



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
ÁREA MATERIALES

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE CROMO EN LA INTERACCIÓN
HIDRÓGENO-MICROESTRUCTURA EN ALEACIONES BASE Ni**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

M.I.C.A. ALFONSO MONZAMODETH ROMÁN SEDANO

TUTOR:

**DR. OSVALDO FLORES CEDILLO
INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS - UNAM**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

**DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES
FACULTAD DE QUÍMICA - UNAM**

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS -
UAEM**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. DICIEMBRE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

La investigación realizada fue posible gracias al apoyo de:

* Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por otorgar la beca de estudios de posgrado para el alumno y autor del presente trabajo: Alfonso Monzamodeth Román Sedano (CVU 828336).

* Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

* Instituto de Ciencias Físicas, laboratorio de espectroscopia, Universidad Nacional Autónoma de México.

* Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi asesor el Dr. Osvaldo Flores Cedillo, por su apoyo total para el desarrollo del proyecto, además por su soporte brindado en lo personal, formación académica, apoyo económico y la libertad creativa. Por su soporte en la elaboración de artículos, extensos de congresos y patentes.

Al Dr. Horacio Martínez Valencia, por su siempre incondicional y amable apoyo durante toda mi formación académica a través de la designación de espacio de trabajo en laboratorio de espectroscopia.

Al Dr. Bernardo Campillo Illanes por su apoyo personal, económico, académico, consejos, así mismo por las colaboraciones e congresos, artículos de investigación y patentes.

Al Dr. Fermín Castillo Mejía, por el apoyo brindado a lo largo de mi formación, colaboraciones en proyectos de investigación, consejos personales, clases, artículos de investigación y extensos de congresos.

A la M. Alexa M. Gómez, por el apoyo bibliotecario proporcionado.

A la M. I. Itzel Reyes, por su apoyo en los análisis de mapeos elementales y análisis de morfología por SEM.

Al Ing. Héctor Hinojosa Galván, por la manufactura del diseño de la doble celda electroquímica para las pruebas de permeabilidad de hidrógeno.

Al M. en M. Gerardo Aramburo, por el soporte brindado en el laboratorio de posgrado de la Facultad de química en la UNAM.

Al M. en M. Sergio García, por su apoyo incondicional en el laboratorio de postgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Al I.Q. Iván Puente, por su apoyo, enseñanzas en cursos de SEM, y además, por su colaboración en los análisis de distintas muestras mediante SEM y TEM.

Al Dr. Ciro Márquez, por su apoyo incondicional en el laboratorio de análisis químico por absorción atómica de la Facultad de Química en la UNAM.

Al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna, por su apoyo incondicional en el análisis de morfología de muestras mediante microscopia electrónica de barrido. Estudios realizados en el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN, UNAM).

Dedicatorias

A mis padres, Dolores Sedano Flores y José Alfonso Román Sánchez, por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, sin su soporte no podría haber logrado mis metas; gracias, mamá y papá.

A la M. E. Mónica Cecilia Flores Saldaña, mi compañera de vida, por su apoyo incondicional, por compartir, guerrear la vida a mi lado y por sus consejos, y a mis “chamacos”, piña y coco, mi familia.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
Planteamiento del problema	3
Justificación.....	3
Hipótesis.....	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Capítulo 2. Marco teórico.....	5
2.1. Superaleaciones.....	5
2.1.1. Sistema Ni-Cr-Fe-C	5
2.1.2. Inconel 600 y 690	6
2.2. Difusión de hidrógeno en metales	7
2.2.1. Fragilización por hidrógeno - mecanismos propuestos.....	8
2.2.2. Modelos numéricos para el cálculo de difusión, y atrapamiento de hidrógeno	10
2.2.3. Microestructura: crecimiento, desorientación de grano y sus efectos sobre la difusión de hidrógeno.....	12
2.2.4. Prueba de permeabilidad de hidrógeno	13
2.3. Redes neuronales artificiales; modelaje predictivo e importancia relativa.....	15
2.3.1. Modelaje predictivo	15
2.3.2. Importancia relativa	16
Capítulo 3. Metodología experimental y desarrollo de modelos teóricos.....	17
3.1. Diseño y fabricación de la superaleación en el sistema Ni-Cr-Fe-C	17
3.1.1. Formación de fases en equilibrio termodinámico (método CALPHAD)	17
3.1.2. Adquisición comercial y fabricación de superaleaciones base níquel	21
3.2. Análisis elemental	22
3.2.1. Absorción atómica	22
3.2.2. Análisis elemental CHNS/O	22
3.3. Difracción de rayos X (DRX)	22
3.4. Tratamientos térmicos (TT)	23
3.5. Metalografía. Preparación de muestras, análisis mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).....	24
3.5.1. Preparación de muestras	24
3.5.2. Medición de tamaño de grano promedio, tamaño de precipitado promedio y fracción precipitada	24
3.5.3. Caracterización mecánica, ensayo de microdureza Vickers	25
3.5.4. Microscopía electrónica de barrido, observación de morfología y mapeos elementales	25
3.6. Fabricación y preparación de placas de espesor definido para las pruebas de permeabilidad.....	25
3.7. Prueba de permeabilidad	26
3.7.1. Cálculo de flujo en estado estable, y coeficiente de difusión efectivo mediante la aplicación de los métodos: <i>time lag</i> (norma ASTM G-148), Fourier y Laplace	27
3.7.2. Permeabilidad de hidrógeno en Inconel 600 con y sin recubrimiento de Au-Pd	28

3.7.3. Densidad de trampas de hidrógeno	29
3.8. Modelo predictivo: aplicación de redes neuronales artificiales y algoritmo de Garson	29
3.9. Microscopia electrónica de transmisión	31
Capítulo 4. Resultados.....	33
4.1. Análisis elemental	33
4.1.1. Absorción atómica	33
4.1.2. Análisis elemental de contenido de carbono	33
4.2. Análisis de DRX	34
4.3. Metalografía.....	36
4.3.1. Microscopia óptica de campo claro (MO)	36
4.3.2. Microestructura.....	40
4.3.3. Tamaño de grano promedio, tamaño de precipitado promedio y fracción precipitada	45
4.3.4. Análisis de crecimiento de grano	45
4.4. Microdureza Vickers.....	49
4.5. Microscopia electrónica de barrido (morfología y mapeos elementales)	50
4.6. Pruebas de permeabilidad	56
4.6.1. Curvas de permeabilidad, coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) y densidad de flujo de materia en estado estable (J_{ss}).....	56
4.7. Redes neuronales artificiales.....	59
4.7.1. Selección de RNAs para su uso en el cálculo de importancia relativa.....	59
4.7.2. Algoritmo de Garson	60
4.8. Microscopia electrónica de transmisión	62
Capítulo 5. Discusión	67
Conclusiones	71
Referencias	73
Apéndices	79
Anexos.....	82

Lista de tablas

Tabla 2.1. Composición química de las superaleaciones comerciales Inconel 600 y 690.....	7
Tabla 3.2. Entradas y salidas utilizadas para el entrenamiento de los modelos predictivos.....	31
Tabla 4.3. Composición química de las superaleaciones estudiadas.....	33
Tabla 4.4. Análisis elemental de carbono en superaleaciones comerciales y experimentales.....	34
Tabla 4.5. Distancias interplanares y parámetros de red obtenidos de los resultados de DRX.....	34
Tabla 4.6. Características microestructurales de las superaleaciones comerciales y experimentales en condiciones de llegada y después de diferentes tratamientos térmicos.....	45
Tabla 4.7. Coeficientes de difusión efectivo para las muestras en estado de llegada.....	57
Tabla 4.8. Coeficiente de difusión efectivo de las muestras en estado de llegada; repetición de experimentos, condiciones especiales aplicadas a la aleación Inconel 600.....	58
Tabla 4.9. Coeficientes de correlación de los modelos desarrollados.....	60
Tabla 4.10. Análisis $\vec{g} \cdot \vec{b}$ para reflexiones correspondientes a $\overline{AB} = a/2[110]$ en redes CCC.....	62

Lista de figuras

Figura 2.1. Fenomenología de la difusión de hidrógeno en metales.....	8
Figura 2.2. Esquema del experimento de la doble celda para pruebas de permeabilidad.....	14
Figura 2.3. Esquema de conexiones de una red neuronal artificial.....	16
Figura 3.4. Diagramas ternarios del sistema Ni-Cr-Fe, a) 1100°C y b) 800°C.....	18
Figura 3.5. Diagramas ternarios del sistema Ni-Cr-C a) 1100°C y b) 800°C.....	19
Figura 3.6. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-Fe-Líquido.....	20
Figura 3.7. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-Fe-Matriz.....	20
Figura 3.8. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-C-Líquido.....	21
Figura 3.9. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-C-Matriz.....	21
Figura 3.10. Esquema de tratamientos térmicos aplicados.....	23
Figura 3.11. Curva de calibración para la selección de carga del ensayo de microdureza Vickers.....	25
Figura 3.12. Corte de muestras para pruebas de permeabilidad de hidrógeno, a) Dimensiones de muestras, b) Diseño cad de mesa de corte y c) Mesa impresa en 3D.....	26
Figura 3.13. Experimento doble celda para pruebas de permeabilidad de hidrógeno, a) Esquema doble celda, b) Renderizado cad (EA: electrodo auxiliar de grafito, CL: capilar de Luggin, ER: electrodo de referencia Ag/AgCl). Reactor fabricado en politetrafluoroetileno.....	27
Figura 3.14. Ejemplo de adquisición de datos experimentales en pruebas de permeabilidad de H, a) Señales de corriente (mA) vs tiempo (s), b) Discretización de transientes y c) Comparación entre datos experimentales normalizados y la solución de la ley de Fick.....	28
Figura 4.15. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las superaleaciones experimentales, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.....	35

Figura 4.16. Muestras de superaleaciones en condiciones de llegada, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	36
Figura 4.17. Muestras de superaleaciones S1, campo claro, a) In 690, b) In. 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	37
Figura 4.18. Muestras de superaleaciones S1E1, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	38
Figura 4.19. Muestras de superaleaciones S1E8, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	39
Figura 4.20. Muestras de superaleaciones S2, campo claro, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.....	39
Figura 4.21. Microestructuras dendríticas, a) 28Cr, b) 15Cr, c) 10Cr, y d) Espectro DRX de la aleación 15Cr.....	40
Figura 4.22. Microestructuras de llegada, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	41
Figura 4.23. Microestructuras S1, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	42
Figura 4.24. Microestructuras S1E1, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	43
Figura 4.25. Microestructuras S1E8, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	44
Figura 4.26. Microestructuras S2, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.....	44
Figura 4.27. Función <i>lognormal</i> , densidad de distribución vs $D/D_{promedio}$, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr	47
Figura 4.28. Función <i>lognormal</i> , distribución acumulada negativa vs diámetro de grano (μm), a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	48
Figura 4.29. Microdureza Vickers de superaleaciones comerciales y experimentales para todos los TT aplicados.....	50
Figura 4.30. Microestructuras de llegada observadas mediante SEM, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	51
Figura 4.31. Microestructuras con mayor valor de fracción precipitada por TT, observadas mediante SEM, a) 15Cr S1, b) In 690 S1E1, c) 28Cr S1E8, y d) 28Cr S2.....	52
Figura 4.32. Análisis EDS de las superaleaciones comerciales Inconel, a) In 690 llegada y b) In 600 llegada.....	53
Figura 4.33. Análisis EDS en superaleaciones experimentales, microestructuras dendríticas, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.....	54
Figura 4.34. Análisis elemental cualitativo mediante mapeos elementales y line-scan a) In 690, b) In 600, y c) 28Cr.....	55
Figura 4.35. Comparación entre superaleaciones para los resultados de τ vs $J(t)/J_{ss}$, correspondiente al primer transiente de los resultados repetidos, a) Curvas experimentales y b) Curvas ajustadas. Primera ley de Fick graficada en negro para comparación.....	59
Figura 4.36. Correlación lineal de resultados experimentales vs predichos, a) D_{eff} , y b) J_{ss}	60
Figura 4.37. Resultados de importancia relativa, a) D_{eff} y b) J_{ss}	61

Figura 4.38. Tetraedro de Thompson mostrando las direcciones cristalográficas correspondiente a una red CCC.....	62
Figura 4.39. Contornos de extinción y patrones de difracción indexados, a) In 600 de llegada, b) In 600 permeada con hidrógeno.....	63
Figura 4.40. Imágenes de dislocaciones en In 600 de llegada.....	64
Figura 4.41. Imágenes de dislocaciones en In 600 permeada con hidrógeno.....	65
Figura 4.42. Patrón de difracción, a) In 600 de llegada y b) In 600 permeada con hidrógeno.....	66
Figura A. Mediciones de FP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	79
Figura B. Mediciones de TPP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	80
Figura C. Mediciones de TGP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.....	81

Resumen

Las superaleaciones base níquel son materiales empleados en ambientes que requieren un alto desempeño, excelente resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas. Sus aplicaciones abarcan desde almacenamiento de combustibles, turbinas de gas, componentes de reactores nucleares entre otras. Por otro lado, el hidrógeno disuelto en materiales metálicos puede ocasionar daño microestructural conocido como fragilización por hidrógeno (FH). Por lo tanto, el estudio en superaleaciones relacionado a la solubilidad, difusividad y permeabilidad del hidrógeno y su interacción con la matriz, partículas de segunda fase, fronteras de grano, precipitados y redes de dislocaciones es de gran interés tecnológico.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del contenido de Cr sobre la difusividad de hidrógeno en superaleaciones base níquel. Además, analizar la influencia de diversas variables que impactan sobre la difusión, concatenando resultados con el desarrollo de modelos predictivos mediante el uso de inteligencia artificial. Finalmente, se planteó identificar sistemas de deslizamiento activos para observar y analizar posibles mecanismos de fragilización por hidrógeno predominantes provocados por saturación de este dentro de la matriz.

El estudio se realizó en superaleaciones base Ni comerciales y en experimentales. Se aplicó el ensayo de permeabilidad de hidrógeno basado en el experimento de la doble celda propuesto por Devanathan-Stachurski para obtener los coeficientes de difusión efectivo (D_{eff}), valores de flujo en estado estable (J_{ss}) y densidad de trampas (N_{T}). Las superaleaciones fueron caracterizadas por espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS), absorción atómica, análisis químico elemental (CHNS/O), difracción de rayos X (DRX), microscopia óptica de campo claro (MO), microscopia electrónica de barrido (MEB) y ensayo de microdureza Vickers. También, se aplicaron tratamientos térmicos (TT) para inducir cambios en la microestructura. Por otro lado, se desarrollaron 40 modelos predictivos mediante redes neuronales artificiales (RNAs) utilizando una base de datos adquirida experimentalmente. Para complementar el modelo predictivo, se calculó la importancia relativa de las variables consideradas utilizando el algoritmo de Garson. Finalmente, se analizaron los sistemas de deslizamiento activos mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) sobre material permeado de hidrógeno.

Las características microestructurales y fisicoquímicas de las superaleaciones experimentales concordaron con las presentadas por las comerciales. Respecto a los TT aplicados, se observó anclaje Zener sobre la superaleación 28Cr, y una ligera anomalía en el crecimiento de grano en algunas superaleaciones a distintas condiciones de tratamiento térmico. Los resultados de D_{eff} , J_{ss} y N_{T} presentaron valores mayores a los comúnmente reportados en la literatura, teniendo los siguientes ordenes de magnitud: [$1\text{E}-08$, $1\text{E}-11$ m^2/s], [$1\text{E}-05$, $9\text{E}-07$ $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$] y [$7\text{E}25$ trampas/ m^3]. En relación con lo antes mencionado, no se observó efecto como función del contenido de Cr sobre la difusividad de hidrógeno. Por otro lado, los coeficientes de correlación lineal obtenidos para los modelos predictivos, correspondientes a D_{eff} y J_{ss} , fueron de 0.96 y 0.80, respectivamente. Además, los resultados del algoritmo de Garson exhibieron los siguientes ordenes de importancia relativa: características microestructurales < composición química < efecto de

transientes. Finalmente, mediante TEM se observó y analizó morfología, patrones de difracción y fueron identificados los sistemas de deslizamiento activos en In 600 en condiciones de llegada y permeado con hidrogeno.

Fue posible considerar que el aumento en el contenido de Cr en solución sólida no influye significativamente sobre la difusión de hidrógeno en superaleaciones base níquel. Además, considerando los reportes de literatura y lo antes mencionado, la desorientación microestructural tiene un mayor impacto en la difusividad de hidrógeno que los defectos microestructurales y partículas de segunda fase. Por otro lado, los modelos predictivos desarrollados son viables para su uso en el cálculo de D_{eff} y J_{ss} . Finalmente, en base al análisis realizado por TEM, fue factible considerar la detección del efecto de la acumulación de hidrógeno en la matriz de la aleación In 600, esto través de los sistemas de deslizamiento activos identificados. Así, fue factible relacionar los hallazgos antes mencionados a los mecanismos de FH propuestos en la literatura.

Abstract

Nickel-based superalloys are materials used in environments that require high performance, excellent corrosion resistance and mechanical properties. Its applications include fuel storage, gas turbines, nuclear reactor components, among others. On the other hand, hydrogen dissolved in metallic materials can cause microstructural damage known as hydrogen embrittlement (HE). Therefore, the study in superalloys related to the solubility, diffusivity and permeability of hydrogen and its interaction with the matrix, second phase particles, grain boundaries, precipitates and dislocation networks is of great technological interest.

The aim of this work was to study the effect of Cr content on hydrogen diffusivity in nickel-based superalloys. In addition, analyze the influence of several variables that impact the diffusion, concatenating the results with the development of predictive models using artificial intelligence. Finally, it was proposed to identify active slip systems to observe and study possible predominant hydrogen embrittlement mechanisms caused by hydrogen saturation within the matrix.

The study was carried out on commercial and experimental Ni-based superalloys. The hydrogen permeability test based on the double cell experiment proposed by Devanathan-Stachurski was applied to achieve the effective diffusion coefficients (D_{eff}), steady state flux values (J_{ss}) and the trap density (N_{T}). The superalloys were characterized by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic absorption, chemical elemental analysis (CHNS/O), X-ray diffraction (XRD), brightfield optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and Vickers microhardness test. Furthermore, heat treatments (HT) were applied to induce changes in the microstructure. On the other hand, 40 predictive models were developed employing artificial neural networks (ANNs) using a database acquired experimentally. In order to complement the predictive model, the relative importance of the considered variables was calculated utilizing the Garson's algorithm. Finally, the active slip systems were analyzed by transmission electron microscopy (TEM) on hydrogen permeated material.

The microstructural and physicochemical characteristics of the experimental superalloys agreed with the commercial. Regarding the HT applied, Zener pinning was observed on the 28Cr superalloy, and a slight grain growth abnormality in some superalloys at different heat treatment conditions. The D_{eff} , J_{ss} and N_{T} results presented higher values than those commonly reported in the literature, having the following orders of magnitude: [$1\text{E}-08$, $1\text{E}-11$ m^2/s], [$1\text{E}-05$, $9\text{E}-07$ $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$] and [$7\text{E}25$ traps/m^3]. Regarding the above mentioned, it was not possible to observe any effect on hydrogen diffusivity as a function of Cr content. On the other hand, the linear correlation coefficients obtained for the predictive models, corresponding to D_{eff} and J_{ss} , were 0.96 and 0.80, respectively. Additionally, the Garson's algorithm results exhibited the following order of relative importance: microstructural characteristics < chemical composition < transient effect. Finally, the morphology and diffraction patterns were observed and analyzed by TEM, and the slip systems were identified in In 600 at as received and hydrogen permeated conditions.

It was possible to consider that the increase in the Cr content in solid solution does not significantly influence the hydrogen diffusion in nickel-based superalloys. Besides, considering the literature

reports and the findings regarding the Cr content effect, the microstructural misorientation has greater impact on the hydrogen diffusivity than microstructural defects and second phase particles. On the other hand, the predictive models developed are viable for their use in the D_{eff} and J_{ss} calculation. Finally, based on the analysis carried out by TEM, it was feasible to consider the detection of the hydrogen accumulation effect in the In 600 matrix, this through the active slip systems identified. Thus, it was feasible to relate the aforementioned findings to the HE mechanisms proposed in the literature.

Capítulo 1. Introducción

Las superaleaciones son materiales que se utilizan en aplicaciones que demandan una combinación de propiedades tales como resistencia a la corrosión, resistencia a la termofluencia y, en general, buenas propiedades mecánicas a temperaturas altas y medios agresivos. Estas superaleaciones son empleadas en sistemas que comprenden su uso en procesos petroquímicos, transporte e industria de gas, componentes de turbinas de gas, reactores de agua presurizada entre otros. Los elementos base de estas superaleaciones son el níquel (Ni), titanio (Ti), base hierro-níquel (Fe-Ni) y cobalto (Co) [1-6]. Adicionalmente, otros elementos de aleación se agregan para otorgar diferentes propiedades al material, entre las cuales pueden mencionarse el endurecimiento por solución sólida: Mo, Cr, W, formación de partículas de segunda fase: Ti, Nb, Al y protección superficial: Cr, Ti e Y. Particularmente, las superaleaciones estudiadas en este trabajo son base Ni, agregando Cr, Fe, C y Ti. La estructura cristalina de esta cuenta con una orientación cúbica centrada en las caras (CCC), siendo la fase gama (γ) la matriz sobre la cual precipitan los carburos de Cr, del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$ para este sistema. Además, para el caso de Ti, la fase γ' con estequiometría Ni_3Ti es formada en relación cubo-cubo con la matriz [4-6]. Por otro lado, la exposición de estos materiales al hidrógeno puede provocar fallas en los mismos, debido a la fragilización que experimentan, fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno (FH). En los metales, el hidrógeno puede difundir y disolverse parcialmente en la matriz de estos. Esto ha sido ampliamente estudiado bajo diferentes marcos de referencia, involucrando modelaje matemático, aplicación de métodos numéricos, simulación atómica y experimentación [13-20]. Con relación a lo anterior, diversos mecanismos de FH han sido propuestos para explicar los efectos negativos que genera este elemento dentro de los materiales. Algunos de los mecanismos mejor aceptados son los siguientes: “HELP”, *Hydrogen Enhanced Local Plasticity*, el cual establece que la fragilización se debe a la movilidad local de dislocaciones generada por el hidrógeno disuelto en la matriz, provocando plasticidad local y aunque puede relacionarse a posibles fracturas dúctiles, el comportamiento resultante se relaciona a fracturas frágiles. El mecanismo “HEDE”, *Hydrogen Enhanced Decohesion Energy*, postula una expansión de la matriz generada por el hidrógeno presente, esto causa una disminución en la energía de cohesión entre átomos, provocando posibles fracturas con menor energía [15-19]. Considerando lo antes mencionado, en el área experimental, es posible obtener el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) y flujo en estado estable (J_{ss}) de hidrógeno mediante el cargado y la medición de este. Además, complementado con diversas técnicas de caracterización, es posible relacionar los efectos del hidrógeno sobre distintos materiales. Así, el experimento de la doble celda desarrollado por Devanathan-Stachurski, es un método que ha sido utilizado para medir la cantidad de este elemento que difunde a través de los diferentes materiales metálicos. Este método de evaluación está compuesto por una doble celda electroquímica, en donde, por un lado, el hidrógeno es cargado catódicamente mientras que, en su opuesto, se lleva a cabo su detección mediante oxidación anódica [61-69]. El método concluye con la obtención de curvas de densidad de corriente (mA) vs tiempo (s), para después aplicar distintos modelos y calcular D_{eff} y J_{ss} . Debido a los distintos defectos, partículas de segunda fase, y en general al estado microestructural de una superaleación, los valores de D_{eff} y J_{ss} deben ser complementados con el cálculo de atrapamiento de hidrógeno. Esto es consecuencia de la existencia de las llamadas

“trampas reversibles e irreversibles”. Así, una vez que se obtienen los valores de D_{eff} y J_{ss} , es viable estimar la densidad de trampas (N_T) presentes dentro del material; estos parámetros son muy útiles para considerar en el diseño de superaleaciones que se encuentren en contacto con hidrógeno [70, 71, 73]. Para lograr este objetivo, se han propuesto diversos modelos tales como los desarrollados por McNabb-Foster, Oudriss y Dong. Por otra parte, con el objetivo de concatenar resultados de diversas técnicas de caracterización en superaleaciones, evaluación de permeabilidad de hidrógeno y modelaje matemático sobre su atrapamiento, la aplicación de inteligencia artificial (IA) puede resultar ser una excelente opción. En particular, los modelos predictivos pueden desarrollarse a través de redes neuronales artificiales (RNAs). Las RNAs son modelos capaces de predecir comportamientos en función de diversas características, las cuales no necesariamente deben ser lineales. Su aplicación en el área de ciencia, tecnología e ingeniería es cada vez más frecuente debido a su potente capacidad de aprendizaje [74]. El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto del contenido de Cr sobre la difusividad de hidrógeno en superaleaciones base níquel. Para esto, se obtuvieron valores de D_{eff} , J_{ss} y N_T , complementando con el desarrollo de modelos predictivos e identificación de sistemas de deslizamiento activos provocados por acumulación de hidrógeno. Por lo tanto, se aplicaron ensayos de permeabilidad de hidrógeno sobre 3 superaleaciones experimentales a diferentes contenidos de Cr en peso, y en material comercialmente disponible (Inconel 600 e Inconel 690). Adicionalmente, se aplicaron diversos tratamientos térmicos (TT) para inducir cambios en la microestructura y posteriormente estudiar por metalografía. Se realizaron caracterizaciones y estudios sobre las superaleaciones mediante análisis químicos elementales cualitativos y cuantitativos, (EDS, absorción atómica y CHNS/O), difracción de rayos X (DRX), metalografía por microscopía óptica de campo claro (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), y ensayo de microdureza Vickers. Por otro lado, los modelos predictivos se realizaron con el uso de RNAs, considerando 10 variables de entrada y 2 de salida, correspondientes a características medidas de las superaleaciones y resultados de D_{eff} y J_{ss} . Relacionado a esto, se calculó la importancia relativa de las variables de entrada sobre las variables de salida implementando el algoritmo de Garson. Finalmente, se identificaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) los sistemas de deslizamiento activos generados por acumulación de hidrógeno en la matriz de muestras de Inconel 600 permeadas con hidrógeno.

Planteamiento del problema

El hidrógeno es un elemento que ha sido aprovechado en diversas aplicaciones fungiendo como combustible debido a su fácil generación y rendimiento. Además, es un elemento que puede generarse fácilmente por reacciones químicas en distintos medios tales como la oxidación de un metal. Sin embargo, puede causar diversos efectos negativos en los materiales metálicos, siendo la fragilización el más común. Este fenómeno puede presentarse en tanques de almacenamiento de hidrógeno, componentes de reactores nucleares y petroquímicos, entre otros. Así, este daño por corrosión fragiliza los materiales debido a la adsorción, absorción, y recombinación del hidrógeno dentro de la matriz. La problemática es de gran interés científico ya que, una vez el hidrógeno difunde dentro del material se recombina formando hidrógeno molecular el cual a su vez puede ser atrapado por la naturaleza interna del material. Una vez dentro, ocasiona diversos mecanismos de fragilización mediante el movimiento de planos cristalográficos, el cual puede volverse cíclico, disminución de la energía de cohesión entre enlaces metálicos, formación de hidruros, emisión de dislocaciones, entre otros. Estos mecanismos dependen principalmente de la composición y estado del material, por lo tanto, el estudio de estos comprende marcos de referencia tales como dinámica molecular, modelaje matemático hasta experimentación macro, micro y nanométrico. Por otro lado, las superaleaciones base níquel son materiales ampliamente usados en aplicaciones que requieren una combinación de excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas y de resistencia a la corrosión. Estos también son susceptibles a fragilización por hidrógeno y sus consecuencias, pueden ser catastróficas en relación con su implementación en equipos, maquinaria o ambientes controlados. Relacionado a las superaleaciones base níquel, la composición química, tratamiento térmico y sus características microestructurales son algunas variables que influyen en la difusión de hidrógeno. Por lo tanto, el estudio de la difusión de este elemento en superaleaciones base níquel es necesario para entender los factores del material que impiden o aumentan su flujo, así como los efectos negativos, consecuentes mecanismos de fragilización por hidrógeno sobre las propiedades de las superaleaciones.

Justificación

La razón de la elaboración de este proyecto surge del conocimiento sobre los problemas de fragilización por hidrógeno en sistemas de uso de superaleaciones base níquel. Siendo la fragilización por hidrógeno el problema principal, es necesario estudiar el efecto del contenido de cromo sobre la solubilidad, difusividad y permeabilidad del hidrógeno y su interacción con la matriz (fase γ), partículas de segunda fase (fase γ'), fronteras de grano, precipitados y redes de dislocaciones. Así, mismo, para reforzar el entendimiento de los mecanismos de fragilización por hidrógeno, resulta conveniente y necesario identificar sistemas de deslizamiento activos presentes en superaleaciones permeadas con hidrógeno. Finalmente, la exploración del uso de inteligencia artificial en este campo de estudio es necesario para ampliar las herramientas capaces de relacionar la fenomenología inmersa en la fragilización por hidrógeno.

Hipótesis

El coeficiente de difusión efectivo de hidrógeno se modificará por el aumento en el contenido de cromo en las superaleaciones, a su vez, se espera que este modifique la interacción del hidrógeno con la microestructura y con la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de estas. Además, el cromo tendrá un impacto significativo en la distribución de precipitados, los cuales actuarán como trampas de hidrógeno modificando la difusión de este. El hidrógeno generará sistemas de deslizamiento activos, causando plasticidad local y por consecuencia, fragilización.

Objetivo general

Estudiar la interacción del hidrógeno con la microestructura de superaleaciones base Ni-Cr-Fe-C. En especial dilucidar el efecto del contenido de Cr sobre la solubilidad, difusividad y permeabilidad del hidrógeno y su interacción con la matriz, partículas de segunda fase, fronteras de grano y redes de dislocaciones.

Objetivos específicos

- Determinar los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno en superaleaciones experimentales base Ni-Cr-Fe-C a diferentes contenidos de Cr, y de dos comerciales Inconel 600 y 690.
- Establecer los factores que impiden describir la permeabilidad de hidrógeno mediante un coeficiente de difusividad efectivo constante.
- Establecer la dependencia de la difusividad de hidrógeno con la concentración de trampas en la matriz de las superaleaciones.
- Realizar tratamientos térmicos de solubilizado y envejecido para provocar cambio en las microestructuras de las superaleaciones, así como precipitación en función del contenido de cromo y tratamiento aplicado.
- Revisar el estado del arte de modelaje de difusión de hidrógeno y densidad de trampas, para posteriormente establecer un modelo predictivo mediante inteligencia artificial.
- Evaluar el flujo de hidrógeno en estado estable y realizar el modelaje predictivo de su difusión utilizando inteligencia artificial para establecer el efecto de las características microestructurales y su correlación con el contenido de Cr en las superaleaciones propuestas.
- Determinar las densidades de sitios reversibles e irreversibles en las diferentes matrices metálicas y establecer el potencial daño por hidrógeno.
- Estudiar la microestructura y su interacción con el hidrógeno mediante microscopía electrónica de transmisión para determinar la probable activación de sistemas de deslizamiento específicos.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Superaleaciones

Las superaleaciones son materiales que se utilizan en ambientes que demandan alto rendimiento en condiciones de trabajo, exigiendo por mencionar algunas, excelentes propiedades mecánicas a temperaturas altas, resistencia a la termofluencia (creep), buena resistencia a la vibración y excelente resistencia a la corrosión. Estas superaleaciones son fabricadas principalmente a base de un grupo específico de elementos: cobalto (Co), níquel (Ni), combinación base hierro-níquel (Fe-Ni) y titanio (Ti) [1-6]. Generalmente, las superaleaciones en condiciones de trabajo son sometidas a altas temperaturas de hasta 70% de su temperatura de fusión. Las aplicaciones de estos materiales son muy amplias debido a sus excelentes propiedades, por ejemplo: turbinas de gas, componentes de reactores nucleares, tanques de almacenamiento de combustible, intercambiadores de calor, equipo para procesamiento químico, componentes de hornos, piezas en el área de aeronáutica, contenedores para procesamiento de alimentos, industria petrolera, etcétera [1-8]. Por otro lado, cada elemento base que constituye su fabricación confiere distintas propiedades al material, así como los elementos de aleación adicionales. Los elementos tungsteno (W), molibdeno (Mo), cromo (Cr), aluminio (Al), niobio (Nb) y tántalo (Ta), son algunos elementos que se adicionan generalmente en pequeñas cantidades a las superaleaciones para otorgar propiedades específicas. A continuación, se presentan algunos de los elementos más comunes empleados y sus efectos de reforzamiento sobre superaleaciones [4-6]:

- Endurecimiento por solución sólida:
 - Molibdeno (Mo), cobalto (Co), hierro (Fe), tántalo (Ta), tungsteno (W), renio (Re), cromo (Cr).
- Fortalecimiento por precipitación de compuestos:
 - Titanio (Ti), aluminio (Al), tántalo (Ta), niobio (Nb), cromo (Cr), zirconio (Zr).
- Fortalecimiento/protección superficial:
 - Aluminio (Al), cromo (Cr), itrio (Y).
- Fortalecimiento de límite de grano:
 - Carbono (C), boro (B), zirconio (Zr).

2.1.1. Sistema Ni-Cr-Fe-C

Las aleaciones estudiadas en este trabajo corresponden al sistema Ni-Cr-Fe-C, el cual tiene como principal elemento al Ni. Este sistema cuenta con un arreglo cúbico centrado en las caras (CCC) debido a la estabilidad de arreglo atómico que confiere el níquel. Los elementos Cr-Fe se encuentran en solución sólida debido a su tamaño atómico similar y el C es adicionado para formar precipitación moderada [4, 6]. La fase correspondiente al arreglo CCC es conocida como fase gama (γ), por lo que las aleaciones con este arreglo están conformadas por una microestructura austenítica [6]. Por lo tanto, en general, la microestructura se encuentra conformada por Ni-Cr-Fe en solución sólida, y con precipitación Cr:C. Por otro lado, el Ni confiere buena resistencia a la

corrosión debido a la capa de NiO que se forma de manera inmediata al contacto con el aire. También, el Cr adiciona buena resistencia a la corrosión por su compuesto formado de manera similar al NiO, en este caso Cr_2O_3 [4-7]. Finalmente, el Fe agrega buenas propiedades mecánicas por solución sólida y permite reducir el gasto de aleación en relación con Ni y Cr. Respecto al C, este elemento se agrega en cantidades pequeñas, en general, a una concentración en peso máxima de 0.45% para el caso de las aleaciones en este sistema [4]. La función principal del C es precipitar con el Cr para formar compuestos Cr:C, siendo los más comunes el Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 [4, 6, 7]. Generalmente, estos compuestos mejoran las propiedades mecánicas del material debido a que precipitan principalmente en las fronteras de grano y puntos triples de alta energía [7]. También la formación de carbonitruros del tipo $(\text{M}(\text{CN}))$ es posible si se aplica algún tratamiento para adicionar nitrógeno en una concentración suficiente para formar los compuestos antes mencionados. Adicionalmente, en el presente trabajo se estudió la aleación comercial Inconel 690, cuya diferencia con el sistema comentado anteriormente es la adición de Ti. Este elemento se agrega para formar la fase llamada gama prima (γ'), otorgando mejores propiedades mecánicas a altas temperaturas.

