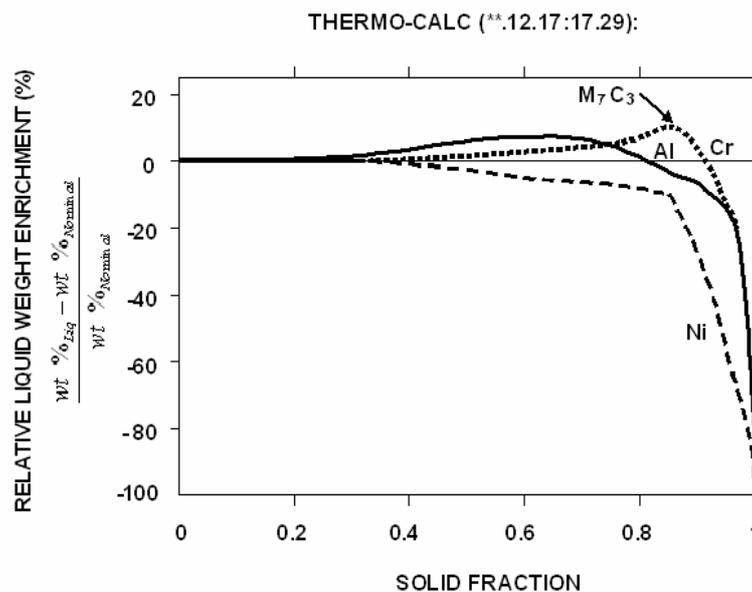


Figura 2.15. Evolución de las concentraciones relativas de Cr, Ni y Al en el líquido durante la solidificación de la aleación I.

El hierro (figura 2.17) se concentra ligeramente en el sólido hasta que se alcanza un 96 % de la fracción sólida. El carbono no segrega del líquido hasta tanto los carburos no comienzan a precipitar.

Los resultados reportados en las figuras 2.15, 2.16 y 2.17 se corresponden con los obtenidos previamente en el diagrama de la figura 2.10 en el sentido de que en esta nueva aleación no se pronostica la formación de fases indeseables a las temperaturas de interés.

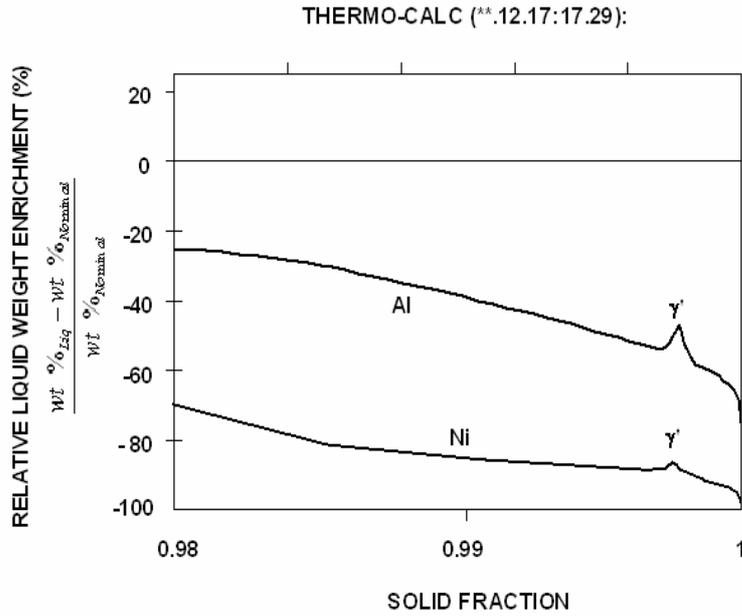


Figura 2.16. Ampliación de la zona correspondiente a la ventana de solidificación del Al y el Ni.

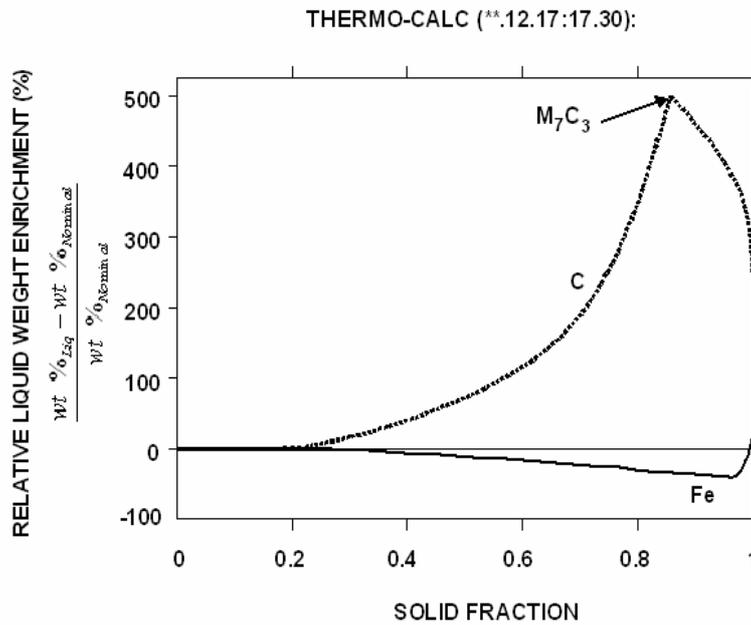


Figura 2.17. Evolución de las concentraciones relativas de Fe y C en el líquido durante el progreso de la solidificación para la aleación I.

Estos resultados sugieren descartar, a priori, las aleaciones II y III, pues analizando cuidadosamente todos los diagramas obtenidos, en los mismos se puede observar la posible aparición, en mayor masa, de fases y estructuras indeseadas (fases  $\sigma$ ) tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas y la ausencia de las fases responsables del endurecimiento por precipitación: carburos  $M_{23}C_6$  y partículas  $\gamma'$ .





deduce que la magnitud del desajuste es proporcional a la diferencia entre los parámetros de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$ . El signo del desajuste lo determinan los valores absolutos de  $a_\gamma$  y  $a_{\gamma'}$ . Cuando  $a_\gamma > a_{\gamma'}$ , el desajuste es positivo, mientras que un desajuste negativo significa que la fase  $\gamma'$  tiene parámetro de la red menor que el de la fase  $\gamma$ . Las cantidades relativas de  $a_\gamma$  y  $a_{\gamma'}$  deben ser controladas para lograr los bajos valores de desajuste requeridos y una morfología uniforme en los precipitados (Verdier, 2004 y Huang et al, 2005). La figura 2.19 muestra el pronóstico de la evolución del desajuste de las redes  $\gamma/\gamma'$  con la temperatura para las composiciones en equilibrio.

Como se observa, el grado de desajuste pronosticado es pequeño tanto a temperatura ambiente como a las temperaturas de servicio y toma valores entre 0,25 y 0,5; lo que está en correspondencia con los resultados deseados. Estos pequeños valores de grado de desajuste resultan beneficiosos para el funcionamiento de la aleación, pues incrementan la resistencia a la termofluencia al estabilizar la interfase  $\gamma/\gamma'$  y dificultan el crecimiento de las partículas  $\gamma'$  y su aglomeración durante la termofluencia a elevadas temperaturas (Tancret et al, 2003 y Mariño et al., 2008a).

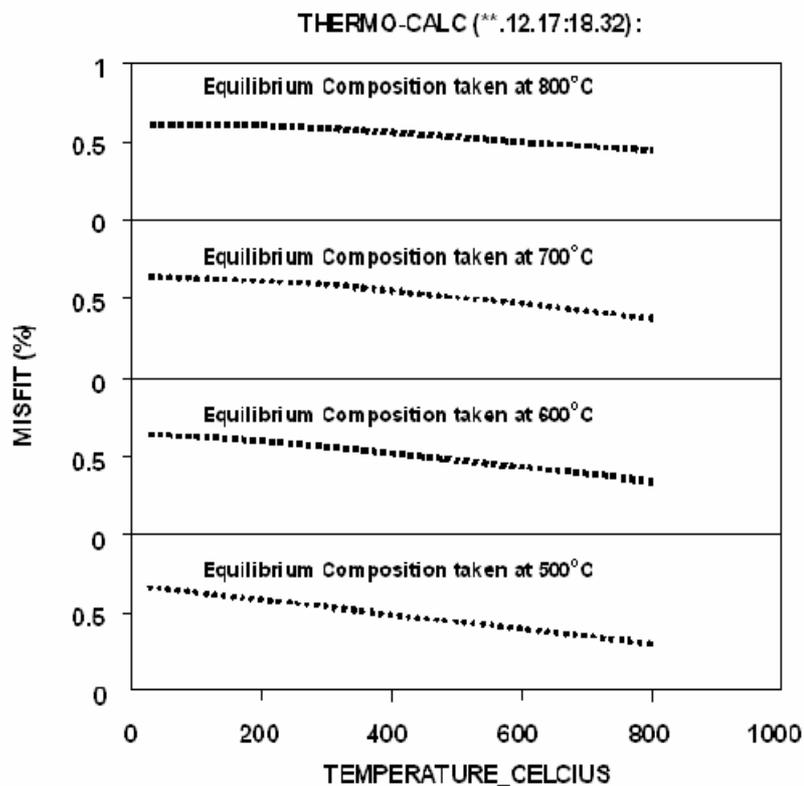


Figura 2.19. Pronóstico de la evolución del desajuste de las redes  $\gamma/\gamma'$  de la aleación I con la temperatura

En resumen, los diagramas de las figuras 2.15, 2.16 y 2.17 revelan la no presencia de fases indeseables después de la solidificación de la aleación I. Según Velázquez 2002, la presencia de pequeñas cantidades de fase ferrítica  $\alpha$  (hasta 5 %) en la aleación I (figura 2.10) no afecta en modo alguno la estabilidad microestructural de aleación a las temperaturas de trabajo en el sentido de esas cantidades no son suficientes para promover fases secundarias indeseables como las fases  $\sigma$ . La predicción de la no ocurrencia de fenómenos de microsegregación durante la solidificación de la aleación pronosticada utilizando la aproximación de Scheil es un factor esencial a considerar en la valoración de la calidad de la aleación I pues, conjuntamente con los resultados mostrados en la figura 2.10 permite pronosticar una estabilidad microestructural de la aleación durante las exposiciones a largo plazo a elevadas temperaturas.

La presencia de fases indeseables como las fases sigma y la fase ferrítica en cantidades superiores al 5 % indica que se descarten las aleaciones II y III. Estos resultados parciales obtenidos mediante las simulaciones justifican que la aleación I sea tomada como aleación patrón por cumplir, a priori, los requisitos de ingeniería establecidos desde el punto de vista metalúrgico (microestructura de la aleación) y mecánico (termo-resistencia de la aleación), resultados que serán verificados en el próximo capítulo a través de los correspondientes ensayos.

## **2.8. Determinación de la fracción de volumen**

La fracción de volumen se determinó mediante el procedimiento de conteo de puntos utilización del software "Image ProPlus", según lo especificado por ASTM E562-95. Aún cuando se pueden emplear otros procedimientos, el conteo de puntos es el más eficiente, pues reporta la mejor seguridad con el mínimo esfuerzo. Para efectuar la medición, el software genera un mallado con un número de puntos sistemáticamente espaciados (usualmente se emplean cruzados, donde el "punto" es la intersección de los brazos) ubicado sobre la micrografía en la pantalla de proyección.

El software identifica y hace el conteo del número de puntos que yacen a lo largo de la fase o constituyente de interés y se divide por el número total de puntos de la rejilla. El número de puntos que yacen sobre una frontera, límite o contorno se



$r$  = es el tamaño promedio de las partículas en el tiempo  $t$ , (nm)

$r_0$  = es el tamaño promedio de las partículas en el instante  $t_0$ , (nm)

$k$  = coeficiente que depende de la temperatura, de la energía interfacial de la interfase precipitado/matriz, de la solubilidad del elemento precipitado en la matriz y de los coeficientes de difusión de los solutos del precipitado.

De esta manera, la fracción de volumen, conjuntamente con el grado de desajuste, el tamaño de las partículas, los valores de tensiones aplicadas y la temperatura complementan la base de datos necesaria para la modelación matemática de las propiedades de la aleación.

## Conclusiones del Capítulo II

1. El pronóstico de las propiedades de termo-resistencia del acero austenítico fundido del tipo Fe-Cr-Ni-C con adiciones de 1,5 % de aluminio revela una influencia positiva del mismo como elemento de aleación para mejorar las propiedades mecánicas de la aleación original ACI HK40.
2. Los diagramas de fases obtenidos para las aleaciones evaluadas pronostican, a las temperaturas de análisis, la presencia de la fase austenítica " $\gamma$ ", de fase ferrítica " $\alpha$ " con cantidades inferiores al 5 %, precipitados de  $\gamma'$ , fases de carburos complejos del tipo  $M_{23}C_6$  para la aleación I y la ausencia de partículas  $\gamma'$  y presencia de fases sigma, un incremento considerable de la fase ferrítica y un descenso en las cantidades de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  para las aleaciones II y III.
3. Los resultados de la simulación de las propiedades mecánicas, la solidificación y el diagrama de equilibrio y el grado de desajuste de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$  aplicados como criterios y herramientas de diseño, establecen la factibilidad de obtener y evaluar una nueva superaleación base hierro resistente a la termofluencia para hornos Herreshoff con composición química similar a la de la aleación I.

## **Capítulo III. Materiales y Métodos**

### **3.1. Obtención de la aleación**

A partir de los resultados preliminares derivados del diseño de la aleación y según los pronósticos obtenidos con ayuda de los modelos de redes neuronales argumentados en los acápites 2.4 y 2.5, se procede a la obtención de las aleaciones indicadas en la Tabla 5 del Capítulo II para, a través de los correspondientes ensayos, determinar la correspondencia de las microestructuras obtenidas con los resultados de las simulaciones de la solidificación y el diagrama de equilibrio.

En los procesos de diseño y desarrollo de aleaciones industriales cuyas propiedades de termo-resistencia se deban a la presencia de partículas coherentes es muy importante un control microestructural adecuado. En la obtención de este tipo de material se deben tener en cuenta dos aspectos fundamentales:

- Se requiere de un proceso de obtención limpio y de un control adecuado de las cantidades y los tipos de componentes microestructurales para disminuir o evitar la presencia de impurezas que forman compuestos o partículas indeseadas que empeoran las propiedades de la aleación (por ejemplo, compuestos fragilizantes o partículas que fundan a la temperatura de aplicación y esto inutilizaría la aleación).
- Es aconsejable conocer de qué manera se puede controlar el proceso de engrosamiento de partículas o controlar su tamaño promedio. Cuando las partículas crecen mucho, la resistencia disminuye y bajo la acción de esfuerzos tienden a deformarse plásticamente y posteriormente a romperse. Este fenómeno se explica porque al calentarse el material que las contiene, como el sistema en realidad no es estable, sino que contiene una alta energía almacenada, la energía sólo disminuye a través del engrosamiento regular de las mismas.

#### **3.1.1. Selección del método de fundición**

De acuerdo con estudios preliminares, la obtención de aceros termo-resistentes a través del empleo de hornos de inducción en condiciones normales, es muy difícil sin la introducción de contaminantes.

La adición de un 3 % de aluminio a la aleación HK-40 fue estudiada con anterioridad (González y Montero, 2004) y se manifestó la presencia de precipitados intermetálicos, pero en las probetas obtenidas predominó la presencia de defectos: poros, inclusiones e inicios de formación de grietas, fragilidad excesiva a temperatura ambiente, etc; defectos que afectan las condiciones de resistencia de la aleación.

Con el objetivo de minimizar los mencionados defectos que reducen la resistencia a la tracción, a la rotura, a la termofluencia, la resistencia a la oxidación, la soldabilidad, etc; de estas aleaciones es necesario cambiar el proceso de fusión.

Las aleaciones que tienen una gran afinidad por los gases, en particular nitrógeno y oxígeno, son frecuentemente fundidas o refinadas en hornos de inducción al vacío para prevenir las reacciones con estos gases que contaminan los aceros. Es por ello, que los procesos de fundición en hornos de inducción al vacío son utilizados generalmente para procesar materiales de alta pureza, materiales homogéneos o materiales de estricta tolerancia en la composición química.

Estos elementos que son reconocidos como impurezas deben ser controlados cuidadosamente o eliminados en el proceso de manufactura utilizado en la producción comercial de aleaciones "limpias". Es por ello que es utilizado este proceso como el ideal para la fusión y el refinado de las aleaciones termo-resistentes bajo condiciones atmosféricas controladas y, por tanto, el adecuado para obtener aleaciones patrón para el estudio y caracterización de la aleación ACI HK-40 con la adición de elementos que mejoren su resistencia a altas temperaturas.

La aleación a investigar contiene elementos como el hierro y el aluminio que reaccionan fácilmente con el oxígeno y otros elementos del aire (hidrógeno, nitrógeno) que, facilitados por la actividad del metal fundido, se pueden difundir en el metal líquido formando compuestos indeseados. Por todo lo anteriormente expuesto, se evalúa la posibilidad de utilizar el horno de inducción al vacío para realizar la investigación, el cual garantizará la obtención de lingotes con un mínimo de contaminantes y defectos de fundición.

La obtención de las aleaciones seleccionadas se realizó en el Laboratorio de Metalurgia del Departamento de Metalurgia Ferrosa de la Universidad de Aachen, Alemania. En la tabla 7 y la figura 2 de los anexos, se exponen las características técnicas y el esquema del horno utilizado en dicho proceso.

Tabla 7. Características técnicas del horno de inducción

Modelo	VSG 100 Nr PW V01 037
Fabricante	Pfeifer, Alemania
Capacidad	20 kg
Presión máxima	0.01 mbar
Potencia	20 kW
Termopar	Pt-Rh/Pt type K

Las aleaciones propuestas fueron producidas a partir de los siguientes componentes o materias primas:

Tabla 8. Características de las materias primas empleadas

No.	Materia Prima	Forma de suministro	Grado de Pureza	Suministrado por
1	C	Grafito en polvo	99.99% wt C	Materiales donados a la institución por las industrias alemanas: Thyssenkrupp, Mannesmann y Salzgitter
2	Fe electrolítico	Lingote	99.99 % wt Fe	
3	Mn	Briquetas	99.99% wt Mn	
4	Ni	Briquetas	99.99% wt Ni	
5	Fe-Si	Briquetas	75% wt Si	
6	Fe-Cr	Briquetas	68-70% wt Cr	
7	Fe-B	Briquetas	19% wt B	
8	Fe-Mo	Briquetas	99% wt Mo	
9	Al	Alambre	99.99% wt Al	

Teniendo en cuenta las características de la materia prima, se realizaron los cálculos de la carga a introducir en el horno y obtener las aleaciones de composición química prefijada. La composición de dicha carga para cada una de ellas, se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Composición de la carga para el horno (Kg)

MATERIALES PARA LA CARGA	Aleación I	Aleación II	Aleación III
Grafito	0,1	0,1	0,08
Fe-Si	0,3	0,2	0,2
Fe-Cr	5,0	4,8	4,8
Briquetas de Ni	4,0	4,4	4,4
Fe-Mo	0,2	0,1	0,1
Fe-Mn	0,2	0,2	0,2
Al	0,3	0	0,2
Fe-B	0	0,2	0,2
Hierro Puro	9,9	10	9,82
Total (Balance)	20	20	20

## **3.2. Realización de experimentos**

### **3.2.1 Análisis químico de la aleación**

Las aleaciones obtenidas en el horno de inducción al vacío fueron descargadas en una instalación de vaciado semi-continuo y obtenidas en forma de cilindro y dimensiones 120 mm de diámetro y 500 mm de largo. Luego de la etapa de vaciado se enfriaron al aire. Después del enfriamiento, los lingotes muestran una mejor calidad (con respecto a los estudios preliminares) en el producto final con pocos defectos macroscópicos, o en algunos casos ausencia de ellos.

La aleación de peor calidad, fue la número II, la cual a pesar de haber sido obtenida en este tipo de horno y vaciada al vacío en la lingotera, presentó pequeñas porosidades en parte de su volumen así como una prolongación del rechufe hacia el centro del lingote. Las aleaciones I y III presentaron una calidad aceptable con presencia de pocas inclusiones y prácticamente sin porosidad.

El comportamiento de estas aleaciones (sobre todo las números I y III) a través de la preparación de especímenes y análisis de muestras para diferentes fines, es de una aleación dura pero poco frágil.

Para evaluar la correspondencia química de las aleaciones obtenidas con las composiciones químicas prefijadas, las muestras fueron procesadas en el Laboratorio Químico del Instituto de Soldadura de la Universidad de Aachen. Se aplicaron análisis químicos que fueron replicados tres veces utilizando un Espectrómetro de Masa ESPECTROLAB-400 con electrodo de carbón bajo arco sumergido en atmósfera de argón. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas VIII, IX y X de los anexos.

### **3.2.2. Selección y preparación de muestras**

Se tomaron muestras de las tres aleaciones en estado fundido, recocido, envejecidas a diferentes temperaturas y ensayadas a la termofluencia. Se obtuvieron, además, 20 probetas para ensayos de fluencia (creep) de la aleación I según lo establecido por la norma ASTM E 139. La preparación de las muestras para la caracterización metalográfica se realizó utilizando técnicas de pulido mecánico y electrolítico según norma ASTM E3-95.

Para la caracterización microestructural de las muestras, primero que todo los lingotes fueron micro seccionados a través de operaciones de corte utilizando la máquina cortadora de metales Struers Model Discotom-50 acoplada a un disco abrasivo de alta capacidad de corte, sistemas de enfriamiento adecuados y como parámetros de corte: 0.2 mm/s y 1750 rpm. En los casos requeridos, se aplicó un sistema de refrigeración intensa con emulsión refrigerante para evitar transformaciones adicionales en la estructura producto del calentamiento durante el corte.

Posteriormente fueron apropiadamente montadas a través de los métodos de montaje convencionales en caliente con la ayuda de la máquina Struers Model ProntoPress-20 y empleando resinas de trabajo en caliente del tipo fenólicas verde y marrón.

Las operaciones de desbaste fueron realizadas utilizando papeles abrasivos de carburo de silicio de 80, 120, 300, 500, 800 y 1200 respectivamente. Como son aceros austeníticos se debe prestar especial atención a la eliminación de las trazas de metales que aparecen en cada etapa. La velocidad de desbaste fue de 220 rpm, 15 N de presión y un tiempo de 3 minutos en cada etapa en una máquina automática del tipo Struers Model RoloForce-4.

Después del desbaste, las muestras fueron pulidas utilizando paños de fieltro, añadiendo inicialmente una suspensión DiaPro-Mol de diamante de 6  $\mu\text{m}$  y como paso final se añade una suspensión coloidal de SiO OP-U. La velocidad de pulido fue de 110 rpm y la presión de 15 N pero los tiempos de pulido por etapa son variables, de 4.30 y 2.30 minutos respectivamente. El ataque químico de las muestras siguiendo los procedimientos de norma ASTM E 262-Practice A y ASTM E 407-93 y los fundamentos de Greaves y Wrighton, 1996. En este caso, generalmente se utilizan los reactivos Murakami y Vilella (ver tabla No. XI de los anexos) para la revelación de la microestructura y la identificación de las fases. Cuando las probetas son atacadas, las muestras deben ser lavadas con etanol y secadas con aire seco y caliente.