2.1.2. Inconel 600 y 690

Las superaleaciones Inconel 600 y 690 son las versiones comerciales de las superaleaciones en el sistema descrito en el apartado anterior. La fase predominante en ambos materiales es la γ , teniendo microestructura austenítica. Los precipitados Cr:C formados en ambos casos son Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6 , precipitando de forma intergranular y transgranular, estando en mayor tamaño y distribución en zonas de alta energía (alta desorientación de grano y puntos triples de conectividad aleatoria) [9, 10]. Para el caso particular del Inconel 690, la adición del Ti forma la fase γ' , posicionándose por encima de la fase γ , en una orientación-relación cubo a cubo con un parámetro de red similar a la fase predominante. La estequiometría de esta segunda fase corresponde a $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, y el arreglo de su red cristalina es del tipo cubico primitivo [4, 6]. Así, la fase γ representa la matriz y la fase γ' precipita sobre la antes mencionada esta confiere al material excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas. La explicación básica de esta mejora en las propiedades está relacionada al movimiento de los planos cristalográficos. Es decir, los sistemas de deslizamiento activos que se forman en la matriz CCC, generalmente el plano $[1\ 1\ 1]$ en la dirección $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, son moderados o evitados al encontrarse con un arreglo cristalográfico diferente [4, 6]. En general, lo antes mencionado corresponde a superaleaciones en el sistema Ni-Cr-Fe-C; en la Tabla 2.1 se presentan las composiciones químicas reportadas en la literatura de Inconel 600 y 690 [4].

Tabla 2.1. Composición química de las superaleaciones comerciales Inconel 600 y 690 [4].

Aleación	Contenido elemental (% peso)									
	Ni	Cr	Fe	C	Cu	Si	Mn	P	S	Ti
In 600	72	14-17	6-10	0.15	0.5	0.5	1.0	0.015	0.015	--
				máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	
In 690	Balance	27-30	7-11	0.05	0.5	0.5	0.5	--	0.015	
				máx.	máx.	máx.	máx.		máx.	

Retomando, los precipitados Cr:C de la forma M_7C_3 y $M_{23}C_6$ son los más comunes en estas superaleaciones, distribuidos de forma intergranular, transgranular o mixta. Los precipitados M_7C_3 pueden encontrarse en equilibrio a partir de 1100°C [11]. Por otro lado, los carburos $M_{23}C_6$ se derivan generalmente de la descomposición de los antes mencionados, siendo más finos y de presencia preferentemente en fronteras de grano [11]. La distribución de estos compuestos suele controlarse para aumentar las propiedades mecánicas de las superaleaciones, inhibiendo su precipitación masiva la cual puede causar corrosión intergranular por empobrecimiento de capa pasiva [10]. En el caso de las superaleaciones, la fracción precipitada puede ser muy pequeña debido al contenido de C y esencialmente relacionado al presente trabajo, su efecto se concentra sobre la difusión de hidrógeno en lugar efecto sobre la corrosión intergranular. La razón de esto radica en la alta energía de atrapamiento de los carburos para con el hidrógeno [12]. Con relación a lo anterior, el contenido de Cr también afecta a la formación compuestos Cr:C en conjunto con los tratamientos térmicos aplicados, por lo que el estudio de contenido elemental y tratamientos resulta inevitablemente necesario.

2.2. Difusión de hidrógeno en metales

El hidrógeno es el elemento más pequeño de la tabla periódica y ha sido aprovechado como combustible para diversos sistemas. No obstante, este elemento puede causar una serie de problemas en distintos materiales, particularmente por fenómenos como la fragilización por hidrógeno, FH (HE, por sus siglas en inglés) [13-20]. La primera detección reportada de este fenómeno fue realizada por Johnson en 1875, y a partir de entonces este problema ha sido ampliamente estudiado [18]. La FH en aceros es provocada por la presencia de hidrógeno monoatómico disuelto en la red cristalina, el cual genera una serie de mecanismos que dan como resultado la fragilización del material [17, 18]. Un efecto negativo común es el ampollamiento, también conocido como *blistering*, este es generado por la acumulación de presión por hidrógeno en la red cristalina [17]. Para esto, el estado del material influye sobre el llamado “atrapamiento de hidrógeno”; entre las principales características que lo provocan se encuentran: tamaño de grano, inclusiones, dislocaciones, partículas de segunda fase y desorientación de grano [13-20]. Este atrapamiento puede ser reversible o irreversible, lo cual depende de la energía de enlace de la trampa para con el hidrógeno. De manera general, se ha reportado que la energía de enlace de atrapamientos de hidrógeno en microestructuras austeníticas puede presentarse siguiendo la siguiente relación: H-dislocaciones < H-frontera de grano < H-carburos [12]. Para que la FH ocurra,

este elemento tiene que estar presente en el ambiente y en contacto con la superficie del material para posteriormente difundir hacia la matriz. La generación de hidrógeno monoatómico en los diferentes ambientes corrosivos puede ser muy sencilla, por lo que es posible encontrar este elemento sobre la superficie de distintos materiales metálicos. Así, la FH provocada por el aumento en la concentración de este elemento dentro del material puede ocurrir de la siguiente forma:

- **Adsorción:** El hidrógeno puede ser generado por alguna reacción en el medio ambiente, a su vez, este, si logra recombinarse (H_2) vuelve al ambiente/atmosfera sin afectar al material. Por otro lado, el hidrógeno monoatómico es concentrado en la superficie del material para dar paso a la absorción.
- **Absorción:** Una vez concentrado el hidrógeno monoatómico en la superficie del material comienza la absorción, así, comenzando a difundir siendo de manera intersticial en la red cristalina y también a través de defectos microestructurales como fronteras de grano, dislocaciones, orientaciones de alto ángulo y puntos triples.
- **Fragilización:** Dentro del material, el hidrógeno se combina formando H_2 , siendo este gas el precursor de todos los mecanismos por lo que la fragilización ocurre. La fragilización sucede mediante diversos mecanismos los cuales pueden presentarse simultáneamente. En la Figura 2.1 se presenta un esquema de la fenomenología antes mencionada.

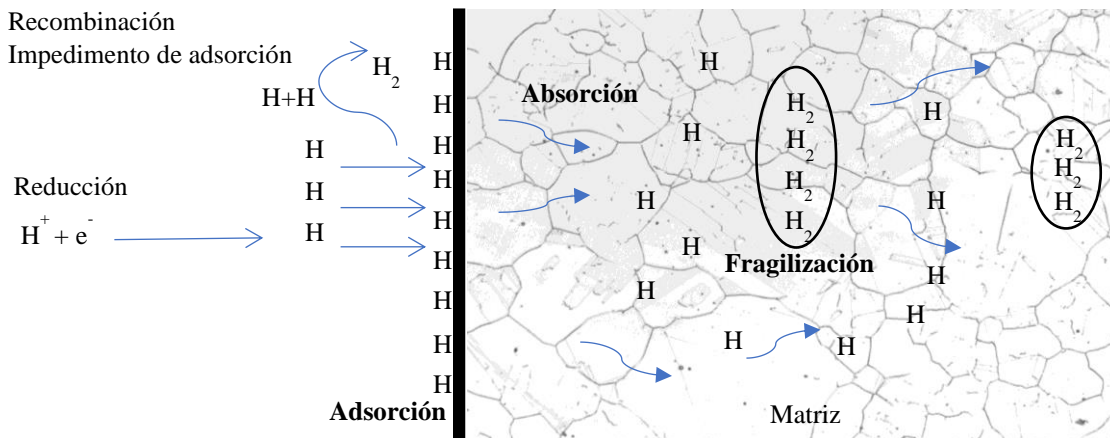


Figura 2.1. Fenomenología de la difusión de hidrógeno en metales.

2.2.1. Fragilización por hidrógeno - mecanismos propuestos

Como se ha mencionado en el apartado anterior, el hidrógeno causa fragilización en aceros, aceros inoxidables, superaleaciones, entre otros materiales metálicos. Diversos mecanismos de fragilización se han propuesto para explicar la fenomenología involucrada, a continuación, se mencionan algunos de los más aceptados y en vigente estudio para su validación teórica y experimental.

- HELP (*Hydrogen Enhanced Local Plasticity*). Este mecanismo sugiere la FH causada por el movimiento localizado de dislocaciones provocado por la presencia del hidrógeno. Esto genera fracturas de apariencia frágil, sin embargo, son causadas por plasticidad local [15-18]. Diversas investigaciones han comprobado este mecanismo de forma experimental, encontrando mediante el estudio fractográfico de las zonas de transición de tipo de fractura dúctil, dúctil/frágil y frágil. Siendo este mecanismo uno de los más aceptados [15-18].
- HEDE (*Hydrogen Enhanced Decohesion Energy*). La idea del HEDE propone una disminución en la energía de cohesión del enlace metálico de la red cristalina. Esto se debe al aumento en el volumen causado por la acumulación de hidrógeno. Este mecanismo sugiere fracturas de naturaleza frágil sin actividad de plasticidad local como el anteriormente mencionado [15-19].
- AIDE (*Adsorption-induced decohesion emission mechanism*). Esta propuesta se refiere a la fragilización por hidrógeno mediante la adsorción en la superficie del material en zonas de posibles inicios de microfracturas [17, 19]. El hidrógeno que se concentra en las puntas de las fracturas debilita la energía de cohesión de los enlaces metálicos, al mismo tiempo que la fractura crece por el movimiento de planos atómicos (dislocaciones); por esta combinación de fenómenos se suele relacionar con la unión de los mecanismos HEDE y HELP [17, 19]. En aleaciones de Ni, Ti, Mn y Al se ha encontrado evidencia de la presencia de este mecanismo.
- HESIV (*Hydrogen-enhanced strain-induced vacancy formation*). El HESIV sugiere la formación de agrupaciones de vacancias conocidas como “clusters” generadas por la interacción entre el hidrógeno en la microestructura y las vacancias presentes [17-19]. El comportamiento de las vacancias es importante debido a que estas pueden agruparse en grietas de incluso apenas unas cuantas micras. En consecuencia, puede haber un aumento en la concentración de estas y eventualmente genera fracturas de mayor tamaño. Además, la resistencia al crecimiento de fracturas dúctiles sufre una disminución drástica [17-19].
- HIPT (*Hydrogen Induced Phase Transformation*). Este mecanismo sugiere la formación de fases adicionales debido al exceso en la concentración de hidrógeno dentro del material [17-19]. La formación de estas fases se presenta a continuación:
 - Formación de hidruros. Esta idea postula la formación de hidruros por lo que se propone la falla es causada por la naturaleza frágil de los hidruros. La formación de hidruros es posible principalmente en materiales que contengan Ti, Zr y Ta y algunos otros elementos de transición. Este mecanismo es muy complicado de validar experimentalmente, por lo que las investigaciones en este campo se han especializado hacia el análisis termodinámico, simulación mediante dinámica molecular, *first principles* y *ab initio*. Respecto a las superaleaciones base Ni, a la fase del hidruro se le conoce como γ_{hidruro} debido a su orientación CCC [17-19]. Esta fase es similar a la matriz de γ , la diferencia radica en un aumento en el parámetro de red causado por el enriquecimiento de la concentración de hidrógeno en la red cristalina [17-19].

- Influencia de la formación de martensita. Este fenómeno ha sido observado en diferentes tipos de materiales, por ejemplo, en aceros inoxidable de la familia 300, los que son considerados metaestables que comúnmente pueden presentar la generación de martensita causada por la transición de fase $\gamma \rightarrow \epsilon$ inducida por deformación. La difusión de hidrógeno es mayor en esta fase ϵ por lo que los trayectos de difusión rápida aumentan posibilitando el atrapamiento de hidrógeno en las fronteras de grano o en defectos en la matriz. Por otro lado, en aleaciones Fe-Mn la formación de martensita es posible debido al alto contenido de Mn, este inhibe la formación de hidruros, pero promueve la formación de martensita en la microestructura, resultado de la formación del arreglo hexagonal compacta (HCP, por sus siglas en inglés) [18].

2.2.2. Modelos numéricos para el cálculo de difusión, y atrapamiento de hidrógeno

La difusión de hidrógeno en estado sólido ha sido estudiada de forma teórica empleando modelaje matemático desde ecuaciones basadas en la segunda ley de Fick, Arrhenius, ecuaciones en dos dimensiones mediante elemento finito, hasta simulaciones atomísticas incluyendo consideraciones de la mecánica cuántica. También, los modelos planteados a través de análisis de resultados experimentales aportan un mejor entendimiento del mismo fenómeno, tomando en cuenta algunas características que afectan directamente a la difusión de hidrógeno [21-46]. No obstante, todas las áreas de conocimiento conllevan su propio límite de alcance, por ejemplo, las leyes fundamentales y los cálculos mediante elemento finito son muy útiles, sin embargo, estos no incluyen defectos microestructurales en los materiales como microgrietas y dislocaciones, así como el efecto de partículas de segunda fase. Así mismo, la simulación atomística considera un espacio muy pequeño del volumen de un material, y el trabajo experimental también carece de área efectiva de evaluación, en adición a las múltiples técnicas experimentales complementarias para entender los fenómenos encontrados. La segunda ley de Fick, ecuación (2.1), representada en una dimensión espacial) es un modelo que hasta la actualidad es utilizado a través de alguna de sus soluciones, la aplicación de este modelo matemático ofrece como resultado perfiles de concentraciones. Esta ecuación considera la concentración de alguna especie que difunde con respecto a posición y tiempo; atrapamiento, temperatura, movimientos atómicos, entre otros aspectos no son incluidos en el modelo.

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} [C(x, t)] \quad (2.1)$$

La ecuación de Arrhenius, presentada en la ecuación (2.2), es otro modelo clásico propuesto debido a que la difusión de especies se encuentra relacionada con la energía de activación y temperatura.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Eb}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Algunos otros de los modelos reportados en literatura contemplan desde la formulación de Einstein para el movimiento Browniano, llamada en su forma sencilla “relación Einstein-Smoluchowski”, representada en la ecuación (2.3).

$$D = Bk_B T \quad (2.3)$$

El modelo clásico llamado “random walk”, el cual considera a la difusión como un movimiento aleatorio y cuya solución puede obtenerse desde la segunda ley de Fick, tomando en cuenta un comportamiento similar al llamado “ruido blanco Gaussiano”, ver ecuación (2.4) [15, 16].

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.4)$$

En el campo experimental, la ASTM (*American Society for Testing and Materials*) ha proporcionado la norma G-148 para pruebas de permeabilidad, en la cual indica el uso de ecuaciones simples para el cálculo del coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) y flujo en estado estable (J_{ss}). Con relación a lo anterior, el método de Laplace y Fourier también pueden ser utilizados para el mismo propósito, los resultados no deberían tener variaciones importantes si se aplican adecuadamente; estos últimos modelos se presentan en la sección 2.3.4.

Por otro lado, el modelado del fenómeno de atrapamiento de hidrógeno ha sido muy importante debido a la inevitable presencia de tortuosidad sobre la difusión de especies, en este caso de hidrógeno en los materiales [47-54]. El atrapamiento de hidrógeno se produce debido a que este elemento puede ser retenido por muchos defectos y partículas en el material tales como, sitios intersticiales, dislocaciones, vacancias, fronteras de grano y partículas de segunda fase como precipitados. Los modelos más aplicados son el de McNabb y Foster [21], Oriani [22] y más reciente la reformulación sobre el modelo de Oriani realizada por Dong *et al.* [47], presentados en la ecuación (2.5), (2.6) y (2.7), respectivamente.

$$\frac{\partial \theta_T}{\partial t} = kC_L(1 - \theta_T) - p\theta_T \quad (2.5)$$

$$K_T = \left(\frac{\theta_T}{1 - \theta_T}\right) \frac{1}{\theta_L} \quad (2.6)$$

$$\ln \frac{N_T}{N_L} + \frac{E_b}{RT} = \ln \left(\frac{D_L}{D_{eff}} - 1\right) \quad (2.7)$$

Los modelos antes mencionados son aplicados con el objetivo de evaluar el comportamiento de la difusión considerando atrapamiento de hidrógeno.

2.2.3. Microestructura: crecimiento, desorientación de grano y sus efectos sobre la difusión de hidrógeno

La microestructura de las superaleaciones estudiadas en este trabajo es de arreglo atómico cubico centrado en las caras, la fase matriz es la austenita (γ). Para la red cristalina del Ni, los valores del coeficiente de difusión (D_L) reportados para diferentes orientaciones cristalográficas son variados: $6.20E-14 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_{110}), $5.60E-14 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_{110}), $8.50E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_{111}), $6.50E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_{110}), $3.40E-13 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_{100}), $2.31E-14 \text{ m}^2/\text{s}$ (D_L) [55]. Estos resultados han sido obtenidos considerando solo red cristalina CCC correspondiente al Ni. No obstante, una vez que el material se vuelve policristalino, resultante de la adición de otros elementos, la difusión de hidrógeno aumenta por la cantidad de defectos generados que se consideran vías rápidas de difusión [1, 7]. Así, el impacto del estado de la microestructura sobre la permeabilidad de hidrógeno es muy importante. Diversos autores han encontrado una considerable influencia del tamaño de grano, orientación y partículas de segunda fase sobre la absorción de hidrógeno, también relacionado a trampas reversibles e irreversibles. Partiendo por el crecimiento de grano, este parámetro es importante debido a la directa relación de densidad de fronteras de grano. Es decir, a mayor tamaño de grano menor cantidad de fronteras, es decir, menor cantidad de trayectos de difusión rápida [56, 57]. Una forma de analizar el tamaño de grano es mediante el estudio de su crecimiento, comenzando por el cálculo de distribución de tamaño promedio. Para esto, la función lognormal ha sido ampliamente utilizada y aceptada para interpretar la densidad de distribución de tamaño de grano. La función antes mencionada, relaciona las mediciones de diámetro de grano (D_{grano}) y puede expresarse de la siguiente forma:

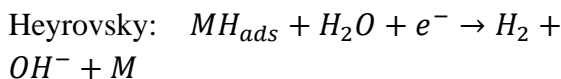
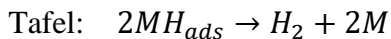
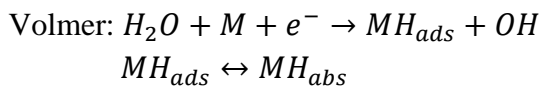
$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.8)$$

Donde σ es la desviación muestral y μ es la media; esto se cumple para valores $x > 0$. Evaluando mediciones de diámetros de grano mediante la función antes descrita, es posible obtener una interpretación de la distribución de grano en la microestructura del material que está relacionada con su crecimiento. Relacionado a esto, el criterio de Hillert [58] ha sido utilizado para determinar el porcentaje de crecimiento anormal de la microestructura, auxiliándose con el uso de la función lognormal antes descrita. Así, la relación $D = D_{grano}/D_{promedio}$ es considerada, que para este cálculo y siempre que $D \leq 2$ el crecimiento se considerará normal, presentándose crecimiento anormal para valores $D > 2$ (donde el diámetro promedio normalizado $D_{promedio} = 1$) [58]. Adicionalmente, el crecimiento de grano normal o anormal se encuentra directamente influenciado por las partículas presente en la microestructura, particularmente por precipitación en fronteras de grano. Los precipitados pueden provocar un efecto conocido como anclaje Zener, el cual restringe la migración de fronteras de grano, imposibilitando la recristalización, aumento de tamaño o generando crecimiento anormal [59, 60]. Por lo tanto, el análisis de distribución de densidad de tamaño de grano es necesario para entender mejor el estado de la microestructura del material, especialmente sobre la aplicación de tratamientos térmicos. Por otro lado, la desorientación de frontera de grano es otra característica microestructural que afecta directamente a la difusión de hidrógeno [55-57]. Este parámetro se relaciona con el ángulo de orientación entre granos y conectividad de puntos triples. En general, es viable clasificar al tipo de fronteras de grano como desorientaciones de bajo

ángulo (Σ 1), granos especiales ($3 \geq \Sigma \leq 29$) y alto ángulo ($\Sigma > 29$). Adicionalmente, los puntos triples pueden catalogarse como J_0 , J_1 , J_2 y J_3 , que corresponden a la conectividad “aleatoria”, es decir, de alto ángulo (J_0 y J_1) y conectividad especial (J_2 y J_3). Siendo las configuraciones J_0 (R-R-R), J_1 (R-R- Σ), J_2 (R- Σ - Σ) y J_3 (Σ - Σ - Σ), donde R denota fronteras de grano del tipo aleatoria y Σ fronteras de grano de tipo “especial” [55-57]. Algunos otros defectos como dislocaciones, inclusiones, vacancias o las llamadas dislocaciones de geometría necesaria (GND, por sus siglas en inglés) también influyen sobre la difusión de H, en general comportándose las anteriores como trampas reversibles [56, 57].

2.2.4. Prueba de permeabilidad de hidrógeno

Como se mencionó al principio del apartado 2.2, la fragilización por hidrógeno ocurre debido a la presencia de este elemento dentro de la red cristalina del material. La adsorción, absorción y recombinación son los factores que influyen en la difusión de hidrógeno. Para esto, se han desarrollado técnicas experimentales para determinar características como el flujo en estado estable y coeficiente de difusión efectivo del hidrógeno. Estas, en conjunto con la caracterización del material, aportan información para el entendimiento de los principales parámetros que afectan a la difusividad del hidrógeno. El experimento de la doble celda, desarrollado por Devanathan-Stachurski ha sido ampliamente utilizado para la evaluación de permeabilidad de hidrógeno sobre metales y aleaciones. Esta forma de evaluación consiste en una doble celda electroquímica, para lo cual, un lado se enfoca en la generación de hidrógeno (lado catódico) sobre la superficie del material a estudiar, mientras el otro es empleado para medir la cantidad de este elemento que difunde (lado anódico) [61-69]. El hidrógeno es generado por la reducción del protón en la zona catódica de la celda a través de la aplicación de un potencial y una corriente constante. Este elemento que difunde y permea a través de la membrana metálica es detectado en la zona anódica de la celda mediante su oxidación bajo un control potencioestático. Lo que se detecta es la corriente de oxidación producto de la permeación del hidrógeno en función del tiempo [61-69]. Las reacciones presentes en la doble celda pueden presentarse como se muestra a continuación [69]:



La norma ASTM G-148 e ISO 17081:2014 establece condiciones estándar para realizar el experimento de la doble celda a diferentes condiciones [70, 71]. Esta práctica mide el D_{eff} , contemplando trampas reversibles e irreversibles. El esquema del experimento se muestra en la Figura 2.2.

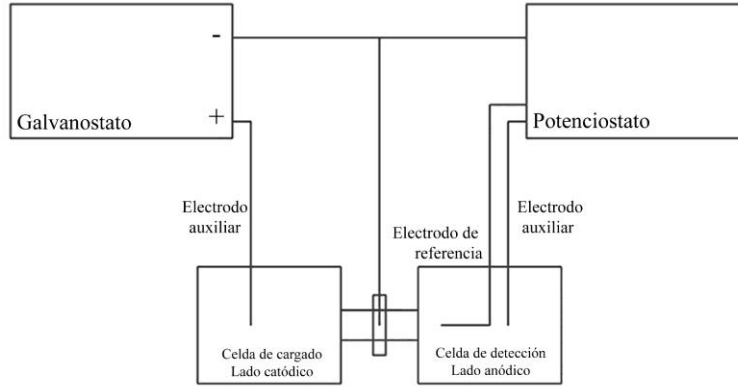


Figura 2.2. Esquema del experimento de la doble celda para pruebas de permeabilidad [70, 71].

Por otro lado, a partir de las mediciones de la corriente anódica en la prueba de permeabilidad, las normas proporcionan métodos para calcular el J_{ss} , la concentración de hidrógeno sobre la superficie del material y el D_{eff} . Aun cuando las ecuaciones proporcionadas en la norma han sido criticadas en función de las condiciones de frontera que engloban los experimentos [72], este método ha sido aceptado y continúa siendo utilizado auxiliándose de la caracterización de los materiales analizados. Igualmente, el método de Laplace y Fourier presentan soluciones que pueden utilizarse para comparar resultados [73]. A continuación, se muestran las ecuaciones correspondientes al cálculo de J_{ss} y método de time lag (t_{lag}) para obtener el D_{eff} , ecuaciones (2.9) y (2.10). Las ecuaciones correspondientes a Laplace y Fourier se presentan mediante las ecuaciones (2.11) y (2.12).

$$J(t) = \frac{I(t)}{F} \quad (2.9)$$

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (2.10)$$

$$\frac{J}{J_{ss}} = 1 - 2exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L^2}\right) \quad (2.11)$$

$$\frac{J}{J_{ss}} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{L}{(Dt)^{1/2}} exp\left(-\frac{L}{4Dt}\right) \quad (2.12)$$

Donde $J(t)$ es el flujo monoatómico de hidrógeno en función del tiempo ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$), $I(t)$ representa la corriente de permeabilidad en función del tiempo ($\mu\text{A}/\text{s}$), el área expuesta de la muestra en la celda de oxidación está representada por A (cm^2) y $F =$ constante de Faraday ($9.6485\text{E}4$ C/mol). Respecto a las ecuaciones calcular D_{eff} , L expresa el espesor de la muestra en cm y t_{lag} es el tiempo necesario para alcanzar la relación $J_t/J_{ss} = 0.63$. En relación con las soluciones de Fourier y Laplace, la variable $D = D_{eff}$. Adicionalmente, la norma proporciona una solución a la segunda ley de Fick para verificar el comportamiento de los resultados experimentales, es suficiente una evaluación

desde $n=1$ hasta $n=6$, ver ecuación (2.13). Para la ecuación antes mencionada $\tau = D_{eff}t/L^2$. Todos los modelos antes mencionados para el cálculo de D_{eff} , así como para la ecuación (2.13), son viables para señales de aumento de corriente anódica en los transientes [73].

$$\frac{J(t)}{J_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2\tau) \quad (2.13)$$

2.3. Redes neuronales artificiales; modelaje predictivo e importancia relativa

2.3.1. Modelaje predictivo

El desarrollo de inteligencia artificial en diversos campos de la ciencia y la tecnología ha facilitado actividades de predicción, procesos varios y optimización. Su alcance y aplicaciones son extensas, las cuales incluyen desde brazos robóticos programados para desarrollar tareas específicas, predicción y optimización en ciencia tecnología e ingeniería, asistentes virtuales, hasta sistemas tan complejos como el actual modelo de lenguaje autorregresivo mediante uso de red neuronal, conocido como chat GPT-4. Las RNAs son modelos de aprendizaje automático inspirados en el cerebro humano. Estas estructuras computacionales están diseñadas para procesar información y aprender patrones a partir de datos de entrada, permitiendo la solución de problemas complejos en áreas como la visión por computadora, el procesamiento del lenguaje natural, la medicina y la robótica entre otras [74]. El funcionamiento de una red neuronal se basa en la interconexión de nodos o neuronas artificiales, organizadas en capas y comunicadas mediante conexiones ponderadas. Cada neurona procesa su entrada mediante una función de transferencia y produce una salida que se transmite a las neuronas de la capa siguiente. Este proceso se realiza en varias capas, y la salida final se obtiene a través de una o varias neuronas en la capa de salida. Una de las características clave de las redes neuronales es su capacidad para aprender de datos obtenidos ya sea de modelaje matemático o experimentación. Durante el entrenamiento, la red ajusta los pesos de las conexiones ponderadas basándose en los datos de entrada y las salidas deseadas, lo cual permite que la red aprenda a representar patrones y realizar predicciones o clasificaciones con alta precisión [74-76]. Las redes neuronales artificiales tienen aplicaciones en diversos campos, por ejemplo, en la visión por computadora, que se utiliza para la detección de objetos, el reconocimiento de imágenes y su etiquetado automático. En el procesamiento del lenguaje natural, se aplican en la traducción automática, el análisis de sentimientos y la generación de texto. En la medicina, se emplean para el diagnóstico de enfermedades, la predicción de resultados clínicos y la asistencia en cirugías. En la robótica, se usan para la navegación autónoma, el reconocimiento de objetos y la toma de decisiones. Respecto a ingeniería, ha sido aplicada para la predicción de comportamiento, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, por mencionar algunos ejemplos [74-76].

2.3.2. Importancia relativa

Relacionado a las RNAs, una vez entrenado satisfactoriamente un modelo predictivo, es posible calcular el impacto de las variables de entrada sobre las salidas mediante el análisis y manipulación de los pesos resultantes. A esto se le conoce como importancia relativa, y su cálculo resulta útil para conocer el efecto de las características asociadas a los diferentes comportamientos obtenidos mediante modelado o experimentación. Para obtener la importancia relativa es posible implementar un análisis de sensibilidad o el algoritmo de Garson [77]. El análisis de sensibilidad se desarrolla estudiando el efecto de cada característica de entrada sobre la salida. Por otro lado, el algoritmo de Garson utiliza la relación expresada en la ecuación (2.14) para calcular la importancia de cada variable. El procedimiento se realiza obteniendo los pesos de la red neuronal y aplicando el algoritmo, los resultados se expresan en porcentaje de importancia.

$$I_{Rax_n c} = \frac{\sum_{by_1}^{N_o} \left[\frac{|W_{ax_n by_n}^{eo}| * |W_{by_n c}^{os}|}{\sum_{ax_1}^{N_e} |W_{ax_n by_n}^{eo}|} \right]}{\sum_{ax_1}^{N_e} \left[\sum_{by_1}^{N_o} \frac{|W_{ax_n by_n}^{eo}| * |W_{by_n c}^{os}|}{\sum_{ax_1}^{N_e} |W_{ax_n by_n}^{eo}|} \right]} \quad (2.14)$$

Donde $I_{Rax_n c}$ es la importancia relativa de la variable x_n en la capa de entrada a sobre la variable de salida c ; N_e y N_o son el número total de neuronas de entrada y ocultas, respectivamente. El término W representa el peso de la conexión, los superíndices e , o y s se refieren a neuronas de entrada, ocultas y de salida respectivamente, y finalmente b e y_n simbolizan a la capa oculta y su número de neurona, respectivamente. En la Figura 2.3 se presenta para su mejor descripción un arreglo de red neuronal artificial relacionado a la explicación anterior de la ecuación del algoritmo de Garson.

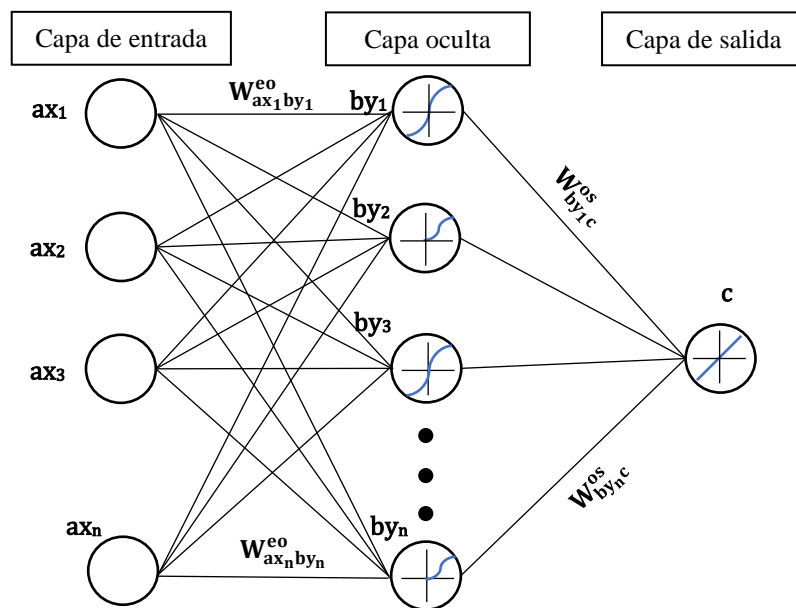


Figura 2.3. Esquema de conexiones de una red neuronal artificial.

Capítulo 3. Metodología experimental y desarrollo de modelos teóricos

3.1. Diseño y fabricación de la superaleación en el sistema Ni-Cr-Fe-C

3.1.1. Formación de fases en equilibrio termodinámico (método CALPHAD)

El sistema estudiado en este trabajo contiene principalmente los elementos Ni-Cr-Fe-C, por lo que el análisis de las fases termodinámicamente estables durante el proceso de fusión y solidificación es de vital importancia. Este sistema es cuaternario complicando el cálculo de fases, no obstante, las reacciones en el sistema pueden separarse en sistemas ternarios. A continuación, se presenta un estudio realizado mediante el método CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) para obtener diagramas de fases ternarios y de solidificación Scheil-Gulliver. Este análisis se realizó a 800 y 1100°C, temperaturas correspondientes a los tratamientos térmicos posteriormente aplicados. La fundamentación del modelaje termodinámico aplicado por el método Calphad puede describirse de acuerdo con el trabajo reportado por Liu *et al.* 2020 [78], respecto a las fases principales estables las cuales son: “líquido, fcc, bcc, cementita, M_7C_3 , M_3C_2 , $M_{23}C_6$ y σ ”. La fase líquida es tratada como un modelo sustitucional y comúnmente por el polinomio Redlich-Kister, la energía molar de Gibbs puede ser expresada de la siguiente forma [78]:

$${}^0G_m^{liquid} = \sum_{i=1}^4 x_i {}^0G_i^{liquid} + RT \sum_{i=1}^4 x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 x_i x_j L_{i,j} + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \sum_{k=j+1}^4 x_i x_j x_k L_{i,j,k} \quad (3.15)$$

donde x_i es la fracción molar de un elemento “ i ”, ${}^0G_i^{liquid}$ es la energía de Gibbs en estado líquido del elemento “ i ”. Las constantes de los gases y temperatura absoluta se representan como R y T , respectivamente. El término denotado por $RT \sum_{i=1}^4 x_i \ln x_i$ expresa la contribución a la energía de Gibbs de la entropía ideal de mezcla. $L_{i,j}$ y $L_{i,j,k}$ representan los parámetros de interacción binaria y ternaria en la fase líquida.