Después de realizado el ataque, los resultados no fueron una excepción y no se logra revelar prácticamente ningún detalle de la microestructura; hecho que hace

suponer la alta resistencia a la corrosión ante medios agresivos de la aleación objeto de análisis. Entonces, se manifiesta la necesidad de utilizar el ataque electroquímico, ya que a través de los medios de ataque convencionales no se lograron buenos resultados. El proceso fue realizado en la máquina Struers LectroPol-5 (figura 3 de los anexos) utilizando como electrolito ácido oxálico al 10 % y los parámetros que a continuación se muestran:

Tabla 10. Parámetros del ataque electroquímico

Parámetro	Valor
Temperatura	25° C
Voltaje	3,0 V
Amperaje	0,25 – 0,30 A
Tiempo de Exposición	15 s

### 3.2.3. Análisis microscópico

Para determinar y caracterizar las fases predominantes en la aleaciones para los diferentes estados, el grado de desajuste entre las partículas y la matriz, la morfología y los parámetros de la matriz  $\gamma$  y los precipitados de  $\gamma'$ , la influencia del tratamiento térmico de envejecimiento sobre la microestructura y la respuesta del material ante los ensayos de termofluencia, se realizaron análisis con técnicas de Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difractometría por Rayos X (DRX). En la tabla 11 se recogen las principales características del equipamiento utilizado en los análisis.

Tabla 11. Características del equipamiento utilizado en los análisis microscópicos

Parámetro	Descripción
<b>MICROSCOPIO OPTICO</b>	
Modelo	Eclipse ME600L
Magnificación	1500x
Elementos de imagen	1288x968 Pixeles Efectivos
Modo de resolución SVGA	800 TV
Cámara acoplada	Nikon digital net camera DN100
<b>MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO</b>	
Modelo	PHILIPS XI 40 SFEG
Voltaje de aceleración	30 Kv
Resolución	3.5.NM @ 30 Kv
Detectores	Sec, Bse
MFG/Model	EDAX DX-4
Detector	Light elements
Software	Genesis Spectrum, version 3.51_2003

<b>MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISION</b>	
Modelo	JEOL JEM-2010
Voltaje de aceleración	20 Kv
Resoluciones entre líneas	0,14 nm
Resoluciones entre puntos	0,25 nm
Sistema de microanálisis	OXFORD Instruments, modelo INCA Energy TEM100
Detector	Si(Li)
Area de detección	30 mm <sup>2</sup>
Resolución	142 eV
Cámara de adquisición de imágenes	SIS MegaView II
Resolución máxima	1300 x 1030 pixeles
Unidad de preparación de muestras	RMC Ultramicrotomo, MTXL.
Software	analySIS
<b>DIFRACTOMETRO DE RAYOS X</b>	
Modelo	Rigaku Rotorflex RU-200BV
Ánodo	rotatorio de Cu
Parámetros de operación del ánodo	55 kV, 180 mA
Temperatura máxima de la cámara	1100° C
Software de análisis de asimetría de picos	PROFIT

A través de los análisis con MO y MEB, se caracterizaron las microestructuras de las aleaciones. Además se obtuvieron resultados que permitieron caracterizar la forma, ordenamiento espacial y grado de dispersión de las partículas, se aplicaron microanálisis a todas las fases detectadas para discriminarlas según su estequiometría, obteniéndose las fases y la composición química de las mismas, así como los componentes presentes en la aleación, los cuales fueron estimados a través de la utilización de un detector del tipo DX-4 acoplado al microscopio electrónico de barrido soportado por el software SUTW.

Para obtener mejores resultados en los análisis en el MEB, en la etapa de ataque químico se preparó el reactivo Beraha II, el cual se emplea para colorear la estructura austenítica en dependencia de su grado de orientación. En el caso de los aceros austeníticos los carburos no son coloreados y se mantienen blancos. La fase sigma se muestra blanca o es coloreada muy ligeramente (Baselt, 1993). El proceso fue realizado manualmente por los métodos convencionales (ASM, 2000) y el reactivo con la composición mostrada en la tabla 12.

Tabla 12. Composición del reactivo Beraha II

<b>Componente</b>	<b>Cantidad</b>
Difluoruro de amonio	48 g
Acido clorhídrico concentrado	400 mL
Agua destilada	800 mL

En el caso particular de los aceros con alta resistencia a la oxidación es aconsejable, para obtener mejores resultados, adicionar 1 g de bisulfito de potasio por cada 100 mililitros de solución Beraha II. El ataque se debe realizar de forma húmeda, inmediatamente después del pulido sin secar la superficie. El tiempo de ataque oscila entre 10 y 20 s y solo se debe prolongar 10 s más en el caso de aleaciones muy poco reactivas, manteniendo la muestra en agitación. Se deben observar minuciosamente los resultados pues solo se obtendrán resultados satisfactorios cuando la superficie de la probeta se torne azul con transición al verde (ASM, 2000).

La posible presencia de fases secundarias/terciarias en probetas en estado de fundición, envejecidas y ensayadas a la termofluencia se estudió aplicando técnicas de MET utilizando una mancha de difracción de la super-red de la fase primaria en campo oscuro. Igualmente, los análisis MET permitieron determinar la morfología y distribución de las dislocaciones para el posterior establecimiento del mecanismo de termofluencia prevaleciente.

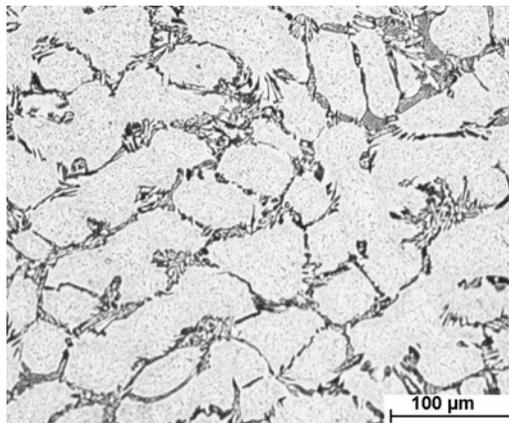


Figura 3.1. Aleación I en estado fundido

En la tabla 13 se resumen los primeros resultados obtenidos en la caracterización microestructural según las figuras 3.1, 3.2 y 3.3.

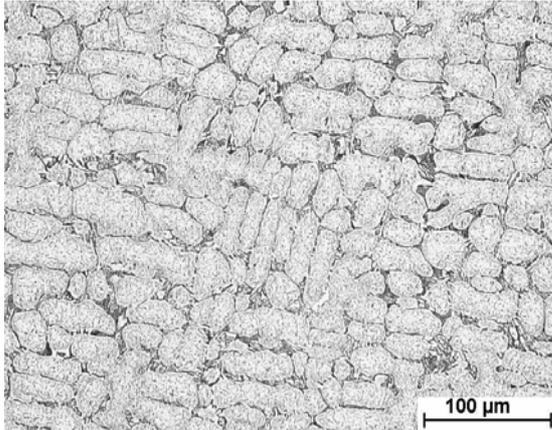


Figura 3.2. Aleación II en estado fundido

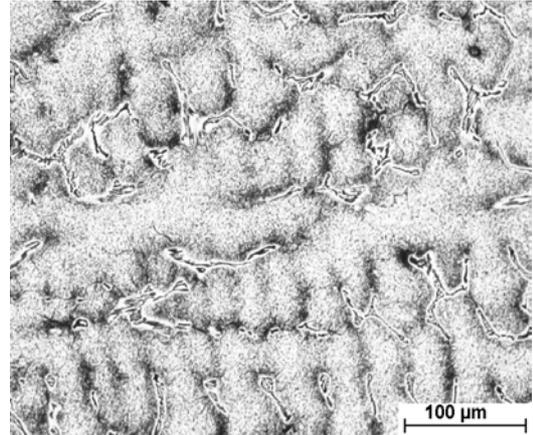


Figura 3.3. Aleación III en estado fundido

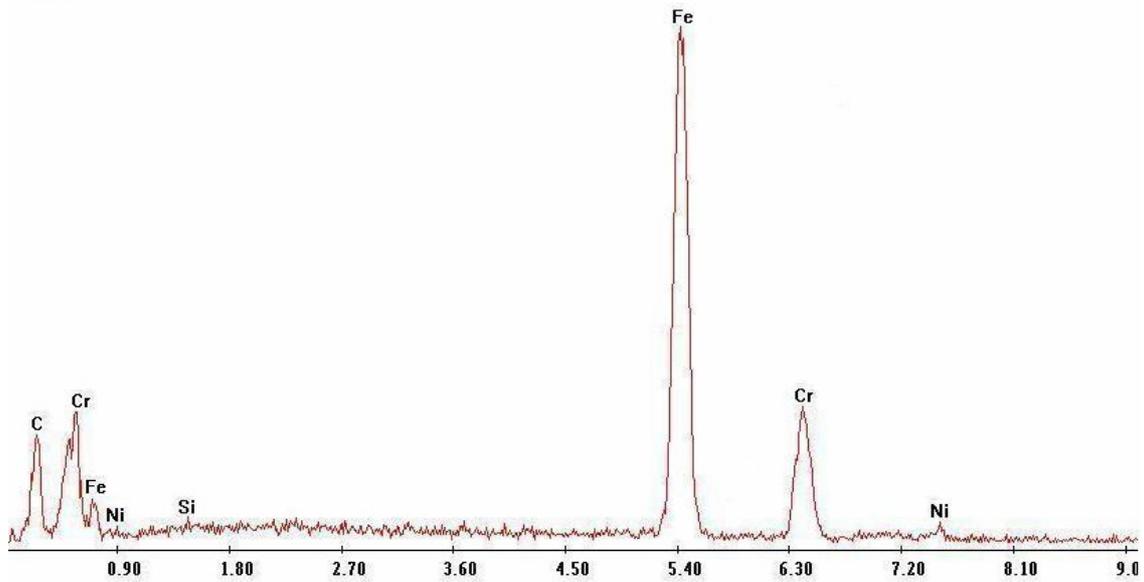
Tabla 13. Resultados del análisis microestructural (SEM + DRX) de las aleaciones obtenidas

Estado	Aleación	Microestructura	Observaciones
Fundido	I	Granos dendríticos típicos de aceros inoxidable fundidos bordeados de franjas de carburo	Anchas franjas de carburos que bordean los granos austeníticos y precipitados de partículas distribuidas uniformemente por toda la matriz.
	II y III		Franjas de carburos en el límite de los granos austeníticos, fase ferrítica y partículas $\gamma'$ acompañadas de fases sigma dispersas en la vecindad del borde los granos.

En las figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7 correspondientes a las fases ferrítica y sigma de ambas aleaciones, los picos de la especie FeK denotan el predominio de este elemento en las fases analizadas, reportándose, además, la presencia del CrK y NiK disueltos en las mismas. En las tablas de los resultados de análisis EDAX correspondientes a cada microanálisis aparece el contenido de cada elemento en fracción másica y por ciento atómico. La presencia de cromo, hierro y níquel en fases sigma pertenecientes a aceros austeníticos fundidos también fue reportada por Velázquez, 2002.

Label A: ELKEME S.A.

D:\EDAX Data\EDAX Spectrums\Students\Maritza\Alloy\_II.spc



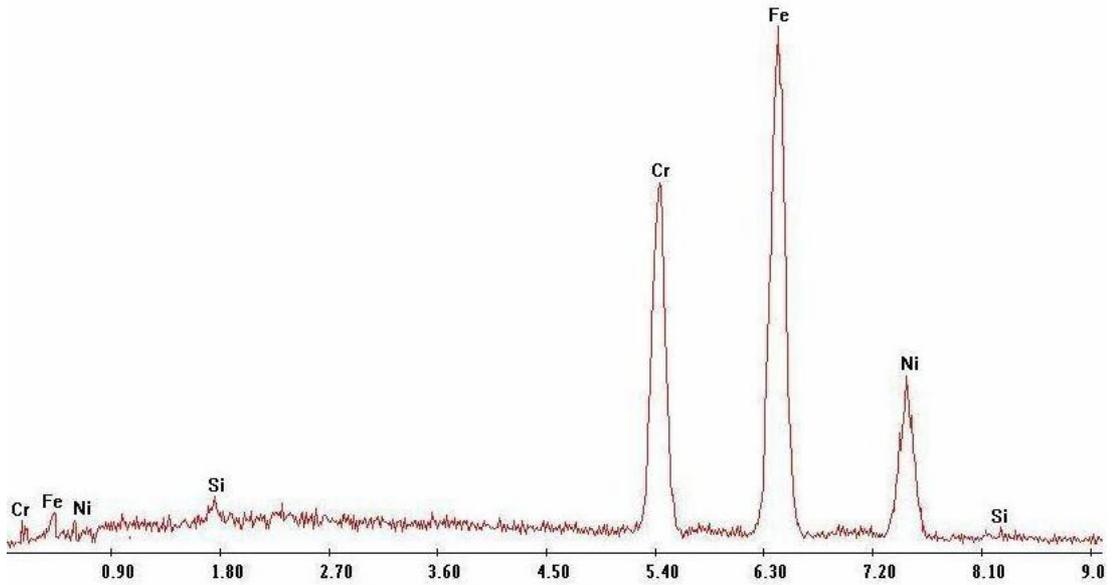
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized  
SEC Table: Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	22.89	22.31	0.2424	0.9857	0.9895	1.1227
FeK	54.29	58.53	0.5000	0.9877	0.9626	1.0312
NiK	22.82	19.16	0.2102	1.0048	0.9169	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.4. Microanálisis correspondiente a la fase ferrítica de la aleación II

Label A: ELKEME S.A.

D:\EDAX Data\EDAX Spectrums\Students\Maritza\Alloy\_B\_HT\_1.spc



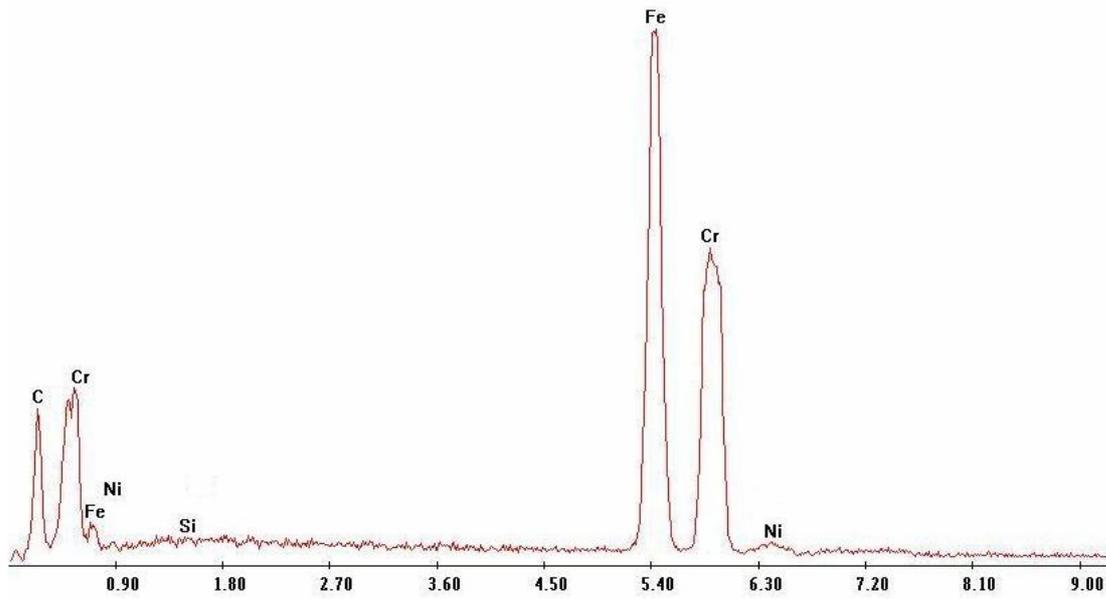
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized  
SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	31.75	26.34	0.3249	0.9751	0.9933	1.0938
FeK	51.44	61.69	0.4034	0.9768	0.9506	1.0226
NiK	16.81	11.97	0.1536	0.9934	0.9198	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.5. Microanálisis correspondiente a la fase sigma de la aleación II

Label A: ELKEME S.A.

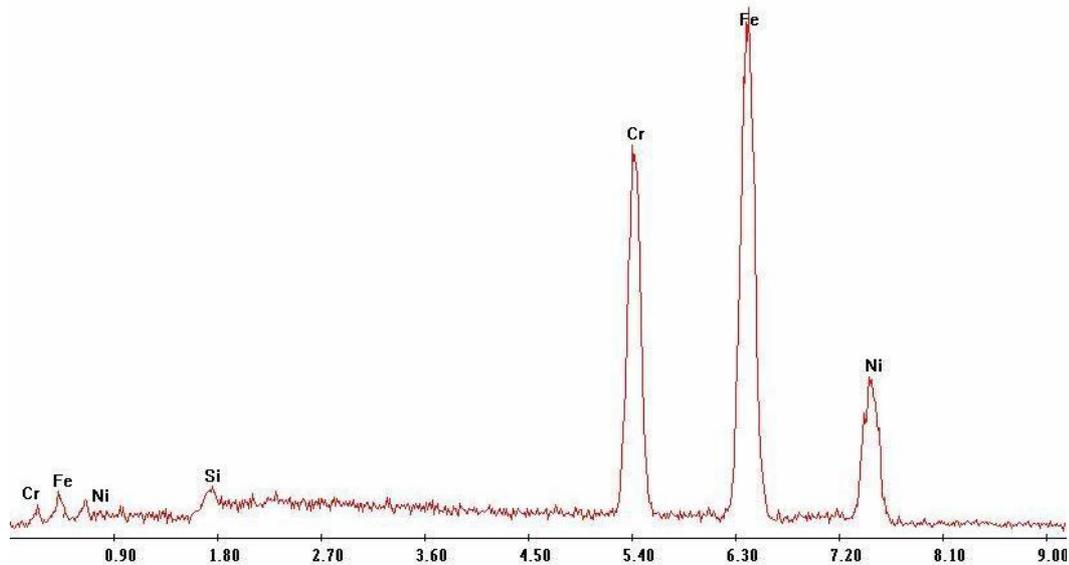
D:\EDAX Data\EDAX Spectrums\ELVAL\Maritza\HK-40Mej3.spc



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized  
SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	20.05	23.92	0.2112	0.9899	0.9876	1.1332
FeK	54.94	53.40	0.5341	0.9921	0.9667	1.0344
NiK	25.01	22.68	0.2313	1.0094	0.9159	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.6. Microanálisis correspondiente a la fase ferrítica de la aleación III



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	33.99	60.7	0.1451	0.9419	0.9233	1.0051
FeK	52.23	27.54	0.5101	0.9412	1.0069	1.0306
NiK	13.78	11.76	0.0338	0.9570	0.9340	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.7. Microanálisis correspondiente a la fase sigma de la aleación III

Los resultados de los análisis metalográficos resumidos en la tabla 10 y los microanálisis mostrados en las figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7, tienen plena correspondencia con los pronósticos de los diagramas de fases analizados en el epígrafe 2.5.2.

La presencia de una estructura austenítica con extensas bandas de carburos distribuidos en el borde de los granos y precipitados intermetálicos dispersos en la matriz de la aleación I y la existencia de fase ferrítica con fracciones volumétricas superiores al 10 % y fases sigma en las aleaciones II y III permiten validar el criterio de selección de la aleación I como aleación idónea a obtener para evaluar su comportamiento mecánico ante las condiciones establecidas por cumplir, fundamentalmente, el conjunto de requisitos metalúrgicos relacionados con la estabilidad microestructural y presencia de las fases deseadas.

### 3.2.4. Medición del tamaño del grano

El tamaño del grano metálico se midió utilizando el paquete "Microstructure Characterizer Software 2.0" con licencia para el Laboratorio de Investigaciones Metalúrgicas de Atenas, Grecia (ELKEME).

Este software es una potente herramienta para el análisis de imágenes. Las imágenes digitales se toman por un microscopio metalográfico conectado a una computadora a través de una interfase. El software capta las imágenes transmitidas desde el microscopio metalográfico y realiza las mediciones, permitiendo al usuario optar por la utilización de un procedimiento u otro: método de comparación, método planimétrico (Jeffries) y el método de intercepción (Heyn). En este caso, por resultar más preciso y rápido que los demás, el tamaño promedio del grano se determinó aplicando el método de intercepción, según lo establecido por la norma ASTM E112-96 (2004).

Se utilizó un patrón consistente en 3 círculos concéntricos con diámetros respectivos de 79.5 mm, 47.8 mm y 31.8 mm que hacen una longitud total de circunferencia igual a 500 mm, como se observa en la Figura 3.8. El software realiza un conteo automático del número de intercepciones de límites de grano e intercepciones de uniones triples y determina, automáticamente, el tamaño de grano ASTM según las relaciones:

$$\bar{L}_L = \frac{1}{\bar{N}_L} = \frac{L_T}{PM} \quad (29)$$

$$G = -3,2877 - 6,6439 \cdot \log \bar{L}_L \quad (30)$$

Donde:

$N_L$  = Número de interceptos por unidad de longitud de líneas de prueba

$L_T$  = Total de líneas de prueba

$P$  = Total de intercepciones de límites de grano

$M$  = Magnificación

$G$  = Tamaño de grano ASTM

En la tabla 14 se muestra el equipamiento y parámetros utilizados en la determinación del tamaño de grano metálico.

Tabla 14. Equipamiento y parámetros empleados en el análisis de imágenes.

Programa	Microstructure Characterizer
Sistema de análisis de imagen	Clemex Vision PE
Microscopio	Leica DM LM
Magnificación	100x
Iluminación	Luz Reflejada
Calibración	1.2658 microns/pixel
Cámara	Sony 950P
Interface	Marzhauser EK32IM
Controlador	Clemex ST-2000
Cantidad mínima de granos requerida dentro de la circunferencia mayor para el conteo	50

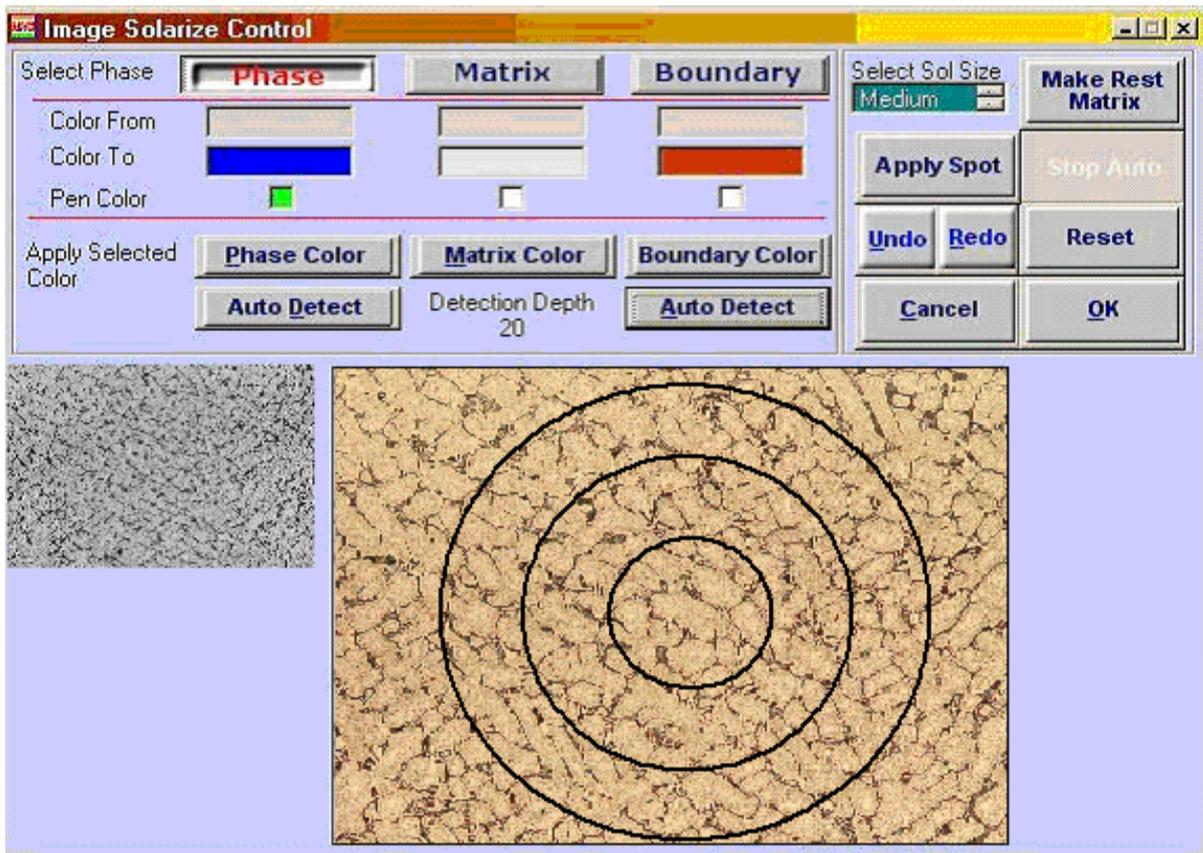


Figura 3.8. Ventana de generación de las circunferencias para la determinación del tamaño del grano por el método de los interceptos.

### 3.2.5. Tratamientos térmicos

La aleación producida en el horno de inducción al vacío, luego de la etapa de vaciado se enfrió al aire y luego fue tratada térmicamente. Se aplicó tratamiento térmico de recocido a 1200° C, durante 4, 8 y 16 horas para homogeneizar la estructura de los lingotes y eliminar las posibles tensiones residuales.

Con el objetivo de evaluar la cinética de precipitación de las partículas  $\gamma'$ , se aplicaron tratamientos térmicos de envejecimiento cuyas características se indican en la tabla 15. Las temperaturas de los mismos coinciden con las empleadas en la simulación de las propiedades mecánicas (tabla 3) para garantizar mejores resultados en el análisis comparativo posterior. Las características del horno empleado para estas operaciones, así como la ilustración de la instalación se muestran en la tabla 16 y la figura 4 de los anexos, respectivamente.

Tabla 15. Regímenes de tratamiento térmico aplicados.

Tratamiento Térmico		Regímenes	
		Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	Envejecimiento	500	1000
2	Envejecimiento	600	1000
3	Envejecimiento	700	1000
4	Envejecimiento	800	1000

Tabla 16. Características del horno de tratamiento térmico

Parámetro	Descripción
Modelo	Multitherm N 41/H
Temperatura máxima	1280 ° C
Carga máxima	300 Kg
Potencia	16 kW
Precisión	± 2 ° C
Dimensiones de la cámara (AxBxC) en mm	350x500x250
Programa Controlador HERMES ELECTRONICS	C30 Version 02.07
Termopar	Pt-Rh/Pt type S

### 3.2.6. Ensayos de tracción en caliente

Se verificaron ensayos de tracción en caliente para determinar los valores de tensiones de fluencia (YS) y tensiones últimas de resistencia (UTS). Los ensayos se realizaron siguiendo las indicaciones de la norma ASTM E8M-92 en una máquina de tracción universal con capacidad máxima de 100 kN, a temperaturas entre 500 y

850° C en una máquina INSTRON de mando hidráulico, con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 1mm/min (Ver Figura 5 de los anexos).

Tabla 19. Características técnicas de la máquina de tracción.

Parámetro	Descripción
Modelo	INSTRON Universal año 2002
Mando	Hidráulico
Deformación máxima	10 %
Velocidad de ensayo	5 mm/seg
Carga máxima a aplicar	30 000 N
Temperaturas de ensayo	500, 600, 700 y 800° C
Hecho en	Inglaterra

La máquina de tracción-compresión electromecánica tiene la particularidad de estar conectada a una computadora y un horno compatible con el sistema que permite alcanzar las distintas temperaturas de ensayo, la misma se programa en la computadora, teniendo en cuenta los datos de la probeta (tamaño, longitud y diámetro) y las condiciones de los experimentos.

Las mordazas de la máquina están compuestas de una aleación TZM (aleación de Mo con 0,5% Ti, 0,1% Zr) la cual resiste a altas temperaturas. Las dimensiones de las mordazas fueron calculadas para evitar el pandeo. Sobre la mordaza de abajo se colocaron las probetas cilíndricas que fueron obtenidas de acuerdo a las Normas ASTM E8-69.

### 3.2.7. Ensayos de termofluencia

El conocimiento del comportamiento de los metales sometidos a cargas a altas temperaturas, se establece a través de la deformación progresiva que experimentan los mismos y se estudia a través del denominado **ensayo tecnológico de fluencia** (*creep*).

Este ensayo se realiza aplicando una carga constante a una probeta de tracción a temperatura constante. Los valores registrados de deformación se plotean en una gráfica deformación vs. tiempo, como se muestra en la figura 3.9.

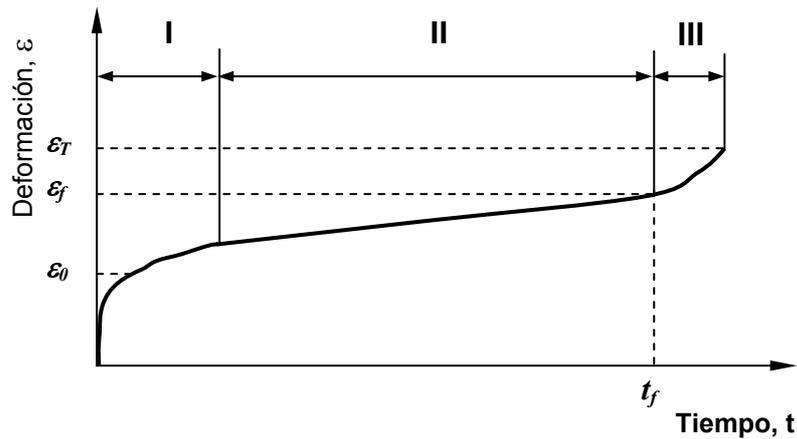


Figura 3.9. Curva tecnológica de fluencia.

En el tramo I de la curva, conocido como *fluencia primaria* o transitoria, ocurre un alargamiento (deformación) inicial " $\epsilon_0$ " muy rápido en la probeta. Posteriormente, la deformación disminuye con el tiempo hasta alcanzar un estado estacionario representado por el tramo II de la curva (*fluencia secundaria* o estacionaria). En la zona III (*fluencia terciaria*), la deformación aumenta rápidamente hasta producirse la rotura de la probeta (Pero-Sanz, 2000).

Para comprobar la validez de los datos obtenidos en las simulaciones, se realizaron ensayos de fluencia lenta a 20 muestras de la aleación propuesta (I) a las mismas temperaturas y condiciones utilizadas en las simulaciones.

Los ensayos de termofluencia se realizaron siguiendo lo especificado por ASTM E 139 en instalaciones INSTRON de doble columna con actuador en la cruceta superior y un horno tubular acoplado que opera bajo atmósfera controlada de gas inerte. El conjunto tiene las características mostradas en la tabla 17 y la figura 6 de los anexos.

Tabla 17. Características de la instalación para ensayos de termofluencia

Parámetro	Descripción
Modelo	INSTRON 4467
Capacidad estática	$\pm 2100$ N
Carrera máxima	60 mm
Potencia del horno	10 kW
Precisión del horno	$\pm 1$ ° C
Rango de temperatura de trabajo del horno	500° C -1200° C

Los ensayos de termofluencia se subdividieron en dos categorías: ensayos de termofluencia “continuos” hasta 2 200 horas y ensayos de termofluencia “interrumpidos”. Ambos ensayos se realizaron en paralelo en instalaciones específicas para cada uno. Los ensayos de termofluencia continuos se efectuaron, como su nombre lo indica, de forma continua, hasta alcanzar las 2 200 horas y se realizaron con el objetivo de correlacionar la resistencia a la termofluencia de la aleación con el tiempo de rotura y la temperatura.

Durante los ensayos de termofluencia interrumpidos, los ensayos se interrumpieron a niveles de termofluencia correspondientes a 2, 4, 6 y 8 % de deformación y las muestras fueron enfriadas rápidamente, siempre bajo la acción de las cargas. Esto se realizó con el objetivo de “retener” las sub-estructuras de deformación, lo que permitió medir la densidad de dislocaciones, su morfología y ubicación, además de estudiar la evolución de la morfología y ubicación de los precipitados  $\gamma'$  bajo los efectos de la termofluencia. La distribución de las 20 muestras preparadas para los ensayos de termofluencia se efectuó como se indica en la tabla 18.

Tabla 18. Distribución de las muestras preparadas para los ensayos de termofluencia

Temperatura de ensayo (°C)	Creep Continuo	Creep interrumpido a las deformaciones (%)				Total de muestras
		2	4	6	8	
500	1	1	1	1	1	5
600	1	1	1	1	1	5
700	1	1	1	1	1	5
800	1	1	1	1	1	5
<b>Total de muestras</b>	4	4	4	4	4	<b>20</b>

### 3.3. Método estadístico para la validación de los resultados

Se realizó el tratamiento estadístico de los resultados simulados y experimentales para establecer la necesaria correspondencia entre las observaciones teóricas y las experimentales y comprobar la idoneidad de los modelos con la utilización del paquete estadístico Microsoft Excel 2003

#### 3.3.1. Pruebas de significancia

La prueba de significación o correspondencia entre los resultados teóricos (frecuencia esperada) y los experimentales (frecuencia observada) se realizó



### **3.3.2. Obtención de los modelos y comprobación de la idoneidad**

Los resultados de los análisis DRX se correlacionaron para obtener el modelo de regresión que describe la dependencia del grado de desajuste con la temperatura. Se correlacionaron, además, los tamaños promedio de las partículas  $\gamma'$  con los tiempos de ensayo y, tomando como base la información suministrada por las pruebas de  $\chi^2$  realizadas a los resultados simulados y los datos reales de resistencia a la termofluencia, se procedió al procesamiento estadístico del modelo que describe el comportamiento de la resistencia a la termofluencia de la aleación en función del grado de desajuste, el tamaño promedio de las partículas, la temperatura y el tiempo con la consiguiente prueba de bondad de ajuste del modelo a través del correspondiente análisis operativos de varianza (ANOVA).

### **Conclusiones Capítulo III**

1. Las técnicas analíticas y ensayos que se emplean son de tecnología avanzada y apropiadas para la caracterización de la aleación objeto de estudio, y conjuntamente con el procedimiento experimental explicado garantiza la confiabilidad necesaria para demostrar las hipótesis planteadas en el capítulo II.
2. Los análisis metalográficos y los microanálisis corroboran el pronóstico de las microestructuras obtenidas a través de la simulación de los diagramas de fases de las variantes de aleaciones estudiadas: la presencia de una estructura austenítica con extensas bandas de carburos distribuidos en el borde de los granos y precipitados intermetálicos dispersos en la matriz de la aleación I y la existencia de fase ferrítica con fracciones volumétricas superiores al 10 % y fases sigma en las aleaciones II y III.
3. Las características metalúrgicas de la aleación I la convierten en la aleación idónea a obtener para evaluar su comportamiento mecánico ante las condiciones establecidas por cumplir, fundamentalmente, el conjunto de requisitos metalúrgicos relacionados con la estabilidad microestructural y presencia de las fases deseadas.

## CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Composición química real de las muestras de la aleación HK 40 + 1,5 % Al

Por resultar la aleación I la seleccionada como idónea a obtener para evaluar su comportamiento mecánico, se debe conocer la composición química completa de las muestras que serán sometidas a dichos ensayos. En la tabla 20 se exponen los resultados del promedio de los análisis químicos realizados.

Dichos resultados muestran que la aleación obtenida se ajusta a los parámetros de composición química propuesta, con excepción de las cantidades de carbono y cromo que presentan pequeñas diferencias con respecto a lo establecido en la tabla 5. No obstante, estas diferencias no afectan las propiedades a obtener ya que se encuentran en el rango permisible. El cobre, niobio, titanio, vanadio, plomo, antimonio, arsénico, talio, azufre y fósforo aparecen en cantidades muy pequeñas, lo que permite considerarlos impurezas.

Tabla 20. Resultados de análisis químico Aleación I (HK 40+ 1.5 % Al)

Elemento (% masa)						
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W
0,501	0,497	0,473	23,57	22,35	0,283	0,0164
Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	Pb
1,557	0,0402	0,0112	< 0,0012	0,0055	0,0243	< 0,0002
Sn	As	Ta	B	S	P	Fe
0,0045	< 0,0005	< 0,0100	-	0,0033	0,011	50,1

### 4.2. Análisis para la caracterización de fases y redes cristalinas

Los análisis utilizando las técnicas DRX permitieron complementar los resultados obtenidos al utilizar MEB y EDAX. Los mismos confirmaron la presencia de carburos  $Cr_{23}C_6$  y la detección e identificación de las fases  $\gamma'$ , como se muestra en la figura 4.1.

En el reporte del DRX de la figura 4.1 se observa un solapamiento de los picos de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$ . Solamente se pudieron obtener mediciones de los picos (100) y (110)  $\gamma'$  como patrones de reflexión de las superredes.

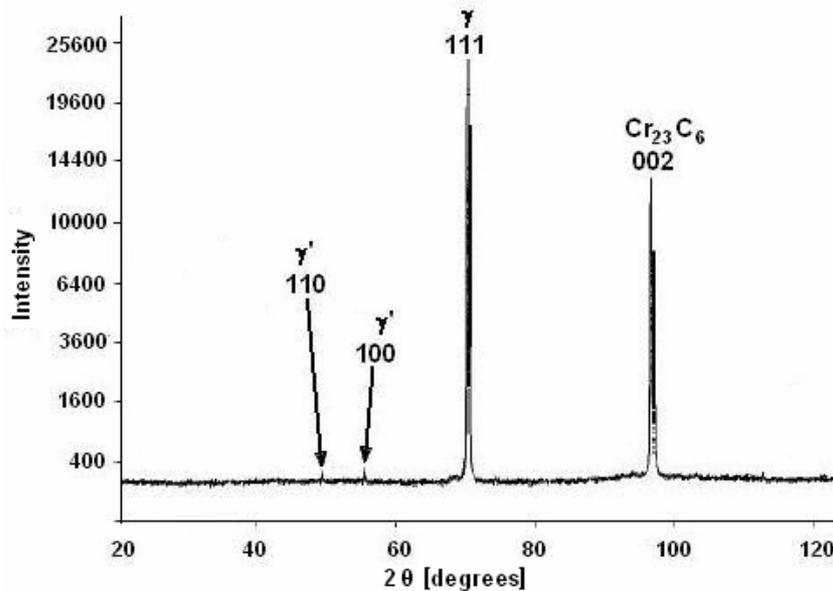


Figura 4.1. Diffractograma de la aleación HK 40 + 1.5 % Al en estado de fundición

El solapamiento de los picos de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$  reafirma la existencia de pequeños grados de desajuste entre ambas. Las bajas intensidades en los picos de  $\gamma'$  también denotan la presencia de fracciones volumétricas pequeñas (Mariño y otros, 2008b).

La figura 4.2 muestra la comparación de los patrones de difracción de  $\gamma$  (a) y  $\gamma'$  (b). Como se observa, existen mayores cantidades de picos en los patrones de difracción de  $\gamma'$ , aunque las reflexiones adicionales son débiles en intensidad. Su aparición en los patrones de difracción se debe, fundamentalmente, porque la red de  $\gamma'$  es primitivamente cúbica, lo que significa que los planos como los  $\{100\}$  provocan un incremento a la intensidad difractada, mientras que las reflexiones de los planos  $\{100\}$  correspondientes a  $\gamma$  poseen intensidad nula por los efectos de la interferencia destructiva con los planos  $\{200\}$ .

Las reflexiones adicionales de  $\gamma'$  se denominan “reflexiones de superred” y normalmente son débiles porque su intensidad depende de la diferencia de la intensidad de dispersión entre los átomos de níquel y aluminio.

Las condiciones de difracción de las figuras 4.2 a) y 4.2 b) aparecen en las tablas XII y XIII de los Anexos.

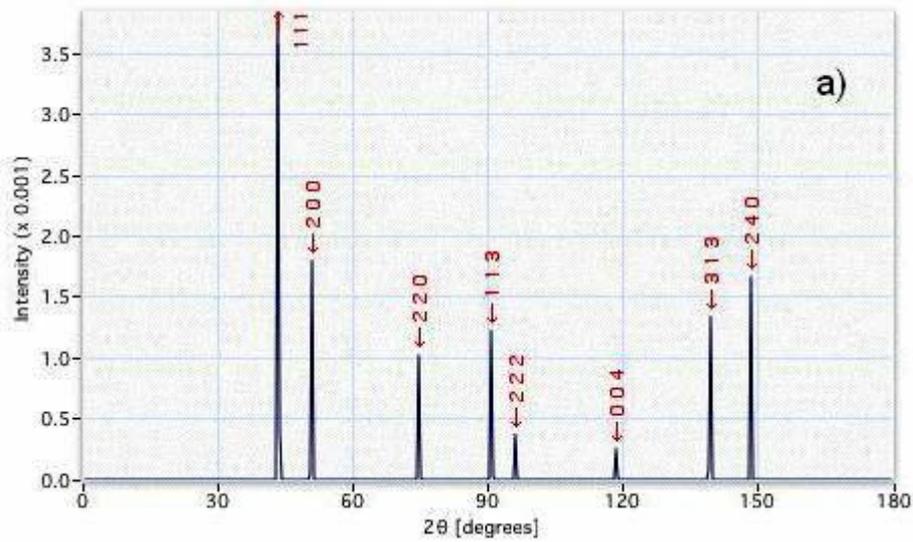


Figura 4.2 a. Patrón de difracción de  $\gamma$

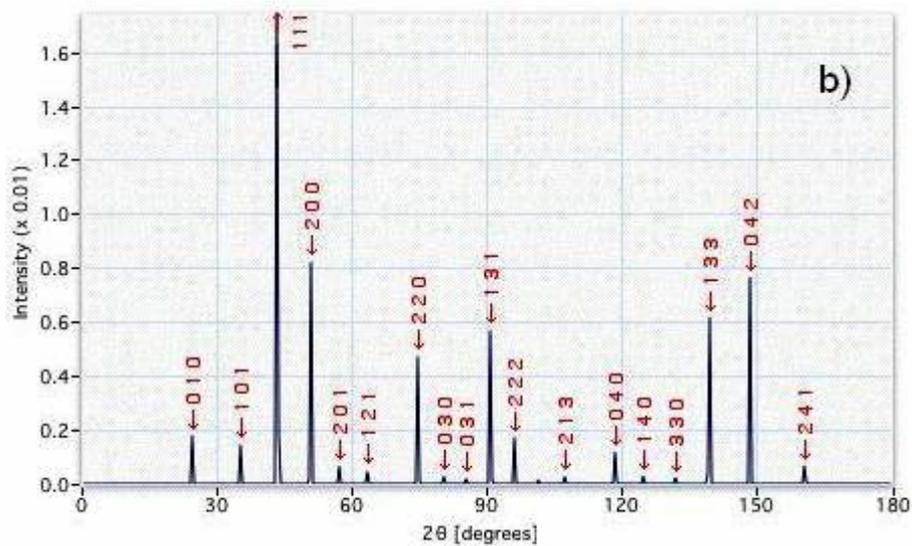


Figura 4.2 b. Patrón de difracción de  $\gamma'$

Los patrones de difracción superpuestos de las fases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  y los carburos  $M_{23}C_6$  conjuntamente con su representación esquemática se muestran en la figura 4.3. Los puntos oscuros pertenecen a la matriz  $\gamma$ , mientras que los círculos con fondo blanco pertenecen a reflexiones de superredes de  $\gamma'$ . Los puntos restantes, representados en círculos con fondo gris pertenecen a los carburos  $M_{23}C_6$ . Como puede observarse, las fases  $\gamma$  y  $\gamma'$  poseen los bordes de sus redes cúbicas perfectamente alineadas, lo que valida experimentalmente la obtención de una aleación de matriz austenítica con partículas coherentes.

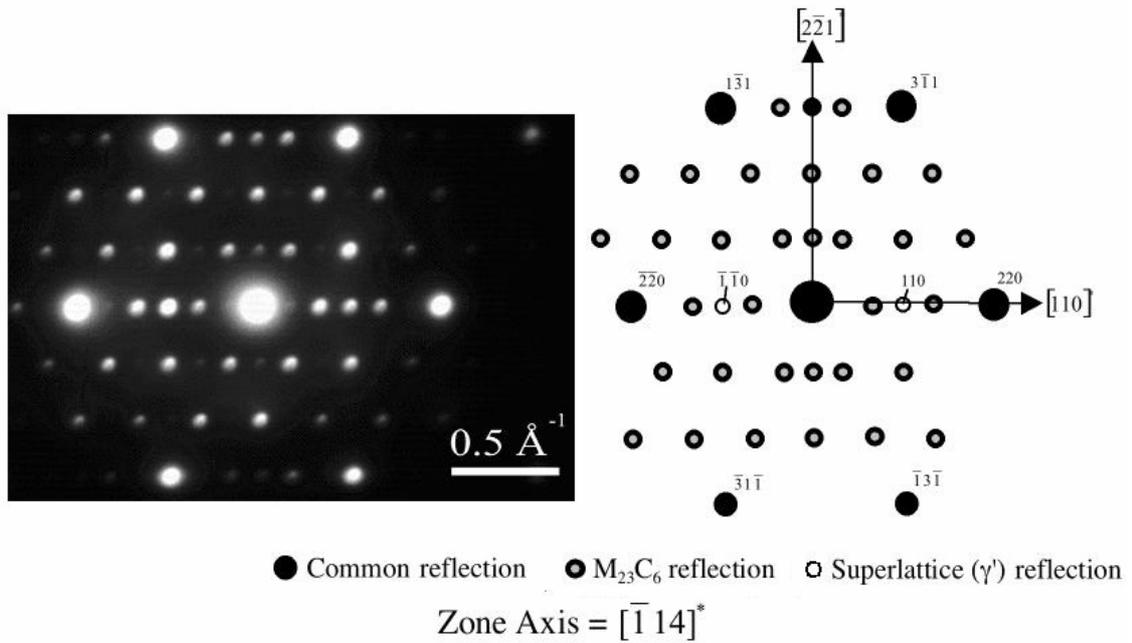


Figura 4.3. Patrones de difracción superpuestos de las fases  $\gamma$ ,  $\gamma'$  y los carburos  $M_{23}C_6$

### 4.3. Influencia del tratamiento térmico sobre la microestructura

A continuación se muestran ejemplos de las microestructuras tipo que caracterizan las principales regularidades de la aleación HK 40 + 1,5 % de Al en diferentes etapas de tratamiento térmico. Las mismas reflejan la presencia de precipitados de gamma prima dispersa en una matriz gamma y carburos del tipo  $M_{23}C_6$ .

#### 4.3.1. Estado fundido

La figura 4.4 correspondiente al estado fundido de la aleación revela una microestructura dendrítica típica de aceros inoxidable fundidos, destacándose las anchas bandas de carburos que bordean los granos de austenita.

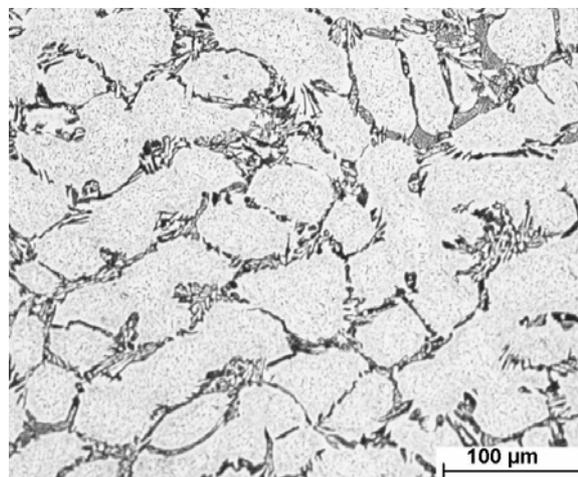


Figura 4.4. Aleación I en estado fundido

La figura 4.5 muestra la microestructura de la aleación en estado fundido obtenida con el MEB, en ella se observa, además de la estructura austenítica decorada de bandas de carburos, la aparición de precipitados de forma tetragonal. Los mismos no aparecen distribuidos de manera dispersa en la matriz austenítica, sino que se aglomeran en la región cercana al límite de los granos.