Continuando con las fases, la solución sólida puede expresarse considerando dos modelos de subred $(Cr, Fe, Ni)_a (V, C)_c$, los cuales describen a soluciones sólidas intersticiales bcc y fcc, esto con la mezcla de elementos metálicos sobre la primer subred y el carbono sobre la subred intersticial. Siendo expresada la energía de Gibbs por mol de unidad de fórmula para $(Cr, Fe, Ni)_a (V, C)_c$ como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned} {}^0G_m^\Phi = & \sum_i \sum_j y'_i y''_j {}^0G_{i;j}^\Phi + RT \left(a \sum_i y'_i \ln y'_i + c \sum_j y''_j \ln y''_j \right) + \sum_i \sum_{l>i} \sum_j y'_i y'_l y''_j L_{i;l;j}^\Phi \\ & + \sum_i \sum_j \sum_{n>j} y'_i y''_j y''_n L_{i;j;n}^\Phi + y''_j y''_n \sum_i \sum_{l>i} y'_i y'_l L_{i;l;j;n}^\Phi + y'_i y'_l y''_m \sum_j y''_j L_{i;l,m;j}^\Phi \\ & + y'_i y'_l y''_m y''_j y''_n L_{i;l,m;j;n}^\Phi + \Delta G_m^{mag,\Phi} \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde $y'_i y''_j$ representa la fracción de sitios del elemento “ i ” sobre la primer y segunda subred. $G_{i;j}^\Phi$ expresa la energía de Gibbs del elemento puro “ i ” en un estado no magnético con los sitios intersticiales llenos del elemento “ j ”. $\Delta G_m^{mag,\Phi}$ es el modelo descrito por Hillert y Jarl, representa

el efecto de la contribución magnética. Por otro lado, los carburos M_3C_2 y M_7C_3 , siendo $M = Ni, Cr, Fe$ son tratados con dos modelos de subred $(Cr, Fe, Ni)_a(C)_c$. La energía de Gibbs es presentada mediante la expresión (17):

$${}^0G_m^\varphi = \sum y_i {}^0G_{i:C}^\varphi + aRT \sum y_i \ln y_i + {}^E G_m^\varphi \quad (3.17)$$

$${}^E G_m^\varphi = y_{Cr}y_{Fe}L_{Cr,Fe:C} + y_{Fe}y_{Ni}L_{Fe,Ni:C} + y_{Cr}y_{Ni}L_{Cr,Ni:C} + y_{Cr}y_{Fe}y_{Ni}L_{Cr,Fe,Ni:C} \quad (3.18)$$

donde $G_{i:C}^\varphi$ es la energía de Gibbs de los carburos binarios, $aRT \sum y_i \ln y_i$ representa la contribución de la entropía ideal. La ${}^E G_m^\varphi$ expresada en (6) es el exceso de energía de Gibbs.

Finalmente, los carburos del tipo $M_{23}C_6$ son tratados con tres modelos de subred $(Cr, Fe, Ni)_{20}(Cr, Fe, Ni)_3(C)_6$, por lo que la energía de Gibbs puede describirse de la siguiente forma:

$${}^0G_m^{M_{23}C_6} = \sum \sum y'_i y'_j {}^0G_{i,j:C} + 20RT \sum y'_i \ln y'_i + 3 \sum y'_j \ln y'_j + \sum \sum y'_i y'_j y'_k L_{i,j,k:C} \quad (3.19)$$

$i = Fe, Cr, Ni$

Los diagramas de fases ternarios para el sistema estudiado en este trabajo se presentan a continuación. Las condiciones analizadas fueron las siguientes: temperatura 1100 y 800 °C a una concentración principal de 28%Cr, 9%Fe y 0.5%C. Partiendo por el sistema Ni-Cr-Fe, como se muestra en la Figura 3.4a, puede observarse la formación principalmente de fase γ_1 y para concentraciones de $\approx 30\%$ Ni, $\approx 50\%$ Cr y $\approx 20\%$ Fe la formación de $\gamma_1 + \alpha_1$ es predominante.

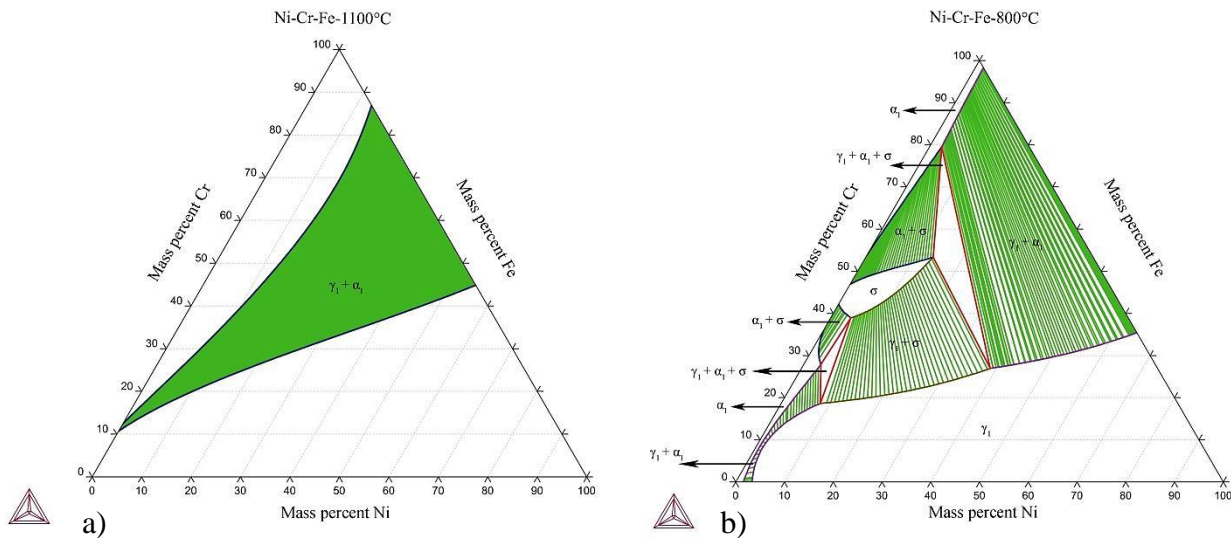


Figura 3.4. Diagramas ternarios del sistema Ni-Cr-Fe, a) 1100°C y b) 800°C.

La Figura 3.4b muestra principalmente la aparición de la fase σ a concentraciones altas de Cr. Esta última fase ha sido ampliamente reportada experimentalmente y se caracteriza por ser dañina, por lo que debe ser evitada en el diseño de aleaciones [79]. En el diagrama ternario del sistema Ni-Cr-C se aprecia la formación de precipitados de segunda fase, principalmente del tipo M_3C_2 , M_7C_3 y $M_{23}C_6$ (ver Figuras 3.5a y 3.5b).

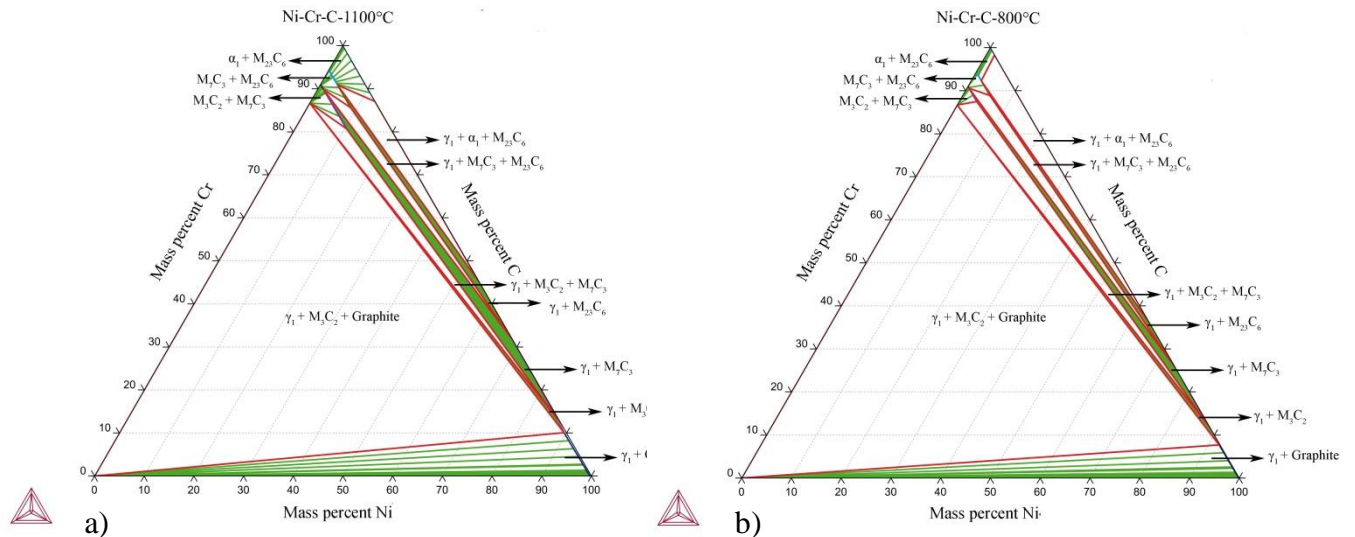


Figura 3.5. Diagramas ternarios del sistema Ni-Cr-C a) 1100°C y b) 800°C.

Los precipitados del tipo Cr:C son utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de ciertos materiales. Sin embargo, se ha demostrado que disminuyen la resistencia a la corrosión, volviendo susceptible el material a corrosión intergranular causada por el empobrecimiento de la capa de Cr_2O_3 [10]. El efecto de estos precipitados sobre la microestructura y el atrapamiento de hidrógeno serán discutidos en apartados posteriores. Las fases presentes en el sistema cuaternario aquí estudiado pueden considerarse similares al sistema Ni-Cr-C, esto debido a la alta afinidad del Cr por el C. Las fases son las siguientes: $\gamma_1 + M_3C_2 + M_7C_3 + M_{23}C_6$, en este caso de estudio no se encontrarán presentes fases como la, γ'' y δ debido a su nulo contenido de Nb, no obstante, para el caso de la aleación comercial Inconel 690, la fase γ' (Ni_3Ti) se encuentra presente debido a la presencia de Ti.

Por otro lado, se obtuvieron los diagramas de solidificación Scheil-Gulliver para los sistemas Ni-Cr-Fe y Ni-Cr-C. En la Figura 3.6 se muestran las fases presentes en el estado “líquido” y en la Figura 3.7 las correspondientes formadas en la matriz del sistema Ni-Cr-Fe.

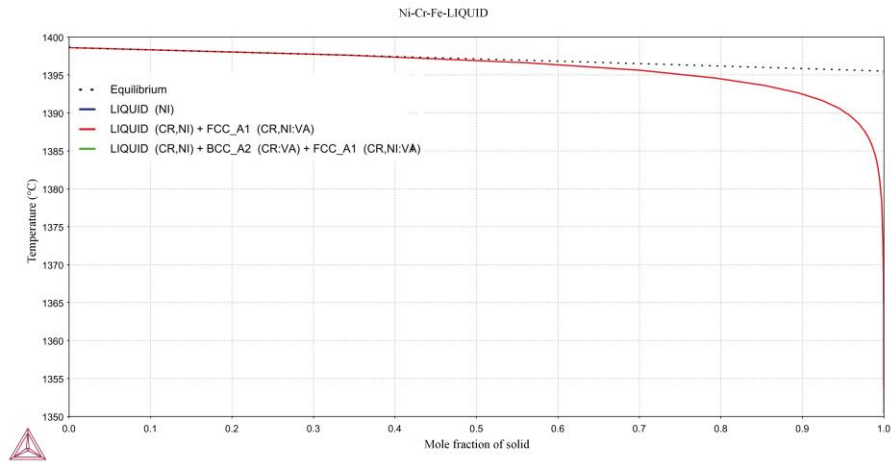


Figura 3.6. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-Fe-Líquido.

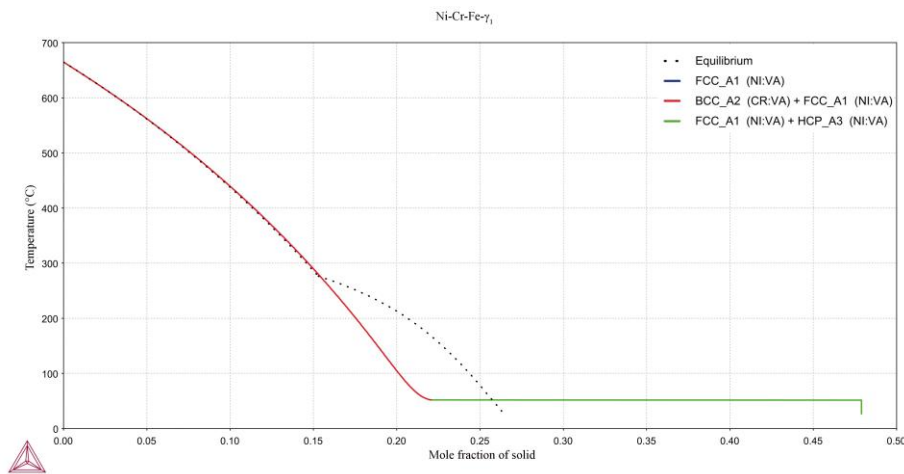


Figura 3.7. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-Fe-Matriz.

Es posible observar en las figuras anteriores la formación de γ_1 y $\gamma_1 + \alpha_1$ sobre la línea liquidus y γ_1 , $\gamma_1 + \alpha_1$ y $\gamma_1 + \epsilon$ sobre la matriz. La fase ϵ ha sido reportada experimentalmente en aleaciones con alto contenido de Ni, por lo que no se descarta su formación. Sin embargo, la concentración de esta fase debería ser extremadamente baja, y puede no ser considerada como un factor importante para efectos del presente trabajo. Respecto al sistema Ni-Cr-C, en la Figura 3.8 se presentan las fases formadas sobre la línea liquidus; es posible observar las fases γ_1 y $\gamma_1 + M_7C_3$. Este último precipitado ha sido caracterizado experimentalmente y es un compuesto de interés que influye en la difusión de hidrógeno en estas superaleaciones por su efecto de trampa irreversible [11, 12]. En la Figura 3.9 se muestra el diagrama de solidificación sobre la matriz. Las fases formadas son γ_1 , $\gamma_1 + M_7C_3$, $\gamma_1 + M_{23}C_6$ y $\gamma_1 + \epsilon + M_{23}C_6$.

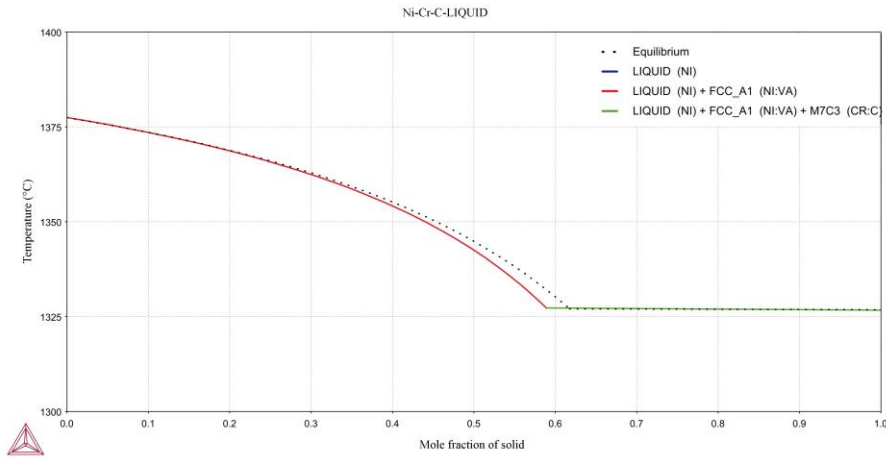


Figura 3.8. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-C-Líquido.

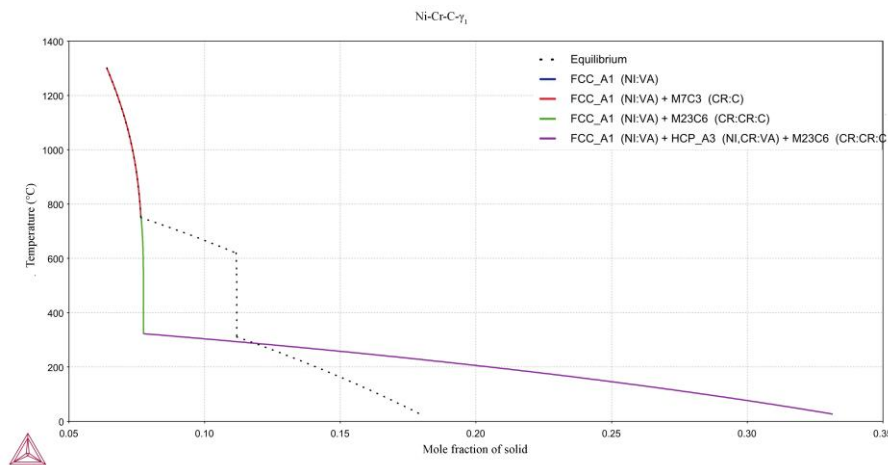


Figura 3.9. Diagramas de solidificación Scheil-Gulliver del sistema Ni-Cr-C-Matriz.

Es posible considerar una fuerte formación de las partículas de segunda fase M_7C_3 y $M_{23}C_6$ ya que adicional al análisis en equilibrio, éstas han sido reportadas experimentalmente. En particular, la reacción $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ es viable en condiciones de temperaturas de trabajo, por lo que es necesario tener en cuenta en el diseño de esta aleación la formación de M_7C_3 desde la solidificación [11].

3.1.2. Adquisición comercial y fabricación de superaleaciones base níquel

Se adquirieron superaleaciones comerciales Inconel 600 de Inco alloys Int. e Inconel 690 de Allvac Corporation (rotuladas: In 690 y In 600). La forma adquirida fue de placa de una pulgada de espesor. Por otro lado, se fabricaron superaleaciones Ni-Cr-Fe-C con 28%, 15% y 10% en peso de Cr (rotuladas: 28Cr, 15Cr y 10Cr), en condiciones de vacío mediante el uso de un horno de inducción con atmosfera controlada de argón. Las fusiones fueron coladas en molde metálico

recubierto de alúmina recristalizada. La capa de óxido formada durante el enfriamiento de las superaleaciones fue desbastada previamente al proceso de laminación en caliente, este último realizado a 950°C. Inicialmente, se realizó la colada para formar material en forma de placa a un espesor de 6mm, posteriormente, se laminó en dos pasos, 6mm → 3mm y 3mm → 1mm. Los procedimientos de colada y laminación se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Las placas resultantes de 1mm se utilizaron posteriormente para obtener muestras para caracterización metalográfica y pruebas de permeabilidad de hidrógeno. Este material laminado es referido a lo largo de este trabajo como, aleaciones experimentales en condiciones de “llegada”. Dicha aplicación de este rotulo es debido a que comúnmente los materiales comerciales en estado de llegada se encuentran en estado laminado. Finalmente, en algunas secciones de este trabajo se hace mención al material de colada como aleaciones en estado “dendrítico”.

3.2. Análisis elemental

3.2.1. Absorción atómica

Se aplicó un análisis elemental por absorción atómica sobre las superaleaciones experimentales para confirmar el porcentaje en peso agregado de Ni, Cr, Fe. Para este análisis se preparó polvo-limadura de las superaleaciones, el estudio se realizó mediante absorción atómica con fuente de plasma acoplada, analizador químico Avio 509 Perkin Elmer.

3.2.2. Análisis elemental CHNS/O

Para el estudio elemental CHNS/O, se preparó polvo-limadura de las superaleaciones fabricadas y comerciales empleando desbastadores nuevos para evitar la contaminación. Los análisis se aplicaron sobre las superaleaciones antes mencionadas para obtener el contenido de C de cada material. En relación con las comerciales, el porcentaje del contenido elemental fue proporcionado por el proveedor, sin embargo, también se realizó el estudio CHNS/O para confirmar la composición química. El equipo utilizado fue un analizador 2400 Series II CHNS/O, el cual opera basado en la técnica de análisis orgánico clásico Pregl-Dumas.

3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Con el objetivo de analizar la posible influencia del Cr sobre la red cristalina en solución sólida, en específico sobre el parámetro de red, y confirmar el sistema Ni-Cr-Fe, se realizó un análisis por difracción de rayos X (DRX) en las superaleaciones experimentales. El análisis se aplicó sobre placa de material en estado dendrítico mediante un equipo de difracción de rayos X con goniómetro acoplado de la marca Rigaku Miniflex DMAX 2200.

3.4. Tratamientos térmicos (TT)

Se aplicaron tratamientos térmicos a todas las superaleaciones con el objetivo de observar su efecto sobre la microestructura, relacionado al contenido de Cr y su influencia en compuestos Cr:C que a su vez afecta a la difusión de hidrógeno. En la Figura 3.10 se muestra un diagrama de los diferentes tratamientos térmicos aplicados.

Aplicación de TT en superaleaciones comerciales y experimentales:

- Condiciones de llegada: superaleaciones experimentales laminadas a 950°C e In 690 y In 600.
- Solubilizadas a 1100°C durante 1 hora y enfriamiento rápido (S1) —
- Solubilizadas a 1100°C durante 1 hora y enfriamiento rápido; envejecidas a 800°C durante 1 hora y enfriamiento rápido (S1E1) —
- Solubilizadas a 1100°C durante 1 hora y enfriamiento rápido; envejecidas a 800°C durante 8 horas y enfriamiento rápido (S1E8) —
- Solubilizadas a 1100°C durante 2 horas y enfriamiento rápido (S2) —

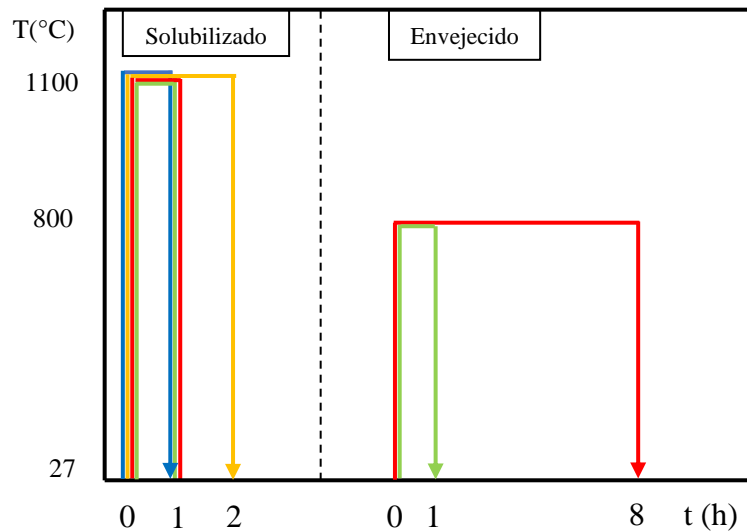


Figura 3.10. Esquema de tratamientos térmicos aplicados.

La relación de muestras tratadas térmicamente consideradas para pruebas de permeabilidad de hidrógeno se muestra a continuación:

- 5 muestras TT: S1.
- 5 muestras TT: S1E1.
- 3 muestras (In 690, In 600 y 28Cr) TT: S1E8.
- 3 muestras (28Cr, 15Cr y 10Cr) TT: S2.

Siendo un total de 21 muestras, considerando el material en condición de llegada (5 muestras adicionalmente). Es importante mencionar que debido a los alcances planteados en este trabajo no se incluyeron pruebas de permeabilidad de hidrógeno sobre muestras con TT aplicados, solo se obtuvieron mediciones para muestras de llegada y una repetición de resultados, esto se presenta en la sección 3.7.2.

Para el caso de la metalografía, el total de muestras fue de 26 (adicionando 15Cr y 10Cr en condiciones S1E8 y 3 experimentales 28Cr, 15Cr y 10Cr en estado dendrítico). Se realizó enfriamiento rápido con agua a temperatura ambiente en todos los TT aplicados.

3.5. Metalografía. Preparación de muestras, análisis mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB)

3.5.1. Preparación de muestras

La preparación metalográfica se realizó siguiendo la siguiente secuencia:

- Desbaste con papel-lija de carburo de silicio de grano 120 a 4000
- Pulido grueso con alúmina de $1\mu\text{m}$
- Pulido fino con alúmina de $0.5\mu\text{m}$, $0.03\mu\text{m}$ y finalmente con sílica coloidal de $0.01\mu\text{m}$
- Revelado de microestructura mediante ataque electroquímico, empleando ácido oxálico en solución acuosa a una concentración de 12% y con un potencial aplicado de 15V con 1.5A de corriente.

3.5.2. Medición de tamaño de grano promedio, tamaño de precipitado promedio y fracción precipitada

Con el objetivo de medir características microestructurales, se empleó el software ImageJ sobre micrografías obtenidas en MO. La relación y metodología implementada para todas las muestras de llegada y con tratamiento térmico fue la siguiente:

- Tamaño de grano promedio (TGP, μm). Se realizó la medición de al menos 50 granos de las microestructuras, los aspectos mencionados en la norma ASTM E112-12 fueron considerados, no obstante, se realizaron las mediciones mediante el método de polígonos irregulares. El área medida fue de $\approx 1\text{ mm}^2$ (hasta 4 mm^2 en microestructuras con tamaño de grano mayor a $150\mu\text{m}$).
- Tamaño de precipitado promedio (TPP, μm) y fracción precipitada (área total de precipitados medidos sobre área total, A_P/A_{total}). Se realizaron evaluaciones de precipitados aparentes, el área analizada por cada muestra fue de 4.3 mm^2 y la cantidad de mediciones, en función de la calidad de la imagen, fue desde 150 hasta ≈ 3000 por muestra, considerando un criterio de redondez mayor a 0.5.

3.5.3. Caracterización mecánica, ensayo de microdureza Vickers

Para analizar un posible cambio en la dureza del material causado por los tratamientos térmicos, precipitación y laminación en caliente, se aplicó un ensayo de microdureza Vickers. Previamente a la aplicación del ensayo en todas las muestras, se obtuvo una curva de calibración para seleccionar la carga a utilizar; esto se realizó sobre muestras de Inconel 600 en condiciones de llegada. Se aplicaron y midieron 10 indentaciones por cada una de las cargas disponibles en el microdurómetro utilizado. En la Figura 3.11 se presenta el equipo, indentaciones ejemplo y la curva de calibración obtenida, consecuentemente, la carga aplicada a todas las muestras fue de 200 gF.

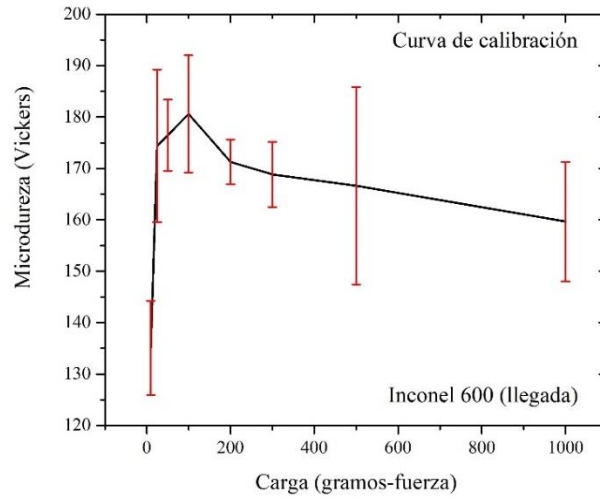


Figura 3.11. Curva de calibración para la selección de carga del ensayo de microdureza Vickers.

3.5.4. Microscopía electrónica de barrido, observación de morfología y mapeos elementales

Las muestras estudiadas por MO también fueron analizadas mediante MEB para observar a morfología de microestructuras, precipitados y obtener un análisis elemental cualitativo mediante espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS por sus siglas en inglés). Se estudiaron las superaleaciones Inconel en estado de llegada, experimentales de colada y laminadas. También se estudiaron algunas muestras tratadas térmicamente, fueron seleccionadas las muestras que presentaron mayor valor de FP en cada TT.

3.6. Fabricación y preparación de placas de espesor definido para las pruebas de permeabilidad

Para las superaleaciones Inconel, las muestras fueron fabricadas mediante corte por electroerosión, obteniendo placas de ≤ 1 mm de espesor. Las muestras de las superaleaciones experimentales fueron obtenidas mediante laminación en caliente, estas se precalentaron a una temperatura de 950 °C y se laminaron hasta llegar a un espesor de 1 mm; proceso realizado en dos pasos de reducción, de 6 mm \rightarrow 3 mm y de 3 mm \rightarrow 1 mm. En ambos casos, se cortaron muestras pequeñas cuyas medidas se presentan en la Figura 3.12a, para este corte se utilizó discos de corte fino a alta velocidad y

empleando refrigerante para evitar el posible cambio en la microestructura generado por el aumento en la temperatura. Para este proceso final, se diseñó en software CAD una mesa de corte miniatura, la cual fue impresa en 3D incluyendo un sistema de refrigerado por agua. Este dispositivo se desarrolló e implementó en función de las dimensiones y la cantidad de muestras a obtener, el diseño CAD se muestra en la Figura 3.12b y la mesa impresa en la Figura 3.12c.

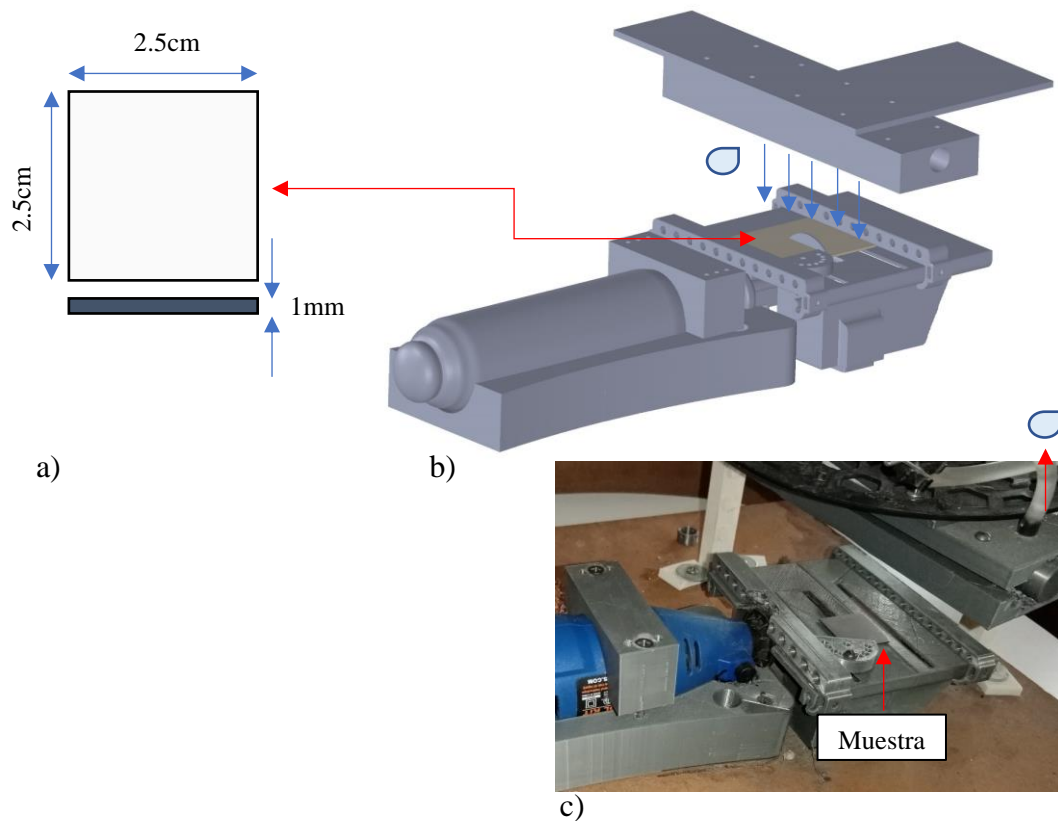


Figura 3.12. Corte de muestras para pruebas de permeabilidad de hidrógeno, a) Dimensiones de muestras, b) Diseño cad de mesa de corte y c) Mesa impresa en 3D.

3.7. Prueba de permeabilidad

Se realizaron pruebas de permeabilidad en muestras sin tratamiento térmico, por duplicado, y adicionalmente pruebas sobre Inconel 600 con un recubrimiento de Au-Pd. Las mediciones se efectuaron electroquímicamente utilizando el experimento de la doble celda propuesto por Devanathan and Stachursky, bajo la norma ASTM G-148. La prueba consistió en cargar hidrógeno sobre la superficie de la aleación a evaluar y posteriormente medir el mismo que permea a través de las muestras. Para esto, el experimento se compuso de una doble celda, siendo formada por la celda de cargado (lado catódico), y de detección (lado anódico). En el lado catódico, se produjo

hidrógeno utilizando una solución ácida compuesta por 0.1 mol/l de H_2SO_4 . También, se agregó un trióxido de arsénico ($5E-5$ mol/l, As_2O_3) como retardante en la recombinación $H \rightarrow H_2$ [7, 12]. En el lado anódico fue empleada una solución alcalina de NaOH a 0.1 mol/l. El control de la polarización en la celda de detección se realizó potencioestáticamente a un voltaje de +300 mV. Respecto al lado catódico, se realizó el cargado a una densidad de corriente de 40 mA/cm^2 . El esquema del experimento, así como la celda diseñada y fabricada se presentan en la Figura 3.13.

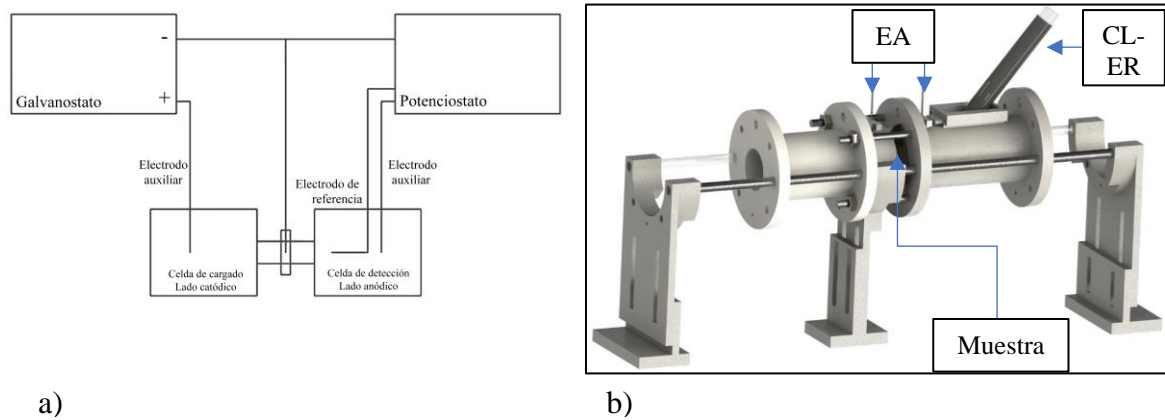


Figura 3.13. Experimento doble celda para pruebas de permeabilidad de hidrógeno, a) Esquema doble celda, b) Renderizado CAD (EA: electrodo auxiliar de grafito, CL: capilar de Luggin, ER: electrodo de referencia Ag/AgCl). Reactor fabricado en politetrafluoroetileno.