El fenómeno de aglomeración de las partículas en las zonas próximas al borde de los granos implica un incremento adicional en la resistencia de la aleación por los efectos de barreras contra el movimiento de las dislocaciones según la teoría de Orowan (Zhu y Tjong, 1997; Tian et al, 2001 y Zhang et al, 2002).

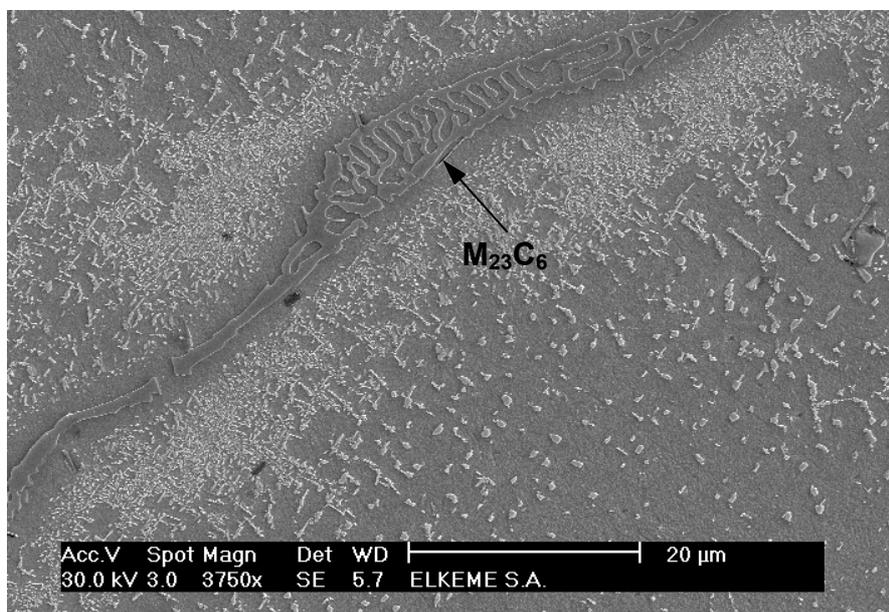


Figura 4.5. Imagen del MEB de la Aleación I en estado fundido

#### 4.3.2. Estado de recocido

La micrografía de la estructura después de recocer el acero durante 16 horas a 1200° C, se presenta en las figuras 4.6 y 4.7. En este caso, desaparece la estructura dendrítica de fundición y se obtienen granos equiaxiales y los precipitados de partículas tetragonales muy similares a las del estado fundido pero, en este caso, después de recocidas, las partículas muestran una distribución más uniforme en la matriz con una tendencia a la disminución de la densidad de las partículas aglomeradas en el borde de los granos.

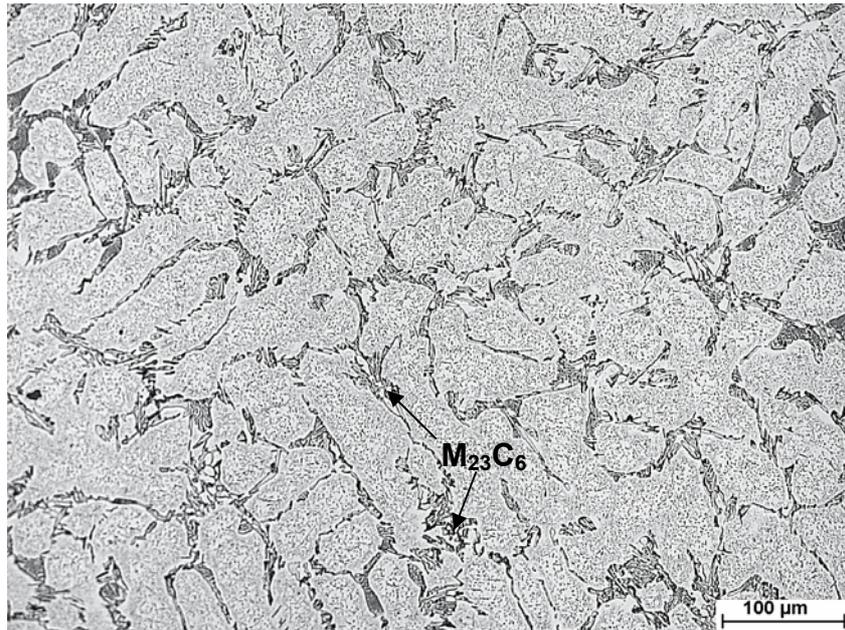


Figura 4.6. Micrografía de la aleación I Recocida

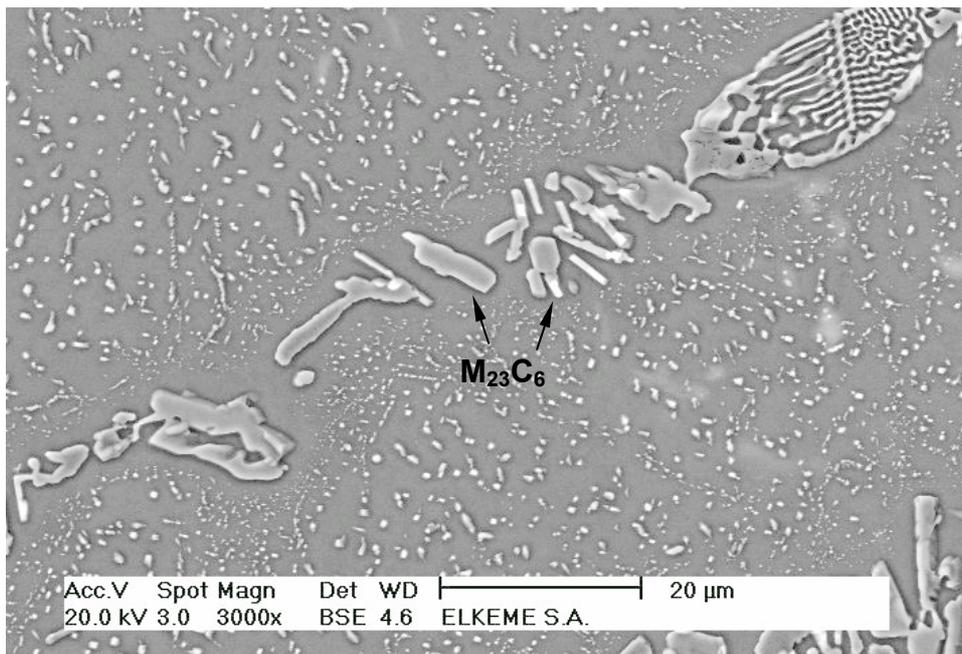


Figura 4.7. Imagen del MEB de la Aleación I recocida

### 4.3.3. Envejecimiento

Después de envejecidas las muestras a las cuatro temperaturas aplicadas, la morfología de los granos permaneció prácticamente inalterada en comparación con la muestra recocida; observándose que a medida que aumenta la temperatura de

envejecimiento, la distribución de las partículas en el interior del grano es más uniforme, como se detalla a continuación a partir de los análisis de las micrografías de las figuras 4.8 y 4,9.

- **500° C, 1000 horas**

Una micrografía representativa de la aleación I tratada térmicamente es presentada en la figura 4.8. A pesar de que la distribución de los precipitados para la muestra envejecida a esta temperatura es más uniforme en el interior del grano, aún se manifiesta la presencia de conglomerados de partículas en el borde de los mismos. Las fronteras de granos son también decorados con carburos del tipo  $Cr_{23}C_6$  (según los resultados de los microanálisis obtenidos) que interactúa con las partículas concentradas en la interfase.

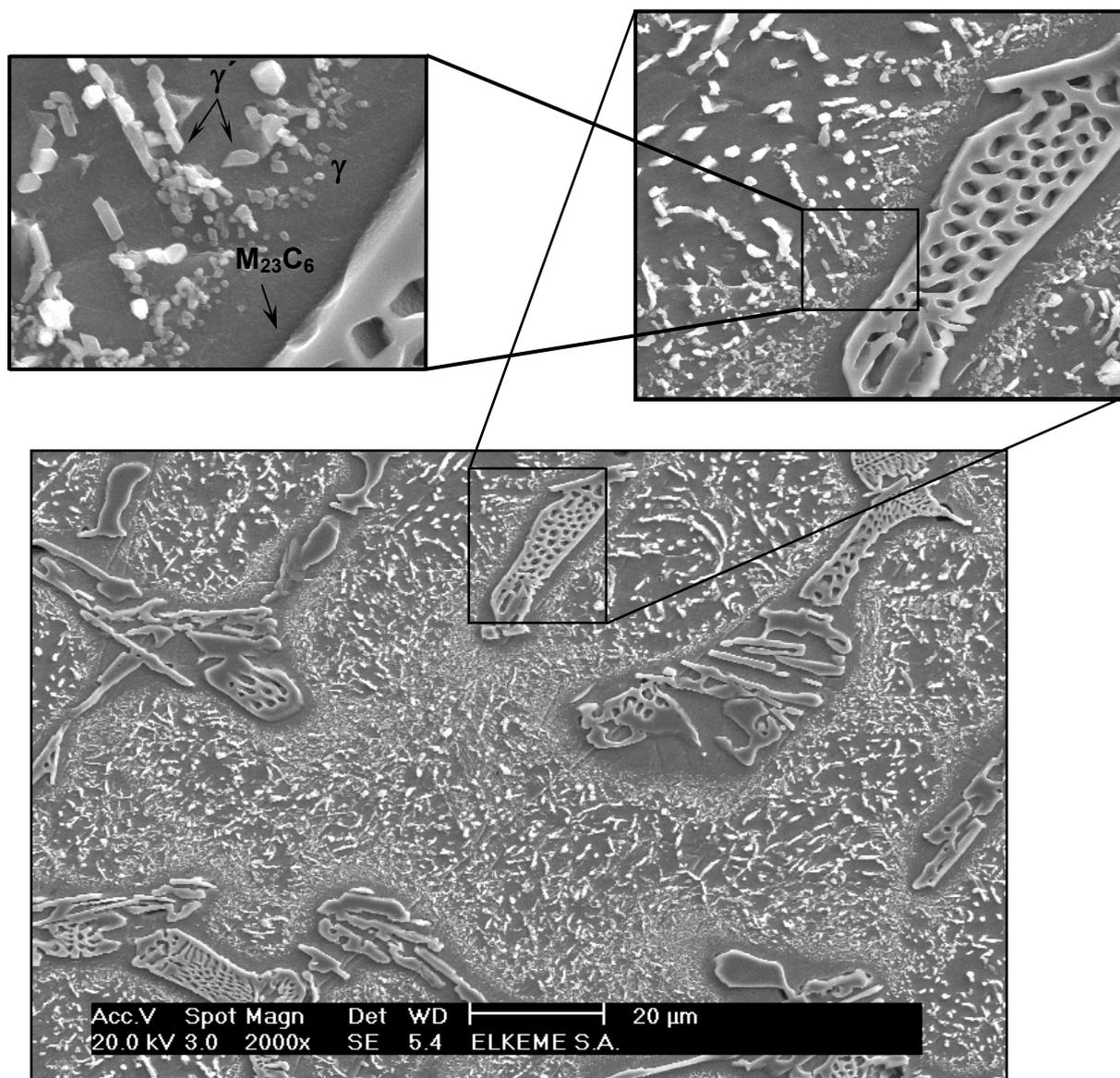


Figura 4.8. Imagen del MEB de la Aleación I envejecida a 500° C

- **800° C, 1000 horas**

En la Figura 4.9 se observa una mejor distribución de las partículas, evidenciándose una precipitación uniforme por toda la matriz y la ausencia de aglomeraciones en el borde de los granos.

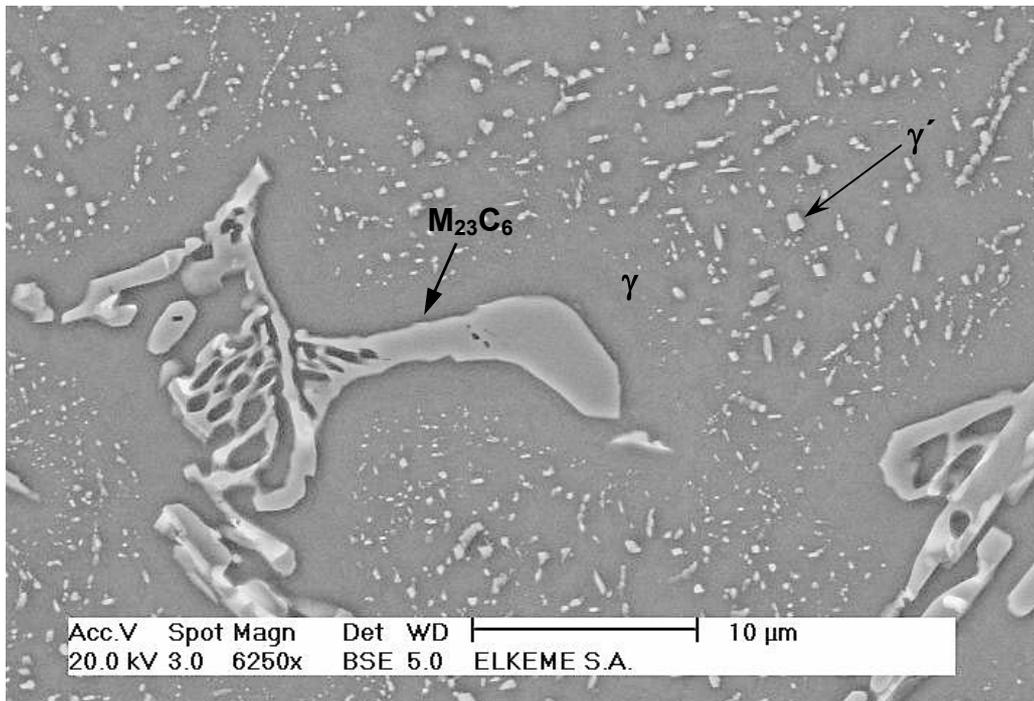


Figura 4.9. Imagen del MEB de la Aleación I envejecida a 800° C

Los análisis metalográficos corroboran el pronóstico de las microestructuras obtenidas, coincidiendo con los resultados de la simulación de los diagramas de fase que fueron obtenidos en la etapa de diseño de la aleación. Estas regularidades, conjuntamente con la presencia de partículas en la matriz, contribuirán con una mejor resistencia a la termofluencia de la aleación en cuestión.

#### 4.4. Verificación del tamaño del grano

La figura 4.10. muestra la distribución de tamaños de grano reportada por el software Microstructure Characterizer Software 2.0. La tabla 21 recoge los resultados estadísticos de las mediciones. Como se puede observar, el tamaño promedio de los granos es ASTM 6,35 lo que se corresponde con los parámetros tecnológicos de diseño.

Tabla 21. Resultados estadísticos de las mediciones del tamaño de los granos

Mínimo	Máximo	Grado ASTM promedio	Desviación estándar
4,26	8,44	6,35	2,95

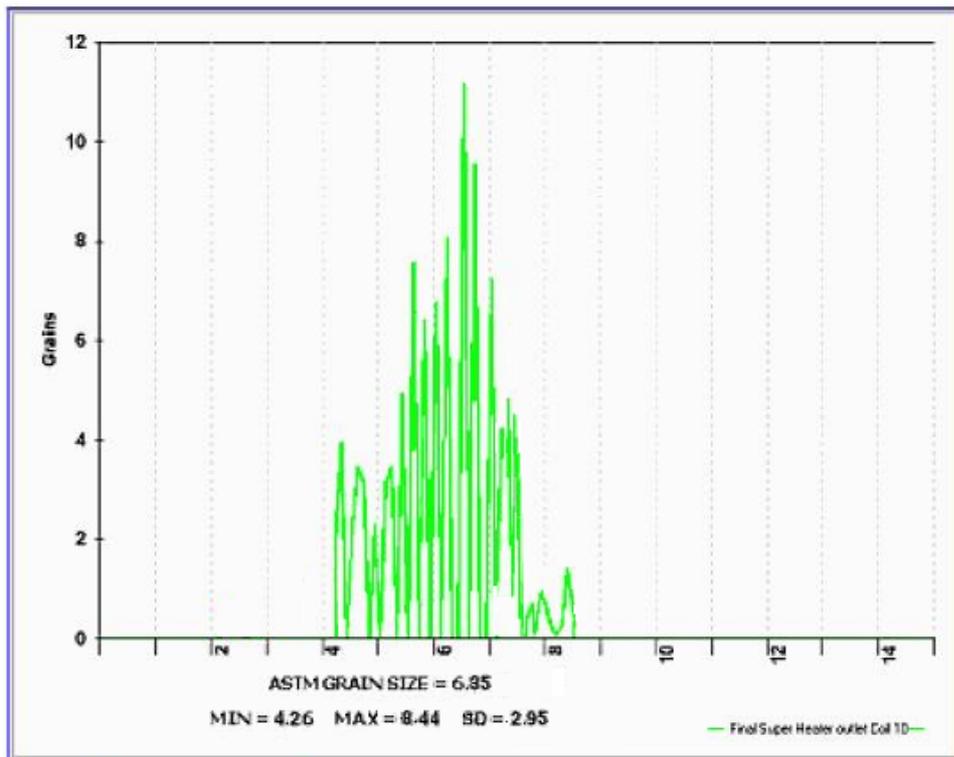


Figura 4.10. Distribución del tamaño de los granos

#### 4.5. Medición de los parámetros de las redes y determinación del desajuste

En las tablas XII y XIII aparecen las condiciones de difracción de un DRX tipo (500° C). La evolución de los parámetros de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$  a diferentes temperaturas se reportan en la tabla XIV de los Anexos. La figura 4.11 representa la evolución de los mismos con la temperatura.

Los niveles de desajuste calculados a partir de dichas mediciones también se recogen en la tabla XV de los Anexos, mientras que la figura 4.12 expresa el comportamiento de los mismos al variar la temperatura.

Como se observa en la figura 4.12, a medida que se incrementa la temperatura, disminuye el grado de desajuste entre la matriz  $\gamma$  y las partículas  $\gamma'$ . Los resultados reales medidos de los parámetros de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$  de la nueva aleación se corresponden con los pronosticados, y de igual manera, los valores del desajuste calculado satisfacen los predichos y a su vez, los establecidos por los requisitos de diseño, alcanzando valores reales entre 0.41 y 0.49 en el rango de temperatura de

400-800 °C. Estos pequeños valores de desajuste alcanzados reafirman, además, lo planteado por Peretti, 2000; Fratzl et al., 2004, en el sentido de que los precipitados en forma de cubo o tetraedros aparecen para desajustes que oscilan entre 0,3–1,0 %.

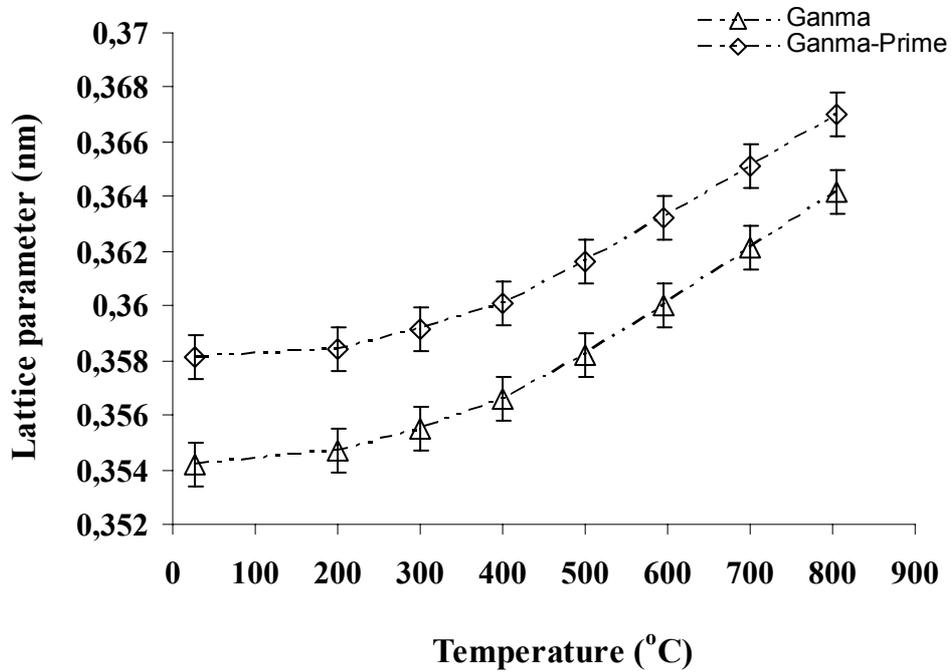


Figura 4.11. Parámetros reales de las redes  $\gamma$  y  $\gamma'$  determinados experimentalmente con las técnicas de DRX

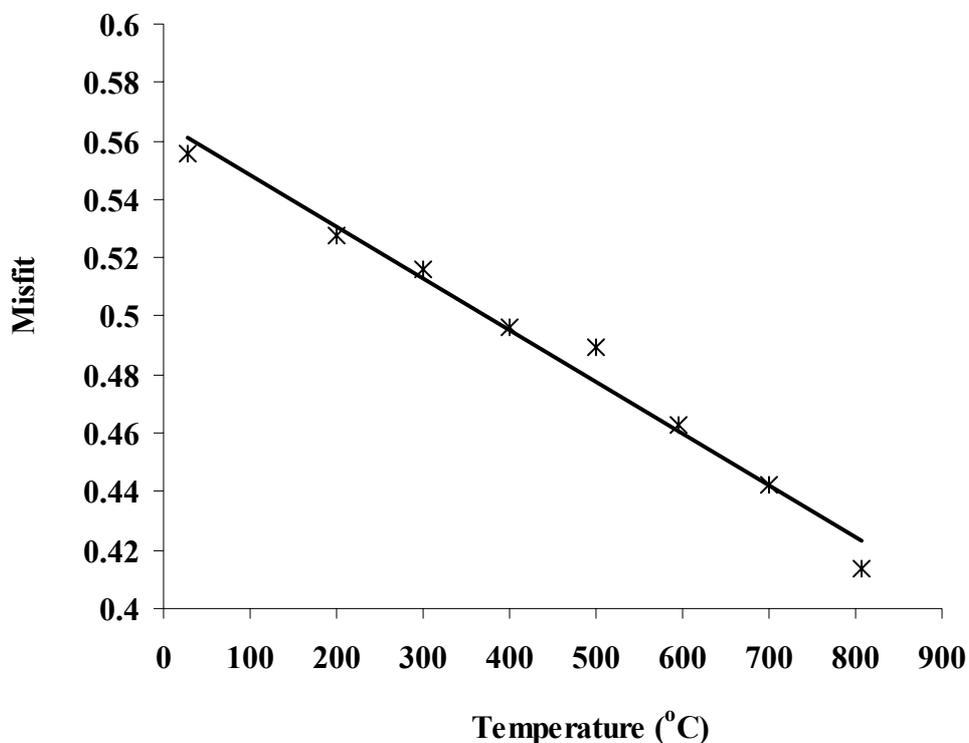


Figura 4.12. Evolución del grado de desajuste de la aleación HK 40 + 1.5 % Al con la temperatura



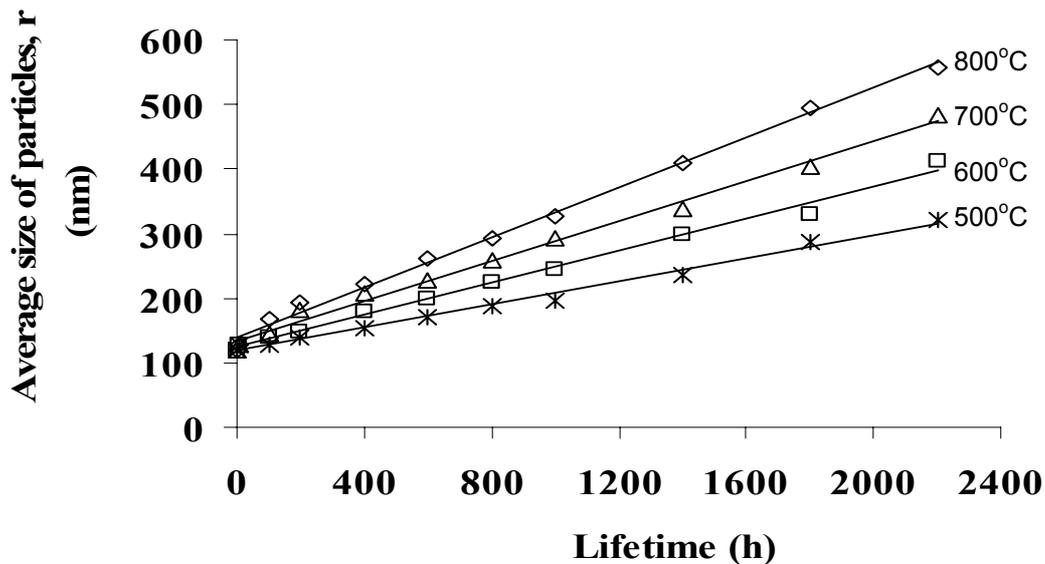


Figura 4.13. Evolución del tamaño promedio de las partículas  $\gamma'$  con los tiempos de ensayo a las diferentes temperaturas

El coeficiente  $k$  representa la pendiente de las rectas a las diferentes temperaturas y sus valores se obtienen de los análisis de regresión de cada curva, como se muestra en la tabla 23.

Tabla 23. Valores del parámetro  $k$  de la ecuación (6)

Temperatura (°C)	$k$
500	0,0891
600	0,1246
700	0,1551
800	0,1939

Los valores que toma el coeficiente  $k$  se ajustan perfectamente, según la figura 4.14, a la recta de la ecuación (33):

$$k = 0,0003T - 0,0835. \quad (R^2 = 0,9981). \quad (33)$$

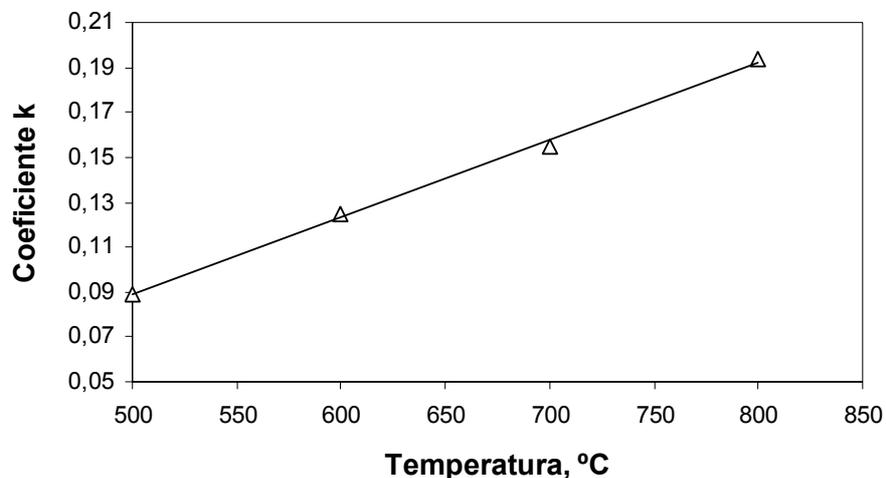


Figura 4.14. Variación del coeficiente  $k$  con la temperatura

La relación positiva del coeficiente  $k$  con la temperatura constituye una evidencia definitiva de la ocurrencia del **mecanismo de crecimiento controlado por la difusión**, lo que indica que la distribución del tamaño de las partículas según la ecuación (28) concuerda con el mecanismo de crecimiento descrito por la teoría LSW, argumentada por Aikim et al, 1991; Calderon et al, 1994; Li et al, 2002 y Watanabe et al, 2004.

En la micrografía de la figura 4.15. se muestra la distribución de las partículas en una de las muestras ensayadas a la termofluencia, donde se aprecia la presencia de partículas  $\gamma'$  primarias cúbicas y tetraédricas en la matriz  $\gamma$  (Mariño y otros, 2008b). Estos resultados coinciden con lo planteado por Peretti, 2000; Fratzl et al., 2004, en relación con la morfología de las partículas y su correspondencia con el grado de desajuste.

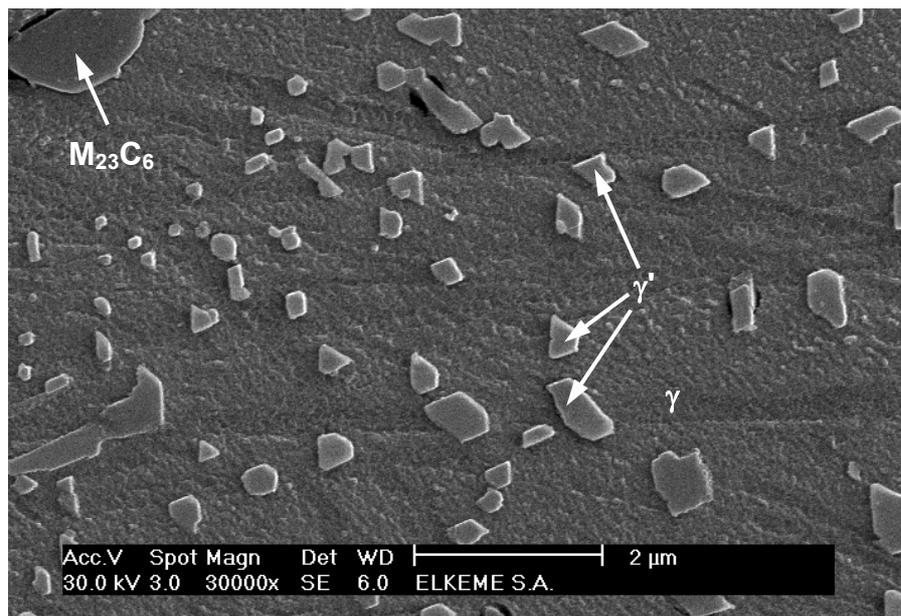


Figura 4.15. Presencia de partículas cúbicas y tetraédricas  $\gamma'$  primarias en una probeta ensayada a 800° C e interrumpida a las 2 200 h

Los análisis metalográficos de las muestras en estado de fundición, envejecidas, tratadas térmicamente y ensayadas mostraron, además, la ausencia de partículas  $\gamma'$  secundarias. Esta ausencia de partículas  $\gamma'$  secundarias permite confirmar que la fracción volumétrica de los precipitados  $\gamma'$  se verifica durante el proceso de

cristalización y que el crecimiento posterior de las mismas ocurre según la Ley de engrosamiento de Ostwald.

De esta manera, los modelos de las ecuaciones (32) y (33) describen la cinética de crecimiento de las partículas  $\gamma'$  en la aleación HK 40 + 1,5 % de Al para las condiciones analizadas.

#### 4.7. Determinación de la fracción de volumen

La tabla XVI de los Anexos muestra los resultados del reporte del software "Image ProPlus" que aparecen ploteados en las figuras 4.16 y 4.17.

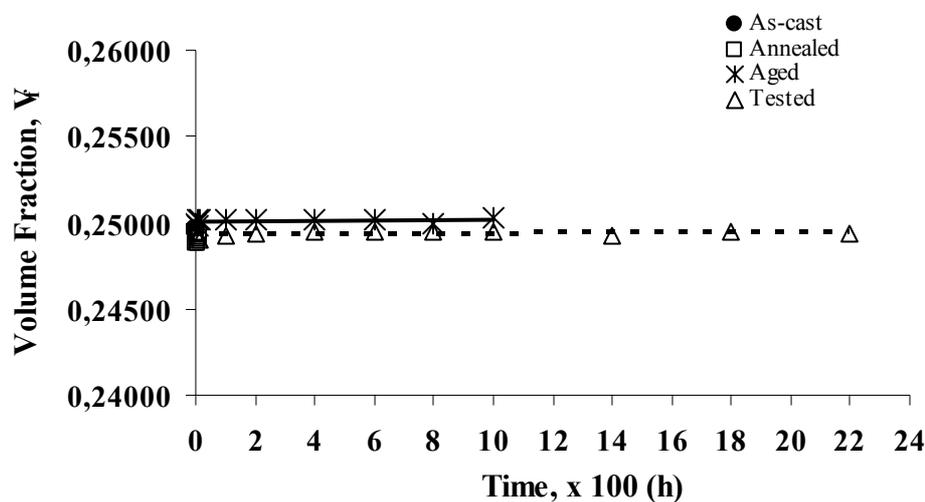


Figura 4.16. Evolución de las fracciones volumétricas de  $\gamma'$  con el tiempo para los estados fundido, recocido, envejecido y ensayado

En las figuras 4.16 y 4.17 se observa que las fracciones de volumen de las fases dispersas en las muestras fundidas, recocidas, envejecidas y ensayadas alcanzan valores dentro del rango previsto según los requisitos de diseño:  $0,2 \leq V_f \leq 0,25$  y permanecen razonablemente constante durante los tiempos analizados, tomando valores de alrededor de 0,25; lo que indica que el crecimiento y engrosamiento de las partículas  $\gamma'$  ocurre sin nucleación adicional.

El hecho de que el crecimiento y engrosamiento de las partículas  $\gamma'$  ocurra sin nucleación adicional justifica la ausencia de partículas  $\gamma'$  secundarias y volúmenes de partículas superiores al 25 % que podrían disminuir la resistencia de la aleación.

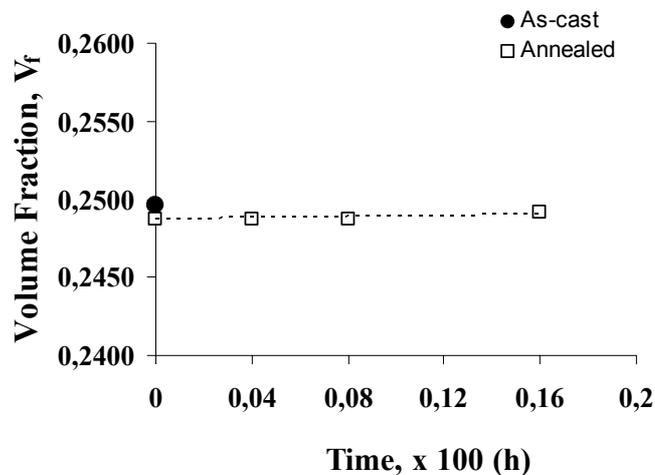


Figura 4.17. Ampliación de la zona de evolución de las fracciones volumétricas de  $\gamma'$  con el tiempo para los estados fundido y recocido

Tabla 24. Fracciones volumétricas de las partículas  $\gamma'$  para los diferentes tiempos

Tiempo, h	Fracción Volumétrica promedio $V_f$ para los estados			
	Fundido	Recocido	Envejecido	Ensayado
0	0,24960	0,24876	0,25000	0,24943
4		0,24876	0,25014	0,24939
8		0,24876	0,24977	0,24911
16		0,24912	0,25014	0,24905
100			0,25019	0,24924
200			0,25014	0,24931
400			0,25023	0,24943
600			0,25014	0,24949
800			0,25000	0,24952
1000			0,25032	0,24952
1400				0,24922
1800				0,24949
2200				0,24931

## 4.8. Evaluación del comportamiento mecánico de la aleación HK 40+ 1,5 % Al

### 4.8.1. Ensayo de tracción

La tabla 25 recoge los valores de resistencia a la tracción de las aleaciones analizadas a las diferentes temperaturas, mientras que las figuras 4.18 y 4.19 muestran el comportamiento de la misma. Las líneas de puntos indican la resistencia a la tracción de la aleación base ACI HK 40, mientras que las líneas

continuas indican el pronóstico y los valores ensayados de resistencia de la aleación ACI HK 40 + 1,5 % Al.

Tabla 25. Resistencia a la tracción de las aleaciones a las diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	HK40		HK 40 + 1,5 % Al				YS <sub>HK40</sub> /YS*	UTS <sub>HK40</sub> /UTS*
	YS	UTS	Pronosticado		Ensayado			
			YS	UTS	YS	UTS		
27	253	461	409	747	382	700	1,50	1,51
400	243	437	392	692	371	660	1,52	1,51
500	237	406	380	646	359	609	1,51	1,5
600	201	382	325	596	302	578	1,5	1,51
700	152	241	247	422	230	366	1,51	1,51
800	95	145	162	268	142	220	1,49	1,51

\* Valores de YS y UTS de la aleación HK 40 + 1,5 % Al

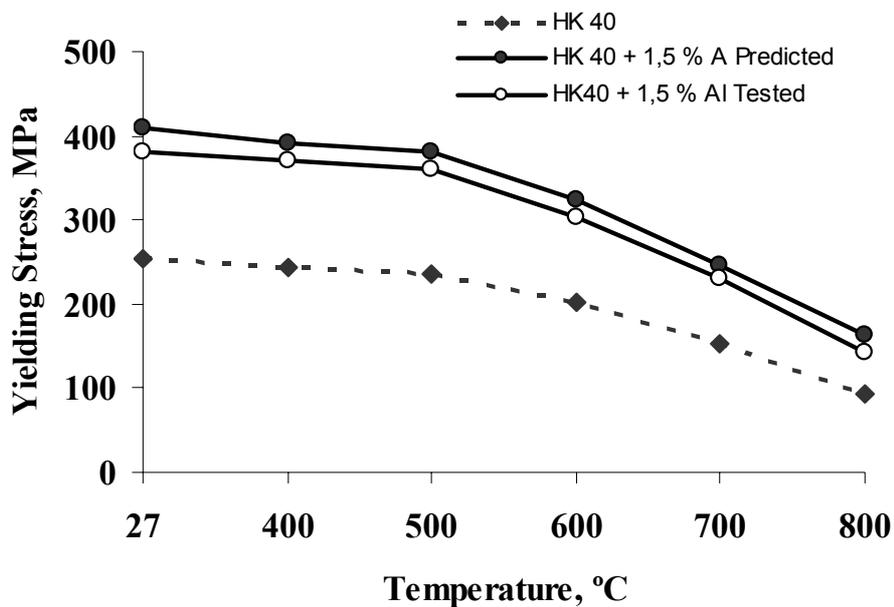


Figura 4.18. Tensiones de fluencia (YS) de las aleaciones HK 40 y HK 40 + 1,5 % Al en función de la temperatura.

Como se observa en la tabla 25, las relaciones  $YS_{HK40}/YS^*$  y  $UTS_{HK40}/UTS^*$  indican que en la nueva aleación hubo un incremento en la resistencia a la tracción con respecto a la aleación base. Este incremento en los valores de tensiones a la tracción de la nueva aleación permite garantizar una mayor resistencia en la zona de deformaciones elásticas y plásticas, requiriéndose de mayores valores de tensiones para deformar el material. A 800 °C la tensión de fluencia (YS) de la aleación base (HK 40) es de 95 MPa, mientras que para la aleación HK 40 + 1,5 % Al es de 145 MPa. Es decir, a la temperatura crítica de análisis la nueva aleación

experimenta incrementos en los valores de resistencia superiores a los de la aleación base, incrementándose la resistencia en 50 MPa.

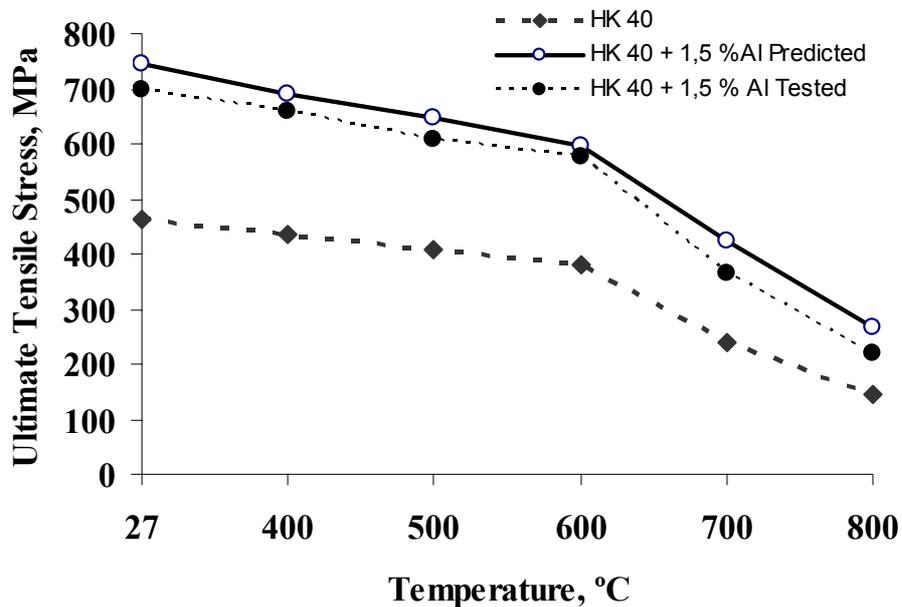


Figura 4.19. Tensiones Últimas de Rotura (UTS) de las aleaciones HK 40 y HK 40 + 1,5 % Al en función de la temperatura.

Las tensiones últimas de rotura (UTS) también experimentaron una considerable mejoría en cuanto al incremento de los valores de resistencia. A 800 °C, la aleación base presenta valores de UTS de 145 MPa, siendo las tensiones obtenidas mediante los ensayos de 220 MPa, con un incremento en los valores de resistencia a la rotura de 75 MPa.

De acuerdo con los requisitos establecidos en los parámetros tecnológicos de diseño, la relación  $UTS/YS \geq 1,5$  a temperatura ambiente. Los valores obtenidos en ambos casos: ensayos pronosticados y ensayos reales, reflejan que esta relación se cumple no solamente para la temperatura ambiente, sino que se cumple, incluso, para todas las temperaturas analizadas; lo que satisface los requerimientos tecnológicos (Mariño y otros, 2008b).

#### 4.8.2. Comportamiento a la termofluencia

La figura 4.20 muestra el comportamiento de la resistencia a la termofluencia de la aleación con el tiempo hasta la rotura ( $t_r$ ) a escala logarítmica a las diferentes temperaturas según los datos reportados en la tabla XVII de los Anexos. Las líneas de puntos indican la resistencia a la termofluencia para ensayos hasta las 2 200

horas y las líneas continuas los valores pronosticados por los modelos de redes neuronales.

Como se observa, los resultados de los ensayos de termofluencia reales se ajustan a curvas con tendencia a seguir un comportamiento similar al de los ensayos reportados por los modelos de redes neuronales expresados en las ecuaciones 34-37. A bajas temperaturas, se observa cierta dispersión en los valores, la que disminuye al incrementarse los tiempos de ensayo.

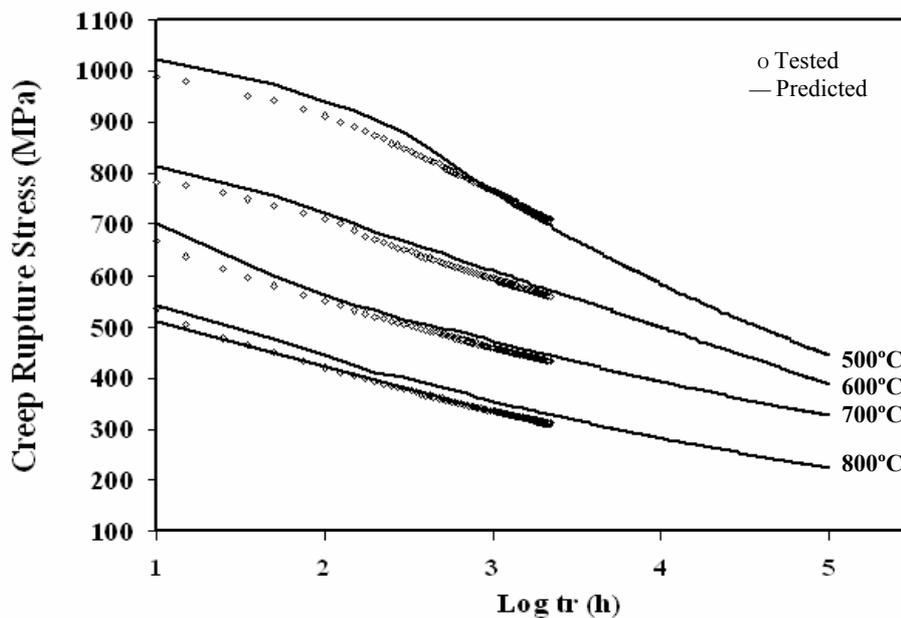


Figura 4.20. Resistencia al termofluencia de la aleación HK 40 + 1,5 % Al

Las ecuaciones 34-37 indican los modelos ajustados de resistencia a la termofluencia (CRS) de la aleación I con el tiempo hasta la rotura ( $t_r$ ) brindados como respuesta en el nodo de salida por las redes neuronales.

$$\text{A } 500^{\circ}\text{C} \quad CRS_{500} = -159,5 \cdot \log(t_r) + 1230,3 \quad (r^2 = 0,9916) \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

$$\text{A } 600^{\circ}\text{C} \quad CRS_{600} = -110,7 \cdot \log(t_r) + 941,13 \quad (r^2 = 0,9997) \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

$$\text{A } 700^{\circ}\text{C} \quad CRS_{700} = -77,198 \cdot \log(t_r) + 704,43 \quad (r^2 = 0,9841) \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

$$\text{A } 800^{\circ}\text{C} \quad CRS_{800} = -69,32 \cdot \log(t_r) + 562,7 \quad (r^2 = 0,9852) \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Como era de esperarse, existe una relación negativa entre las variables: a medida que se incrementa el tiempo de aplicación de la carga y la temperatura, disminuyen los valores de tensiones requeridos para provocar la rotura del material. Los valores de resistencia a la termofluencia simulados se ajustan en los cuatro casos

perfectamente a modelos lineales, como lo evidencian sus respectivos coeficientes de regresión de cada uno de los modelos. Los resultados de los correspondientes análisis estadísticos efectuados se muestran en la tabla XVIII de los anexos.

A tenor con los resultados de los análisis de significancia de los coeficientes de los modelos a través del estadígrafo “t” de Student y significancia de los modelos a través del estadígrafo “F” de Fisher, se aprecia que los modelos de ajuste reportados son estadísticamente significativos en los cuatro casos analizados, concluyéndose que la variación en los tiempos de aplicación de las cargas hasta la rotura  $t_r$  pueden explicar el 99,16 %; 99,97 %; 98,41 % y el 98,52 % de la variación de las tensiones de rotura a la termofluencia  $CRS$  a las respectivas temperaturas de análisis.

En la tabla 26 aparecen los resultados del análisis estadístico para la prueba de  $\chi^2$  tomando como base los datos de la tabla XVII de los anexos.