3.7.1. Cálculo de flujo en estado estable, y coeficiente de difusión efectivo mediante la aplicación de los métodos: *time lag* (norma ASTM G-148), Fourier y Laplace

Como resultado de la prueba electroquímica se obtuvieron señales de corriente (mA) vs tiempo (s), similares a las mostradas en la Figura 3.14a. Se realizó el estudio de difusión mediante el análisis de dos transientes, en la Figura antes mencionada es posible observar la señal obtenida de estos. El inicio y final del primer transiente se señala en flechas verdes. Una vez que se alcanza un flujo estable, se suspende el cargado de hidrogeno y se estabiliza la señal de caída de corriente. Posteriormente, se vuelve a realizar el cargado, dando paso al segundo transiente, se señala en flechas rojas el inicio y final de la prueba antes mencionada. Los datos resultantes fueron tratados para el análisis de los transientes, (ver Figura 3.14b). Posteriormente, para el cálculo de D_{eff} y J_{ss} se utilizaron las ecuaciones (2.9), (2.10), (2.11) y (2.12), descritas anteriormente, obteniendo resultados con tres modelos diferentes. Finalmente, para verificar el ajuste a la segunda ley de Fick de los transientes, la ecuación (2.13) se aplicó hasta un valor de $n = 6$ obteniendo comparación de graficas como las que se muestra en la Figura 3.14c. En general, lo antes descrito compone el procedimiento para el cálculo de D_{eff} y J_{ss} correspondiente a todas las superaleaciones evaluadas.

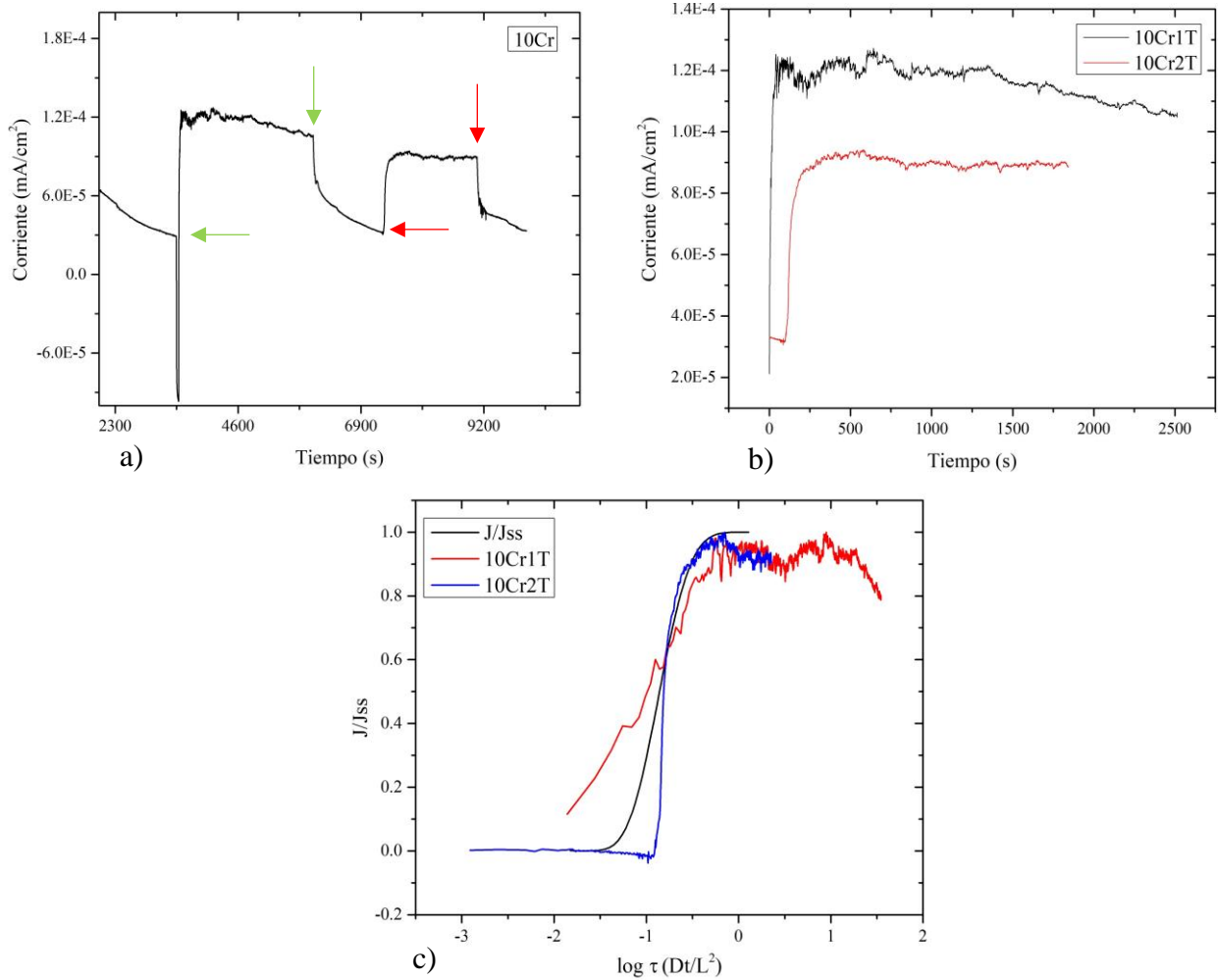


Figura 3.14. Ejemplo de adquisición de datos experimentales en pruebas de permeabilidad de H, a) Señales de corriente (mA/cm^2) vs tiempo (s), b) Discretización de transientes y c) Comparación entre datos experimentales normalizados y la solución de la ley de Fick.

3.7.2. Permeabilidad de hidrógeno en Inconel 600 con y sin recubrimiento de Au-Pd

En este apartado se presenta el desarrollo de un trabajo complementario a los objetivos principales, como parte de las recomendaciones del comité jurado y cuyo objetivo fue validar los primeros 5 resultados de las pruebas de permeabilidad sobre las superaleaciones en condiciones de llegada. Adicionalmente se realizó experimentación complementaria sobre Inconel 600, siendo esta aleación el material de ayuda para analizar los resultados. En esta última aleación se calcularon valores de D_{eff} y J_{ss} bajo las siguientes condiciones de preparación de muestra:

- Desbaste lija 600 con recubrimiento de Au/Pd.
- Desbaste lija 600 sin recubrimiento.

Al respecto, la norma ASTM G-148 estipula la necesidad de aplicar un recubrimiento de Ni o Pd. Las pruebas realizadas al inicio fueron evaluadas sin la aplicación de capa de Pd, esto debido al

alto contenido de Ni en las muestras, generando resistencia a la oxidación en el lado anódico. Sin embargo, los primeros resultados de permeabilidad arrojaron valores de D_{eff} y J_{ss} relativamente altos, por lo que fue sugerido repetir los experimentos. Así, se adquirieron evaluaciones adicionales para todas las superaleaciones incluyendo la Inconel 600 a diferentes condiciones de preparación. De forma preliminar, se encontraron órdenes de magnitud similares a las primeras pruebas. En la sección de resultados y discusión se plantea la razón hipotética de este comportamiento soportado por reportes de literatura.

3.7.3. Densidad de trampas de hidrógeno

El modelo desarrollado por Dong, ecuación (2.7), fue utilizado para el cálculo de densidad de trampas. Los valores de los parámetros aplicados fueron los siguientes: D_{eff} extraído de datos experimentales, $D_L = 2.31E-14$ m²/s, $Eb = 0.2$ eV [69]. Se consideró un valor de temperatura ambiente. Por otro lado, N_L representa la densidad de sitios intersticiales/m³, en este caso relacionado al sistema Ni-Cr-Fe-C. Este cálculo se realizó considerando 12 sitios intersticiales: 8 tetraédricos y 4 octaédricos correspondientes a una estructura CCC. Se aplicó la ecuación descrita por Krom *et al.* 2000 [80]. Adicionalmente se desarrolló un método para efectuar el mismo cálculo (concebido por el autor). La relación de Krom y la propuesta en este trabajo se presentan a continuación, en las ecuaciones (3.20) y (3.21), respectivamente:

$$N_L = \frac{N_A \beta \rho}{P_A} \quad (3.20)$$

$$N_L = \frac{NI_C}{a^3} \quad (3.21)$$

Para la ecuación de Krom, N_A es el número de Avogadro (6.023E23 átomos/mol), β el número de sitios intersticiales por átomo (3 para el caso de una estructura CCC), ρ la densidad del metal (kg/m³) y P_A es el peso atómico (kg/mol). Para el modelo desarrollado, y considerando la misma ocupación del hidrógeno en sitios tetraédricos y octaédricos, NI_C expresa el número de sitios intersticiales por celda unitaria (12 para el caso de estructuras CCC), y a^3 representa su volumen. Los cálculos de N_L se realizaron utilizando datos experimentales extraídos del análisis por DRX; una vez obtenido N_L se aplicó la ecuación (2.7) para el cálculo la densidad de trampas (N_T).

3.8. Modelo predictivo: aplicación de redes neuronales artificiales y algoritmo de Garson

Una vez caracterizado el material y realizadas las pruebas de permeabilidad, se desarrolló un modelo predictivo mediante redes neuronales artificiales. Se consideraron las características, tales como: composición química, propiedades microestructurales, D_{eff} y J_{ss} para el entrenamiento de los modelos. Las variables de entrada fueron las siguientes: transiente evaluado, contenido en porcentaje en peso del sistema principal Ni-Cr-Fe-C, contenido de Ti, lo anterior considerando a este elemento como principal diferenciante del Inconel 690 para con el resto de las superaleaciones, y el recubrimiento aplicado de Au/Pd sobre la aleación In 600. Adicionalmente, tres características

microestructurales fueron agregadas como entradas, las cuales fueron: TGP, TPP, y FP. Por otro lado, las variables de salida fueron los valores de D_{eff} y J_{ss} . Para esto se computaron redes neuronales independientes para cada variable de salida. En total se utilizaron 20 paquetes de datos para el desarrollo de los modelos. En la Tabla 3.2 se presenta la relación de entradas y salidas implementadas en todos los modelos predictivos desarrollados.

La metodología del tratamiento de datos de entrada y salida, así como el entrenamiento y evaluación del modelo predictivo se presenta a continuación:

- Tratamiento de datos. La base de datos se construyó a través de los resultados de caracterizaciones químicas elementales, mediciones de características microestructurales y evaluaciones de las pruebas de permeabilidad entre otros aspectos. Estos resultados fueron normalizados para obtener valores desde 0 a 1 y -1 a 1, para posteriormente implementar las funciones sigmoide e hiperbólica, ecuaciones (3.22) y (3.23) respectivamente, como funciones de transferencia en las neuronas de la red.
- Entrenamiento de redes neuronales. Se entrenaron 40 redes neuronales aplicando solo una capa oculta, y variando el tipo de normalizado de datos, funciones de transferencia y número de neuronas; también, manteniendo constante la función de transferencia en la salida, siendo esta la función lineal. El entrenamiento fue supervisado, es decir, el aprendizaje se evaluó comparando los resultados predichos con los experimentales conocidos; para esto se utilizó regresión lineal aplicando el método del mínimo error cuadrático (MSE, por sus siglas en inglés). Además, se usó, el algoritmo Levenberg-Marquart para el aprendizaje de la red neuronal; este algoritmo ha sido ampliamente utilizado en este tipo de aplicaciones de inteligencia artificial [81-83]. Por otro lado, los datos para el entrenamiento fueron divididos de la siguiente forma: 70% para entrenamiento, 15% para una primera validación y 15% para una prueba final. Este último 15% de datos no formó parte del código original, por lo que la red neuronal en su proceso de entrenamiento no interactuó con estos. Este último proceso se realiza para probar la capacidad de predicción de la red y verificar que esté entrenada. Debido a que no se consideró realizar las pruebas de permeabilidad sobre muestras con tratamiento térmico, el modelo predictivo solo se entrenó con paquetes de datos correspondientes a las superaleaciones experimentales en estado laminado y comerciales de llegada.

Tabla 3.2. Entradas y salidas utilizadas para el entrenamiento de los modelos predictivos.

Orden de las entradas en la red neuronal	Variable de entrada	Variables de salida
1	Transiente	
2	Ni %peso	
3	Cr %peso	
4	Fe %peso	
5	C %peso	D_{eff} m ² /s
6	Ti %peso	J_{ss} mol/cm ² s
7	Recubrimiento Au/Pd	
8	TGP μm	
9	TPP μm	
10	FP AP/A _{total}	

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (3.22)$$

$$f(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad (3.23)$$

Por otro lado, el algoritmo de Garson se aplicó una vez obtenidas las redes neuronales finales, seleccionando las dos mejores evaluadas respecto a coeficiente de correlación lineal. El algoritmo se utilizó para calcular la importancia relativa de cada variable de entrada sobre las variables de salida. En este caso, se refiere al impacto de cada característica considerada en la red neuronal sobre D_{eff} y J_{ss} . La ecuación y esquema correspondientes a este algoritmo se mostraron en el capítulo 2.

3.9. Microscopia electrónica de transmisión

La observación mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se realizó con el objetivo de encontrar sistemas de deslizamiento activos generados por la concentración de hidrógeno dentro del material. El equipo utilizado fue un JEOL JEM-2010, operado a 200kV. Se planteó evaluar una comparación entre observaciones para muestras permeadas y no permeadas. No obstante, debido a la extensa cantidad de muestras con tratamiento térmico y de llegada, la estrategia de selección fue emplear la aleación Inconel 600. El desarrollo de la metodología se compuso por la evaluación de la aleación comercial en estado de llegada y de la misma cargada con hidrógeno. Puesto que las superaleaciones pertenecen al sistema Ni-Cr-Fe-C, es posible realizar el análisis por TEM solo en un tipo de muestra. Así, el objetivo fue enfocado

en identificar el sistema de deslizamiento activo generado por el exceso de hidrógeno en el Inconel permeado comparado con su estado de llegada. El procedimiento de preparación de muestras comenzó por el corte del material mediante electroerosión, obteniendo placas delgadas con espesores poco menor a 0.3mm y se realizaron las pruebas de permeabilidad de hidrógeno correspondientes. Posteriormente, se desbastaron con papel lija hasta obtener muestras de 150 a 100 μm de espesor y se formaron discos de 3mm de diámetro. Una vez terminado el desbaste, se realizó un acabado cóncavo empleando pasta de diamante de 3 μm . Por último, se aplicó un pulido electroquímico usando un twinjet de la marca Tenupol, modelo 5. En este proceso, se utilizó nitrógeno en la unidad de enfriamiento y una solución de HClO_4 al 10% en $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ absoluto como electrolito. Se adquirieron imágenes de morfología y patrones de difracción de electrones.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Análisis elemental

4.1.1. Absorción atómica

En la Tabla 4.3 se presentan las composiciones químicas de todas las muestras estudiadas en este trabajo. Las superaleaciones experimentales mostraron un control adecuado en el contenido elemental de Ni-Cr-Fe. Así mismo, puede observarse que la variación en el contenido de Cr fue alcanzada satisfactoriamente, abarcando un rango correspondiente desde In 600 hasta In 690.

Tabla 4.3. Composición química de las superaleaciones estudiadas.

Aleación	Composición química (% peso)							
	Cr	Fe	Ti	Cu	Mn	Si	C	Ni
28Cr	28.2	9.3	-	-	-	-	-	62.3
15Cr	15.0	9.6	-	-	-	-	-	75.3
10Cr	10.2	9.3	-	-	-	-	-	80.4
* In 690	27.5	9.2	0.3	0.5	0.2	0.5	0.05	61.6
* In 600	15.7	6.9	-	0.05	0.2	0.007	0.08	77.0

* Reportes de fabricante

4.1.2. Análisis elemental de contenido de carbono

El análisis elemental de CHNS/O se realizó para conocer el contenido de C de las superaleaciones experimentales y comerciales. Esto debido a que el contenido de este elemento es fundamental en la formación de precipitados. Los resultados (ver Tabla 4.4) muestran porcentajes relativamente altos comparados con el rango común reportado en la literatura [4]. Las superaleaciones 10Cr y 15Cr presentaron un porcentaje de C similar. Para el caso de 28Cr, su valor es el más alto de todas las superaleaciones, siendo mucho mayor que el considerado en el rango antes mencionado. El alto contenido en C puede influir directamente en el D_{eff} , debido a la densidad de trampas irreversibles en el material, las cuales puede formarse por los compuestos M_7C_3 y $M_{23}C_6$.

Tabla 4.4. Análisis elemental de carbono en superaleaciones comerciales y experimentales.

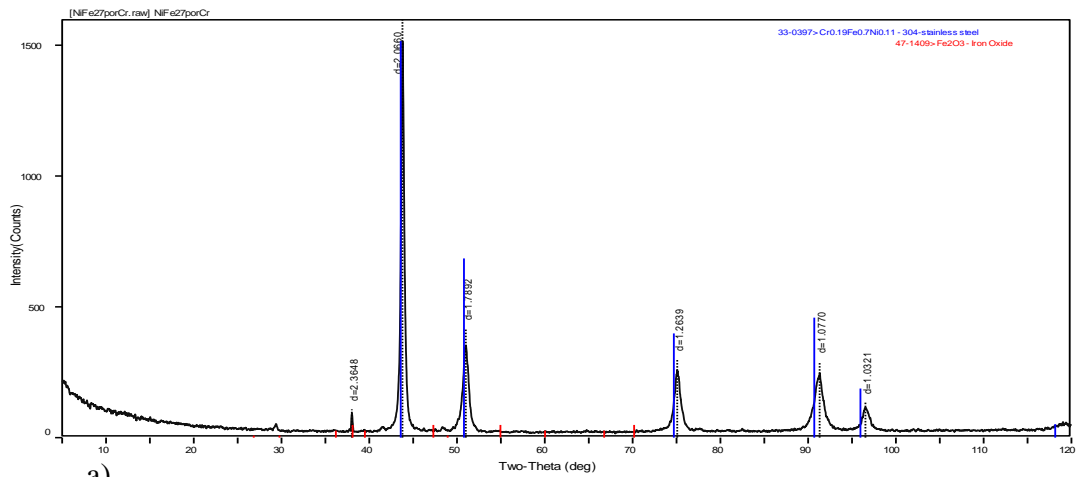
Valores en % peso	Aleación				
	In 600	In 690	28Cr	15Cr	10Cr
Promedio de contenido de carbono	0.325	0.235	0.47	0.16	0.155
Desviación estándar	0.134	0.106	0.141	0.028	0.007

4.2. Análisis de DRX

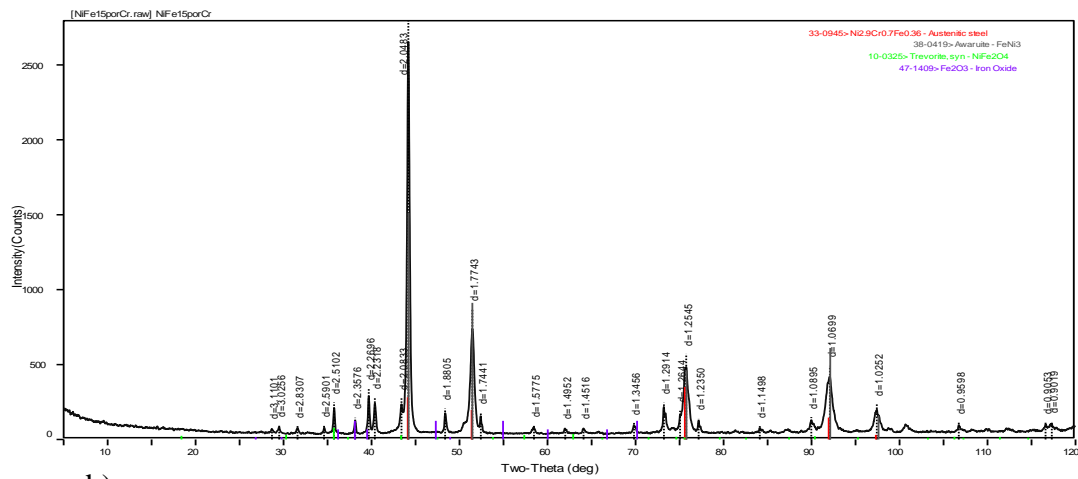
En la Tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis mediante DRX de las superaleaciones experimentales. Se observa un ligero incremento en las distancias interplanares en la aleación 28Cr. Esto puede estar relacionado con el aumento de Cr en la matriz austenítica. También se calculó el parámetro de red para todos los planos obtenidos correspondiente al sistema Ni-Cr-Fe (estructura CCC), los valores concuerdan con lo reportado por Raju *et al.* 2004 y Leroy *et al.* 2001 [84, 85] para la aleación In 600 e In 690, respectivamente. Adicionalmente, en la Figura 4.15 se muestran los picos de difracción, es posible observar la presencia de los diferentes planos característicos del sistema Ni-Cr-Fe. Basado en lo anterior, puede suponerse que el Cr en solución sólida no afecta considerablemente en el espaciamiento atómico, el cual se planteó que podría provocar un aumento en la red cristalina y consecuentemente a la difusión de hidrógeno. Por lo tanto, en este trabajo no se realizaron análisis DRX adicionales y el estudio de los efectos del contenido de Cr sobre la difusividad de hidrógeno fueron enfocados sobre su posible impacto por precipitación.

Tabla 4.5. Distancias interplanares y parámetros de red obtenidos de los resultados de DRX.

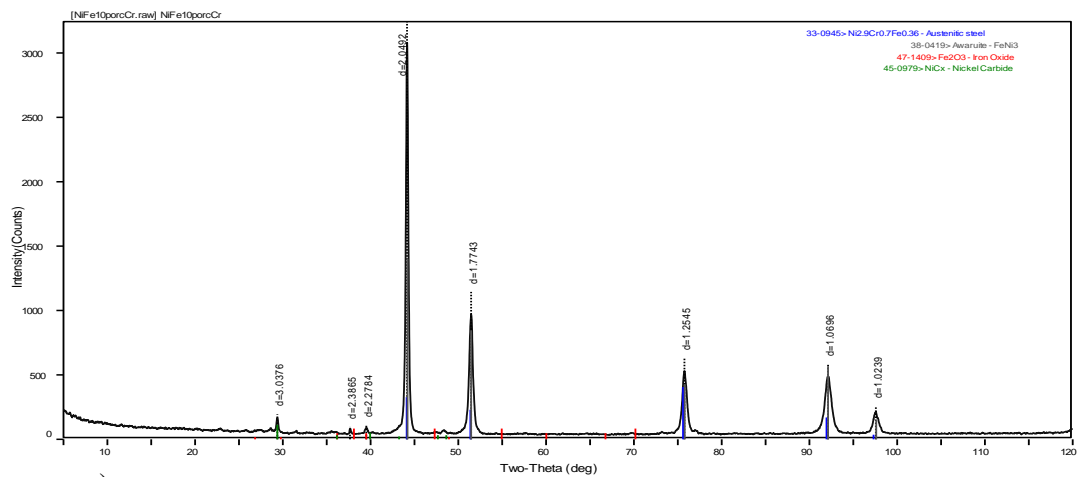
(h k l)	$d(\text{Å})$					
	10Cr	2-Theta	15Cr	2-Theta	28Cr	2-Theta
(1 1 1)	2.049	44.16	2.048	44.18	2.063	43.78
(2 0 0)	1.774	51.46	1.774	51.46	1.787	51.00
(2 2 0)	1.254	75.761	1.254	75.76	1.262	75.10
(3 1 1)	1.069	92.14	1.069	92.10	1.077	91.32
(2 2 2)	1.023	97.58	1.025	97.42	1.031	96.54
Parámetro de red (a_0)						
(1 1 1)	3.549		3.547		3.573	
(2 0 0)	3.548		3.548		3.575	
(2 2 0)	3.548		3.548		3.571	
(3 1 1)	3.547		3.548		3.574	
(2 2 2)	3.546		3.551		3.571	



a)



b)



c)

Figura 4.15. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a las superaleaciones experimentales, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.

4.3. Metalografía

4.3.1. Microscopía óptica de campo claro (MO)

a. Muestras de llegada: superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

Las superaleaciones comerciales fueron observadas en su estado de llegada utilizando microscopio óptico. Así mismo, muestras experimentales fueron sometidas al mismo análisis, considerando su estado de laminación como estado de llegada. En las In 690 e In 600 (Figuras 4.16a y 4.16b), fue posible observar una gran cantidad de precipitados. En ambas superaleaciones, los precipitados observados pueden ser del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$. Sin embargo, la aleación In 690 puede contener compuestos de la forma Ni_3Ti , los cuales corresponden a la fase γ' . Debido a sus características similares a la fase matriz (γ), ésta puede encontrarse en relación cubo a cubo, siendo una fase cuboidal precipitada sobre la matriz. Sin embargo, en el microscopio óptico no es posible observar esta característica, limitando los resultados a suponer su presencia. Por otro lado, en las Figuras 4.16c, 4.16d y 4.16e se presentan imágenes superficiales de las superaleaciones fabricadas. También es posible observar la precipitación, en este caso son del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$, esto debido a que es un sistema cuaternario Ni-Cr-Fe-C. En este sistema, a pesar de tener pequeñas concentraciones de C, se espera que estos precipitados se formen durante el proceso de colada y de laminación en caliente. Lo anterior se afirma desde los análisis de fases termodinámicamente estables y también diversos autores han reportado la caracterización de las mismas.

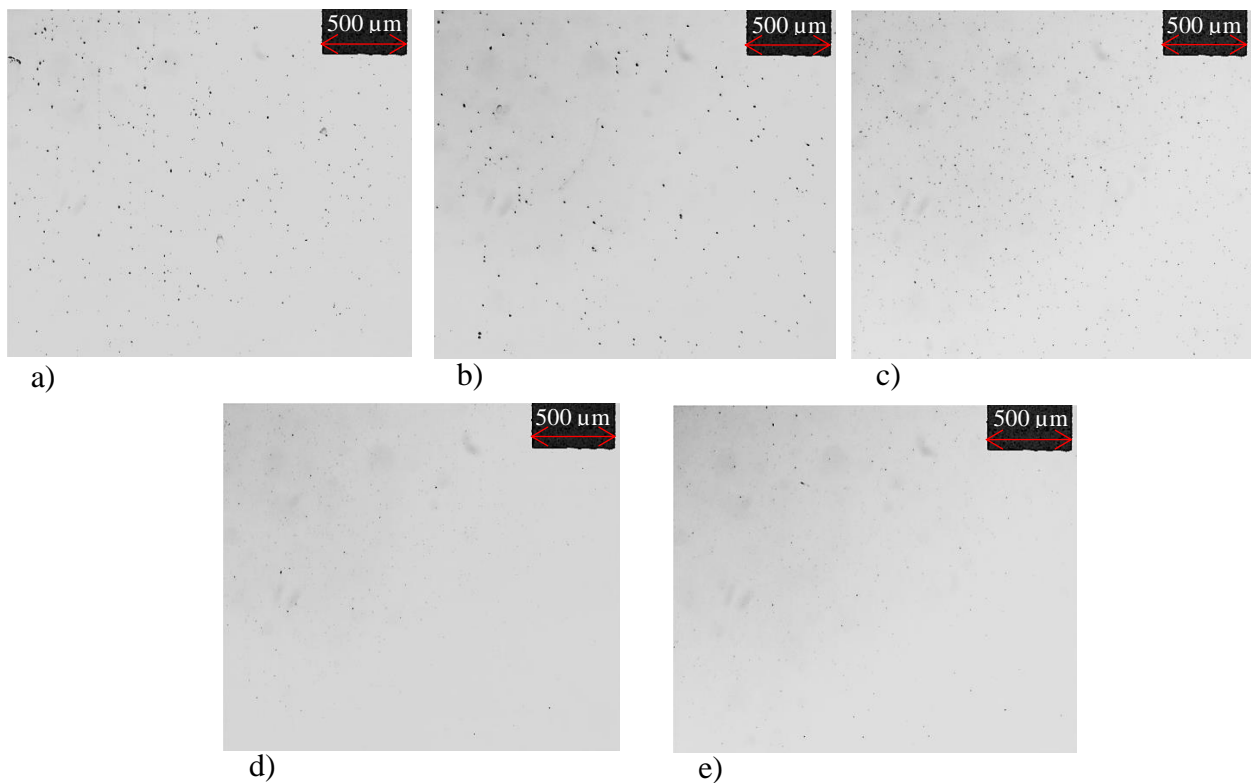


Figura 4.16. Muestras de superaleaciones en condiciones de llegada, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

- b. Solubilizado - 1100°C – 1hora - Enfriamiento rápido (S1): superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

Para disolver los precipitados y eliminar defectos cristalinos, se aplicó un tratamiento de solubilizado sobre los 5 tipos de superaleaciones. El tiempo, temperatura y enfriamiento aplicados fueron basados en la literatura y análisis termodinámicos desarrollados por el método “Calphad” descrito en el capítulo 3. En las Figuras 4.17a y 4.17b se presenta imágenes de las superaleaciones Inconel observadas por MO. Estas presentaron un ligero cambio en cuanto al tamaño y distribución de los precipitados observados. En las Figuras 4.17c, 4.17d y 4.17e se presentan las imágenes de MO correspondientes a las experimentales. En estas muestras se observó una distribución de precipitados más uniforme.

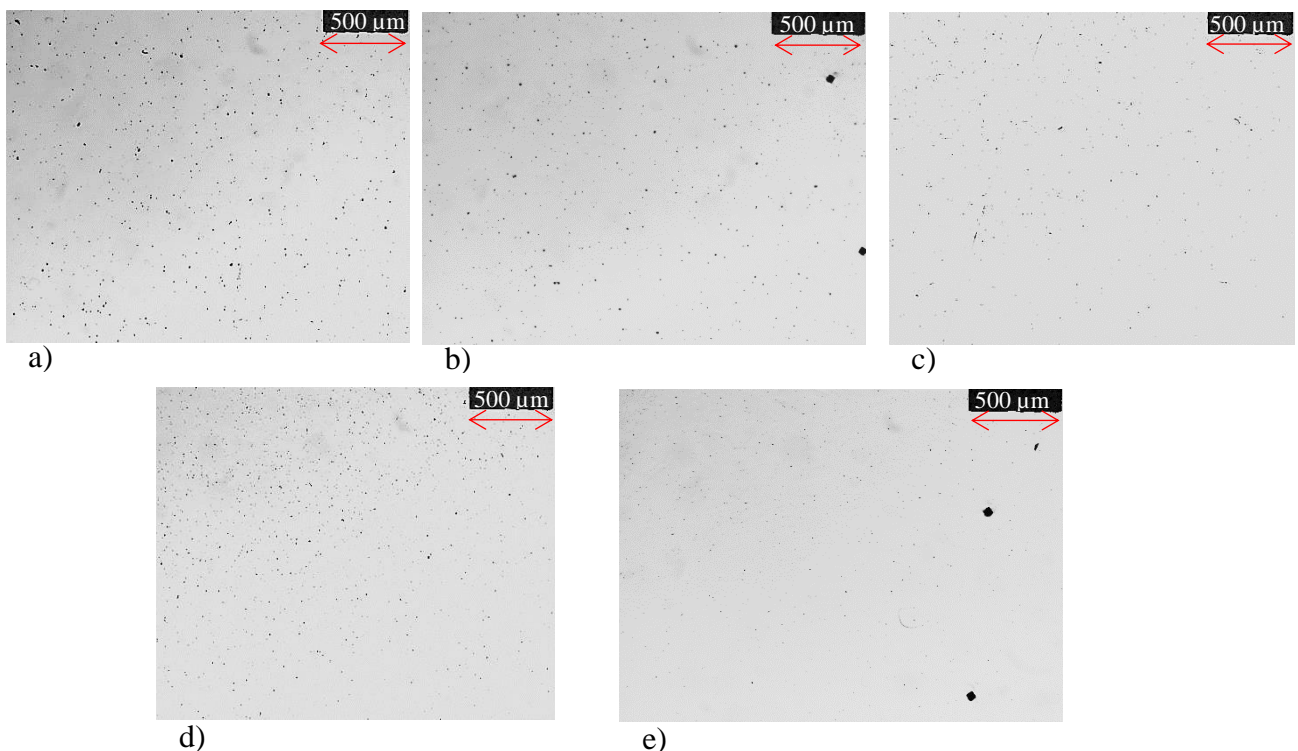


Figura 4.17. Muestras de superaleaciones S1, campo claro, a) In 690, b) In. 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

- c. Solubilizado-1100°C -1hora -Envejecidas -800°C -1hora -Enfriamiento rápido (S1E1): superaleaciones experimentales y comerciales Inconel 690 y 600

Posterior al tratamiento S1, se aplicó un tratamiento térmico a 800°C para inducir precipitación como función del contenido de Cr en las superaleaciones comerciales y experimentales. En las Figuras 4.18a y 4.18b se presentan los resultados de las comerciales. Se observa un aumento en la cantidad y distribución de precipitados en ambas superaleaciones; se presentan precipitados de mayor tamaño en el Inconel 690. Esto puede deberse al efecto del alto contenido en Cr y a la presencia de Ti; siendo viable suponer la distribución de precipitados M_7C_3 , $M_{23}C_6$ y compuestos

Ni₃Ti. Respecto a las superaleaciones experimentales, también se encontró una mayor precipitación y distribución de precipitados. Sin embargo, los precipitados presentes serán de Cr₇C₃ y Cr₂₃C₆. Adicionalmente se espera que estos últimos tipos de precipitados se encuentren en mayor abundancia debido a la descomposición del carburo Cr₇C₃ → Cr₂₃C₆. Las superaleaciones experimentales presentadas en las Figuras 4.18c - 4.18e mostraron precipitación fina distribuida en todo el material.

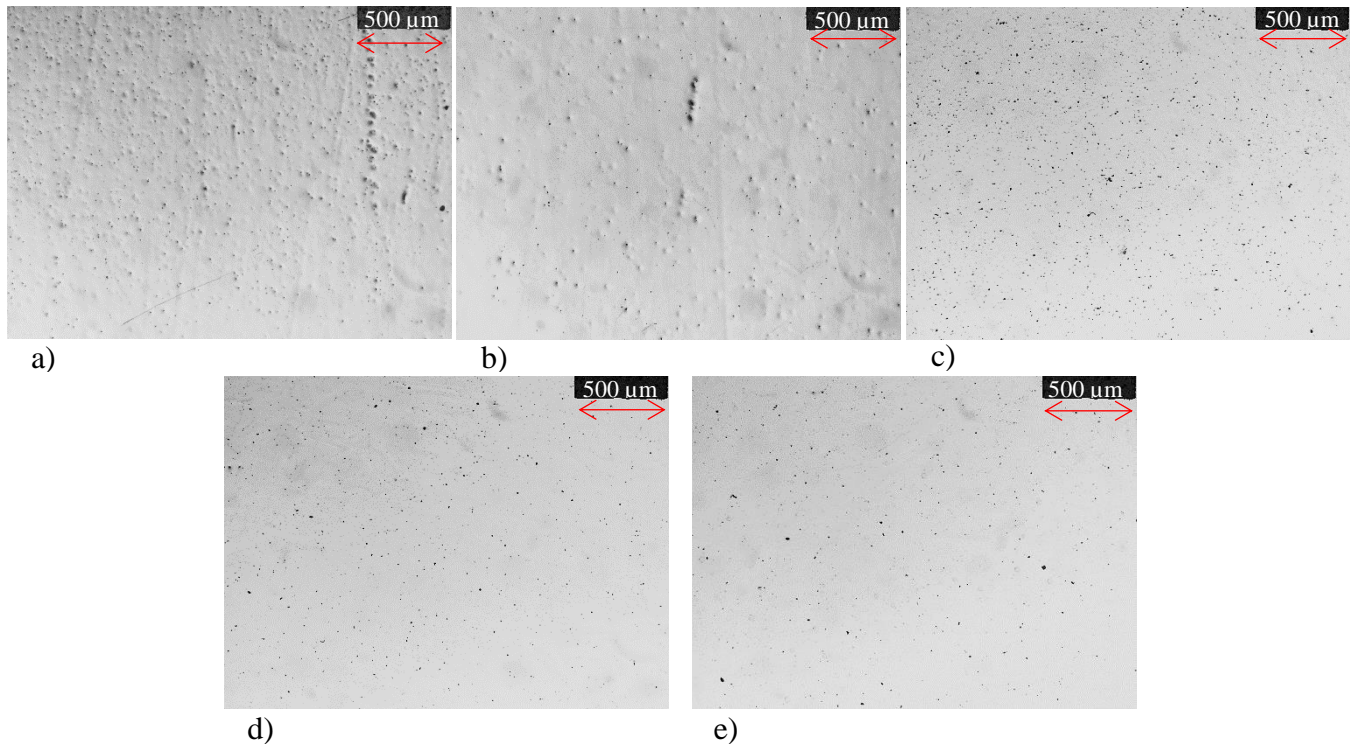


Figura 4.18. Muestras de superaleaciones S1E1, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

d. Solubilizado - 1100°C – 1hora - Envejecidas - 800°C – 8horas - Enfriamiento rápido (S1E8): superaleaciones experimentales y comerciales Inconel 690 y 600

Las superaleaciones sometidas a S1E8 se muestran en las Figuras 4.19a - 4.19e. En general se presenta abundante precipitación fina en todas las superaleaciones. En la aleación 28Cr mostrada en la Figura 4.19c, es posible observar precipitados de mayor tamaño. Esto puede deberse al mayor contenido de Cr en esta aleación.