Tabla 26. Resumen estadístico para la prueba de  $\chi^2$  a los resultados de la Figura 4.20

$\nu = N - 1$	$\chi^2_{Calc}$				$\chi^2_{\alpha=0,05}$			
	500°C	600°C	700°C	800°C	500°C	600°C	700°C	800°C
90	8.88	9,18	8.77	5.47	69.12			

Como se observa, el valor de prueba ( $\chi^2_{Calc}$ ) es, en todos los casos, menor que el valor crítico ( $\chi^2_{\alpha=0,05}$ ) por lo que según el criterio de decisión establecido en el epígrafe 2.7.1.4, no se rechaza la hipótesis estadística asumida en 2.7.1.1 para el nivel de significación  $\alpha = 0.05$  y se concluye que no existe discrepancia significativa entre los resultados de las tensiones de rotura simulados y las tensiones de rotura ensayadas.

La similitud de las curvas de la figura 4.20 conjuntamente con los resultados de la Tabla 26, indican la posibilidad de considerar válidos los modelos de las ecuaciones 34-37 para pronosticar la resistencia a la termofluencia de la aleación ensayada hasta las 100000 horas indicadas por los requerimientos de ingeniería.

El resultado anterior permite la extrapolación de los valores de tensiones de rotura interrumpidos a las 2 200 horas hasta valores de tiempo de 100 000 horas y





tiempo. Los requerimientos de ingeniería dictan que la resistencia a la termofluencia de la aleación a la temperatura crítica de análisis debe ser de 180 MPa y se pronostica que la nueva aleación posea una resistencia real de 223 MPa, lo que significa que existe una reserva de 43 MPa. La figura 4.22 muestra la variación de las tensiones hasta la rotura a la termofluencia con el parámetro Larson-Miller para la nueva aleación, según los datos de la tabla XX de los anexos.

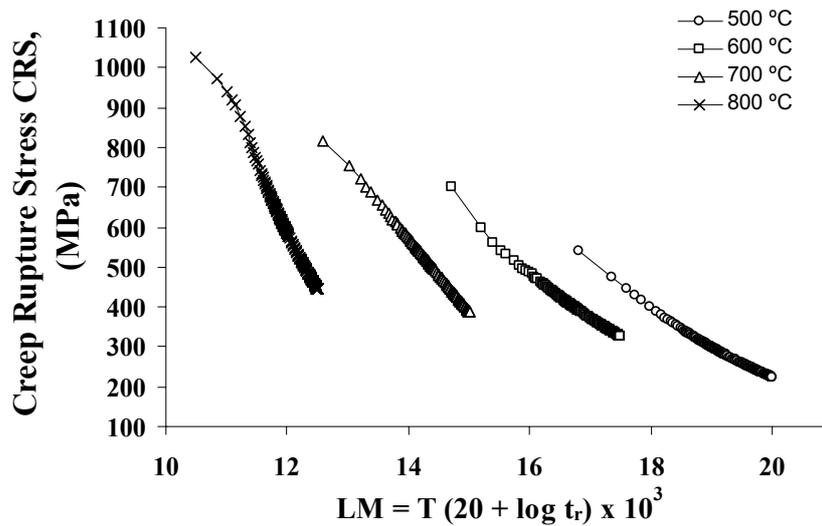


Figura 4.22. Variación de las tensiones de termofluencia con el parámetro Larson-Miller

De esta manera, el parámetro Larson-Miller permitió correlacionar de una manera razonable la tensión, los tiempos de rotura y la temperatura. Se puede ver que a medida que aumenta el parámetro LM se manifiesta una tendencia a la linealidad y por tanto, el método se puede extender hasta cualquier valor de temperatura y tensiones dentro de las condiciones establecidas para estimar el tiempo de vida en servicio de los elementos fabricados con la nueva aleación.

#### 4.9. Establecimiento del mecanismo de fortalecimiento

Como se observa en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20, en la nueva aleación existe un incremento en los valores de resistencia en comparación con la aleación base. A juzgar por los resultados obtenidos, el papel principal en este incremento se debe, fundamentalmente, a la presencia de las partículas  $\gamma'$  y su efecto reforzante al distribuirse en la matriz  $\gamma$ .

En el epígrafe 4.6 quedó demostrado que el mecanismo de crecimiento de las partículas en la aleación HK 40 + 1,5 % de Al para las condiciones analizadas es controlado por la difusión según la teoría LSW, cuya cinética es descrita por los modelos de las ecuaciones (32) y (33); por lo que se puede afirmar que la presencia de partículas  $\gamma'$  precipitadas y distribuidas en la matriz de la aleación son, sin lugar a dudas, un factor determinante en el incremento de los valores de resistencia por las consecuencias de la interacción de las dislocaciones con los precipitados.

De modo que conociendo la naturaleza de las dislocaciones y el papel que juegan en el proceso de deformación en su interacción con las partículas se puede comprender el mecanismo prevaleciente en el incremento de la resistencia de la aleación.

Las figuras 4.23 (a), (b) y (c) muestran redes de dislocaciones ubicadas en el interior de los granos austeníticos de la aleación evidenciándose que las tres presentan características totalmente diferentes. Las dislocaciones, bajo diferentes condiciones de carga, tienden a moverse siguiendo planos y direcciones, en dependencia de la magnitud del esfuerzo de cizallamiento aplicado, el que influye en el tipo de interacción con otras dislocaciones, precipitados, impurezas, etc.

La figura 4.23 (a), perteneciente a la aleación en estado fundido, ilustra redes de dislocaciones agrupadas alrededor de los defectos de forma desordenada. Una vez recocida la aleación, ocurre una reorientación de las mismas por los efectos de la poligonización, distribuyéndose más uniformemente en la matriz, como se observa en la figura 4.18 (b).

Una vez ensayada a la termofluencia, se aprecia otro comportamiento debido a la influencia de los esfuerzos y las altas temperaturas. En la figura 4.23 (c) se aprecia el movimiento de las dislocaciones alrededor de los obstáculos (partículas  $\gamma'$ ) durante la termofluencia del material. Es evidente que en este caso se pone de manifiesto el mecanismo de fortalecimiento de Orowan, consistente en un incremento de la resistencia en función del espaciamiento entre partículas y el movimiento de dislocaciones alrededor de ellas.

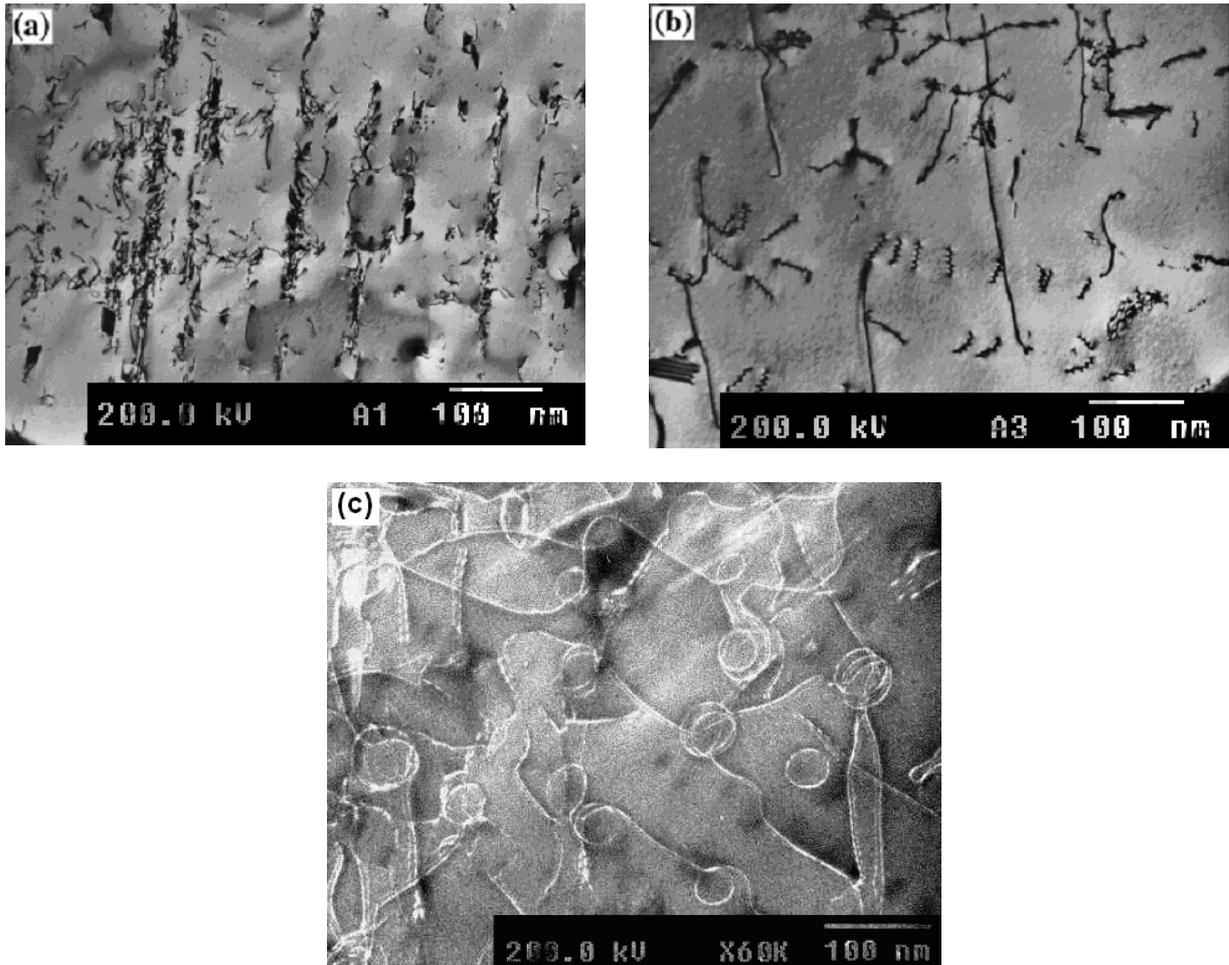


Figura 4.23. Redes de dislocaciones en muestras fundidas (a), recocidas (b) y ensayadas (c) de la aleación HK 40 + 1.5 % Al

Debido a que la resistencia a la rotura de las partículas  $\gamma'$  es mayor que el campo de tensiones impuesto por el frente de las dislocaciones, las dislocaciones interactúan con las partículas sin afectarlas y bajo los efectos de las altas temperaturas y los esfuerzos contornean, en forma de espiral. Así, se produce una tensión alta que fortalece el efecto. De esta manera, las dislocaciones “trepan” y superan los defectos y continúan su movimiento, repitiéndose el ciclo. En aquellos casos donde no es posible superar el defecto, existe una acumulación de dislocaciones alrededor del mismo que o se aniquilan mutuamente posteriormente cuando poseen signos contrarios o se multiplican si poseen signos iguales.

El destino final de estas dislocaciones es el borde de los granos, donde se encuentran los carburos de cromo. El efecto de apilamiento de las dislocaciones provoca, indudablemente, un incremento en el esfuerzo requerido para superar los

obstáculos, lo que inevitablemente dificulta el movimiento de las dislocaciones por la red e incrementa la resistencia de la aleación, como se ha demostrado en los epígrafes 4.3 y 4.4.

El fenómeno anteriormente descrito permite establecer como mecanismo de fortalecimiento de la aleación HK 40 + 1,5 % Al **el trepado de dislocaciones por presencia de partículas intermetálicas  $\gamma'$** , lo que permite verificar el cumplimiento de la hipótesis científica planteada y constituye la segunda novedad del trabajo.

#### 4.10. Análisis Económico

##### 4.10.1. Análisis comparativo de costos de fabricación

Al analizar los datos representados en las tablas 28 y 29, se evidencia que los costos de fabricación de los brazos, con el material de la aleación propuesta, son superiores sólo en 316, 80 CUP con respecto a la aleación base (HK 40), por lo que es posible producir este material sin costos adicionales elevados.

Tabla 28. Costo de fabricación de los brazos con HK-40

Denominación de la pieza	Peso de la pieza fundida (Kg)	Precio unitario por kilogramo (CUP)	Precio Total (CUP)
Brazo	288,0	12,98	3738,24

Tabla 29. Costo de fabricación de los brazos con HK-40+Al

Denominación de la pieza	Peso de la pieza fundida (Kg)	Precio unitario por kilogramo (CUP)	Precio Total (CUP)
Brazo	288,0	14,08	4055,04

##### 4.10.2. Pérdidas económicas por rotura de los brazos

Las pérdidas económicas que se reportan por la parada del proceso productivo producto de la rotura de los brazos tiene dos aristas principales:

- 1- Gastos en que se incurren en las operaciones de parada, cambio de brazos y puesta en marcha del horno.
- 2- Pérdidas productivas debido al mineral que se deja de procesar durante las operaciones de cambio.

#### Operaciones cambio de brazos

Las paradas por concepto de roturas de brazos durante las operaciones, representan uno de los renglones que inciden de manera determinante en la productividad y calidad del producto reducido.

Las operaciones de cambio son realizadas con el horno en caliente. Generalmente, si se trata del cambio de un solo brazo, el proceso se realiza en un período no mayor que 4 horas; si hay más de un brazo que sustituir y no hay otras dificultades puede que tome hasta 8 horas. Estas operaciones son realizadas por una brigada compuesta por 5 Mecánicos "B" que reciben un monto de 23,14 CUP y 1,04 CUC en una jornada de 8 horas (555.44 CUP y 25 CUC mensual). Lo que significan 115,70 CUP y 5,20 CUC en cada oportunidad sólo por concepto de salario.

Si se tiene en cuenta que en los últimos cinco años como promedio se rompen 75 brazos anuales, se consumen por este concepto 8 677,50 CUP y 390 CUC.

A este valor consumido por concepto de salarios también debe sumarse el valor del brazo que se sustituye (3738,24 CUP), y si se tiene en cuenta que se cambian 75 al año, por concepto de consumo de piezas la cifra ascenderá a 280 368 CUP.

Si después que se obtenga la nueva aleación, se estima que se cambiaran en un año sólo un promedio de 35 brazos, solo se consumirán por concepto de salarios 4049,50 CUP y 182 CUC y por concepto de consumo de material serán 130 838,40 CUP.

Tabla 30. Resumen de pérdidas económicas durante las operaciones de cambio

<b>Concepto</b>	<b>Aleación HK-40</b>		<b>Aleación HK-40+Al</b>		<b>Ahorro</b>
<b>Salario</b>	8 677,50 CUP	390 CUC	4049,50 CUP	182 CUC	4628 CUP y 208 CUC
<b>Consumo de materiales</b>	280 368 CUP	-	130 838,4 CUP	-	149 529,60 CUP
<b>TOTAL</b>	289 045,50 CUP	390 CUC	134 887,90 CUP	182 CUC	<b>154 157,6 CUP y 208 CUC</b>

### **Pérdidas por concepto de mineral que se deja de procesar**

En una jornada de cambio de un brazo (4 horas) y considerando además el tiempo que transcurre en los procesos de parada y arranque que completan aproximadamente 7 horas, se dejan de procesar aproximadamente 126 toneladas de mineral por lo que se dejan de producir 1,37 t de Ni+Co (Tomado de las Tablas de punto de inspección de la UBP Hornos de Reducción).

Si se tiene en cuenta que en un año se rompen 75 brazos se dejan de obtener por este concepto 102, 75 t de Ni+Co en un año; lo cual significa, con los actuales precios de este producto en el mercado mundial (23 355, 00 USD/t, según Boletín No.21 de Níquel y Cobalto del 23 de Mayo del 2008), una pérdida ascendente a 2 399 726, 25 USD.

Si después que se obtenga la nueva aleación, se estima que se cambiarán en un año sólo un promedio de 35 brazos, solo se dejarán de obtener 47, 95 t de Ni+Co y las pérdidas por este concepto serán de 1 119 872, 25 USD; lo que significa un ahorro de **1 279 853, 75 USD**.

El ahorro total que reporta la fabricación de los brazos de los hornos con la aleación HK-40+1,5 % de Al, se resume en la tabla 31. Estos cálculos, a pesar de mostrar una cifra considerable y constituir un ahorro elevado para la economía del país, son aun conservadores, pues en ellos no se consideran ni el CoS que se deja de producir, ni la energía (fuel oil) que se consume para volver a estabilizar los perfiles de temperatura en el horno en el proceso de puesta en marcha.

Tabla 31. Ahorro total por la introducción del nuevo material

<b>Causas de pérdidas</b>	<b>CUP</b>	<b>CUC</b>	<b>USD</b>
<b>Operaciones de cambio de brazos</b>	154 157,6	208,00	-
<b>Mineral que se deja de procesar</b>	-	-	1 279 853, 75

#### **4.11. Evaluación del impacto al medio ambiente laboral y la seguridad industrial**

##### **4.11.1. Evaluación del impacto**

La sustentabilidad, una característica de todas las políticas ambientales del presente, representa un compromiso de solidaridad con las generaciones futuras de nuestro país y del resto del planeta. En este sentido trabajan todas las empresas y asociaciones para conseguir que a mayor producción no se produzca un mayor consumo de recursos y en el campo de los nuevos materiales, también poseen un compromiso fiel, pues su producción se vincula directamente con la sustentabilidad a través de aspectos como el aumento de la competitividad industrial (mejores características y calidad del producto), la economía en el empleo de los materiales

(por reducción de los costos de producción y aumento de la durabilidad), el ahorro de energía en los procesos de fabricación y/o empleo de nuevos materiales y el aumento de la seguridad en el trabajo del hombre (Mariño, 2007).

### **Efectos negativos en el orden tecnológico**

Cada parada por concepto de avería implica la revisión y cambio de elementos en los interiores de los hornos. Esto provoca la entrada de aire hacia los hogares a través de las escotillas y la posterior re-oxidación de los minerales que ya habían sido parcial o totalmente reducidos al entrar en contacto con el oxígeno y la humedad del aire. En la práctica, una vez restablecidas las operaciones de los hornos, el mineral retenido se descarga a la siguiente etapa sin aplicar tratamiento de re-reducción alguno, lo que conlleva a una disminución en la eficiencia metalúrgica.

Sumado a la disminución de la eficiencia por este concepto, hay otro no menos importante que también afecta dicho parámetro: los choques térmicos provocados en los procesos de cambio. Este fenómeno, hace que se vea afectada la longevidad del revestimiento refractario del horno, provocando agrietamiento en los mismos y así disminuyendo su vida útil de operación, lo que se revierte en la aparición de una nueva avería que detiene el proceso productivo y que afecta también, por supuesto, la eficiencia metalúrgica del sistema.

### **Efectos negativos en el orden social y ambiental**

Las paradas operacionales por concepto de roturas y fallas en los mecanismos de los hornos originan importantes fuentes de agentes contaminantes, esencialmente polvo mineral que se expulsan a la atmósfera como resultado de las labores de limpieza para garantizar las operaciones de reparación y cambio de componentes. Este trabajo se puede considerar como altamente nocivo para la salud del hombre, ya que el obrero enfrenta directamente las labores de recuperación del ritmo del proceso productivo y debe manipular aparatos, equipos y piezas a altas temperaturas.

En el proceso de cambio de brazos el obrero se expone a recibir calor por radiaciones a temperaturas en rangos entre 300 °C y 500 °C, la presencia de gases tóxicos que se generan y/o utilizan en el proceso de reducción del mineral (CO, CO<sub>2</sub> fundamentalmente), polvos del mineral y además la presencia de minerales

calientes que se hace necesario manipular para realizar exitosamente el proceso de cambio.

Para resolver este tipo de avería, se comienza un proceso complejo desde sus inicios. Mientras un grupo de operarios retira el brazo averiado, otro grupo se encarga del traslado del brazo nuevo, su manipulación es compleja dadas las características de dimensión, peso y configuración del brazo propiamente dicho. El transporte también es trabajoso, se necesita la intervención de grúas, elevadores, guinches y diferenciales de cadena hasta lograr ubicar el brazo en la compuerta del horno, colocarlo suspendido desde un nivel a otro para luego ubicarlo en la puerta del hogar. En este momento se procede a rastrillar el mineral caliente que forma parte de la cama del horno hasta dejar limpia la zona de trabajo donde se sustituirá el brazo. Finalmente, a través de la utilización de dispositivos especiales, se realiza la maniobra y colocación del brazo en el agujero del eje central del horno.

#### **4.11.2. La nueva aleación al servicio de la sustentabilidad**

Aunque el desarrollo de una nueva tecnología (a través de un nuevo material) es una condición necesaria pero no suficiente para resolver los problemas ambientales del presente, este trabajo se puede considerar el epílogo de la dimensión sustentable en el proyecto que se desarrolla (Mariño y otros, 2007). La efectividad del impacto de la aplicación de una nueva aleación cualitativamente superior a la anterior se fundamenta a través de los siguientes argumentos:

- **Desde el punto de vista tecnológico**

Se estima que con el uso de la nueva aleación paros por concepto de fallas y averías en los hornos se reducirán en un 50 %. El incremento de la eficiencia metalúrgica presupone la obtención de índices de reducción de los minerales de hierro, níquel y cobalto cercanos a los valores establecidos por la tecnología, lo que repercute en una mejor extracción del níquel y el cobalto en la etapa de lixiviación.

- **Desde el punto de vista social**

Minimizar los peligros y riesgos del hombre como consecuencia de fallas operacionales es uno de las condiciones fundamentales que sostienen el desarrollo y aplicación de la nueva aleación. Por ello, si a través de la producción de esta nueva aleación para la fabricación de brazos que resisten condiciones más severas

de trabajo y los períodos de cambios se alargan cada vez más, la frecuencia de enfrentamiento de los obreros a esta labor será menor y en consecuencia aumentará ostensiblemente la seguridad en el trabajo del hombre, lo que permite considerar este proyecto como un cambio tecnológico eficiente desde el punto de vista de la seguridad industrial, que contribuye con la creación de ambientes de trabajo más seguros, menos dañinos a la salud y con mejores espacios de vida para los obreros.

- **Desde el punto de vista ambiental**

Si se tienen en cuenta el conjunto de parámetros que determinan la composición química, condiciones de procesamiento y resistencia mecánica de esta aleación, el impacto ambiental de la misma en términos de seguridad, durabilidad y reciclabilidad se considera positivo.

Como se observa, desde el punto de vista de su composición química y condiciones de procesamiento, el material mantiene su valor añadido en términos de respeto por el medio ambiente, dado a que garantiza:

- Accesibilidad y disponibilidad de los elementos utilizados en la fabricación de la aleación en los mercados nacionales e internacionales
- Extracción y reciclaje de la cadena de residuos de los materiales componentes de la aleación sin emanación de sustancias nocivas al medio ambiente.
- No interacción con los medios ante los que se expone (atmósfera natural y atmósfera de los hornos), siendo extremadamente anticorrosivo sin emitir sustancias peligrosas volátiles o alergénicas.
- No absorción de otros gases o agentes presentes en la atmósfera de los hornos, evitando la posible degradación o alteración de su composición durante su período de vida útil.
- Efectos secundarios nulos en el personal al ser no magnético ni no poseer campos eléctricos propios.

Las propiedades amagnéticas de este material también facilitan su reciclaje, con independencia del tipo de tratamiento utilizado: recogida selectiva, prensado, corte, fundición, etc. Finalmente, este acero es un material reciclable y una vez reciclado,

se convierte en un nuevo producto de acero. El incremento de la resistencia mecánica también ofrece destacadas prestaciones medioambientales puesto que permite, además:

- Disminuir el consumo de materias primas y recursos energéticos por concepto de fabricación de nuevos elementos al incrementarse la vida útil de los componentes fabricados con la nueva aleación.
- Características diferenciadoras en términos de fiabilidad, seguridad industrial y del personal.
- Disminuir los niveles de contaminación originados por averías y fallos en el sistema debidas a las roturas de brazos y dientes que provocan emanaciones de gases y polvos a la atmósfera.