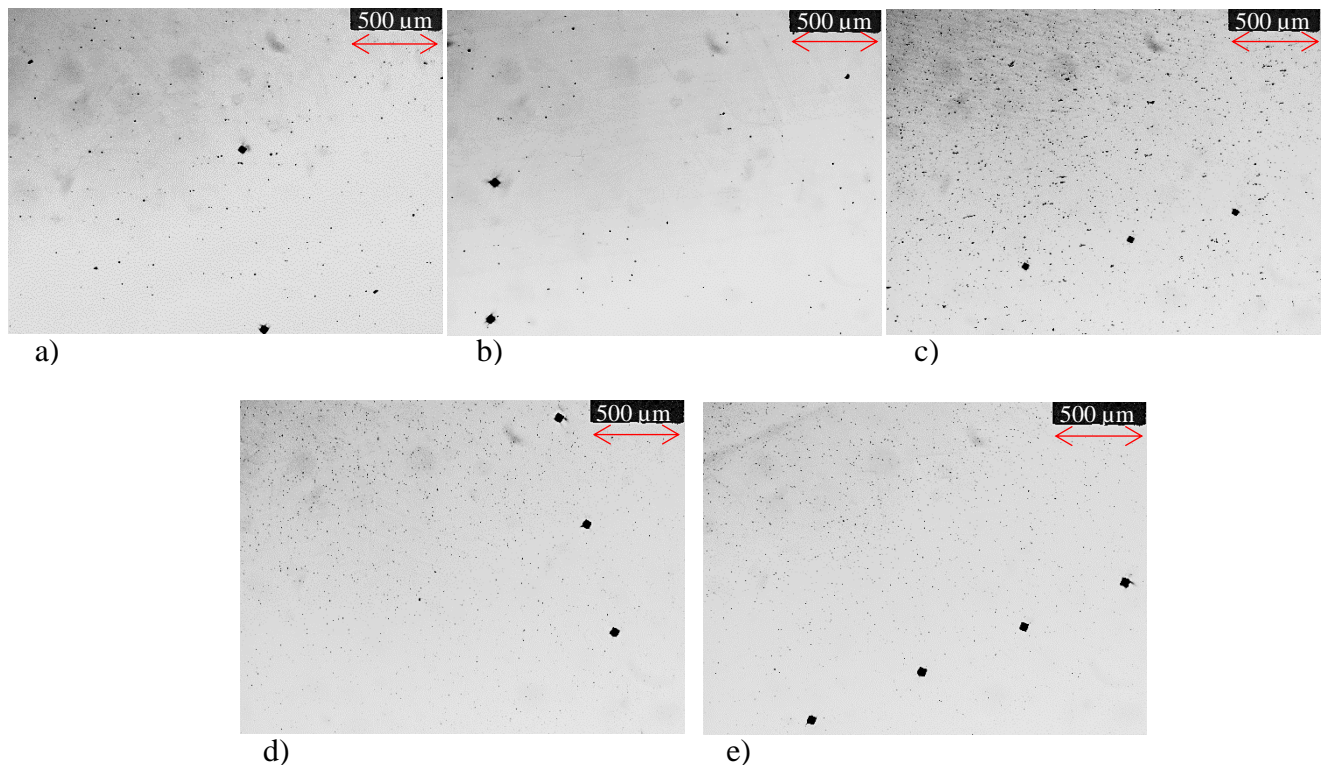


Figura 4.19. Muestras de superaleaciones S1E8, campo claro, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

e. Solubilizado - 1100°C – 2horas - Enfriamiento rápido (S2): superaleaciones experimentales y comerciales Inconel 690 y 600

Las superaleaciones experimentales sometidas a S2 mostraron una distribución de precipitados más uniforme y en general de menor tamaño. En el caso de 10Cr y 15Cr la precipitación fue muy fina mientras que en 28Cr los precipitados presentaron un tamaño similar a los encontrados en los TT antes presentados. Estos resultados se muestran en las Figuras 4.20a - 4.20c.

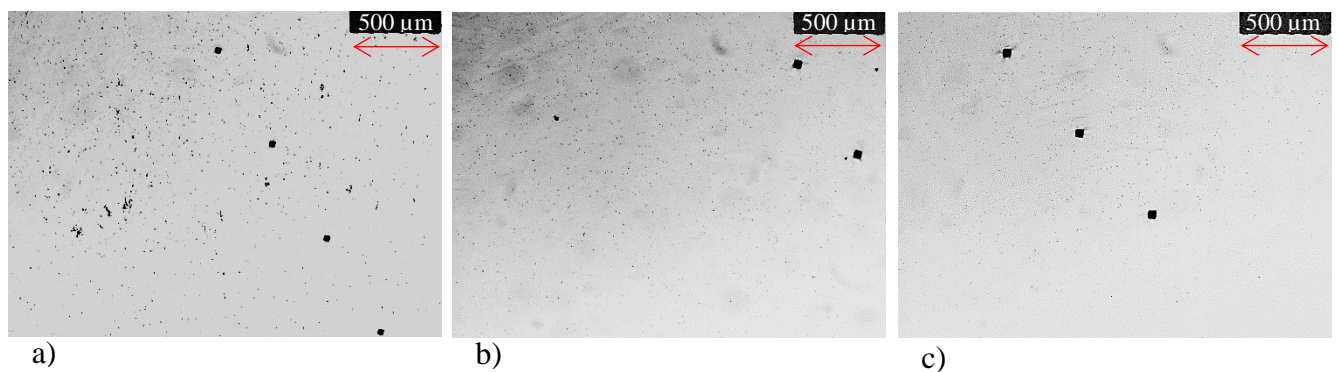


Figura 4.20. Muestras de superaleaciones S2, campo claro, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.

4.3.2. Microestructura

a. Superaleaciones experimentales, microestructuras dendríticas

Las microestructuras dendríticas de las superaleaciones experimentales se presentan en la Figura 4.21. En estas microestructuras se analizó la morfología y los picos en el estudio por DRX, (mostrado en la Figura 4.21d). Los resultados de MO y DRX concuerdan con la literatura reportada, evidenciando las fases principales las cuales son: γ , M_7C_3 y Fe_3C [78]. Adicionalmente, se calculó el tamaño de cristalito (T_c) con los resultados de difracción y empleando la ecuación de Scherrer ($T_c = K\lambda/\beta\cos\theta$), considerando un valor para la constante K de 0.9; los valores del resto de variables fueron extraídos de los resultados de DRX. El resultado promedio adquirido de las tres superaleaciones experimentales fue de 3.36 Å, tamaño similar al parámetro de red presentado en la Sección 4.2.

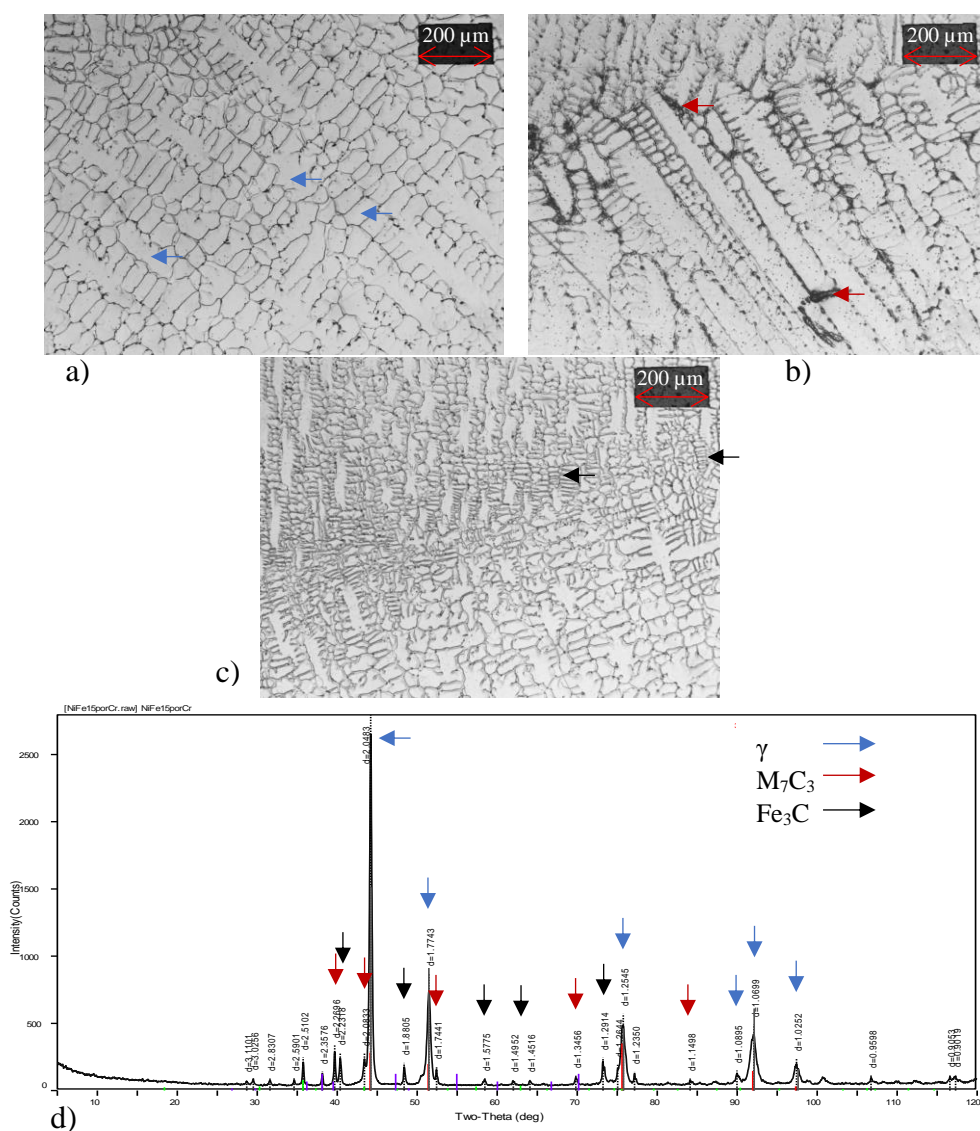


Figura 4.21. Microestructuras dendríticas, a) 28Cr, b) 15Cr, c) 10Cr, y d) Espectro DRX de la aleación 15Cr.

b. Muestras de llegada: superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

En las Figuras 4.22a y 4.22b las microestructuras de los Inconel son mostradas. En acuerdo con el reporte del fabricante, la microestructura es equiaxiada, sin embargo, el tamaño de grano reportado difiere con el obtenido mediante mediciones (ver Tabla 4.6). Por otro lado, las superaleaciones experimentales presentaron microestructuras con morfología diferentes entre sí, estas son mostradas en las Figuras 4.22c, 4.22d y 4.22e. La principal razón puede ser el control en el proceso de laminación en caliente y el grado de recrystalización presentado. Sin embargo, puede considerarse que las tres superaleaciones tienen microestructuras altamente deformadas, destruidas por el proceso antes mencionado. Es posible hipotetizar el desempeño de este tipo de microestructuras en condiciones de flujo de hidrógeno. El principal problema puede radicar en la desorientación de grano presentada y por lo tanto el grado de percolación que presentarían ante la difusión de hidrógeno. En consecuencia, es necesario aplicar tratamiento térmico para recrystalizar la microestructura y formar granos equiaxiados. También, preferentemente obtener fronteras de grano de tipo especial ($\Sigma 3^n$). Esta área de conocimiento se encuentra fuera del alcance del trabajo aquí presentado.

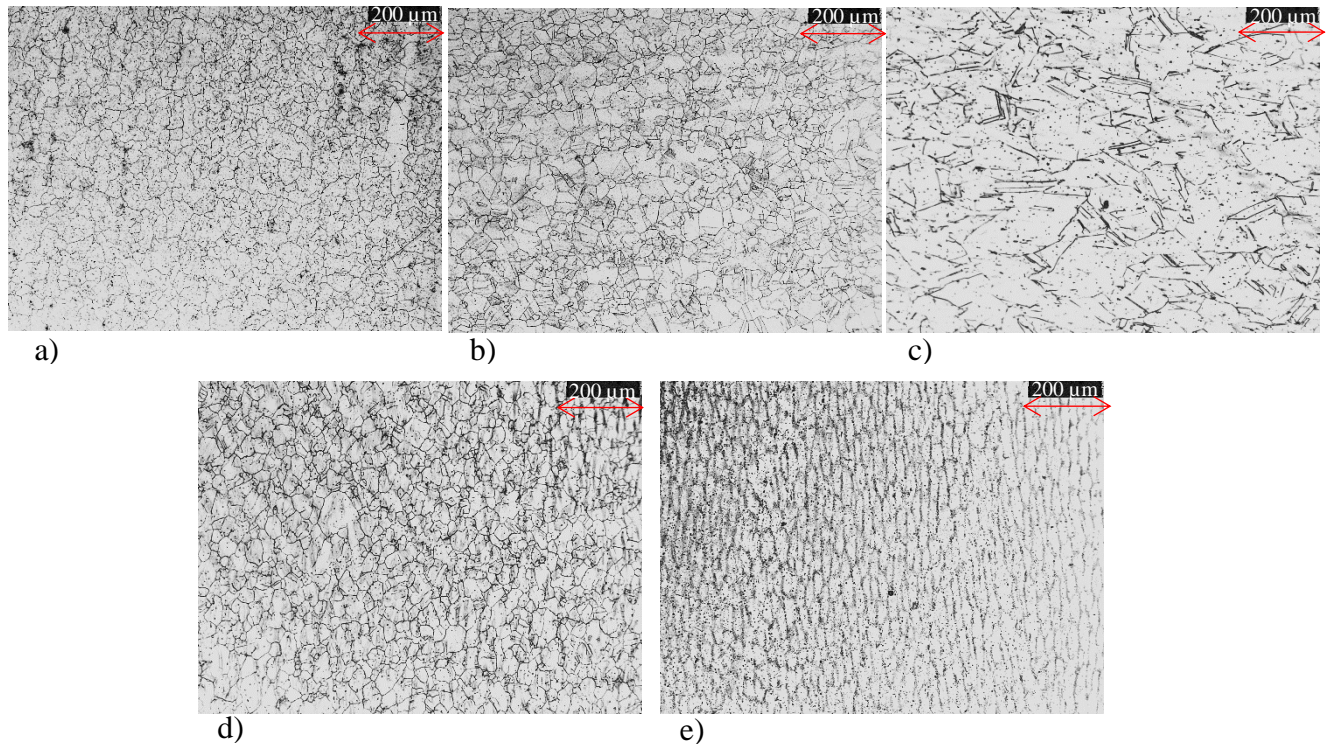


Figura 4.22. Microestructuras de llegada, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

c. Solubilizadas - 1100°C – 1 hora - Enfriamiento rápido (S1): superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

El tratamiento de solubilizado fue empleado para disolver precipitados y reducir defectos cristalinos y esfuerzos residuales presentes en todas las muestras. También, este tratamiento es aplicado para recrystalizar microestructura y, en función del tiempo crecer el tamaño de grano si es deseado. El tiempo y temperatura fueron aplicados en base a la literatura reportada. En este trabajo se aplicó un tratamiento térmico a 1100°C durante una hora y posteriormente enfriamiento rápido. Resulta muy clara la diferencia entre microestructuras obtenidas. En la Figura 4.23a se muestra la aleación In 690 la cual aumentó considerablemente el tamaño de grano. Este aumento sugiere que la microestructura no contenía alta fracción de precipitados, por lo que el crecimiento fue más pronunciado. La aleación In 600 presentó un comportamiento similar a la In 690, ver Figura 4.23b. Respecto a las superaleaciones experimentales 15Cr y 10Cr presentadas en las Figuras 4.23d y 4.23e, se observa la recrystalización de la microestructura. No obstante, es posible observar zonas con granos deformados y tamaño de grano pequeño en comparación con las superaleaciones comerciales; se aprecia la diferencia considerable comparada con las Inconel. Finalmente, la aleación 28Cr, mostrada en la Figura 4.23c, presentó un grado de recuperación y recrystalización casi nulo en comparación con el resto de las superaleaciones. Esto puede deberse al contenido de C, el cual provoca el anclaje de la migración de fronteras de grano.

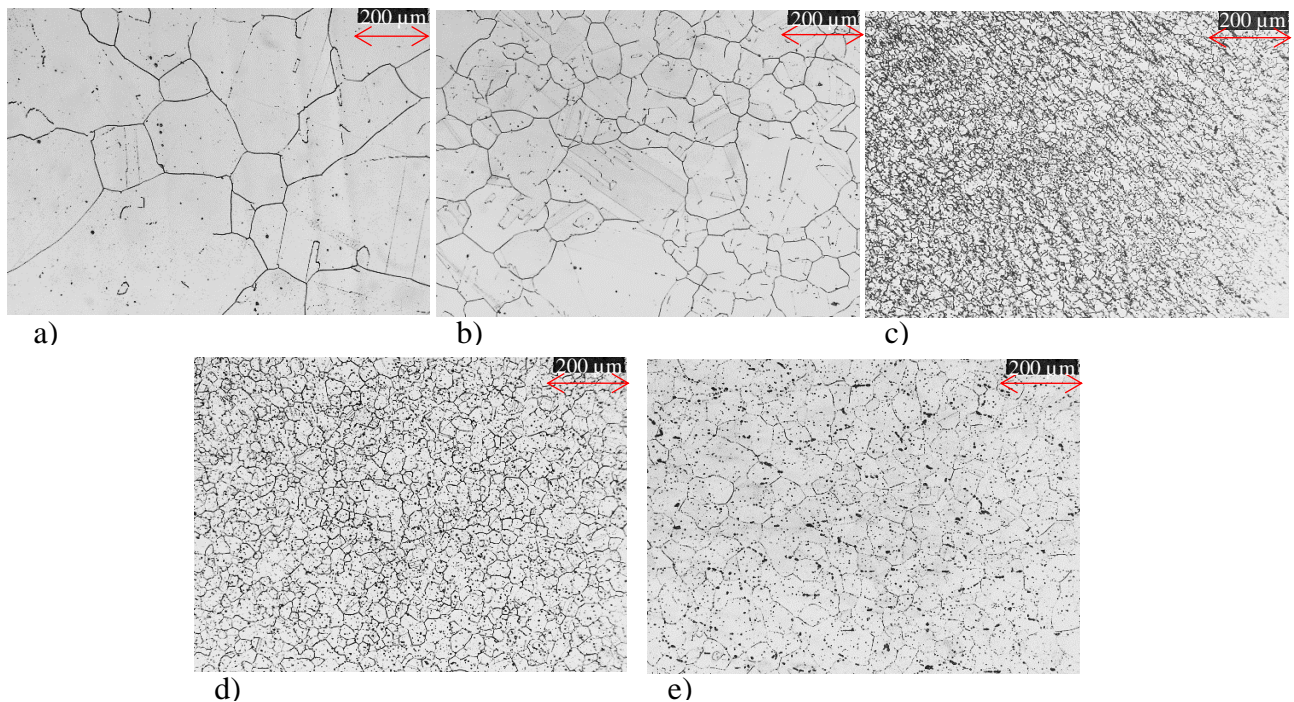


Figura 4.23. Microestructuras S1, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

d. Solubilizadas - 1100°C – 1 hora - Envejecidas 800°C – 1 hora - Enfriamiento rápido (S1E1): superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

Al aplicarse el tratamiento de solubilizado y posteriormente el tratamiento térmico de envejecido

durante 1 hora, fue posible obtener una precipitación más distribuida, como se observa en las Figuras 4.24a - 4.24e. La aleación In 690 presentó una mayor precipitación en fronteras de grano. También es posible observar la presencia de maclado. Esta microestructura, suponiendo que incluya un gran número de fronteras de grano del tipo $\Sigma 3^n$, debería presentar buenas propiedades relacionadas a fenómenos de mitigación de hidrógeno. Esto por la precipitación en fronteras de grano y maclado que actuarían como trampas de hidrógeno de alta energía de enlace. Sin embargo, la fase Ni_3Ti podría ser inconveniente ya que representa una fase de baja energía de enlace para con el hidrógeno. La aleación In 600 presenta una precipitación distribuida en intergranular y transgranular. Por otro lado, las superaleaciones experimentales presentaron precipitación, en su mayoría fina. En este tratamiento fue posible observar un cambio en el tamaño de grano, principalmente en la aleación experimental 10Cr.

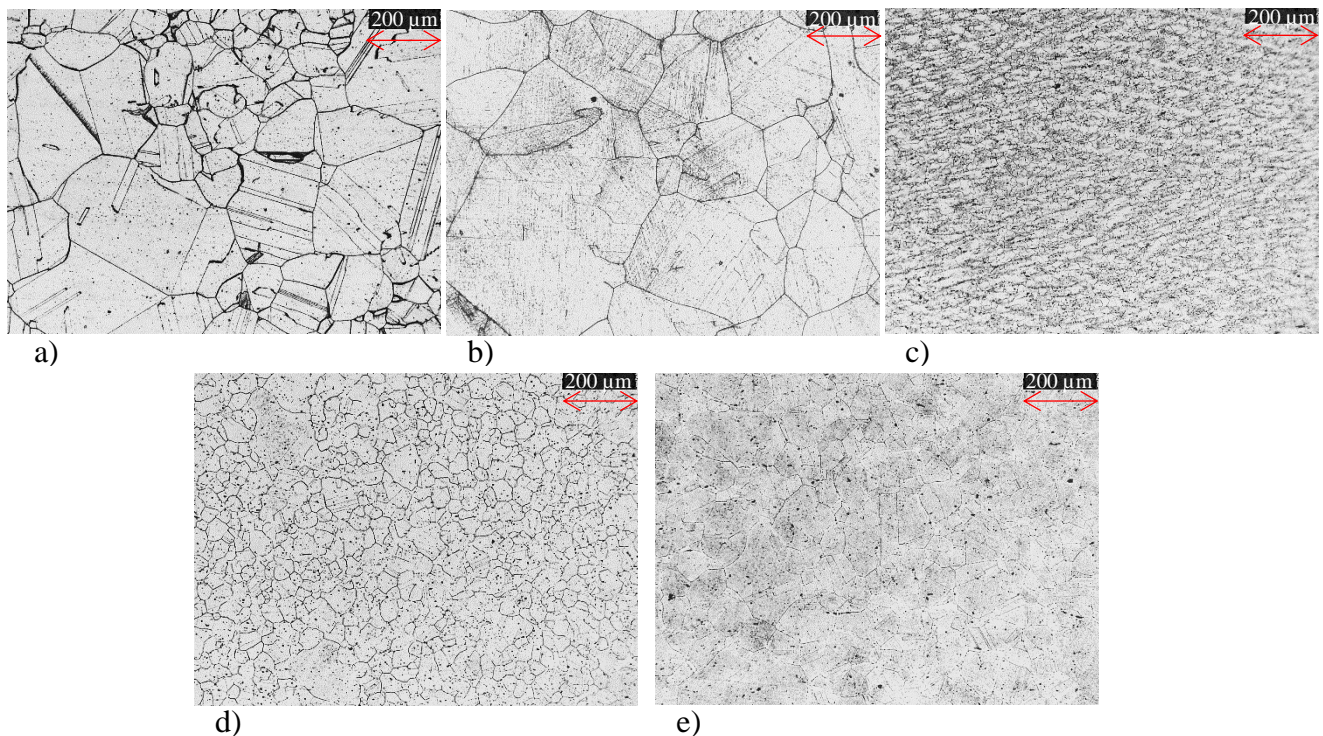


Figura 4.24. Microestructuras S1E1, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

- e. Solubilizadas - 1100°C -1hora- Envejecidas - 800°C – 8horas - Enfriamiento rápido (S1E8): superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

En las Figuras 4.25a - 4.25e se presentan las microestructuras correspondientes a S1E8. Se obtuvieron resultados similares al tratamiento anterior: precipitación intergranular y transgranular. También se observa un aumento de tamaño de grano, en este caso en las superaleaciones experimentales 10Cr y 15Cr.

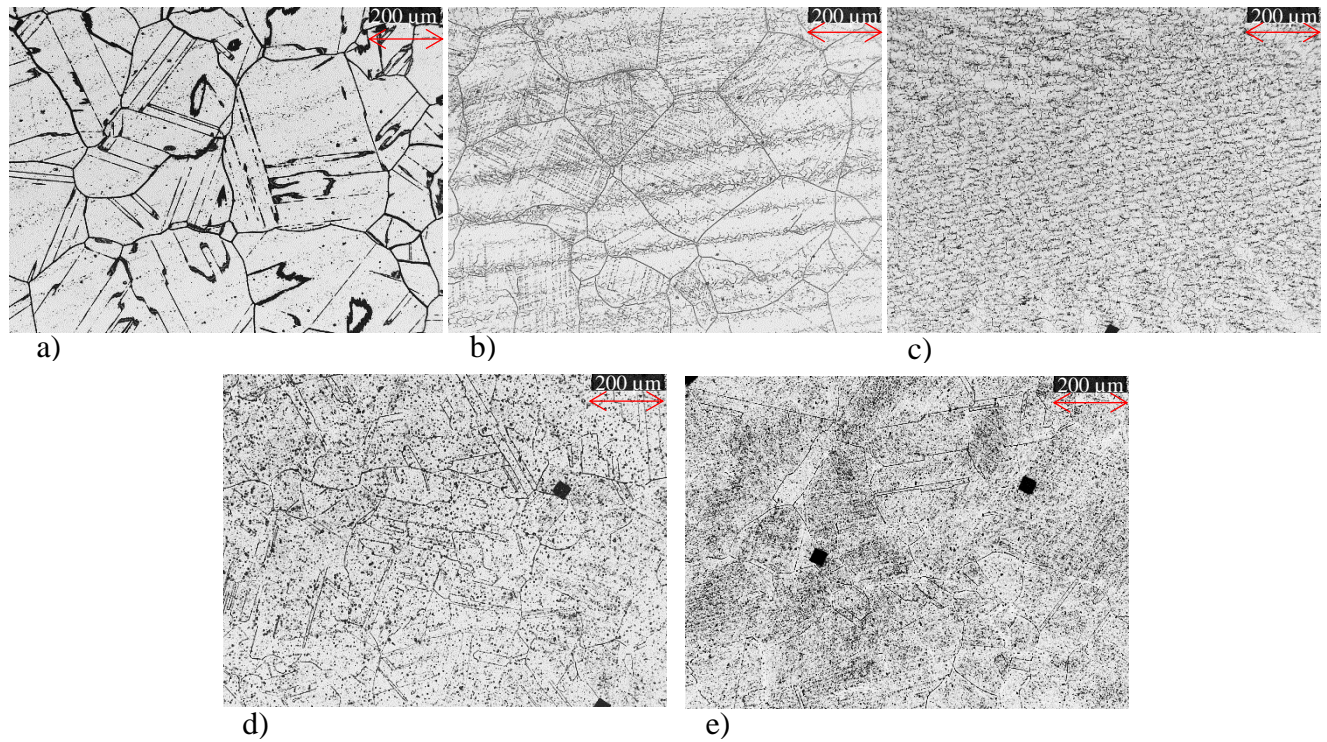


Figura 4.25. Microestructuras S1E8, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

f. Solubilizadas - 1100°C - 2horas - Enfriamiento rápido (S2): superaleaciones experimentales y comerciales In 690 e In 600

El tratamiento de S2 fue aplicado a las superaleaciones experimentales con el objetivo de crecer el grano a un tamaño relativamente similar a las comerciales Inconel. Fue posible obtener crecimiento de grano en las superaleaciones 10Cr y 15Cr; no obstante, la aleación 28Cr no presentó cambios en el tamaño. Lo anterior se puede confirmar en la siguiente sección, la cual presenta mediciones de tamaño de grano y precipitación para las superaleaciones en condiciones de llegada y tratadas térmicamente. Las microestructuras resultantes del TT S2 se presentan en la Figura 4.26

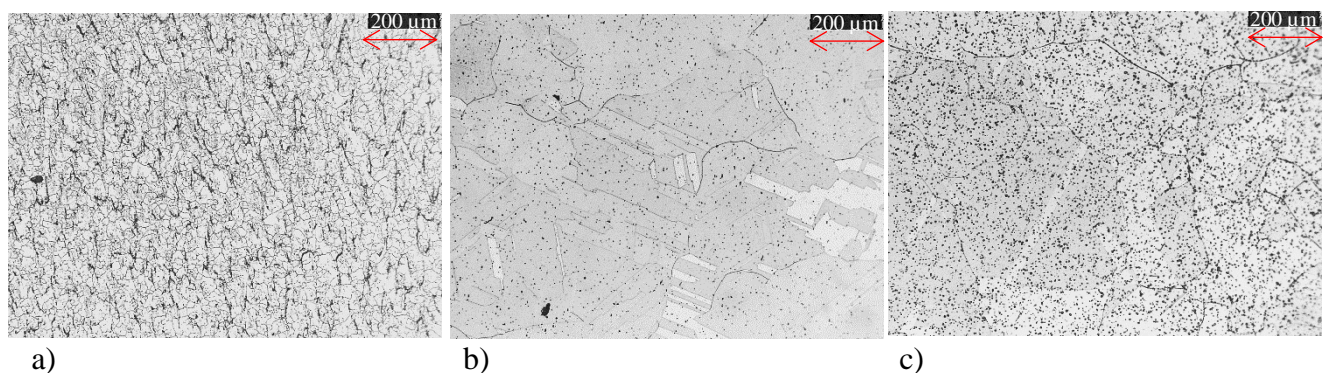


Figura 4.26. Microestructuras S2, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.

4.3.3. Tamaño de grano promedio, tamaño de precipitado promedio y fracción precipitada

Los resultados de las mediciones para los TT aplicados se presentan en la Tabla 4.6. El tamaño de grano promedio (TGP, μm), tamaño de precipitado promedio (TPP, μm) y fracción precipitada (área total de precipitados medidos sobre área total, A_P/A_{total}) fueron evaluados para cada muestra, utilizando imágenes obtenidas por MO. Las mediciones realizadas muestran valores relativamente similares en relación con el TPP, por el contrario, se observan diferencias en el TGP y FP. Esto demuestra una respuesta distinta a los TT aplicados, tal vez provocado por el proceso termo-mecánico de las superaleaciones comerciales y el laminado en caliente de las experimentales. El comportamiento antes descrito puede observarse gráficamente en las Figuras A-C de la sección de apéndices. Esta representación auxilió en el entendimiento y discusión del análisis metalográfico.

Tabla 4.6. Características microestructurales de las superaleaciones comerciales y experimentales en condiciones de llegada y después de diferentes tratamientos térmicos.

Aleación	Características Microestructurales	Tratamiento térmico (Enfriamiento rápido en agua aplicado a todos los tratamientos térmicos)				
		Llegada	S1	S1E1	S1E8	S2
In 690	TGP (μm)	62.6 \pm 17.4	201.8 \pm 95.4	133.8 \pm 60.8	162.4 \pm 73.3	---
	TPP (μm)	8.0 \pm 1.6	4.7 \pm 2.9	5.2 \pm 3.4	5.4 \pm 3.6	---
	FP A_P/A_{total}	1.2E-3	2.6E-3	8.0E-3	1.6E-3	---
In 600	TGP (μm)	51.9 \pm 13.3	150.4 \pm 91.6	225.3 \pm 85.4	182.0 \pm 84.0	---
	TPP (μm)	9.5 \pm 2.1	5.2 \pm 4.0	4.4 \pm 3.6	6.3 \pm 5.0	---
	FP A_P/A_{total}	1.7E-3	3.7E-3	9.4E-4	1.5E-3	---
28Cr	TGP (μm)	88.1 \pm 33.1	34.7 \pm 7.7	34.4 \pm 6.8	34.7 \pm 8.1	38.5 \pm 9.3
	TPP (μm)	7.2 \pm 1.3	3.2 \pm 1.9	4.2 \pm 2.5	4.2 \pm 2.8	4.4 \pm 2.8
	FP A_P/A_{total}	4.9E-4	2.1E-4	5.0E-3	7.2E-3	3.6E-3
15Cr	TGP (μm)	51.2 \pm 9.1	49.3 \pm 12.7	46.2 \pm 11.0	103.9 \pm 40.3	107.4 \pm 54.5
	TPP (μm)	5.1 \pm 1.0	3.8 \pm 1.9	4.2 \pm 2.5	2.8 \pm 1.5	3.1 \pm 2.2
	FP A_P/A_{total}	2.4E-4	4.1E-3	2.1E-3	7.7E-4	1.2E-3
10Cr	TGP (μm)	50.4 \pm 8.8	72.7 \pm 18.6	85.4 \pm 24.5	137.4 \pm 81.3	91.3 \pm 54.5
	TPP (μm)	6.1 \pm 1.4	2.8 \pm 1.4	4.6 \pm 3.0	2.7 \pm 1.3	2.5 \pm 1.2
	FP A_P/A_{total}	3.6E-4	3.0E-4	1.6E-3	5.6E-4	3.6E-4

Máximos Mínimos

4.3.4. Análisis de crecimiento de grano

El crecimiento de grano fue analizado utilizando todos los datos obtenidos de las mediciones de tamaño de grano. Este estudio se realizó considerando la distribución *lognormal*. Esta función resulta sencilla de aplicar y es empleada por diversos autores para analizar el comportamiento del crecimiento normal y anormal. El estudio de crecimiento de grano se basó en el criterio *2D* de

Hillert [58]; donde $D = D_{grano}/D_{promedio}$, es decir, la comparación de cada medición de diámetro de grano sobre el diámetro promedio de todas las mediciones. El criterio establece que si se presenta un tamaño $>2D$ el crecimiento anormal será predominante [58]. Para este estudio se obtuvieron las gráficas de densidad de probabilidad con datos normalizados y la acumulada negativa de datos normales de la función *lognormal*. Esto se consiguió evaluando la función utilizando los valores de μ y σ obtenidos experimentalmente. A continuación, se presentan las gráficas de las densidades de distribuciones, la línea punteada naranja representa a $D = 1$ (ver Figura 4.27). A lo anterior se agregó el cálculo de porcentaje de anormalidad (rotulado en las Figuras como An) aplicando el criterio $2D$ y la siguiente relación: $\%anormalidad = L_{anormal}/L_{total}$, donde $L_{anormal}$ representa la suma de radios de granos con tamaño $>2D$ y L_{total} es la suma de radios de grano total. El acumulado negativo vs tamaño de grano en μm se muestra en la Figura 4.28.