La introducción del resultado de esta investigación en la fabricación de los componentes de hornos metalúrgicos del Grupo Empresarial Cubaníquel, se logrará actuar en consecuencia con el desarrollo sustentable de la sociedad a través de:

- Mejores características de trabajo y calidad de la aleación que conlleva al aumento de la competitividad industrial.
- Aumento del tiempo de trabajo de los elementos y/o componentes de los hornos metalúrgicos objeto de estudio, que mejora la economía por concepto de empleo de materiales.
- Ahorro de energía por concepto de mejoras en el empleo de la aleación propiamente dicha.
- Aumento de la seguridad en el trabajo del hombre al tener que enfrentarse con menor frecuencia a labores de mantenimiento y paros por concepto de averías.

#### **4.12. Consideraciones sobre la aplicación y generalización de los resultados**

Con la finalización de esta investigación y la aplicación de los resultados, se contribuye a mejorar la sustentabilidad de un sistema industrial y a reducir de forma sustancial su repercusión sobre la salud y el medio ambiente a través de nuevos enfoques, así como la potenciación del rendimiento de los recursos y la reducción del consumo de recursos primarios.

A través de esta investigación se logra elaborar un nuevo material que brinda la oportunidad de encontrar nuevos campos de desarrollo, en ella se abordan partes integrantes de las revoluciones tecnológicas del siglo XX –las nuevas tecnologías aplicadas al desarrollo de nuevos materiales- y se contribuye al crecimiento del desarrollo tecnológico sustentable y competitivo. Se obtienen así resultados muy valiosos en dos vertientes igualmente importantes: por un lado el aumento de la vida útil de un material y por otro su aporte a la sustentabilidad industrial al implementar su uso y aplicación.

#### **4.12.1. Sustentabilidad industrial de la nueva variante**

Desde los inicios, los brazos del mecanismo de barrido se fabricaban mediante el proceso de fundición en la Empresa Mecánica del Níquel con una aleación austenítica del tipo AISI HH. Sin embargo, este material no satisfizo las exigencias requeridas y se sustituyó por el acero austenítico fundido HK-40 (Velázquez, 2002), el que se ha estado utilizando por alrededor de 10 años en la fabricación de los brazos y los dientes con mejores resultados.

Aunque las propiedades de la nueva aleación propuesta se garantizan, fundamentalmente, por la presencia de cromo y níquel en grandes cantidades (se respeta la composición química del material base, el acero HK-40) que a la postre resultan ser elementos cotizados y hasta cierto punto “estratégicos” en el mercado mundial, las excelentes propiedades de resistencia a la termofluencia y anticorrosividad que les confieren al material justifican su empleo como elementos de aleación fundamentales en el acero.

Por otra parte, el aluminio y el carbono, quienes juegan otro rol determinante en las propiedades finales de la misma son también elementos abundantes que garantizan condiciones de procesamiento poco complejas. La ruta de fabricación de esta aleación incluye procesos de fundición, maquinado y tratamiento térmico que bajo estrictas normas de vigilancia ambiental garantizan producciones limpias y seguras.

La variante tecnológica desarrollada para la obtención de la nueva aleación (Mariño y Velázquez, 2007), como condición adicional solo incluye la introducción del aluminio como elemento de aleación en cantidades controladas, a través de

procesos de fundición y la inducción y precipitación de partículas insertadas de forma coherente con la matriz metálica. En trabajos preliminares (González y Montero, 2004) se demostró la posibilidad de implementación de la variante propuesta en las instalaciones del taller de fundición de la Empresa Mecánica del Níquel. Por todo lo anterior, se puede considerar que la infraestructura existente en este taller para la obtención del acero HK-40 puede utilizarse también para la obtención de este nuevo material sin hacer inversiones adicionales.

Las propiedades de este nuevo material se adaptan perfectamente a la voluntad del Grupo Empresarial Cubaníquel y del país en general, de integrar productos y tecnologías en la dinámica del desarrollo sustentable, aportando y garantizando una mejor calidad y durabilidad en los elementos, mejorando los rendimientos, proporcionando mejores condiciones de trabajo para el hombre por disminuirse las averías por concepto de fallas mecánicas, reduciendo los costos logísticos y de mantenimiento, así como minimizando el impacto en el Medio Ambiente de las instalaciones de producción.

## Conclusiones Capitulo IV

1. Los resultados de los ensayos de la aleación HK 40 + 1,5 % de Aluminio tienen plena correspondencia con los pronosticados. La nueva aleación obtenida supera a la anterior en valores de resistencia a la tracción (YS y UTS), con un incremento de la resistencia en un 50 %, excediendo los requisitos establecidos de resistencia a la termofluencia de 180 MPa a 800° C en 43 MPa.
2. Las principales regularidades observadas durante la experimentación del nuevo material verifican la obtención de una nueva aleación de matriz austenítica con partículas coherentes en forma de cubo o tetraedros cuyos grados de desajuste alcanzan valores entre 0.41 y 0.49 en el rango de temperatura de 400-800 °C; que la cinética del proceso de precipitación de las partículas  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se comporta siguiendo la teoría LSW y que dichas partículas funcionan como barreras ante el movimiento de las dislocaciones; por lo que el incremento de la termo-resistencia de la aleación bajo las condiciones estudiadas responde a un mecanismo por trepado de dislocaciones por presencia de partículas intermetálicas  $\gamma'$ .
3. La aplicación de esta nueva variante tecnológica en el proceso productivo significa una ganancia neta para la economía del país ascendente a 154 157,6 CUP; 208 CUC y 1 279 853, 75 USD al año.
4. Con la introducción del resultado de esta investigación a mediano plazo en la fabricación de los brazos de los hornos Herreshoff del Grupo Empresarial Cubaníquel, se puede lograr un impacto positivo al medio ambiente laboral y a la seguridad industrial y actuar en consecuencia con el desarrollo sustentable de la sociedad.

## CONCLUSIONES GENERALES

Se obtuvo y evaluó, a escala de laboratorio, una nueva aleación a partir del acero austenítico ACI HK 40 con la adición de 1.5 % de Aluminio como elemento de aleación, demostrándose que la adición controlada de aluminio posibilita la formación de compuestos intermetálicos  $\gamma'$ - Ni<sub>3</sub>Al que precipitan en forma de partículas coherentes con la matriz.

La nueva aleación ACI HK-40 + 1.5 % de Al satisface los requerimientos tecnológicos exigidos, poseyendo una relación UTS/YS  $\geq 1,5$  a temperatura ambiente; tensiones de fluencia (YS) y tensiones últimas de rotura (UTS) superiores en 50 y 75 MPa, respectivamente, a las de la aleación base HK 40 y garantizando una reserva en las tensiones de termofluencia de 43 MPa a 800° C.

Se estableció que el incremento de la resistencia de la nueva aleación se debe a la presencia de partículas coherentes  $\gamma'$ - Ni<sub>3</sub>Al que funcionan como barreras ante el movimiento de las dislocaciones e inducen un mecanismo de fortalecimiento por trepado de dislocaciones.

Se demostró la viabilidad económica y la posibilidad tecnológica de producir esta nueva aleación a mediano plazo en el Grupo Empresarial Cubaníquel de modo sustentable, con un mejoramiento de las condiciones ambientales de la planta y la seguridad industrial de los obreros.

## RECOMENDACIONES

Profundizar en el estudio cinético y termodinámico de precipitación de partículas coherentes en otros sistemas de aleaciones apropiadas para partes y componentes de hornos de tipo Herreshoff.

Desarrollar un estudio de factibilidad económica y tecnológica que permita obtener de forma óptima a escala industrial la aleación HK 40 + 1,5 % Al que garantice la operación continua e ininterrumpida de los brazos y componentes de hornos Herreshoff fabricados con esta aleación

Generalizar los resultados de esta investigación en las industrias del níquel y otras, donde se utilizan hornos Herreshoff y/o componentes que operan bajo regímenes similares de elevadas temperaturas y cargas de trabajo prolongadas en el tiempo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agudelo, A. F. y O. J. Restrepo: Termodinámica y diagramas de fase. Dyna, Año 72, No. 145. ISSN 0012-7353. 13-21, 2005.
2. Aikin R.M. Jr., S. Elangovan, T.G. Zocco y M.R. Plichita: Kinetic Equations for Concurrent Size and Shape Coarsening by the Ledge Mechanism. Metallurgical Transactions A, Vol. 22A, No. 3. 1381-1390, 1991.
3. Alma D. E y J. S. Dunning: Improved austenitic steels for power plants applications. Disponible desde 2004 en [www.alrc.doe.gov](http://www.alrc.doe.gov) y revisado en Junio del 2005.
4. Amer, A.E., S.A. El-Ghazaly, Y.S. Shash y S. Weiss: Influence of Microstructural Changes and Grain Boundary Precipitation on the Behavior of 25Ni-15Cr-2Ti Superalloy During High Temperature Creep. Materials Science Forum. Vol. 475-479. 643-649, 2005
5. Andersson J. O., T. Helander, L. Hoglund, P. F. Shi y B. Sundman: Thermocalc Computational Tools for Materials Science. Calphad, Vol. 26, No. 3. 273-312, 2002.
6. ASTM A 297-95. Heat-Resistant Casting-Iron Base Alloys.
7. ASTM A 351-95. Heat-Resistant Austenitic Cast Alloys.
8. ASTM E 139. Practice for conducting Creep, Creep-Rupture and Stress Rupture Tests of Metallic Materials.
9. ASTM E 262-Practice A. Electrolytic Etchants.
10. ASTM E 407-93. Microetching Metallographic Specimens.
11. ASTM E 92. Harness Testing.
12. ASTM E112-96 e2: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
13. ASTM E3-95. Preparation of Metallographic Specimens.
14. ASTM E562-95. Determining Volume Fraction by Systematic Point Count.
15. Auki, K. y Y. Suga: Application of artificial neural network to discrimination of defect type in automatic radiographic testing of welds. ISIJ International, Vol. 39, No. 10. 1081-1087, 1999
16. Avery, R. y C. M. Schillmoller: Repair Welding High Alloy Furnace Tubes. En: Hydrocarbon Processing. No.1, 1988.
17. Badmos, A. Y., H. K. D. H. Bhadeshia y D. J. C. MacKay: Neural network analysis of the tensile properties of ods iron alloys, Part 1. Materials Science and Technology, Vol. 14, No. 5. 793-809, 1998.

18. Bailer-Jones, C.A.L., D.J.C. MacKay, T.J. Sabin y P.J. Withers: Static and Dynamic Modelling of Materials Forging. Australian Journal on Intelligent Information Processing Systems, Vol. 5, No. 1. 10-16, 1998.
19. Bailer-Jones, C.A.L., H.K.D.H. Bhadeshia y D.J.C. MacKay: Gaussian Process Modelling of Austenite Formation in Steel. Materials Science and Technology, Vol. 15, No. 3. 287-294, 1999.
20. Bailer-Jones, C.A.L., T.J. Sabin, D.J.C. MacKay y P.J. Withers: Prediction of Deformed and Annealed Microstructures Using Bayesian Neural Networks and Gaussian Processes. Memorias del Forum del Pacífico Austral-Asiático sobre Procesamiento y Fabricación Inteligente de Materiales (IPMM97). Editorial: Watson Ferguson & Co. Brisbane. London, England. 913-920, 1997.
21. Bale, C. W., P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melancon, A. D. Pelton y S. Petersen: FactSage Thermochemical Software and Databases. Calphad, Vol. 26, No. 2. 189-228, 2002.
22. Bhadeshia, H. K. D. H. y T. Sourmail: Design of creep-resistant steels: Success & failure of models. Japan Society for the Promotion of Science, Committee on Heat-Resisting Materials and Alloys, Vol. 44, No. 3. 299-314, 2003.
23. Bhadeshia, H. K. D. H., D. J. C. MacKay y L.-E. Svensson: The impact toughness of C-Mn steel arc-welds - A Bayesian neural network analysis. Materials Science and Technology, Vol. 11, No. 6. 1046-1051, 1995.
24. Bhadeshia, H. K. D. H.: Neural networks in materials science. ISIJ International, Vol. 39, No. 10. 966-979, 1999.
25. Bhadeshia, H. K. D. H.: Neural Networks and Genetic Algorithms in Materials Science and Engineering. Tata McGraw Hill Publishing Company Ltd., India. 2006
26. Bhadeshia, H.K.D.H.: Nickel Based Superalloys. Disponible en <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html> y revisado el 5 de Diciembre de 2007.
27. Blair, M.: ASM Handbook of Cast Stainless Steels, Properties and Selection: Irons, steels and high-performance alloys. Vol. 1, ASM International, Ohio. 333-337, 1992.
28. Bluman, A. G.: Elementary Statistics. A Step by Step Approach. Dubuque: Brown Communications, Inc., 1995.

29. Bouse, G.K. y R. Dunham: Mechanical Properties of Microcast-X 718 for Aerospace and SSME Applications. Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives. Pittsburgh, Pennsylvania, 1997.
30. Brian, A. B.: A New Alloy Designed for Superheater Tubing in Coal-Fired Ultra Supercritical Boilers: Proceedings of the 6th International Special Emphasis Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives. Pittsburgh, Pennsylvania, October 2005.
31. Brun, F., T. Yoshida, J. D. Robson, V. Narayan and H. K. D. H. Bhadeshia y D. J. C. MacKay: Theoretical Design of Ferritic Creep-Resistant Steels using Neural Network, Kinetic and Thermodynamic Models. Materials Science and Technology, Vol. 15, No. 4. 547-554, 1999.
32. Bruno, G.; G. Schumacher; H. Cavalcanti y C. Schulze: Measurement of the Lattice Misfit of the Nickel-Base Superalloy SC16 by High-Energy Synchrotron Radiation. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 34a, No. 2. 193-198, 2003.
33. Calderon, H.A., P.W. Voorhees, J.L. Murray y G. Kostorz: Ostwald Ripening in Concentrated Alloys. Acta Metall. Mater. Vol. 42, No. 6. 991-1000, 1994.
34. Carroll, L.J.; Q. Feng; J.F. Mansfield y T.M. Pollock: High Refractory, Low Misfit Ru-Containing Single-Crystal Superalloys. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37, No. 10. 2927-2938, 2006.
35. Chen, R. Z.: Developments of cast superalloys and technology for gas turbine blades in BIAM. Advanced Performance Materials. Vol. 2, No. 3. 1995.
36. Cole D., C. Martin-Moran, A. Sheard, H. K. D. H. Bhadeshia y D. J. C. MacKay: Modelling the Creep Rupture Strength of Ferritic Steel Welds. Science and Technology of Welding and Joining, Vol. 5, No. 1. 81-89, 2000.
37. Cozman, F.: Generalizing Variable Elimination in Bayesian Networks. Proceedings of Workshop on Probabilistic Reasoning in AI - IBERAMIA-SBIA, 27-32, 2000.
38. Cui, C. Y., A. Sato, Y. F. Gu, D. H. Ping y H. Harada: Phase stability and yield stress of Ni-base superalloys containing high Co and Ti. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 37, No. 11. 2006.
39. Cui, C. Y., M. Osawa, A. Sato, Y. F. Gu, D. H. Ping y H. Harada: Effects of Ru additions on the microstructure and phase stability of Ni-base superalloy, UDIMET 720LI. Metallurgical and Materials Transactions A Vol. 37, No. 2, 355-360, 2006.
40. Davis, G.: Cracking Failure Analysis. ASM International, Ohio, 1997.

41. De Meyer, M.; D. Toch y B. C. De Cooman: The characterisation of retained austenite in trip steels by X-Ray Diffraction. En: Proceedings of 41<sup>th</sup> Mechanical Working and Steel Processing Conference. Baltimore, MD. Vol.47. 483-491, 2001.
42. Del Genovese, D., J. Rösler, P. Strunz, D. Mukherji y R. Pilles: Microstructural characterization of a modified 706-type Ni-Fe superalloy by small-angle neutron scattering and electron microscopy. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 36, No. 12, 2005.
43. Di Schino, A. M. Barteri y J.M. Kenny: Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels. Journal of Materials Science Letters, Vol. 21, No. 2. 1631-1634, 2002.
44. Di Schino, A., I. Salvatori y J.M. Kenny: Effects of martensite formation and austenite reversion on grain refining of AISI 304 stainless steel. Journal of Materials Science, Vol. 37, No. 21. 4561-4565, 2002.
45. Diéter O. E., "Mechanical Metallurgy". 3rd Edition, McGraw Hill, 1988.
46. Dilthey, U. y J. Heidrich: Using AI-methods for parameter scheduling, quality control and weld geometry determination in GMA-welding. ISIJ International, Vol. 39, No. 10. 1067-1074, 1999.
47. Ducki. K. J., M. Hetmanczyk y D. Kuc: Analysis of the precipitation process of the intermetallic phases in high-temperature Fe-Ni austenitic alloy. Materials Chemistry and Physics. Vol 85. 490-492, 2003.
48. Dumortier, C. y P. Leher: Statistical modelling of mechanical tensile by using neural networks and multivariate properties of steels data analysis. ISIJ International, Vol. 39, No. 10. 980-985, 1999.
49. Dunning, J.S y D. E. Alman: Oxidation resistant alloys, method for producing oxidation resistant alloys. United States Patent 6475310. US Patent Issued on November 5, 2002.
50. Dunning, J.S., D. E. Alman y J. C. Rawers: Influence of Silicon and Aluminum on the Oxidation Resistance of a Lean-Chromium Steel. Oxidation of Metals. Vol. 57, No. 5/6. 409-414, 2002.
51. Femminella, O. P.; M. J. Starink; M. Brown; I Sinclair; C. J. Harris y P. A. S. Reed: Data pre-processing model initialisation in neurofuzzy modelling of structure-property relationships in Al-Zn-Mg-Cu alloys. ISIJ International, Vol. 39, No. 10. 1027-1037, 1999.

52. Fitelson, B.: Studies in Bayesian Confirmation Theory, Ph.D. Dissertation, Universidad de Wisconsin, 2001.
53. Fratzl, P.; O. Penrose y J. Lebowitz: Modelling of Phase Separation in Alloys with Coherent Elastic Misfit. University of Leoben, Jahnstr, 2004.
54. Fujii, H., D. J. C. MacKay y H. K. D. H. Bhadeshia: Bayesian neural network analysis of fatigue crack growth rate in nickel base superalloys. ISIJ International. Vol. 36, No. 12. 1373-1382, 1996.
55. Fujii, H., D. J. C. MacKay, H. K. D. H. Bhadeshia, H. Harada y K. Nogi: Prediction of Creep rupture life in nickel-base superalloys using bayesian neural networks. Journal of the Japan Insitute of Metals, Vol. 63, No. 8. 905-911, 1999.
56. Furrer D. y H. Fecht: Ni-based superalloys for turbine discs. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 51, No. 1. 1999.
57. Gao, M. R. P. Wei: Grain boundary  $\gamma''$  precipitation and Niobium segregation in INCONEL 718. Scripta Metallurgica et Materialia. Vol 32, No 7. 987-990,1995.
58. Gao, Y., R. O. Ritchie, Mukul Kumar y R. K. Nalla High-cycle fatigue of nickel-based superalloy ME3 at ambient and elevated temperatures: Role of grain-boundary engineering. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 36, No. 12. 2005.
59. Garcia Mateo, C., B. López y J. M. Rodríguez-Ibade: Influence of Vanadium on static recrystallization in warm worked microalloed steels. Scripta Materialia No. 42. 137-143, 2000.
60. Gavard, L., H. K. D. H. Bhadeshia, D. J. C. MacKay y S. Suzuki: Bayesian neural network model for austenite formation in steels. Materials Science and Technology, Vol. 12, No. 3. 453-463,1996.
61. Gibbs, M.N.: Bayesian Gaussian processes for regression and Classification. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia. Universidad de Cambridge, UK, 1998.
62. Girón, A; A. Velázquez y M. Mariño: Causas de roturas de la aleación austenítica 40X24H12C en Hornos de Reducción de Mineral Laterítico. En: Memorias de la Conferencia Científica Internacional GEOMIN'97. ISMM, Moa, 1997.
63. González, J. L. C., P. Adeva y M. Aballe: Estado actual de la tecnología de aleaciones base níquel para alta temperatura. Revisión. Revista de Metalurgia. Vol. 3, 1989.

64. González, L. A. y J. Montero: Estudio preliminar de la precipitación de partículas coherentes en aleaciones HK-40. En: Memorias de la 5ta Conferencia Internacional del Uso Racional de los Recursos Minerales CINAREM'04. Moa, Cuba, 2004.
65. Greaves, R. H. y H. Wrighton: Metalografía Microscópica Práctica, Sexta Edición. Ediciones URMO, Bilbao, 1996.
66. Grosdidier, T., A. Hazotte y A. Simon: Precipitation and dissolution processes in  $\gamma/\gamma'$  single crystal nickel-based superalloys. Materials Science and Engineering A. No. 256. 183 -196, 1998.
67. Gu., Y. F., Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, T. Yokokawa y H. Harada: Properties of the  $\text{Ir}_{85}\text{Nb}_{15}$  two-phase refractory superalloys with nickel additions. Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 30, No.10, 1999.
68. Guo, J.T., K. W. Huai y H. T. Li: Significant Improvement of Mechanical Properties in NiAl-Cr(Mo)/Hf Alloy by Suction Casting and Subsequent Hot Isostatic Pressing. Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 38A, No.1. 35-43, 2007.
69. Guo, Z. y W. Sha: Modelling the correlation between processing parameters and properties of maraging steels using artificial neural network. Computational Materials Science. Vol. 29, No. 1. 12-28, 2004.
70. Gururajan, M.P. y T. A. Abinandanan: Microstructural evolution in elastically inhomogeneous systems: II. Application to rafting. Elsevier Science, 2006.
71. HAYNES International: Comparative Cast Properties HAYNES® 230® alloy Versus ACI Alloys. Technical Information. Haynes International, Inc., 2003.
72. He, J., G. Han, S. Fukuyama, K. Yokogawa: Interfases in modified INCONEL 718 with compact precipitates. Acta Materialia. Vol. 46, No. 1. 215-223, 1998.
73. Hibner, E.L. y H. W. Sizek: Elevated Temperature Tensile and Stress Rupture/Creep Properties of Inconel Alloy 725. Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives. Pittsburgh, Pennsylvania, 1997.
74. Hidetoshi, F., D. J. C. Mackay y H. K. D. H. Bhadeshia: Bayesian neural network analysis of fatigue crack growth rate in nickel base superalloys. ISIJ International, Vol. 36, No. 11. 1373-1 382, 1996.
75. Himemiya, T. y T. Umeda: Solute Redistribution Model of Dendritic Solidification Considering Diffusion in Both the Liquid and Solid Phases. ISIJ International, Vol. 38, No. 7. 730-738, 1998.