Respecto a la evaluación de la función *lognormal*, densidad de distribución vs $D/D_{promedio}$ presentada en la Figura 4.27, es posible denotar lo siguiente. La aleación 28Cr fue la única con un $\%anormalidad \neq 0$ en su estado de llegada, teniendo un valor de 9%. Este resultado concuerda con las observaciones realizadas por MO, las cuales denotaban una diferencia clara entre la microestructura de 28Cr y el resto de las superaleaciones, causada por la alta deformación de granos en el proceso de laminado en caliente. Posteriormente, el comportamiento de los resultados cambia ya que la aleación 28Cr fue la única que presentó 0% de anormalidad en los TT aplicados. Respecto a lo anterior, este efecto se relaciona al anclaje Zener en la migración de las fronteras de grano que presenta este material debido a su alto contenido de Cr y C, así como con el efecto de los TT aplicados [59, 60]. Los resultados del resto de superaleaciones presentan en su mayoría anormalidad, lo que sugiere que la temperatura de solubilizado no fue suficiente para disolver toda la precipitación (principalmente del carburo M_7C_3), presentándose dificultades en la migración de fronteras de grano. Sin embargo, en general los porcentajes de anormalidad encontrados en todos los TT no son considerablemente altos, por lo que su impacto para con la difusión de hidrógeno no debería ser determinante. Finalmente, para futuros trabajos, resulta necesario el estudio exhaustivo de temperaturas de solubilización para determinar el correcto proceso de recuperación, recristalización y crecimiento de grano para tener completamente controlada y conocida la microestructura resultante de diferentes TT aplicados.

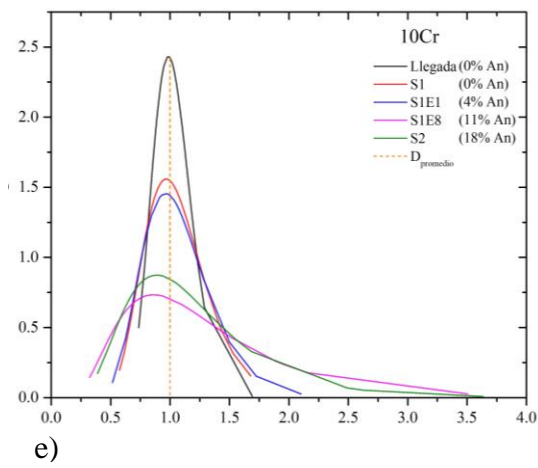
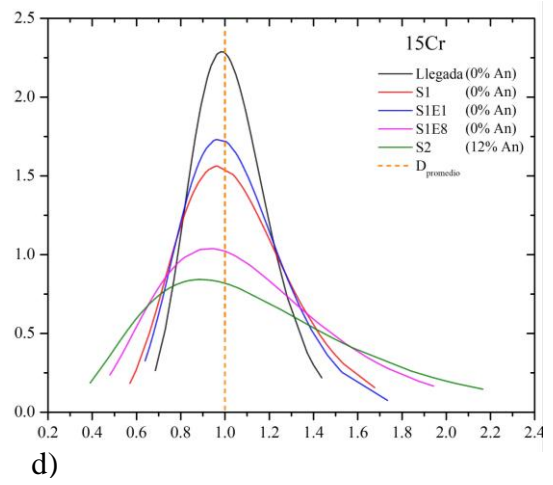
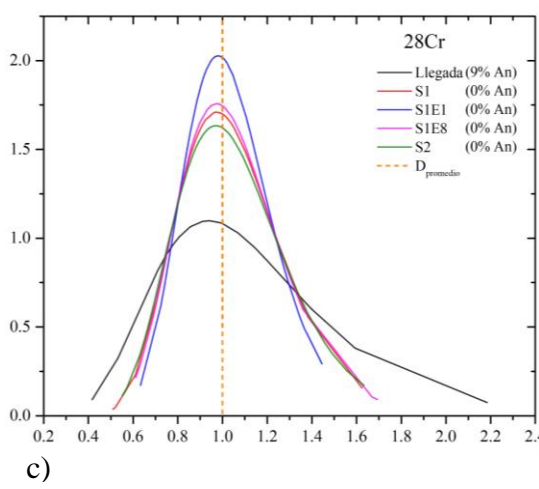
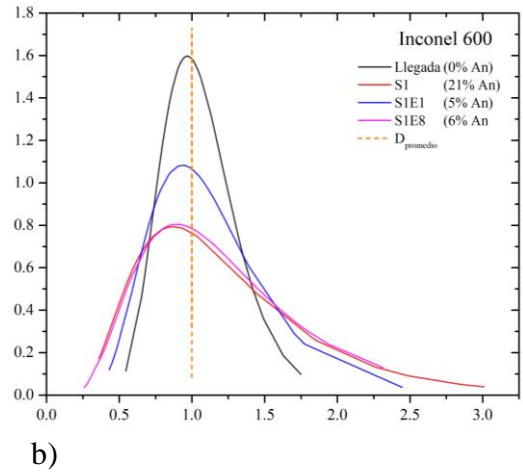
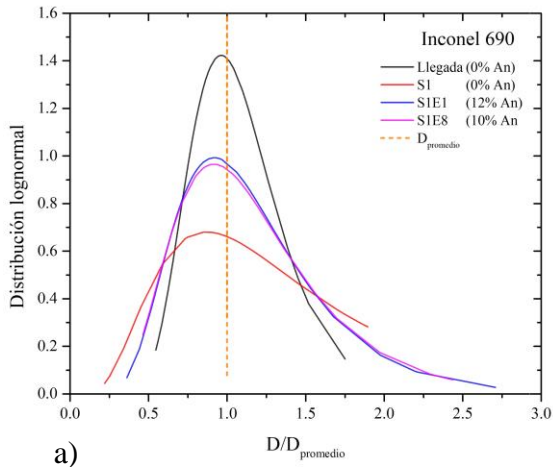


Figura 4.27. Función *lognormal*, densidad de distribución vs $D/D_{promedio}$. a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

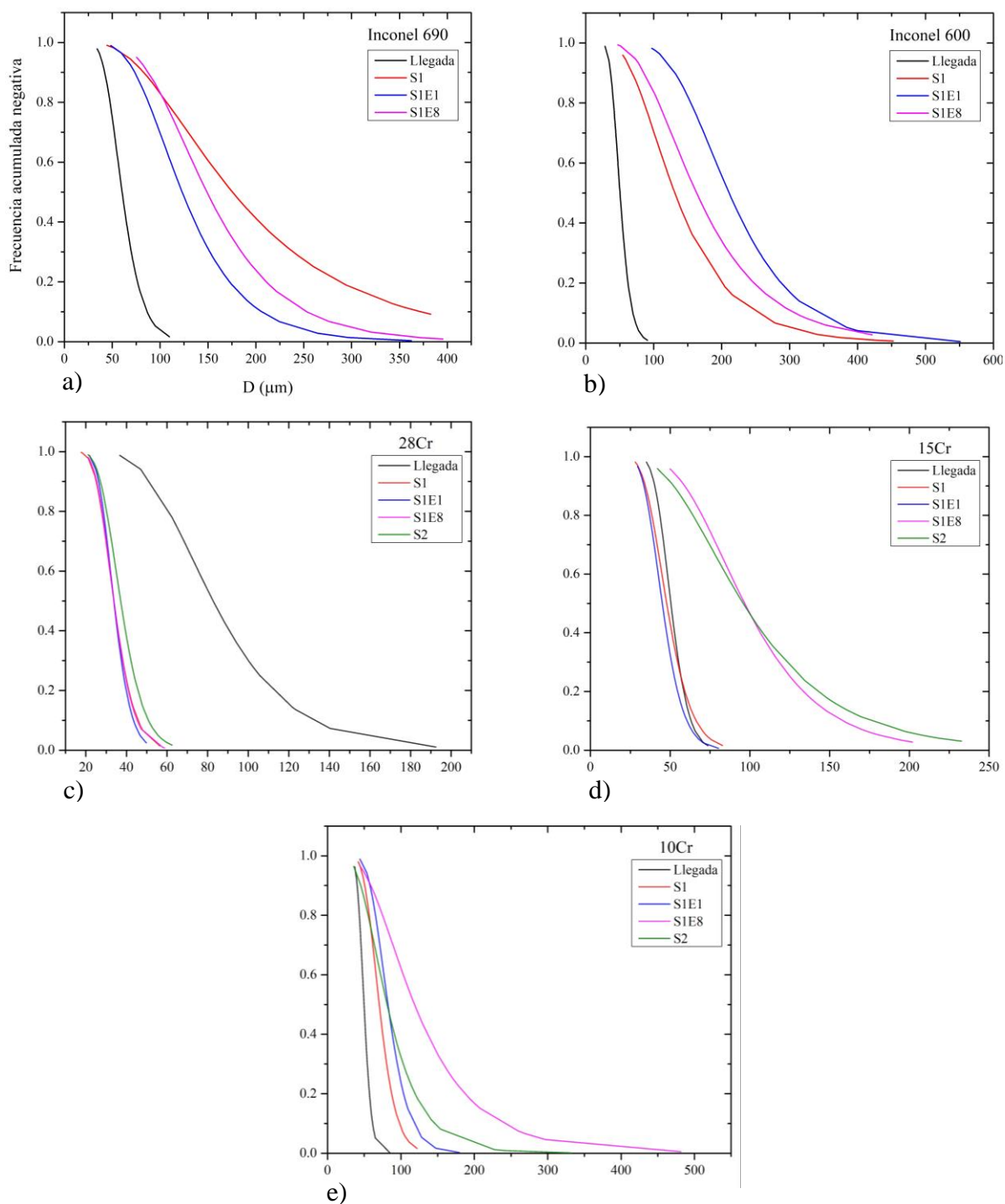


Figura 4.28. Función *lognormal*, distribución acumulada negativa vs diámetro de grano (μm), a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

Por otro lado, las distribuciones acumuladas negativas se presentan en la Figura 4.28, se observan principalmente dos tipos de comportamiento diferenciados entre las superaleaciones comerciales y experimentales. Las superaleaciones experimentales respondieron de una forma esperada entre los tratamientos S1 → S2 y S1E1 → S1E8, denotando un aumento en el crecimiento y distribución de grano a mayor tiempo de TT. La aleación In 690 presentó el mismo comportamiento desde un estado de llegada → S1 y desde S1E1 → S1E8, exhibiendo un comportamiento de aumento en el tamaño de grano en función del TT. Sin embargo, sobre la aleación In 600 se aprecia una aparente reducción en el tamaño y distribución en función del tiempo de TT, correspondiente del S1E1 → S1E8. Considerando lo anterior y retomando solo el comportamiento presentado por el In 600 (aparente reducción y distribución de tamaño de grano), puede dilucidarse lo siguiente:

- En el TT S1 se presenta un aumento considerable en el tamaño y distribución de grano en comparación con su estado de llegada. Puede suponerse una buena recristalización y crecimiento de grano a pesar de la presencia de precipitados del tipo Cr:C y Ni₃Ti (detectados por EDS).
- Es posible que la temperatura de envejecido en los TT S1E1 y S1E8 se encuentre cerca del punto de recristalización de grano. El objetivo de aplicar 800 °C en los TT fue provocar precipitación uniforme, sin embargo, a esta temperatura e podría estar formando nuevos granos a pesar del posible anclaje de las fronteras de grano. Para asegurar lo anterior es necesario un extenso estudio de su recuperación, recristalización y crecimiento de grano.
- Las superaleaciones experimentales no presentaron la aparente reducción de tamaño de grano en comparación con la In 600. La posible diferencia principal entre los materiales es la composición química. Estas superaleaciones solo contienen el sistema principal (Ni-Cr-Fe-C) con un contenido de C parecido al encontrado en las Inconel. Por lo tanto, existe la posibilidad de que los elementos adicionales presentes en la In 600 promuevan la migración de fronteras de grano a temperaturas de envejecido o que el anclaje sea más severo en las superaleaciones experimentales y la Inconel 690.

Así, el problema puntual que puede presentar la anormalidad de tamaños y en consecuencia el número y naturaleza de fronteras de grano puede reducirse a un estudio de desorientación. En este caso de estudio, el análisis de las fronteras de grano se encuentra fuera de los alcances planteados.

4.4. Microdureza Vickers

Previo a la realización del ensayo se obtuvo la curva de calibración utilizando la aleación In 600 como base. La carga aplicada en el ensayo de dureza Vickers fue de 200 gF, empleándose sobre las superaleaciones comerciales y experimentales a diferentes tratamientos térmicos, los resultados se presentan en la Figura 4.29.

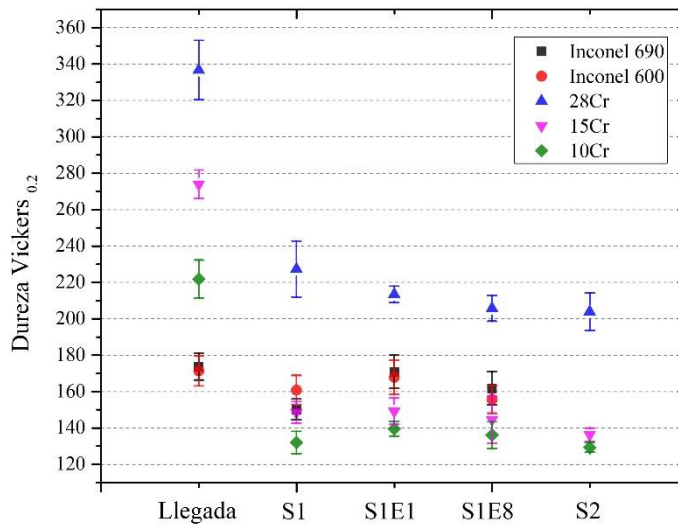


Figura 4.29. Microdureza Vickers de superaleaciones comerciales y experimentales para todos los TT aplicados.

En condiciones de llegada, la dureza medida en las superaleaciones comerciales es similar, mientras que en las experimentales puede observarse un incremento como función del aumento en el contenido de Cr. Esto puede estar relacionado con la precipitación de carburos de Cr durante el proceso de laminación en caliente, involucrando el efecto de la temperatura y la deformación plástica. Por otro lado, la dureza medida en las muestras sometidas a los tratamientos térmicos es relativamente similar, encontrándose en una banda de aproximadamente 40 Vickers. No obstante, la aleación 28Cr mantuvo un valor de dureza por encima del resto de superaleaciones. Esta última presenta una disminución de dureza comparada con su estado laminado. El comportamiento antes mencionado puede ser debido al anclaje Zener [59, 60] tomando como evidencia las mediciones mostradas en la Tabla 4.6 y su complemento en la Figura Ac de la sección de apéndices. Así como los resultados de la función de densidad de tamaño de grano y el acumulado negativo de la aleación 28Cr (Figura 4.27c y Figura 4.28c del apartado anterior).

4.5. Microscopia electrónica de barrido (morfología y mapeos elementales)

En la Figura 4.30 se muestran las morfologías observadas mediante MEB correspondientes a microestructuras de superaleaciones Inconel en estado de llegada, y del material fabricado en estado laminado. Se observan a detalle los granos, fronteras de grano y partículas de segunda fase. En general, similar a los resultados presentados en la sección 4.3.2., las microestructuras equiaxiales reportadas por el fabricante pueden apreciarse en las superaleaciones comerciales. Además, en el material se aprecian fabricados los granos deformados por el proceso de laminación en caliente. Por otro lado, respecto a las muestras a diferentes tratamientos térmicos, se seleccionaron por tratamiento las microestructuras con mayor FP para el análisis por MEB. Los resultados se exhiben en la Figura 4.31; las superaleaciones 28Cr presentaron la mayor

precipitación en dos tratamientos térmicos diferentes, esto puede explicar su casi nulo crecimiento de grano debido al posible anclaje por precipitación. Respecto a las superaleaciones 15Cr S1 e In 690 S1E1, se observa distribución de partículas y crecimiento de grano en ambos casos. Las observaciones concuerdan con las mediciones obtenidas por MO, así como el análisis de estos.

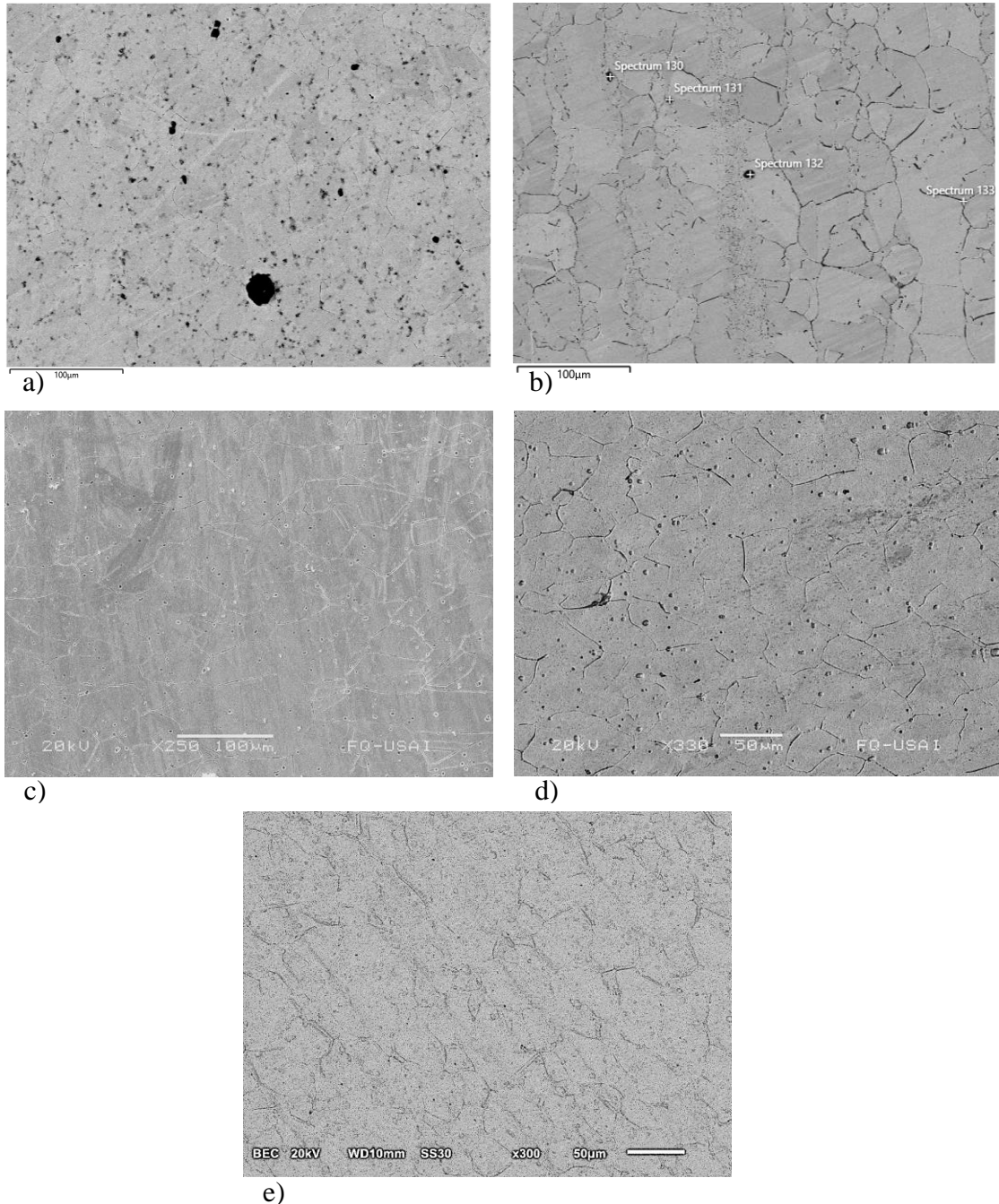


Figura 4.30. Microestructuras de llegada observadas mediante SEM, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

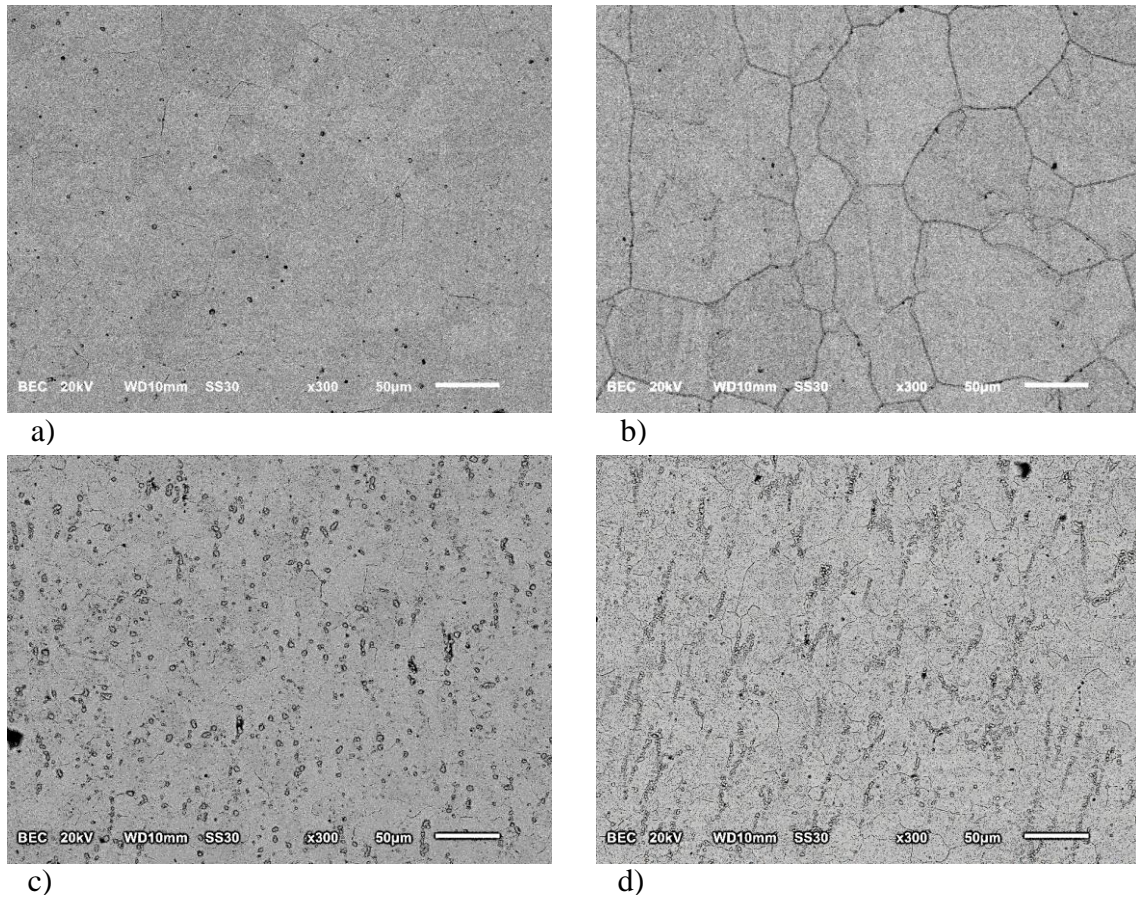


Figura 4.31. Microestructuras con mayor valor de fracción precipitada por TT, observadas mediante SEM, a) 15Cr S1, b) In 690 S1E1, c) 28Cr S1E8, y d) 28Cr S2.

Adicionalmente al estudio de la morfología, se realizó análisis por EDS para obtener información cualitativa de los elementos presentes en las superaleaciones, así como detectar posibles precipitados Ni_3Ti y $Cr:C$. En las superaleaciones comerciales se detectaron precipitados de Ti, aun cuando el proveedor de la aleación 600 reportó nulo contenido de este elemento. Sobre la matriz, se confirmó la predominante presencia del sistema Ni-Cr-Fe para ambos casos, teniendo algunos otros elementos en baja proporción (ver Figura 4.32).

El estudio EDS correspondiente a las superaleaciones experimentales se presentan en la Figura 4.33; se confirmó el sistema Ni-Cr-Fe en las tres experimentales 28Cr, 15Cr y 10Cr. Los precipitados pueden observarse, y en el caso de la aleación 28Cr, en la zona analizada, se aprecia precipitación rica en cromo. Finalmente, se obtuvieron dos mapeos elementales EDS para las superaleaciones Inconel, y un escaneo elemental lineal de la aleación 28Cr, mostrados en la Figura 4.34. La aleación In 690 presenta precipitados de Ti; estos compuestos también pueden estar presentes en la aleación In 600, esto puede suponerse por los resultados del análisis EDS. La presencia del Ti en esta aleación puede estar relacionada a una posible contaminación o accidental adición de este en el proceso de fusión. Por otro lado, en la Figura 4.34c se presenta un escaneo

lineal de una zona delimitada sobre el material 28Cr. Este análisis muestra claramente la presencia de un precipitado Cr:C y la matriz γ predominante.

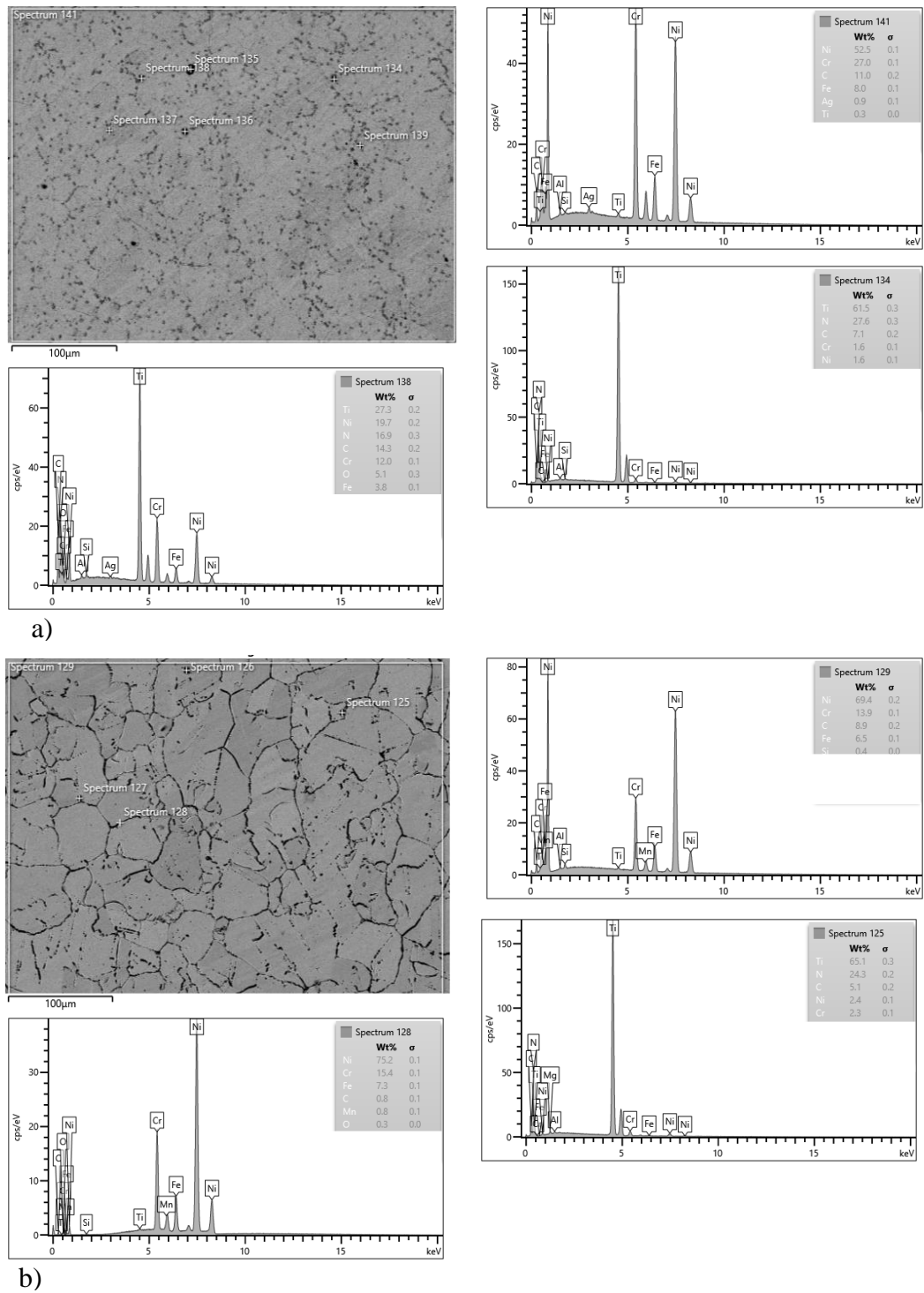
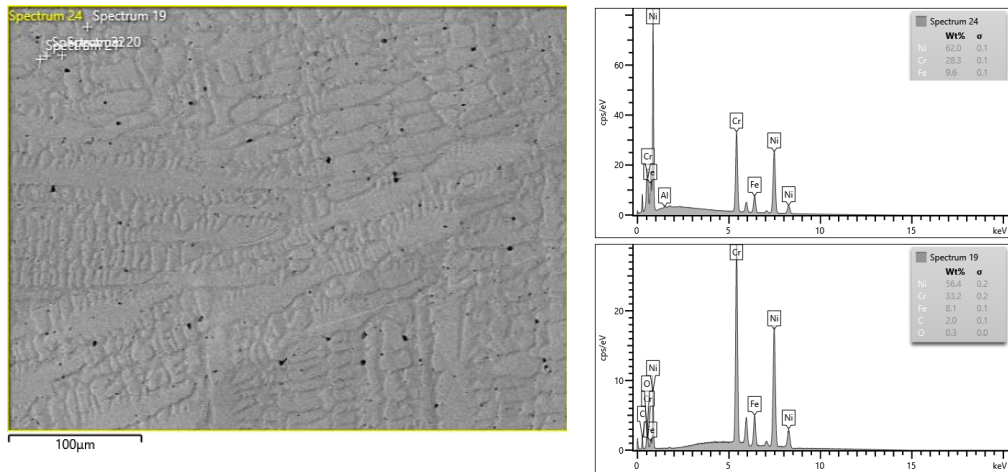
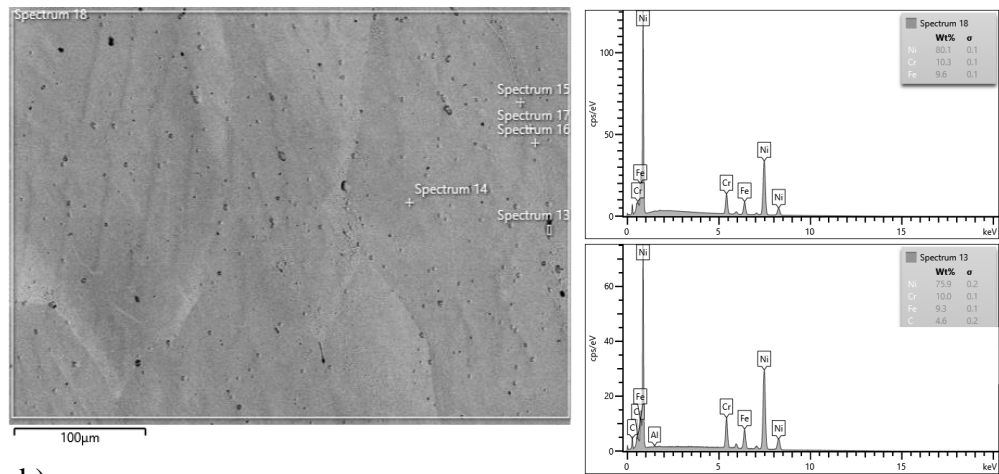


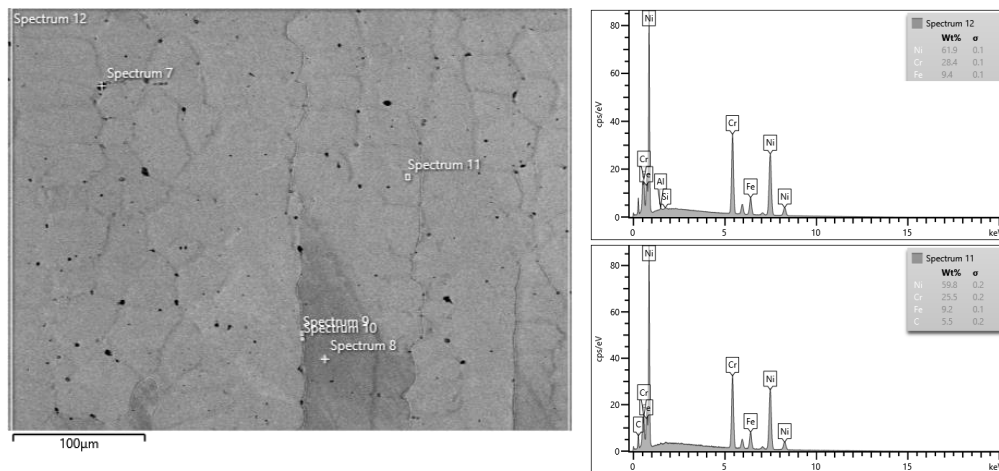
Figura 4.32. Análisis EDS de las superaleaciones comerciales Inconel, a) In 690 llegada y b) In 600 llegada.



a)



b)



c)

Figura 4.33. Análisis EDS en superaleaciones experimentales, microestructuras dendríticas, a) 28Cr, b) 15Cr y c) 10Cr.

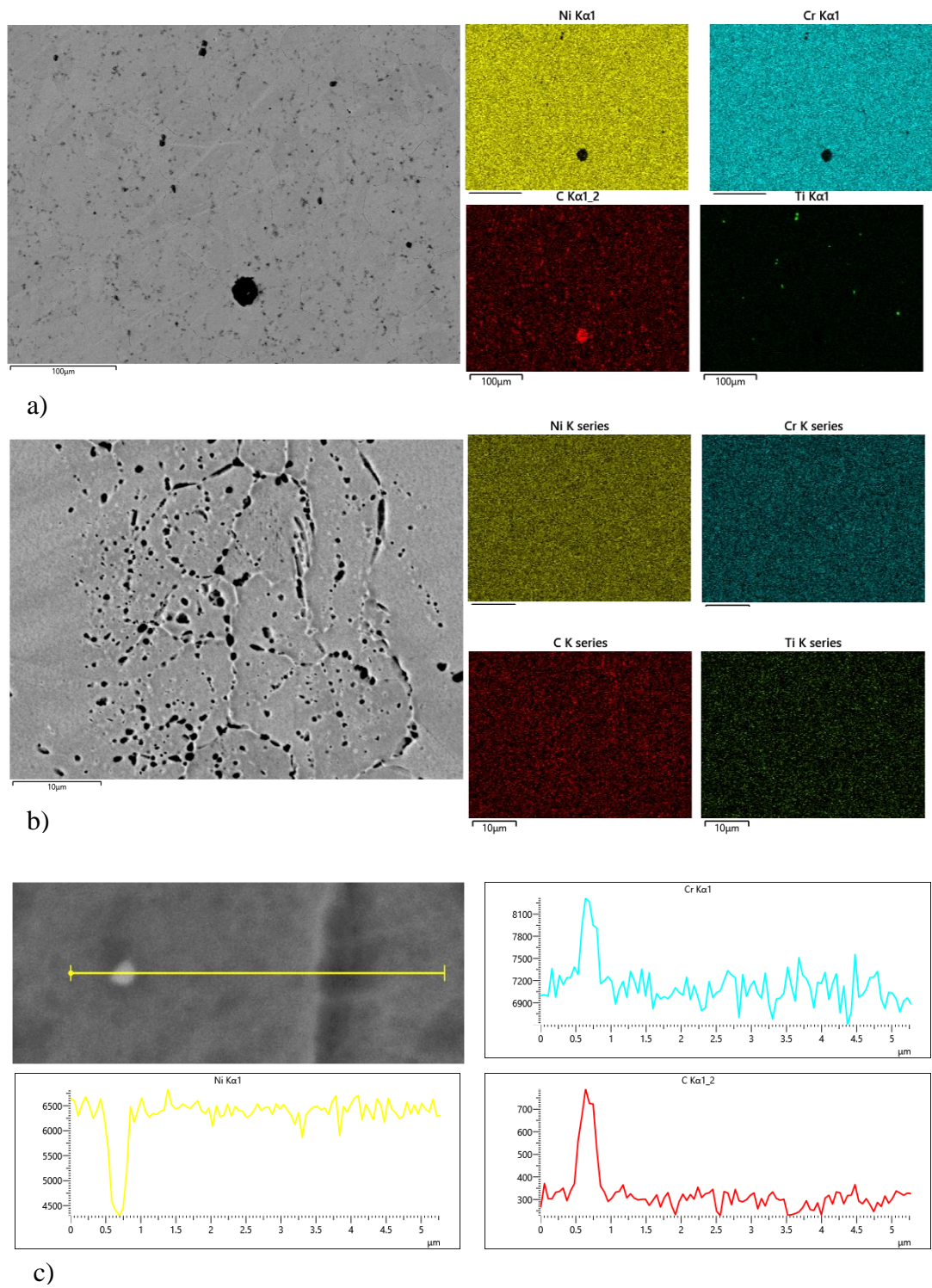


Figura 4.34. Análisis elemental cualitativo mediante mapeos elementales y line-scan a) In 690, b) In 600, y c) 28Cr.

4.6. Pruebas de permeabilidad

4.6.1. Curvas de permeabilidad, coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) y densidad de flujo de materia en estado estable (J_{ss})

a. Superaleaciones de llegada

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados de las pruebas de permeabilidad (D_{eff} y J_{ss}) y los resultados de los cálculos de la densidad de trampas, obtenidos mediante el modelo de Dong. En el primer transiente, la aleación In 600 y las superaleaciones comerciales mostraron los valores más grandes del flujo en estado estable. Esto puede estar relacionado con el estado de la microestructura. La aleación 10Cr mostró los mayores 5 valores de difusión de hidrógeno, respecto a las superaleaciones experimentales. En contraste, la aleación In 690 presentó un valor bajo de flujo y coeficiente de difusión, sugiriendo un mejor desempeño comparada con las demás superaleaciones estudiadas en este trabajo. Por otro lado, en el segundo transiente, las experimentales presentaron una disminución en el valor de flujo en estado estable. Esto representa una dificultad sobre el hidrógeno para atravesar la membrana metálica. Así mismo, el D_{eff} disminuyó, presentando un comportamiento similar al flujo en estado estable. Esto está relacionado a la saturación de hidrógeno por trampas irreversibles, las cuales obstruyen el paso del flujo de hidrógeno a través de la placa. Se puede establecer la hipótesis de que estas trampas se encuentran constituidas principalmente por dislocaciones y precipitados del tipo Cr_7C_3 y $C_{23}C_6$. Se ha reportado que ambos tienen una energía de enlace con el hidrógeno más fuerte que la energía entre fronteras de grano-hidrógeno. Respecto a las superaleaciones comerciales Inconel, su desempeño fue contrario a las experimentales. El coeficiente de difusión efectivo en ambas, In 600 e In 690 aumento, lo que indica que en la matriz de estos materiales abunda un mayor número de trampas reversibles que irreversibles. Principalmente dicho efecto se presentó en la In 690. Este resultado puede estar directamente relacionado con la presencia de gama prima, ya que, se ha reportado que esta fase se comporta como una trampa reversible [86]. Así, los valores medidos favorecen a la aleación In 690, en contraste, la aleación In 600 y experimentales presentan una mayor permeabilidad de hidrógeno. Sin embargo, no es posible asegurar que se deba al sistema Ni-Cr-Fe-C y que la principal diferencia sea la presencia del Al y/o Ti en la aleación In 690. Esto supone por los reportes de diversos autores que han comparado las superaleaciones bajo mismas condiciones de fabricación, cuyos resultados concluyen que la precipitación Cr-C beneficia al atrapamiento de hidrógeno mientras que la fase γ' se comporta como trampa reversible. En consecuencia, es necesario aplicar tratamientos térmicos para tratar de generar microestructuras en condiciones más homogéneas y poder comparar el sistema simple de las superaleaciones experimentales, la aleación In 600 y el factor diferenciante del titanio en la aleación In 690. Por otro lado, los resultados de los cálculos respecto a la densidad de trampas de hidrógeno de todas las superaleaciones se encuentran en el orden de $7E25$. Sin embargo, la diferencia entre los valores mayor y menor, correspondiente a 10Cr e In 690 es de $1.504E23$, la cual es considerablemente grande. Esto concuerda con los resultados de D_{eff} y J_{ss} previamente analizados. También, este orden de magnitud obtenido se ha reportado en superaleaciones base Ni con microestructuras de alta desorientación [56, 57], por lo

que la evidencia experimental sugiere que el factor predominante en la difusión de hidrógeno es el estado de la microestructura, en específico la desorientación.

Tabla 4.7. Coeficientes de difusión efectivo para las muestras en estado de llegada.

Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff} , m ² /s)					
Primer transiente	10Cr	15Cr	28Cr	In 600	In 690
t_{lag}	1.400E-08	8.200E-10	8.900E-10	9.600E-11	1.100E-11
Fourier	1.436E-08	8.409E-10	9.127E-10	9.845E-11	1.128E-11
Laplace	1.430E-08	8.373E-10	9.088E-10	9.802E-11	1.123E-11
Segundo transiente					
t_{lag}	7.000E-09	4.100E-10	8.200E-10	5.100E-10	6.900E-11
Fourier	7.178E-09	4.204E-10	8.409E-10	5.230E-10	6.724E-11
Laplace	7.148E-09	4.186E-10	8.373E-10	5.207E-10	7.045E-11
Densidad de flujo de materia en estado estable (J_{ss} , mol/cm ² s)					
Primer transiente	1.40E-03	2.70E-04	1.00E-04	3.10E-03	2.90E-06
Segundo transiente	8.00E-04	1.30E-04	8.10E-05	3.00E-03	1.50E-07
Densidad de trampas (trampas/m ³)					
Constantes y variables utilizadas	$N_L=$ 2.66E+29 (sitios/m ³)	$D_L=2.31E-14$ m ² /s	$E_b= 20.5$ kJ/mol	R= 8.31 J/mol K	T= 300K
D_{eff} utilizado del método t_{lag}	10Cr	In 690	Promedio de todas las superaleaciones	Máximo-mínimo	
	7.1E25	7.15E25	7.1E+25	1.50E23	

b. Reproducción de pruebas de permeabilidad

Se realizaron repeticiones de las pruebas de permeabilidad sobre todas las superaleaciones y en especial aplicando un recubrimiento de Au-Pd a la superficie de la aleación In 600. Los resultados se presentan en la Tabla 4.8. Puede observarse que el orden de magnitud es similar a los resultados encontrados en las primeras pruebas de permeabilidad presentadas en la Tabla 4.7. Este comportamiento de difusión de hidrógeno en el estado de llegada de las superaleaciones ha sido reportado previamente por Oudriss et. al 2012 [56, 57]. En su artículo menciona que el orden de magnitud es muy alto debido a que la microestructura del material presenta un alto nivel de percolación. Esto se encuentra directamente relacionado con la desorientación de grano. En este caso de estudio puede comentarse dos situaciones:

- Para las superaleaciones comerciales Inconel, el fabricante reporta un grano equiaxiado con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 50µm. Sin embargo, la desorientación es un parámetro importante que generalmente a nivel industrial es complicado y costoso de

evaluar, por lo que no se evalúa/reporta. Por lo tanto, es posible que, a pesar de haber confirmado el grano equiaxiado mediante MO, la desorientación sea muy grande, teniendo una microestructura rica en fronteras de grano del tipo aleatorio, puntos triples de conectividad $J_0(\text{R-R-R})$ y en general un valor de fracción f_{Σ} pequeño [56, 57, 87-89].

- La condición de las superaleaciones experimentales en lo que se consideró estado de llegada (posterior al proceso de laminado en caliente) permite suponer un comportamiento similar e incluso de menor rendimiento relacionado con el D_{eff} y el J_{ss} , es decir, por MO pudo observarse y analizarse una microestructura deformada, por lo que, es admisible suponer como consecuencia un comportamiento alto de percolación generado por desorientación de grano.

Tabla 4.8. Coeficiente de difusión efectivo de las muestras en estado de llegada; repetición de experimentos, condiciones especiales aplicadas a la aleación Inconel 600.

Coeficiente de difusión efectivo (D_{eff} , m ² /s)						
Primer transiente	10Cr	15Cr	28Cr	In 600	In 600 (Au/Pd)	In 690
t_{lag}	1.389E-08	7.645E-10	2.013E-09	1.348E-11	7.143E-10	2.778E-09
Fourier	1.442E-08	7.848E-10	2.075E-09	1.382E-11	7.470E-10	2.791E-09
Laplace	1.435E-08	7.815E-10	2.066E-09	1.376E-11	7.440E-10	2.779E-09
Segundo transiente	10Cr	15Cr	28Cr	In 600	In 600 (Au/Pd)	In 690
t_{lag}	1.225E-09	1.913E-09	9.311E-10			3.087E-10
Fourier	1.268E-09	1.970E-09	9.548E-10			3.019E-10
Laplace	1.262E-09	1.962E-09	9.508E-10			3.005E-10
Flujo en estado estable (J_{ss} , mol/cm ² s)						
Primer transiente	1.09E-06	2.04E-07	2.12E-07	1.93E-05	3.19E-05	9.77E-07
Segundo transiente	6.36E-07	1.35E-07	1.40E-07	---	---	9.97E-07
Densidad de trampas (trampas/m ³)						
D_{eff} utilizado del método t_{lag}	10Cr	In 600	Promedio de todas las superaleaciones			
	7.1E25	7.15E25	7.1E+25			

Finalmente, para concluir el análisis de los resultados antes presentados, se expresaron los resultados de flujo en la forma $J(t)/J_{ss}$ vs tiempo normalizado $\tau = (Dt/L^2)$, para el primer transiente del segundo juego de pruebas. Así mismo, se evaluó una solución de la ley de Fick proporcionada por la norma ASTM G-148, presentada en la ecuación (2.13). Para esto se calculó la solución considerando una red cristalina CCC para Ni puro con $D_L=2.31E-14$ m²/s [69]. Las curvas se presentan en la Figura 4.35, es posible observar que solo la aleación In 600 Au/Pd podría presentar atrapamiento significativo de hidrógeno. En acuerdo con la norma ASTM G-148, el resto de las

superaleaciones no presentan atrapamiento significativo, ya que las curvas resultantes se ajustan a la solución de la ley de Fick. Es posible que el recubrimiento de Au/Pd aumentara el atrapamiento, así mismo generando un efecto de obstrucción de hidrógeno en el lado catódico de la celda. En relación con el comportamiento de la aleación In 600 Au/Pd, observado mediante su interpretación $J(t)/J_{ss}$ vs $\tau = (Dt/L^2)$, es importante comentar que este concuerda y fue primeramente detectado a través del cálculo de importancia relativa utilizando el algoritmo de Garson, estos resultados se presentan en la sección 4.7.2.

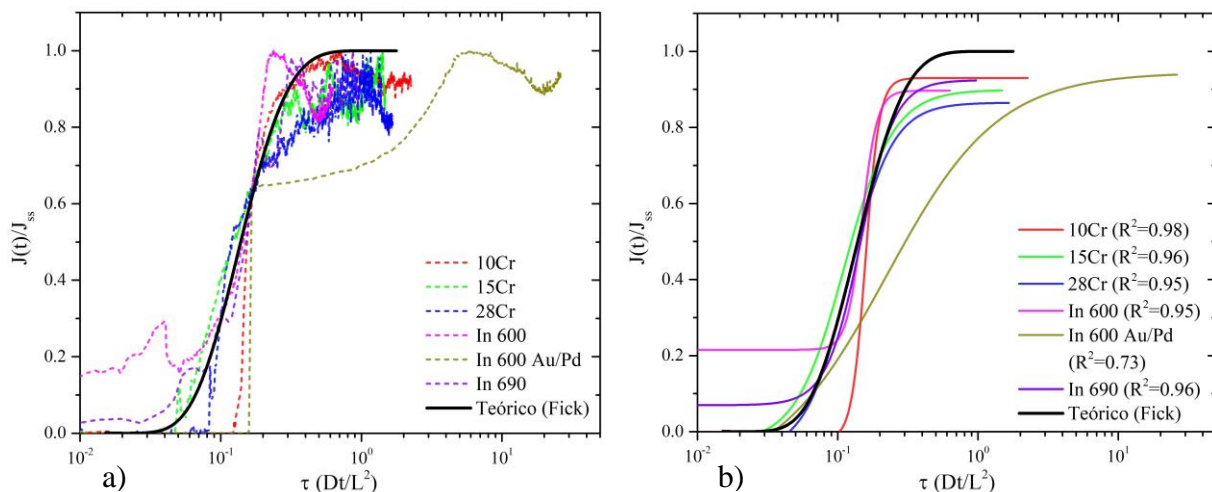


Figura 4.35. Comparación entre superaleaciones para los resultados de τ vs $J(t)/J_{ss}$, correspondiente al primer transiente de los resultados repetidos, a) Curvas experimentales y b) Curvas ajustadas. Primera ley de Fick graficada en negro para comparación.

4.7. Redes neuronales artificiales

Se entrenaron 20 modelos predictivos mediante RNAs, considerando 10 variables de entrada y 1 de salida por red neuronal, correspondiente a la predicción de D_{eff} y J_{ss} , siendo un total de 40 redes. En la Tabla 4.9 se presentan los resultados de correlación lineal de todos los modelos entrenados, mostrando en naranja los mejores coeficientes Pearson para cada tipo de red neuronal. Es posible observar que en general los modelajes predictivos para el D_{eff} presentan una mejor correlación lineal que las redes de J_{ss} . Lo anterior está relacionado con la aleatoriedad de datos obtenidos para J_{ss} , por lo que puede suponerse que predecir D_{eff} es mucho más viable. No obstante, los coeficientes de correlación son en general aceptables por lo que pueden usarse para el propósito de predecir valores de D_{eff} y J_{ss} en función de las 10 variables medidas.

4.7.1. Selección de RNAs para su uso en el cálculo de importancia relativa

Una vez obtenidos todos los coeficientes de correlación se escogieron dos de los mejores modelos desarrollados como propuesta final de modelaje predictivo y para su uso en el cálculo de

importancia relativa mediante algoritmo de Garson. En este caso para predicción de D_{eff} se seleccionó la red neuronal compuesta por 50 neuronas en la capa oculta con función de transferencia hiperbólica con un valor de r Pearson=0.964. Para el J_{ss} , la red seleccionada fue la correspondiente a 10 neuronas en la capa oculta, función de transferencia sigmoide y con r Pearson=0.803. En la Figura 4.36 se presentan gráficamente la dispersión de datos en su forma normalizada, así como la correlación lineal de los modelos seleccionados antes mencionados.

Tabla 4.9. Coeficientes de correlación de los modelos desarrollados; valores máximos marcados en naranja ■.

Neuronas en capa oculta	$(D_{eff}, m^2/s)$		$J_{ss} (mol/cm^2s)$	
	Función sigmoide r Pearson	Función hiperbólica r Pearson	Función sigmoide r Pearson	Función hiperbólica r Pearson
10	0.961	0.963	0.803	0.793
20	0.96	0.961	0.792	0.736
30	0.963	0.94	0.796	0.803
40	0.951	0.96	0.67	0.776
50	0.944	0.964	0.743	0.795
60	0.961	0.943	0.797	0.793
70	0.964	0.963	0.737	0.801
80	0.96	0.961	0.798	0.801
90	0.834	0.957	0.803	0.789
100	0.878	0.944	0.729	0.791

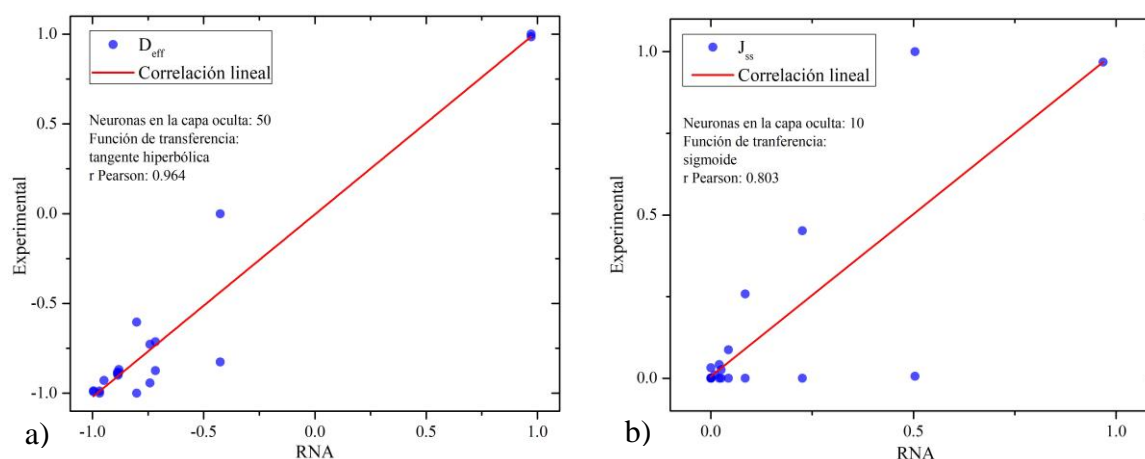


Figura 4.36. Correlación lineal de resultados experimentales vs predichos, a) D_{eff} , y b) J_{ss} .

4.7.2. Algoritmo de Garson

Empleando los dos modelos predictivos se aplicó el algoritmo de Garson mediante la ecuación (2.14) para el cálculo de la importancia relativa. Para esto se extrajeron los pesos de las conectividades de ambas redes neuronales, los resultados se muestran en las gráficas de tipo pastel

en la Figura 4.37. Analizando los resultados es posible señalar los siguientes puntos en relación con cada variable de salida (D_{eff} y J_{ss}):

- Para D_{eff} , las 3 variables de entrada que más impactan según el algoritmo son el % de Cr, numero de transiente y el % de Ni. Con relación al transiente, este impacta de manera significativa a la señal de salida debido al efecto del atrapamiento desde el primer transiente al segundo. Para el caso del % Cr y Ni su efecto puede relacionarse entre sí debido a su dependencia de balance en % peso. Por otro lado, los valores de importancia de la FP y el TGP exhiben su influencia sobre la difusión de hidrógeno, en acuerdo a diversos trabajos reportados.
- Los resultados para J_{ss} sugieren una mayor importancia en el transiente, la cual concuerda con el efecto sobre resultados experimentales que tiene la transición de estos. Posteriormente, el recubrimiento de Au-Pd y el TGP aparecen en misma magnitud de importancia. El recubrimiento Au-Pd puede estar impactando al J_{ss} al modificar la respuesta en el lado anódico de la celda, su influencia podría ser alta debido a que los resultados de J_{ss} correspondientes son los de mayor valor (ver Tabla 9). Finalmente, la importancia del TGP empata con el recubrimiento y concuerda con su efecto reportado en la literatura sobre la difusión de hidrógeno [56].

En general, los resultados de importancia relativa respecto a las variables que presentaron mayor efecto sobre la difusión de hidrógeno pueden concatenarse con resultados y análisis reportados en diversas investigaciones [12, 56, 57, 73].

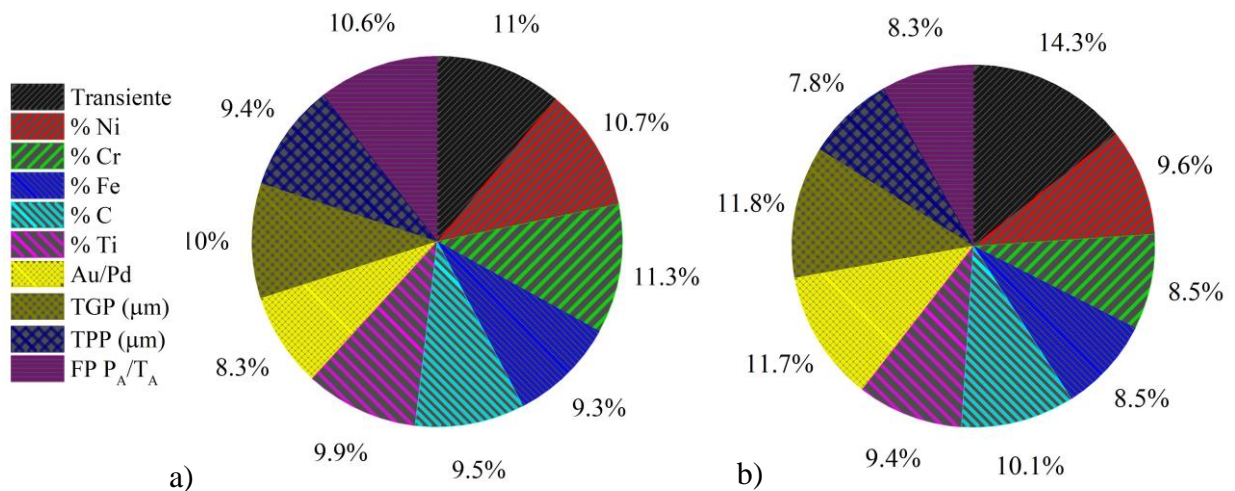


Figura 4.37. Resultados de importancia relativa, a) D_{eff} y b) J_{ss} .

4.8. Microscopía electrónica de transmisión

La identificación de los sistemas de deslizamiento activo se realizó basándose en la notación típica del tetraedro de Thompson, mostrado en la Figura 4.38. Los vectores de Burgers (\vec{b}) utilizados fueron los correspondientes a $\overline{AB} = a/2[110]$, abarcando reflexiones de dislocaciones perfectas [90]. No fueron consideradas dislocaciones del tipo parciales conocidas como Frank, Shockley y Stair-Rod.

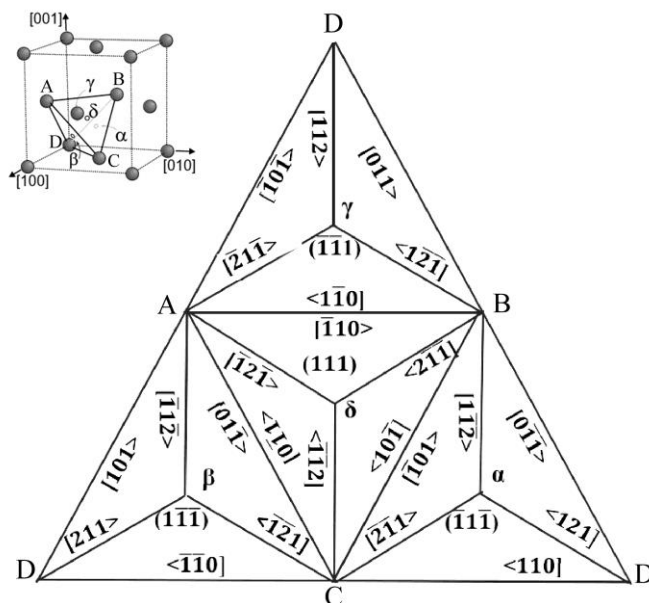


Figura 4.38. Tetraedro de Thompson mostrando las direcciones cristalográficas correspondiente a una red CCC [90].

El análisis de dislocaciones del tipo perfectas fue realizado aplicando el criterio de invisibilidad $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$. Para este caso, los vectores \vec{g} considerados fueron obtenidos en campo oscuro mediante TEM para muestras de In 600 de llegada e In 600 permeada de hidrógeno. Los resultados del estudio del criterio aplicado a los distintos valores de \vec{g} y \vec{b} se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Análisis $\vec{g} \cdot \vec{b}$ para reflexiones correspondientes a $\overline{AB} = a/2[110]$ en redes CCC.

\vec{g}	$\vec{b}(1/2)$	[110]	[101]	[011]	[110]	[101]	[011]
\mathbf{g}_0 [111]		≠0	≠0	≠0	0	0	0
\mathbf{g}_1 [$\bar{4}40$]		0	≠0	≠0	≠0	≠0	≠0
\mathbf{g}_2 [$\bar{2}4\bar{2}$]		≠0	≠0	≠0	≠0	0	≠0
	$\vec{g} \cdot \vec{b}$						
\mathbf{g}_3 [$\bar{2}20$]		0	≠0	≠0	≠0	≠0	≠0
\mathbf{g}_4 [02 $\bar{2}$]		≠0	≠0	0	≠0	≠0	≠0

En la Figura 4.39 se presentan los campos claros de In 600 con su respectivo patrón de difracción indexado, en este caso en $\vec{g}[111]$. Es posible observar para ambos casos la presencia de dislocaciones. Sobre estas imágenes de morfología se aplicó el criterio de invisibilidad.

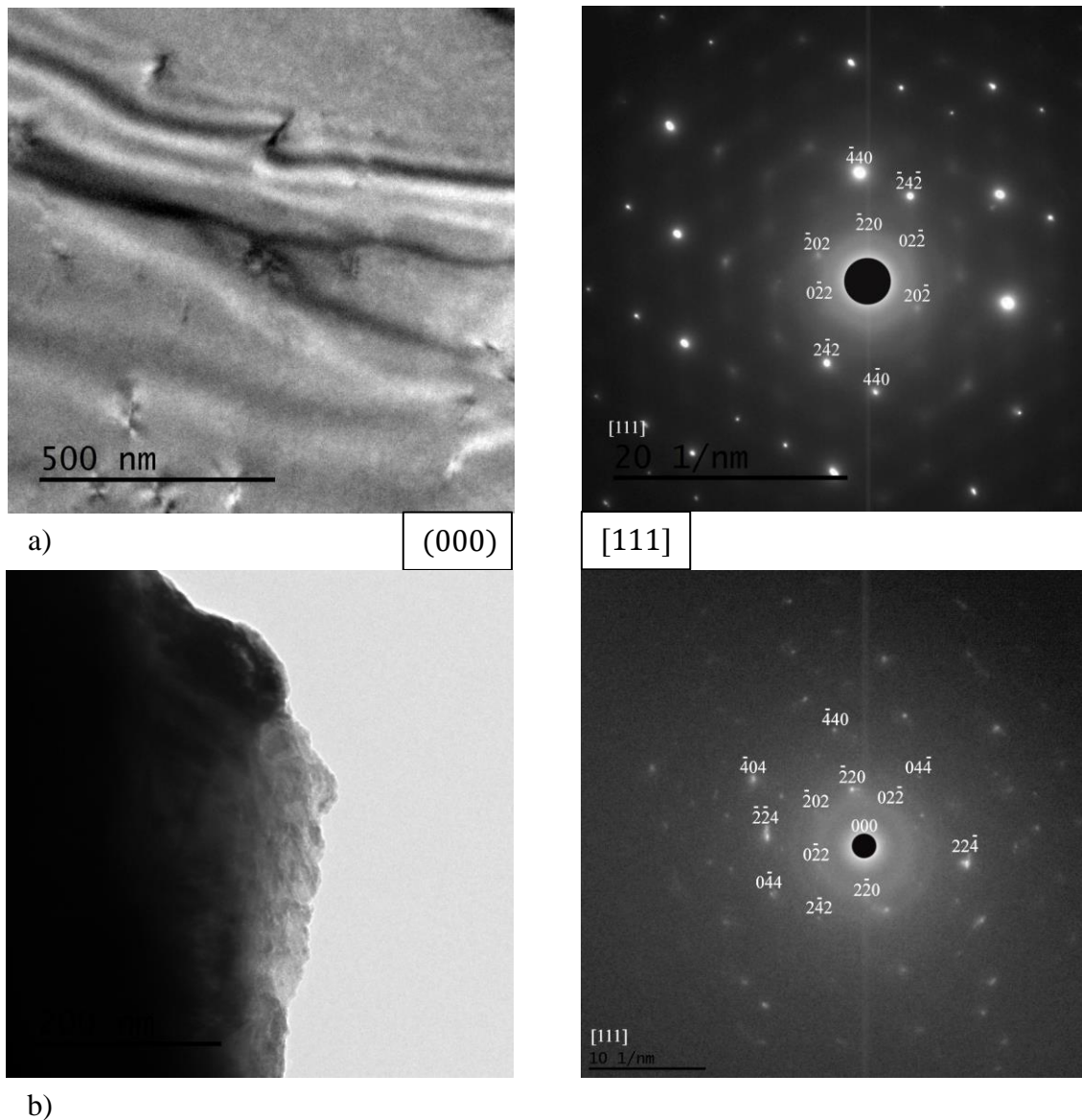


Figura 4.39. Contornos de extinción y patrones de difracción indexados, a) In 600 de llegada, b) In 600 permeada con hidrógeno.

Comenzando por el In 600 de llegada, en la Figura 4.40 se presentan los sistemas de deslizamiento encontrados. La imagen de la izquierda representa la morfología en campo claro, mientras que el resto corresponden a campos oscuros con $\vec{g}[\bar{4}40]$ y $\vec{g}[\bar{2}4\bar{2}]$. Aplicando el criterio de invisibilidad antes mencionado para $\vec{g}[\bar{4}40]$ se identificó el deslizamiento con $\vec{b} = 1/2 [110]$ mientras en

$\mathbf{g}[\bar{2}4\bar{2}]$ el vector de Burgers correspondiente fue $\vec{\mathbf{b}} = 1/2[10\bar{1}]$. En la Figura 4.40 se muestran las dislocaciones analizadas con su correspondiente vector de Burgers, así mismo, las dislocaciones con un valor de $\vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{b}} \neq 0$ se señalan en flechas verdes.

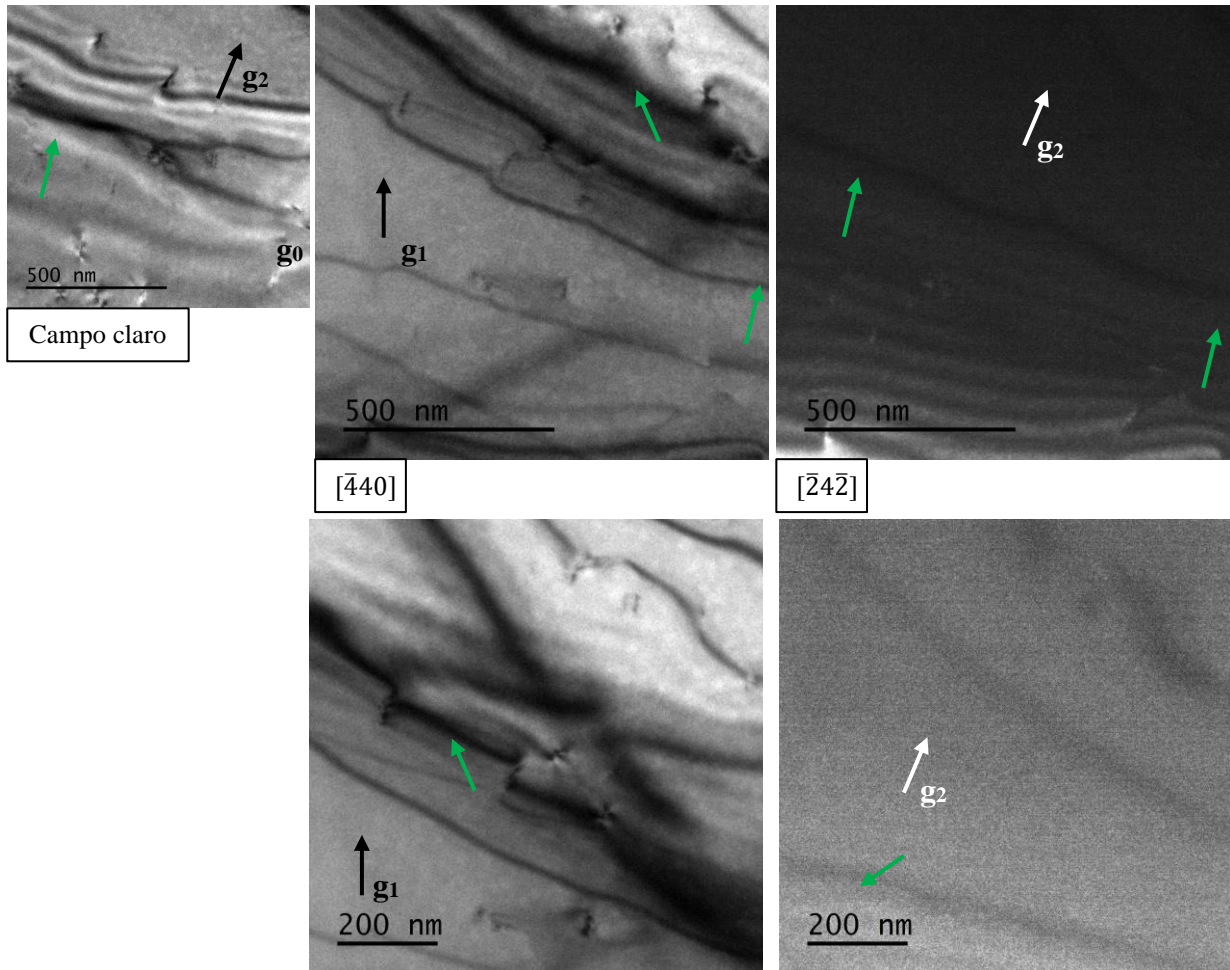


Figura 4.40. Imágenes de dislocaciones en In 600 de llegada.