76. Horton, J.A., C.G. McKamey, M.K. Miller, W.D. Cao y R.L. Kennedy: Microstructural Characterization of Superalloy 718 with Boron and Phosphorus Additions. Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives. Pittsburgh, Pennsylvania, 1997.
77. Huang, C., Y. Yamabe-Mitarai y H. Harada: Iridium-based refractory superalloys by pulse electric current sintering process: Part 1. Elemental powder. Journal of Materials Engineering and Performance. Vol. 10, No. 6, 2001.
78. Huang, C., Y. Yamabe-Mitarai, S. Nakazawa, K. Nishida y H. Harada: Investigation on phase relationships and creep properties of Ir–Nb–X (X = Hf, Ta, or Ti) ternary alloys. Materials Science and Engineering: A, Volume 412, Issues 1-2. 191-197, 2005.
79. Jiang, B. y G.J. Weng: A Composite Model for the Grain-Size Dependence of Yield Stress of Nanograined Materials. Metallurgical and Materials Transaction A. Vol. 34, 765-772, 2003.
80. Jones, D. R. H.: Corrosion of central heating systems. Engineering Failure Analysis, Volume 4, Issue 3. 179-190, 1997.
81. Jones, J., D. J. C. MacKay y H. K. D. H. Bhadeshia: The Strength of Ni-base Superalloys - a Bayesian Neural Network Analysis. En: Proceedings of the 5th International Symposium on Advanced Materials, Pakistan. 659-666, 1995.
82. Jones, J.: Neural network modelling of the tensile properties of nickel base superalloys. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia Universidad de Cambridge. UK, 1997.
83. Kablov, E.N., O. A. Bazyleva y M. A. Vorontsov: A new base for creating castable high-temperature superalloys. Metal Science and Heat Treatment. Vol. 48, No. 7, 2006.
84. Kim, H. T., S. S. Chun, X. X. Yao, Y. Fang y J. Choi: Gamma prime ( $\gamma'$ ) precipitating and ageing behaviours in two newly developed nickel-base superalloys. Journal of Materials Science. Vol. 32, No. 18, 1997.
85. Kitashima, T., D. H. Ping, H. Harada y T. Kobayashi: Atom Probe Microanalysis of Fifth-generation Ni-base Single-crystal Superalloy. Journal of the Japan Institute of Metals. Vol. 70, No. 2, 184-187, 2006.
86. Kitashima, T., H. Harada y D.H. Ping: Atom probe investigation of ruthenium distributions around rhenium, molybdenum and tungsten in a gamma phase of 5th-

- generation nickel-base single-crystal superalloys. *Materials Transactions*, Vol. 48 No. 3. 566-569, 2007.
87. Koizumi, Y., T. Kobayashi, Z. Jianxin, T. Yokokawa, H. Harada, Y. Aoki Y M. Arai: Development of a Next-Generation Ni-base Single Crystal Superalloy. *Proceedings of the International Gas Turbine Congress 2003*. Tokyo, 1-6, 2003.
88. Kong, L. X. y P. D. Hodgson: The application of constitutive and artificial neural network models to predict the hot strength of steels. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 991-998, 1999.
89. Lamm, M. y R.F. Singer: The Effect of Casting Conditions on the High-Cycle Fatigue Properties of the Single-Crystal Nickel-Base Superalloy PWA 1483. *Metallurgical and Materials Transactions A* .Vol. 38, No. 6. 1117-1183, 2007.
90. Laufgang, S.: *Tratamiento Térmico de Soldadura*. Termo Soldex sa. Buenos Aires, 2004.
91. Lee, H. M., Samuel M. A., y M. Grujicic: Coarsening Resistance of  $M_2C$  Carbides in Secondary Hardening Steels: Part I. Theoretical Model for Multicomponent Coarsening Kinetics. *Metallurgical Transactions A*. Vol. 22 A, No. 12. 2863-2868, 1991.
92. Lefèvre, J.: *Stainless Steels*. Edit. Les Editions de Physique. Paris. 919-937, 1993.
93. Lehockey, E. M., G. Palumbo y P. Lin: Improving the weldability and service performance of nickel-and iron-based superalloys by grain boundary engineering. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 29, No. 12, 1998.
94. Li, J. R.; Z. G. Zhong, D. Z. Tang, S. Z. Liu, P. Wei, P. Y. Wei, Z. T. Wu, D. Huang y M. Han: A Low-Cost Second Generation Single Crystal Superalloy DD6. En: *Superalloys 2000*. Eds. T.M. Pollock, R.D. Kissinger, R.R. Bowman, K.A. Green, M. McLean, S. Olson, and J.J. Schina. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 777-785, 2000.
95. Li, X, N. Saunders y A.P. Miodownik: The Coarsening Kinetics of  $\gamma'$  Particles in Nickel-Based Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 33A, No. 11. 3367-3373, 2002.
96. Li, X. R. Kopp y M. Wolske: Development of Forgeable Ni-Base Alloys for USC Steam Turbine Applications by Microstructure Simulation and Formability Tests. *Proceedings of the 6th International Special Emphasis Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*. Pittsburgh, Pennsylvania, October 2005.

97. Lula, R.: Stainless Steels. ASM, Ohio, 1986.
98. Mackay, D. J. C.: A practical Bayesian framework for backpropagation networks. *Neural Computation*, Vol. 4, No. 3. 448-472, 1992.
99. Mackay, D. J. C.: Probable networks and plausible predictions – A review of practical Bayesian methods for supervised neural networks. En: <http://wol.ra.phy.cam.ac.uk/mackay/BayesNets.html>. Disponible desde 1995 y Revisado el 18 de Agosto/2006.
100. MacKay, R. A., T. P. Gabb, J. L. Smialek y M. V. Natal: Low density, high creep resistant single crystal superalloy for turbine airfoils. US Patent No. 10946286. August 28, 2007.
101. Mandal, S., P. V. Sivaprasad, S. Venugopal y K. P. N. Murthy: Constitutive flow behaviour of austenitic stainless steels under hot deformation: artificial neural network modelling to understand, evaluate and predict. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. Vol.14, No. 10. 1053–1070, 2006.
102. Mariño, M., A. Velázquez y E. Palacios: Un aporte a la sostenibilidad a través del desarrollo de una nueva aleación termo-resistente para las industrias del níquel. En: *Memorias del III Simposio Internacional de Química*. ISBN: 978-959-250-337-03. Santa Clara, Cuba. 2007.
103. Mariño, M.: La sustentabilidad en el Grupo Empresarial Cubaníquel a través del empleo de nuevos materiales. En: *Memorias del VIII Encuentro Iberoamericano de Mujeres Arquitectas, Ingenieras y Agrimensoras*. ISBN: 928-959-247-037-08. C. Habana, Cuba. 2007.
104. Mariño, M. y A. Velázquez: Artificial intelligence as a tool for materials design. *MechLink*. Vol. II, No. 2. 61-66, 2007.
105. Mariño, M., A. Velázquez, D. Papamantellos, A. Vasilakus y A. Chang: Design of a creep resistant iron-base superalloy for Herreshoff furnaces. Part I– Mechanical properties modelling and phase diagram simulation. *Revista de Minería y Geología*. Vol. 24, No. 3, 2008.
106. Mariño, M., A. Velázquez, D. Papamantellos, A. Vasilakus y A. Chang: Design of a creep resistant iron-base superalloy for Herreshoff furnaces. Part II– Experimental results. *Revista de Minería y Geología*. Vol. 24, No. 4, 2008.
107. Mason, R. D.; D. A. Lind y W. G. Marshal: *Statistics, an introduction*. Four Edition, The Dryden Press. Orlando, 1994.

108. Metzbower, E. A., J. J. DeLoach, S. H. Lalam y H. K. D. H. Bhadeshia: Secondary effects in neural network analysis of the mechanical properties of welding alloys for HSLA shipbuilding steels. *Mathematical Modelling of Weld Phenomena-VI*. The Institute of Materials, Londres. 231-242, 2002.
109. Miner, R.V.: The Effects of Composition and  $\gamma/\gamma'$  Lattice Parameter Mismatch on the Critical Resolved Shear Stresses for Octahedral and Cube Slip in NiAlCrX Alloys. *Metallurgical and Materials Transaction A*. Vol. 28A, 1011-1020, 1997.
110. Mitchell, R.J. y M. Preuss: Inter-Relationships between Composition,  $\gamma'$  Morphology, Hardness, and  $\gamma$ - $\gamma'$  Mismatch in Advanced Polycrystalline Nickel-Base Superalloys during Aging at 800 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A* .Vol. 38, No. 3. 615-627, 2007.
111. Mukherji D., Gilles R., Barbier B., Genovese D.D., Hasse B., Strunz P., Wroblewski T., Fuess H. y Rosler J: Lattice misfit measurement in INCONEL 706 containing coherent  $\gamma'$  and  $\gamma''$  precipitates. *Scripta Materialia*. Vol. 48, No. 4. 333-339, 2003.
112. Muruganath, M., H. K. D. H. Bhadeshia, E. Keehan, H. O. Andren y L. Karlsson: Strong and Tough Steel Welds. *Mathematical Modelling of Weld Phenomena VI*. Institute of Materials, London. 205-230, 2002.
113. Nakahigashi, S.; M. Kodana; K. Fukuya; S. Nishimura; S. Yamamoto; K. Saito y T. Saito: Effects of neutron radiation on corrosion and segregation behaviour in austenitic stainless steels. En: *Journal of Nuclear Materials* Vol. 8. 1061-1064, 1991.
114. Nazmy, M., C. Nosedá y M. Staubli: Effect of Compositional Modifications on the Mechanical Behavior of IN706. *Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*. Pittsburgh, Pennsylvania, 1997.
115. Otsuka, Y., M. Konishi, K. Hanaoka y T. Maki: Forecasting heat levels in blast furnaces using a neural network model. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1047-1052, 1999.
116. Pardo, A.: Estudio de la cinética de corrosión a altas temperaturas de las superaleaciones I-657 y HK-40 en presencia de la mezcla eutéctica fundida 82 %  $K_2SO_4$ -18 %  $V_2O_5$ . En: *Revista de Metalurgia*, Vol. 29, No. 5, 1993.
117. Peckner, D. e I. M. Bernstein: *Handbook of Stainless Steels*. Third Edition. Pittsburgh: McGraw Hill Book Co., 1994.

118. Peretti, M., Verasci, R. A., Ges, A., Palacio, H. A. Características de la fase  $\gamma'$  en la aleación para altas temperatura CMSX-2. Jornadas SAM 2000- IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. 327-334, 2000.
119. Peretti, M., Verasci, R. A., Ges, A., Somoza, A. Precipitación de la fase  $\gamma'$  en la aleación INCONEL 713 C. Jornadas SAM 2000- IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga. 343-347, 2000.
120. Pero-Sanz, J. A. Ciencia e Ingeniería de Materiales. Cuarta Edición. CIE Inversiones-Editorial Dossat 2000, Madrid, España, 2000.
121. Plati, A.: Modelling of  $\gamma'$  Precipitation in Superalloys. Tesis de Maestría. Departamento de Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Universidad de Cambridge, 2003.
122. Poole, W.J, J.A. Sæter, S. Skjervold y G. Waterloo: A Model for Predicting the Effect of Deformation after Solution Treatment on the Subsequent Artificial Aging Behavior of AA7030 and AA7108 Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. Volume 31A, 2327-2338, 2000.
123. Prabhakar P. M. y A. K. Lahiri: The applicability of neural network model to predict flow stress for carbon steels. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 141, No. 2. 219-227, 2003.
124. Pyczak, F., B. Devrient, F. C. Neumer, H. Mughrabi: The influence of different alloying elements on the development of the c/co microstructure of nickel-base superalloys during high-temperature annealing and deformation. Acta Materialia, Vol. 53, 3879-3891, 2005.
125. Quiñonero-Candela, J., C. E. Ramussen y C. K. I. Williams: Approximation Methods for Gaussian Process Regression. Large Scale Kernel Machines, MIT Press. 1-24, 2007.
126. Rajasekhara, Ss., P.J. Ferreira, L.P. Karjalainen y A. Kyröläinen: Hall-Petch behavior in Ultra-fine-Grained AISI 301LN Stainless Steel. Metallurgical Transaction A, Vol. 38A. 1202-1210, 2007.
127. Rasmussen, C. E. y C. K. I. Williams: Gaussian Processes for Machine Learning. MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 2006.
128. Roach, D. y J. Van Echo: Creep-rupture Properties of HK 40 and Alloy 800 Weldments. CORROSION, Vol. 8, No. 4. 6-10, 1981.

129. Robson, J.D. y H. K. D. H. Bhadeshia: Modelling precipitation Sequences in Power Plants Steels. Part 1 – Kinetic Theory. *Materials Science and Technology*, Vol. 12, 631-639, 1997.
130. Sato A., A.C., Yeh, T. Kobayashi, T.Yokokawa, H. Harada, T. Murakumo, y J.X. Zhang: Fifth generation Ni based single crystal superalloy TMS-196 with superior elevated temperature properties. *Energy Materials. Materials Science and Engineering for Energy Systems*, Vol. 2, No. 1. 19-25, 2007.
131. Sato, A y A; Harada: Creep strength of Yttrium doped 4th generation Ni-base single crystal superalloy. *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 70, No. 4. 380-383, 2006.
132. Sato, A; H. Harada, T. Kobayashi, T. Murakumo, J. Zhang y T. Yokokawa: A 5th Generation Ni-base Single Crystal Superalloy Designed for the Combination of Excellent Oxidation Resistance and Creep Strength at Elevated Temperatures. *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 70, No. 2. 196-199, 2006.
133. Seo, S.M., I.S. Kim, J.H. Lee, C.Y. Jo, H. Miyahara y K. Ogi: Eta Phase and Boride Formation in Directionally Solidified Ni-Base Superalloy IN792 + Hf. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, No. 4. 883-893, 2007.
134. Sharma G., Ramanujan R.V. y Tiwari G.P.: Interphase precipitation in a  $\gamma$ -TiAl alloy *Materials Science and Engineering A*, Vol. 269, No.1. 21-25, 1999.
135. Shen, Y.: The Rate of Creep Deformation. Tesis de Maestría. Departamento de Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Universidad de Cambridge, 2003.
136. Sierpinski, Z. y G. Janusz: Phase transformations and strengthening during ageing of CuNi10Al3 alloy. *Materials Science and Engineering A*, No. 264, 279 - 285, 1999.
137. Singh, S. B., H. K. D. H. Bhadeshia, D. J. C. MacKay, H. Carey y I. Martin: Neural network analysis of steel plate processing. *Iron making and Steel making*, Vol. 25, 355-365, 1998.
138. Smith, G.D., J.F. Radavich y W. Lafayette: Microstructure and Mechanical Property Characterization of Inconel Alloys 625 and 625 LCF Aged at Intermediate Temperature. *Proceedings of the 4th International Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives*. Pittsburgh, Pennsylvania, 1997.
139. Sober, E.: Bayesianism - its Scope and Limits, En: Swinburne, 21-38, 2002.
140. Song K. y Mark Aindow: Grain Boundary Curvature in a Model Ni-Based Superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38A, No. 1. 1-6, 2007.

141. Sourmail T., H. K. D. H. Bhadeshia y D. J. C. MacKay: Neural network model of creep strength of austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*. Vol. 18, No. 6. 655-663, 2003.
142. Sourmail T.: Precipitations in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels. *Materials Science and Technology*, Vol. 17, No. 1, 2002.
143. Sourmail T: Creep Rupture Life of Austenitic Stainless Steels. Software online disponible en: [http://www-map-online.msm.cam.ac.uk/devel/nn\\_all.php?](http://www-map-online.msm.cam.ac.uk/devel/nn_all.php?). Revisado y utilizado con licencia para ELKEME en Octubre-Noviembre/2004.
144. Sourmail, T. y H. K. D. H. Bhadeshia: Microstructural evolution in two variants of NF709 at 1023 and 1073 K. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, No. 1. 23-34, 2005.
145. Sournail, T.: Simultaneous Precipitation Reactions in Creep-Resistant Austenitic Stainless Steels. Tesis Doctoral. Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia Universidad de Cambridge, UK, 2002.
146. Srinivasulu, S. y A. Jain: A comparative analysis of training methods for artificial neural network rainfall–runoff models. *Applied Soft Computing*, Vol. 6, No. 3. 295-306, 2006.
147. Suga, Y., T. Shimamura, S. Usui y K. Aoki: Measurement of molten pool shape and penetration control applying neural network in TIG welding of thin steel plates. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1075-1080, 1999.
148. Sundararajan, S. y S. S. Keerthi: Predictive approaches for choosing hyperparameters in Gaussian processes. *Advances in Neural Information Processing Systems 12*, Cambridge, MA. The MIT Press. 631-637, 2000.
149. Swinburne, R.: *Bayes's Theorem*. Oxford: Oxford University Press, 2002.
150. Tancret F. C. y H. K. D. H. Bhadeshia: An Affordable, Creep-Resistant, Nickel-base Superalloy for Power Plant. *Proceedings of the 6th International Charles Parsons Turbine Conference, Engineering Issues in Turbine Machinery, Power Plant and Renewables*, eds A. Strang, R. D. Conroy, W. M. Banks, M. Blackler, J. Leggett, G. M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr and R. W. Vanstone, Institute of Materials, London. 525-535, 2003.
151. Tancret, F y H.K.D.H. Bhadeshia: Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications. Part 2–Phase diagram and segregation simulation. *Materials Science and Technology*, Vol. 19, No. 3. 291-295, 2003.

152. Tancret, F., H. K. D. H. Bhadeshia, D. J. C. MacKay, T. Sourmail, M. Yescas, R. W. Evans, C. McAleese, L. Singh and T. Smeeton: Design of creep-resistant nickel-base superalloy for power plant applications. *Materials Science and Technology*, Parts 1-3, Vol. 19. 291-302, 2003.
153. Tancret, F., H. K. D. H Bhadeshia y J.C. Mackay: Comparison of Artificial Neural Networks with Gaussian Processes to model the yield strength of Nickel-base superalloys. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1020-1026, 1999.
154. Tancret, F., H. K. D. H. Bhadeshia y D. J. C. MacKay: Design of a creep resistant nickel base superalloy for power plant applications. Part I – Mechanical properties modelling. *Materials Science and Technology*, Vol. 19, No. 3, 283-290, 2003.
155. Tancret, F., T. Sourmail, M. A. Yescas, R. W. Evans, C. McAleese, L. Singh, T. Smeeton y H. K. D. H. Bhadeshia: Design of a Creep-Resistant Nickel-base Superalloy for Power Plant Applications. Part III – Experimental Results. *Materials Science and Technology*, Vol.19, No. 3. 297-302, 2003.
156. Tancret, F.: Quantitative modelling tools for the design of Ni-base superalloys. *Processing for China*. Sterling Publications, Londres, 56-58, 2000.
157. Tawancy, H.M., N. M. Abbas, A. I. Al-Mana y T. N. Rhys-Jones: Thermal stability of advanced Ni superalloys. *Journal of Materials Science*, Vol. 29, No. 9, 1994.
158. Thermo-Calc Software AB: TCW Thermodynamic and Database Guide, Version 2. *Foundation of Computational Thermodynamics*. Stockholm, Sweden. 2002.
159. Thomson, R., F.J. Perez-Perez, A. D. Wartens y G. Thewlis: A neural network approach to the prediction of submerged arc weld metal chemistry. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1096-1103, 1999.
160. Tian Sugui, Jinghua Zhang, Xin Wu, Hongcai Yang, Yongbo Xu, and zhuangqi Hu: Features and Effect Factors of Creep of Single-Crystal Nickel-Base Superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32A, No.12. 2947-2957, 2001.
161. Velázquez, A. y M. Mariño: Efectos del perfil de temperaturas en Hornos de Reducción sobre la microestructura del acero termorresistente AISI HH. En: *Memorias del IV Taller Científico Internacional METANICA'99*. C. Habana 1999.
162. Velázquez, A. y M. Mariño: Resistencia a la carburización de los aceros refractarios 0.4%C-24%Cr-12%Ni-1%Si (AISI HH) y HK40. En: *Revista Cubana de Química*. Vol. XI, No. 2, 1999.

163. Velázquez, A.; M. Mariño y E. Alfonso: Comportamiento de las aleaciones termorresistentes AISI HH y HK-40 ante los procesos de carburización y nitruración. *Revista de Minería y Geología*. Vol. 18, No. 1, 2001.
164. Velázquez, A.: Fragilización de la aleación HH por precipitación de fases sigma. Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas. ISMM, 2002.
165. Verdier, M.: Plasticity in fine scale semi-coherent metallic films and multilayers. *Scripta Materialia*, Vol. 50, Issue 6, No. 3. 769-773, 2004.
166. Viswanathan, R.: Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components. ASM International, 59-71, 2000.
167. Vitek, J.: Neural networks applied to welding: Two examples. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10, 1088-1095, 1999.
168. Wanderka, N., V. Naundorf, J. Banhart, D. Mukherji, D. Del Genovesse y J. Rösler: Microstructural characterization of Inconel 706 alloy. *Surface Interface Analysis*, Vol. 36, 546–551, 2004.
169. Wang, J., P. J. Van der Wolk y S. Van der Zwaag: Effects of carbon concentration and cooling rate on continuous cooling transformations predicted by artificial neural network. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1038-1046, 1999.
170. Warde, J y Knowles, D. M: Application of Neural Networks to Mechanical Property Determination of Ni-base Superalloys. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1006 - 1010, 1999.
171. Warde, J y Knowles, D. M: Use of neural networks for alloy design. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1015 -1019, 1999.
172. Watanabe, C., T. Condo y R. Monzen: Coarsening of Al<sub>3</sub>Sc Precipitates in an Al-0.28 Wt Pct Sc Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 35A, No. 9. 3003-3008, 2004.
173. Watanabe, T., K. Omura, M. Konishi, S. Watanabe y K. Furukawa: Mold level control in continuous caster by neural network model. *ISIJ International*, Vol. 39, No. 10. 1053-1060, 1999.
174. Wegst, C.: *Key to Steel*, Marbach: Wegst Gmbh, 2000.
175. Xishan, X.: Structure Stability Study on a New Developed Modified 718 Alloy—Allvac® 718Plus™. *Proceedings of the 6th International Special Emphasis*

- Symposium on Superalloys 718, 625, 706 and Derivatives. Pittsburgh, Pennsylvania, October 2005.
176. Yamabe-Mitarai, Y., Y. Ro, H. Harada y T. Maruko: Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 29, No. 2, 1998.
  177. Yashiro, K., Y. Nakashima y Y. Tomita: Discrete Dislocation Dynamics Simulation of Interfacial Dislocation Network in Ganma/Ganma-Prime Microestructure of Ni-based Superalloys. *CMES*, Vol.1, No. 1. 1-7, 2005.
  178. Yescas-Gonzalez, M. A. y H. K. D. H. Bhadeshia: Model for the maximum fraction of retained austenite in austempered ductile cast iron. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 33A, No. 1. 60-66, 2002.
  179. Yescas-Gonzalez, M. A.: Prediction of the vickers hardness in austempered ductile irons using neural networks. En: *International Journal of Cast Metals Research*, Vol. 15, 513-521, 2003.
  180. Yoshitake, S.; V. Narayan.; H. Harada. H. K. D. H. Bhadeshia and D.J.C. Mackay: Estimation of the  $\gamma$  and  $\gamma'$  Lattice Parameters in Nickel-base Superalloys Using Neural Network Analysis. *ISIJ International*, Vol. 38, No. 5, 495-502, 1998.
  181. Yu, X. H., Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro y H. Harada: Design of quaternary Ir-Nb-Ni-Al refractory superalloys. *Metallurgical and Materials Transaction A*, Vol. 31, No.1, 2000.
  182. Zaghloul, B., T. Shinoda y R. Tanaka: On The Strengthening Of The Centrifugally Cast HK-40 Tube. *Metallurgical Engineering Dept., Tokyo Institute of Technology*, 265-274, 1981.
  183. Zhang J. X., J. C. Wang, H. Harada and Y. Koizumi: The effect of lattice misfit on the dislocation motion in superalloys during high-temperature low-stress creep. *Acta Materialia*, No. 53, 4623-4633, 2005.
  184. Zhang J.X., T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H., Harada and S. Masaki Jr.: Interfacial dislocation networks strengthening a fourth-generation single-crystal TMS-138 superalloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33A, No. 12. 3741-3746, 2002.
  185. Zhu S.M. and S.C. Tjong: Dislocation/Particle Interactions in b'(NiAl) Precipitation Strengthened Ferritic Fe-19Cr-4Ni-2Al Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 28A, No. 4. 1095-1099, 1997.