En la Figura 4.41 se presentan los resultados para In 600 permeado con hidrógeno; sobre esta muestra fue posible observar en campo oscuro la presencia de precipitados, señalados en óvalos rojos. Aplicando la metodología antes descrita, en muestras de In 600 permeadas se encontraron sistemas de deslizamiento en $\vec{\mathbf{g}}[\bar{2}20]$ con $\vec{\mathbf{b}} = 1/2[110]$. Así mismo, para $\mathbf{g}[02\bar{2}]$ y $\vec{\mathbf{b}} = 1/2[011]$ se cumplió el criterio $\vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{b}} = 0$, confirmando el sistema de deslizamiento con su respectivo vector de Burgers; de igual forma, se señala en flechas verdes las dislocaciones con $\vec{\mathbf{g}} \cdot \vec{\mathbf{b}} \neq 0$.

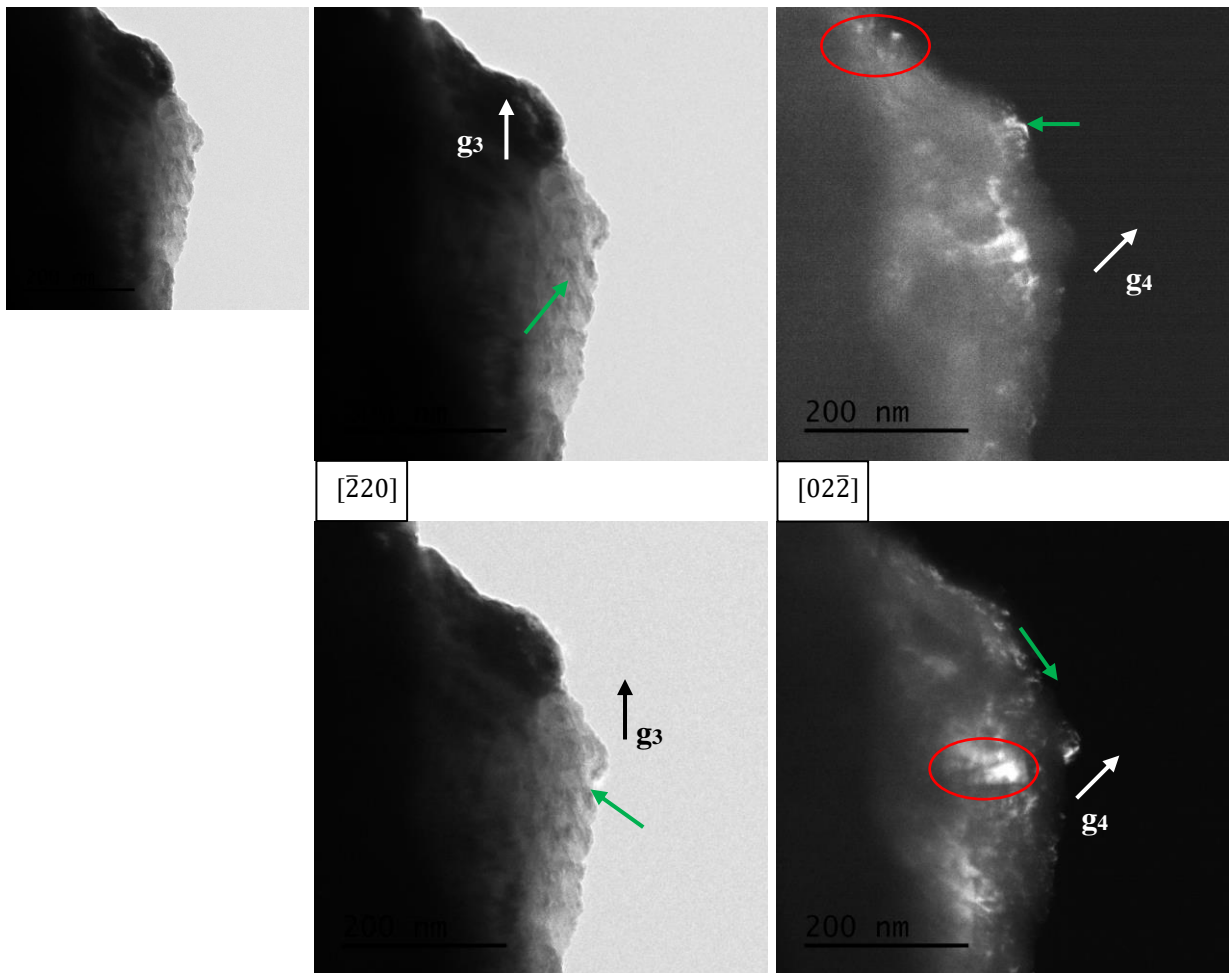


Figura 4.41. Imágenes de dislocaciones en In 600 permeada con hidrógeno.

Respecto a los análisis de las Figuras 4.40 y 4.41, resulta ambigua la posibilidad de relacionar la formación de dislocaciones con la acumulación de hidrógeno. Esto debido a que en ambas muestras analizadas fue posible encontrar sistemas de deslizamiento activos. No obstante, la forma del patrón de difracción para la In 600 permeada es distinta a la de llegada (ver Figuras 4.39 y 4.42), correspondiente a una alta densidad de dislocaciones. Esta afirmación se encuentra basada en la literatura [91] y podría apoyar la hipótesis de la generación de dislocaciones por acumulación de hidrógeno en la matriz del material. El patrón de difracción antes descrito se muestra en la Figura 4.42b, se observan líneas sobrepuestas en los puntos de difracción y anillos parciales debido a los cambios en las orientaciones de los cristales.

Relacionado a los resultados encontrados mediante TEM, es posible considerar una primera aproximación de evidencia sobre la generación de sistemas de deslizamiento provocadas por acumulación por hidrógeno. Es necesario realizar un estudio profundo enfocado mediante microscopía electrónica de transmisión para verificar esto.

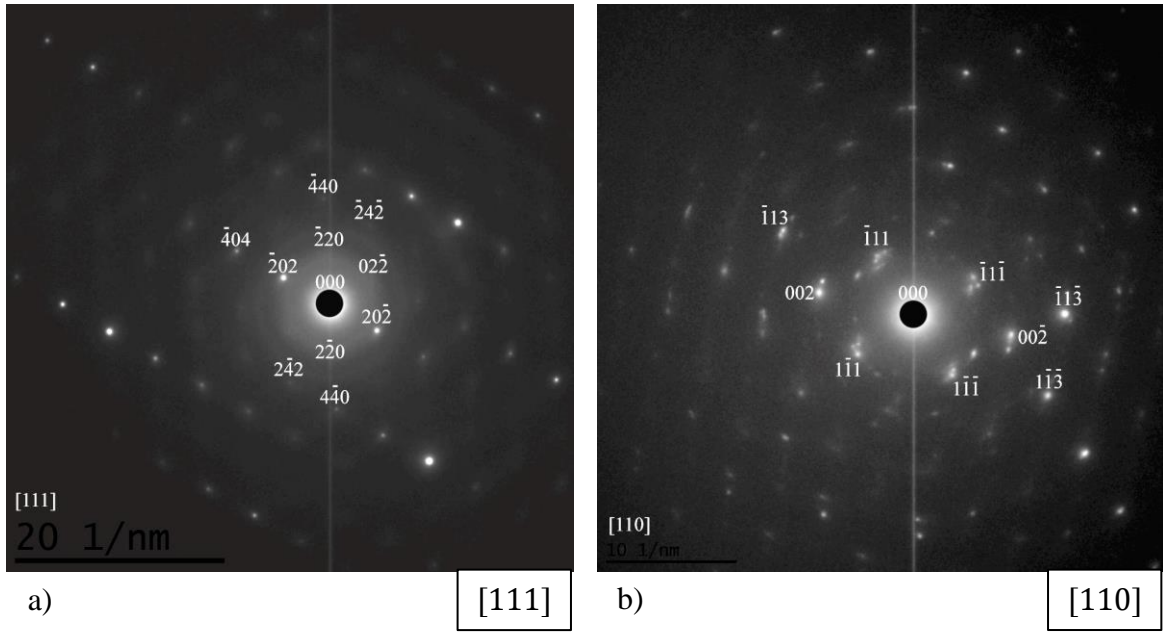


Figura 4.42. Patrón de difracción, a) In 600 de llegada y b) In 600 permeada con hidrógeno.

Capítulo 5. Discusión

Parámetros de impacto sobre la difusividad de hidrógeno en superaleaciones base Ni

Los coeficientes de difusión efectivo y flujo en estado estable fueron obtenidos en superaleaciones base Ni sobre muestras experimentales y comerciales In 600 e In 690. El orden de magnitud de los resultados de coeficientes de difusión efectivo (entre $\approx 1\text{E}-8$ hasta $\approx 1\text{E}-11$) fue mayor con relación a la mayoría de los trabajos reportados en la literatura. Además, se obtuvieron valores de ordenes de magnitud distintos en superaleaciones del mismo tipo. No obstante, existen reportes de coeficientes con valores similares a los presentados, por lo que es posible comentar diversos aspectos relacionados a los resultados de este trabajo. A continuación, se abordan algunas de las razones posibles por las cuales resulta ser inviable determinar un coeficiente de flujo constante como función solo del contenido de Cr, y además se abordan causas probables sobre los órdenes de magnitud obtenidos.

Considerando el sistema estudiado, el D_L del Ni reportado por Xu Lu *et al.* [69] es de $2.31\text{E}-14$ m^2/s , lo cual es un valor mucho menor a metales utilizados como base tales como el Fe [54]. Este coeficiente se refiere a la estructura CCC monocristalina, en donde el hidrógeno difunde a través de los sitios intersticiales y vacancias presentes. Al particionar la fase γ mediante la adición de otros elementos, formando fronteras de grano, se aumenta el flujo de hidrógeno considerablemente debido a la generación de caminos de difusión rápida [17-19]. En este trabajo uno de los objetivos principales fue estudiar el efecto del Cr sobre la difusividad de hidrógeno, se estableció la hipótesis de observar un incremento en el flujo de este elemento como función del aumento en % peso de Cr. Los parámetros de red y tamaño de cristalito calculados a partir de resultados de DRX concuerdan con lo reportado por Raju *et al.* y Lerot *et al.* [84, 85] en cuyos trabajos obtuvieron mismos valores para In 600 e In 690, respectivamente. Debido a lo anterior, fue posible descartar el efecto del Cr en solución sólida, debido a que el espaciamiento interatómico no resultó afectado. Adicionalmente, en el trabajo antes mencionado [84] aplicaron tratamientos térmicos para analizar su posible efecto sobre el espaciamiento atómico. Los resultados no muestran una diferencia considerable. Así, relacionando esto con los TT aplicados en este trabajo, también puede suponerse que el espaciamiento interatómico en la red CCC no fue afectado por los tratamientos. Parte de esto se confirma sobre las superaleaciones experimentales, ya que cada una exhibió un parámetro de red casi idéntico, a pesar de las diferencias entre características microestructurales. Por lo tanto, el enfoque del efecto del Cr debe ser concentrado sobre el estudio de precipitación Cr:C, esto desde un marco de referencia de análisis termodinámico, efecto de tratamientos térmicos y atrapamiento reversible e irreversible de hidrógeno.

Continuando con los tratamientos y procesos termomecánicos, estos provocan diversos efectos sobre la microestructura de las superaleaciones, modificando la difusividad de hidrógeno. En esta área de conocimiento se encuentran investigaciones relacionadas a lo que se conoce como distribución de carácter de fronteras de grano (GBCD, por sus siglas en inglés). Esto comprende el análisis de la microestructura relacionando el efecto de la desorientación de grano, puntos triples, dislocaciones de geometría necesaria y partículas de segunda fase. Principalmente, las

exploraciones sobre la microestructura aportan entendimiento sobre la difusión de hidrógeno. El trabajo reportado por Oudriss *et al.* [55-57] estipula órdenes de magnitud para D_{eff} y N_T correspondientes a límites de granos percolados, comparables a los hallazgos de este trabajo. En su investigación comentan que los límites de grano de alto ángulo ($\Sigma > 27$) con conectividad aleatoria son más susceptibles a la difusión de hidrógeno. Por el contrario, las microestructuras de tipo $\Sigma 3^n$ y de bajo ángulo ($\Sigma 1$) presentan propiedades de atrapamiento y obstrucción de difusión. Relacionado a esta variedad de fronteras de grano, se han desarrollado estrategias, incluyendo la aplicación de ciclos termomecánicos a estas superaleaciones, para inducir orientación de microestructuras, logrando límites de grano particulares [92-95]. Concatenando lo comentado hasta este punto y fijando el objetivo de evitar la FH, es necesario considerar los siguientes aspectos en el diseño de estas superaleaciones:

- Precipitación. En superaleaciones del sistema Ni-Cr-Fe-C, los precipitados presentes son el Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$. Estos compuestos presentan atrapamiento irreversible para con el hidrógeno, teniendo una energía de enlace mayor que fronteras de grano, dislocaciones y otros defectos [7, 12]. Por lo tanto, sobre el diseño de superaleaciones es necesario tener un correcto control de la distribución y tipo de precipitado para evitar la fragilización por acumulación de hidrógeno en este tipo de trampas.
- Microestructuras $\Sigma 3^n$ y $\Sigma 1$. Es necesario considerar que el atrapamiento y obstrucción de hidrógeno podría ser mayor en superaleaciones compuestas por límites de grano $\Sigma 3^n$ y $\Sigma 1$. Esta puede ser una estrategia valiosa para evitar la difusión de hidrógeno desde la superficie y la subsuperficie. Sin embargo, no sería posible evitarlo por completo; en consecuencia, el hidrógeno podría permanecer atrapado activando algún mecanismo de FH. En específico a lo anterior, los mecanismos HEDE, HELP y AIDE pueden generarse debido al debilitamiento en la energía de cohesión de la superficie y sub-superficie, así como la presencia de plasticidad local y emisión de dislocaciones [17-19].
- Microestructuras de alto ángulo y percoladas. Para este caso, los reportes de literatura muestran una alta difusividad de hidrógeno ya que el efecto de los límites de grano de alto ángulo y la conectividad aleatoria en los puntos triples aceleran considerablemente la absorción y la difusión de este elemento [56, 57]. Una microestructura percolada puede presentar valores altos de D_{eff} , similar al presente trabajo. Así, el impacto de este tipo de microestructuras aparenta ser predominante sobre las trampas irreversibles, a pesar de que estas últimas son preferentemente formadas en las mismas fronteras de alto ángulo y en puntos triples de alta energía.

La mejor estrategia contemplada por el presente autor resulta en la aplicación de la ingeniería de fronteras de grano para formar microestructuras ricas en $\Sigma 3^n$, redes de dislocaciones y maclado. Esta consideración se debe a los efectos adversos que puede exhibir una microestructura desorientada, asociados con el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo y empobrecimiento de capa pasiva ocasionada por alta formación de precipitados Cr:C. A pesar de la posibilidad de tener un alto flujo y atrapamiento poco significativo de hidrógeno en la matriz de un material percolado, los efectos negativos generados por otros medios agresivos podrían ser preponderantes.

Finalmente, derivado de los resultados reportados en el presente trabajo, es necesario continuar la investigación a través del marco microestructural, analizando el efecto de los tipos de fronteras de grano sobre la absorción de hidrógeno. Así mismo, es preciso complementar la evaluación de permeabilidad de hidrógeno realizada por el método de la doble celda, aplicando técnicas como la espectroscopia por desorción térmica.

Consideraciones futuras en el desarrollo de modelaje predictivo mediante técnicas de inteligencia artificial

El modelado predictivo aplicado en este trabajo demostró una alternativa viable para el cálculo de coeficiente de difusión efectivo, así como para obtener el impacto de cada variable experimental considerada sobre el D_{eff} . Ciertamente, el modelo presentado no se encuentra completamente entrenado debido a la limitación de las técnicas de caracterización microestructural implementadas, material evaluado solo en estado de llegada, y el uso del ensayo de permeabilidad de hidrógeno basado en la doble celda electroquímica. Es necesario enriquecer la base de datos con estudios centrados en diferentes variables sobre el diseño y fabricación de superaleaciones. Por lo tanto, es viable retomar lo comentado en el apartado anterior, lo cual sugiere implementar esfuerzos sobre la caracterización microestructural y estudio de atrapamiento de hidrógeno. En cuanto al modelo predictivo, es factible mejorar su rendimiento mediante la aplicación y evaluación de distintos tipos de técnicas de aprendizaje con IA, tales como máquinas de soporte vectorial, RNAs bayesianas, entre otras. Finalmente, con el objetivo de evaluar la viabilidad de la aplicación de estos métodos de IA, los modelos predictivos deben ser comparados con los clásicos como las leyes de Fick o la ecuación de Arrhenius.

Emisión de dislocaciones y plasticidad local promovidos por hidrógeno; mecanismos AIDE y HELP

Los mecanismos HELP y AIDE son dos de los mecanismos propuestos aceptados y experimentalmente comprobados mediante distintas técnicas de caracterización. Sobre estas se han reportado hallazgos mediante fractografía observada en MEB, nanodureza y dislocaciones identificadas por TEM [102, 103]. En estos se postula que el hidrógeno impacta la movilidad de las dislocaciones, incrementando la misma. Se han realizado muchos esfuerzos para entender y comprobar la existencia de estos mecanismos, no obstante, experimentalmente resulta ser un objetivo complicado. Esto debido a los muchos efectos que el hidrógeno provoca en materiales tales como las superaleaciones. Algunas de las observaciones experimentales han exhibido la influencia sobre la plasticidad local generada por hidrógeno, además de que, relacionado a estas, se soporta la hipótesis del transporte de hidrógeno durante el mismo movimiento de planos atómicos [96-103]. Es decir, adicionalmente a la promoción de movimiento de dislocaciones que provoca el hidrógeno, este elemento, al encontrarse atrapado en las mismas dislocaciones es transportado por el movimiento de estas. Esto resulta en una plasticidad local que genera normalmente la expansión de fracturas, además de extender las vacancias presentes; siendo posible

la presencia de un ciclo de retroalimentación en el comportamiento de las dislocaciones [102, 103]. Por otro lado, los estudios mediante simulación atómica han aportado resultados interesantes, a pesar de la latente desventaja en su cómputo la cual engloba el estudio a condiciones de cero absoluto 0K y tasas de deformación excesiva. Sobre estos hallazgos es importante mencionar que las puntas de las fracturas son más susceptibles a la fragilización. En específico sobre la superficie y la sub-superficie, ya que en estos puntos es posible que las grietas sean abiertas y el mecanismo de emisión de dislocaciones se combine con la plasticidad local [103]. En general, muchos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, por lo que su estudio continúa siendo planteado y enfocado en la aplicación de técnicas de última generación. En este trabajo se encontraron dislocaciones de borde en las superaleaciones In 600 de llegada e In 600 permeada con hidrógeno. Para el caso del In 600 permeado, su patrón de difracción de electrones hallado corresponde a un material con alta densidad de dislocaciones. Si bien, es posible relacionar esto con su condición de saturación de hidrógeno, asegurar que lo encontrado es completamente provocado por el hidrógeno no es viable. Sin embargo, una razón posible relacionada a lo anterior puede concatenarse a lo reportado en la literatura tomando en cuenta el estado de llegada de la microestructura del In 600. Existen trabajos que han concluido que el hidrógeno impacta de forma significativa el movimiento de dislocaciones en microestructuras con previa deformación plástica. Algunos ejemplos de estos estudios se han realizado sobre paladio y níquel, analizando dos estados del material, rolado en frío, y rolado en frío con cargado de hidrógeno, teniendo como única diferencia la presencia de hidrógeno en la matriz. Encontraron que muestras roladas en frío saturadas de hidrógeno presentaron una mayor densidad de dislocaciones en comparación con su contraparte. Una de las conclusiones que se consideran es la promoción de dislocaciones por saturación de hidrógeno en microestructuras previamente deformadas [100, 101]. Por lo tanto, concatenando las ideas planteadas en la literatura con el presente trabajo, es posible considerar que la densidad de dislocaciones solo observada en el patrón de difracción de la In 600 permeada de hidrógeno fue ocasionada por su estado previamente deformado de fábrica (ver Figuras 4.39b y 4.42b). Esto no significa que solo la presencia del hidrógeno provoque una gran densidad de dislocaciones, en contraste, sobre estas superaleaciones In 600 en su estado de llegada, la cantidad de hidrógeno concentrado en la matriz fue suficiente para promover un aumento en la densidad de estas. Finalmente, resulta interesante el hallazgo de estos resultados, no obstante, es necesario profundizar en su estudio mediante TEM para asegurar lo observado y plantear hipótesis al respecto.

Conclusiones

Se determinaron los coeficientes de difusión efectivo de hidrógeno sobre superaleaciones base Ni en el sistema Ni-Cr-Fe-C. Para esto se diseñaron y fabricaron 3 superaleaciones experimentales, variando de forma controlada el contenido de Cr. Lo anterior se realizó para evaluar y comparar resultados en superaleaciones comerciales del mismo sistema principal, en este caso, In 600 e In 690. A continuación, se comentan los principales hallazgos de la presente investigación:

- El análisis mediante DRX sobre las superaleaciones experimentales confirmó la presencia de la fase γ , carburos M_7C_3 , además, los parámetros de red obtenidos concordaron con lo reportado en la literatura relacionado a las In 600 e In 690.
- Fue posible descartar la influencia del contenido de Cr de todas las superaleaciones, sobre la difusión de hidrógeno, esto debido al no presentar cambio en el espaciamiento interatómico de la red CCC, adicionalmente a la variación y orden de magnitud obtenidos en los valores de D_{eff} , J_{ss} y densidad de trampas.
- Los resultados de la metalografía en relación con muestras de llegada y tratadas térmicamente, exhibieron anclaje Zener para el caso de la aleación 28Cr, que puede estar relacionado al alto contenido de C encontrado mediante el análisis CHNS/O. También, se observó una ligera anomalía en el crecimiento de grano sobre la mayoría de las superaleaciones con TT aplicado, a excepción de la 28Cr, muy probablemente provocado por el mismo efecto de anclaje.
- Los valores de D_{eff} y J_{ss} , y densidad de trampas exhibieron una predominante influencia del estado de la microestructura en comparación con el contenido Cr en solución sólida, precipitación, y a la presencia de Ti en las superaleaciones estudiadas.
- En el proceso para el cálculo de densidad de trampas/ m^3 , a conocimiento del autor, se desarrolló y comprobó con resultados de literatura un método simple para obtener la densidad de sitios intersticiales/ m^3 (N_L). El modelo fue compatible para materiales cúbicos centrado en las caras y en el cuerpo.
- Los resultados de densidad de trampa fueron del orden de $7E25$ trampas/ m^3 , los cuales están de acuerdo con lo presentado en la literatura relacionado con microestructuras con alta desorientación.
- En base con el punto anterior, no fue posible sugerir una dependencia de la difusividad de hidrógeno con la concentración de trampas en la matriz. Es posible que la influencia del estado de la microestructura sea mucho mayor que el fenómeno de atrapamiento por defectos y partículas de segunda fase.
- Fue posible el desarrollo de dos modelos predictivos correspondientes a D_{eff} y J_{ss} mediante redes neuronales artificiales. Esto se realizó dentro de los alcances de los resultados experimentales obtenidos. Los coeficientes de correlación lineal resultantes fueron satisfactorios, teniendo como máximos los valores 0.96 para D_{eff} y 0.80 para J_{ss} . Consecuentemente, es factible recomendar el uso de este modelo como complemento en el cálculo de D_{eff} y J_{ss} ; se debe considerar su uso limitado a 10 variables de entrada, número empleado en este trabajo.

- Mediante el algoritmo de Garson se calcularon las importancias relativas de 10 variables de entrada sobre las variables de salida D_{eff} y J_{ss} . Los resultados presentaron principales consideraciones de influencia sobre las salidas de la siguiente manera: transientes > contenido elemental de Cr > coating Au/Pd > TGP-FP.
- Finalmente, mediante TEM se observaron dislocaciones sobre material In 600 de llegada e In 600 permeada de hidrógeno. Fue posible detectar sistemas de deslizamiento activos en ambas condiciones. Finalmente, solo sobre la In 600 permeada, una alta densidad de dislocaciones fue observada mediante el patrón de difracción. Esto sugiere la promoción por saturación de hidrógeno de sistemas de deslizamiento activos; exhibiendo un aumento significativo de las dislocaciones desde su estado de llegada hasta este mismo estado, saturado.

Referencias

- [1] C. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, E. Andrieu. Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation. *Int J Hydrogen Energy* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.038>
- [2] P. Petrzak, K. Kowalski, M. Blicharski. Analysis of Phase Transformations in Inconel 625 Alloy during Annealing. *Acta Phys Pol A* (2016). [10.12693/APhysPolA.130.1041](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1041)
- [3] Q.B. Nguyena, M.L. Sharon Nai, Z. Zhu, C.N. Sun, J. Wei, W. Zhou. Characteristics of Inconel Powders for Powder Bed Additive Manufacturing. *Engineering* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.012>
- [4] A. Murali. Phase and residual stress analysis of alloys 600/82 used in nuclear reactor components. Tesis de maestría, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester (2018)
- [5] X. Li, J. Zhang, E. Akiyama, Q. Fu, Q. Li. Hydrogen embrittlement behavior of Inconel 718 alloy at room temperature. *J Mater Sci Tech* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.002>
- [6] L. Liu, J. Zhang, C. Ai. Nickel-based superalloys. *Encycl Mater Met Alloy* (2020). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12093-4>
- [7] R.S. Monzamodeth, B. Campillo, O. Flores. Hydrogen diffusion in Ni-Cr-Fe system. *Mater Today Proc* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.534>
- [8] S. Sui, H. Li, Z. Li, X. Zhao, L. Ma, J. Chen. Introduction of a New Method for Regulating Laves Phases in Inconel 718 Superalloy during a Laser-Repairing Process. *Engineering* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.030>
- [9] R. Hua, G. Baia, J. Li, J. Zhang, T. Zhang, H. Fu. Precipitation behavior of grain boundary $M_{23}C_6$ and its effect on tensile properties of Ni–Cr–W based superalloy. *Mater Sci Eng A* (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.092>
- [10] S. Sahu, S.K. Patel, S. Shekhar. The effect of grain boundary structure on chromium carbide precipitation in alloy 600. *Mater Chem Phys* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124145>
- [11] K. Wiecezrak, P. Bala, R. Dziurka, T. Tokarski, G. Cios, T. Koziel, L. Gondek. The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy *J Alloys Compd* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.252>
- [12] J.M. Zagal, H.F. López, O. Flores, J.L. Albarran, L. Martínez. Microstructural effects on the hydrogen permeation of an Inconel alloy 690. *Corros Sci* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.042>
- [13] A.R. Troiano. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals. *Metallogr Microstruct Anal* (2016). <https://doi.org/10.1007/s13632-016-0319-4>
- [14] Z. Zhang, G. Obasi, R. Morana, M. Preuss. Hydrogen assisted crack initiation and propagation in a nickel-based superalloy. *Acta Mater* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.003>
- [15] A. Díaz, J.M. Alegre, I.I. Cuesta. A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals. *Eng Fail Anal* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.05.019>
- [16] Díaz Portugal. Numerical models for simulating hydrogen diffusion and embrittlement in high strength steels. Tesis de doctorado, University of Burgos, Department of civil engineering (2017)
- [17] S.K. Dwivedi, M. Vishwakarma. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *Int J Hydrogen Energy* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>

- [18] O. Barrera, D. Bombac, Y. Chen, T.D. Daff, E. Galindo-Nava, P. Gong, D. Haley, R. Horton, I. Katarov, J.R. Kermode, C. Liverani, M. Stopher, F. Sweeney. Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: a review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum. *J Mater Sci* (2018). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1978-5>
- [19] S.K. Dwivedi, M. Vishwakarma. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *Int J Hydrogen Energy* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.201>
- [20] A. Birenis. Fundamental investigations of hydrogen embrittlement by using electron microscopy. Tesis de doctorado, Department of Physics Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oslo (2020)
- [21] A. McNabb, P.K. Foster. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels *Trans Metall Soc* (1963).
- [22] R.A. Oriani. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall* (1970). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(70\)90078-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7)
- [23] P. Sofronis, R.M. McMeeking. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *J Mech Phys Solids* (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(89\)90002-1](https://doi.org/10.1016/0022-5096(89)90002-1)
- [24] A. Turnbull, R.G. Ballinger, I.S. Hwang, M.M. Morra, M. Psaila-Dombrowski, R.M. Gates. Hydrogen transport in nickel-base alloys. *Metall Mater Trans A* (1992). <https://doi.org/10.1007/BF03024530>
- [25] J. Xu, X.K. Sun, W.X. Chen, Y.Y. Li. Hydrogen permeation and diffusion in iron-base superalloys. *Acta Metall Mater* (1993). [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(93\)90254-P](https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90254-P)
- [26] A. Turnbull, R.B. Hutchings. Analysis of hydrogen atom transport in a two-phase alloy. *Mater Sci Eng A* (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90488-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90488-X)
- [27] P. Sofronis, I.M. Robertson. Transmission electron microscopy observations and micromechanical/continuum models for the effect of hydrogen on the mechanical behaviour of metals. *Phil Mag A* (2002). <https://doi.org/10.1080/01418610208240451>
- [28] H. Kanayama, S. Ndong-Mefane, M. Ogino, R. Miresmaeili. Reconsideration of the hydrogen diffusion model using the McNabb-foster formulation. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University* (2009)
- [29] A. Nagao, C.D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis, I.M. Robertson. The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel. *Acta Mater* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.040>
- [30] F.D. Fischer, G. Mori, J. Svoboda. Modelling the influence of trapping on hydrogen permeation in metals. *Corros Sci* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.010>
- [31] E. Fallahmohammadi, F. Bolzoni, L. Lazzari. Measurement of lattice and apparent diffusion coefficient of hydrogen in X65 and F22 pipeline steels. *Int J Hydrogen Energy* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.059>
- [32] A. Alvaro, I. Thue Jensen, N. Kheradmand, O.M. Løvvik, V. Olden. Hydrogen embrittlement in nickel, visited by first principles modeling, cohesive zone simulation and nanomechanical testing. *Int J Hydrogen Energy* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.069>
- [33] S. Jothi, T.N. Croft, S.G.R. Brown. Multiscale multiphysics model for hydrogen embrittlement in polycrystalline nickel. *J Alloys Compd* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.073>
- [34] A. Turnbull. Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping. *Int J Hydrogen Energy* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.147>
- [35] D. Di Stefano, M. Mrovec, C. Elsässer. First-principles investigation of hydrogen trapping and diffusion at grain boundaries in nickel. *Acta Mater* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.031>

- [36] O. Aslan. Numerical modeling of hydrogen diffusion in metals accounting for large deformations. *Int J Hydrogen Energy* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.081>
- [37] A. Hurley, F. Martin, L. Marchetti, J. Chêne, C. Blanc, E. Andrieu. Role of grain boundaries in the diffusion of hydrogen in nickel base alloy 600: Study coupling thermal desorption mass spectroscopy with numerical simulation. *Int J Hydrogen Energy* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.038>
- [38] E. Akiyama, S. Li. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. *Corros Rev* (2016). <https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0049>
- [39] O. Barrera, E. Tarleton, H.W. Tang, A.C.F. Cocks. Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals. *Comput Mater Sci* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.05.030>
- [40] H. Yu, J.S. Olsen, J. He, Z. Zhang. Continuum level simulation of the grain size and misorientation effects on hydrogen embrittlement in nickel. *Procedia Str Integ* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.073>
- [41] X. Zhou, D. Marchand, D.L. McDowell, T. Zhu, J. Song. Chemomechanical Origin of Hydrogen Trapping at Grain Boundaries in fcc Metals. *Phys Rev* (2016). [10.1103/PhysRevLett.116.075502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.075502)
- [42] A. Tehranchi, W.A. Curtin. Atomistic study of hydrogen embrittlement of grain boundaries in nickel: I. Fracture. *J Mech Phys Solids* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.01.020>
- [43] E. Torres, J. Pencer, D.D. Radford. Atomistic simulation study of the hydrogen diffusion in nickel. *Comput Mater Sci* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.002>
- [44] H. Husby, M. Iannuzzi, R. Johnsen, M. Kappes, A. Barnoush. Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. *Int J Hydrogen Energy* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.174>
- [45] A. Tehranchi, X. Zhou, W.A. Curtin. A decohesion pathway for hydrogen embrittlement in nickel: Mechanism and quantitative prediction. *Acta Mater* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.062>
- [46] W.J. Chen, P.F. Gao, S. Wang, H.Z. Lu, Z.Z. Zhao. Effect of vanadium on hydrogen embrittlement susceptibility of high-strength hot-stamped steel. *J. Iron Steel Res* (2021). <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00469-y>
- [47] C.F. Dong, Z.Y. Liu, X.G. Li, Y.F. Cheng. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking. *Int J Hydrogen Energy* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.09.090>
- [48] F.D. Fischer, G. Mori, J. Svoboda. Modelling the influence of trapping on hydrogen permeation in metals. *Corros Sci* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.010>
- [49] D.F. Araújo, E.O. Vilar, J. Palma Carrasco. A critical review of mathematical models used to determine the density of hydrogen trapping sites in steels and alloys. *Int J Hydrogen Energy* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.036>
- [50] M.A. Stopher, P. Lang, E. Kozeschnik, P.E.J. Rivera-Diaz-del-Castillo. Modelling hydrogen migration and trapping in steels. *Mater Des* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.051>
- [51] J. Alonso, A. Ridruejo, J. Sanchez. Fragilización por hidrógeno: estudio de la influencia de la energía de las trampas mediante simulación de Monte Carlo. *Anales de Mecánica de la Fractura* (2017)
- [52] P. Zhou, W. Li, H. Zhao, X. Jin. Role of microstructure on electrochemical hydrogen permeation properties in advanced high strength steels. *Int J Hydrogen Energy* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.241>

- [53] M.A. Liu, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, J.I. Barraza-Fierro, H. Castaneda, A. Srivastava. Microstructural influence on hydrogen permeation and trapping in steels. *Mater Des* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107605>
- [54] J.C. Villalobos, A. Del-Pozo, J. Mayen, S. Serna, B. Campillo. Hydrogen embrittlement susceptibility on X-120 microalloyed steel as function of tempering temperature. *Int J Hydrogen Energy* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.094>
- [55] J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feugas. Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion. *Sci Rep* (2017). <https://doi.org/10.1038/srep45041>
- [56] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, X. Feugas. The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel. *Script Mater* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.09.036>
- [57] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feugas. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Mater* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.004>
- [58] M. Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta Metall* (1965). [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2)
- [59] K. Song, M. Aindow. Grain growth and particle pinning in a model Ni-based superalloy. *Mater Sci Eng A* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.055>
- [60] G. Tan, H.Z. Li, Y. Wang, S.C. Qiao, L. Yang, Z.Q. Huang, T.W. Cheng, Z.X. Zhao. Effect of Zener-Hollomon parameter on microstructure evolution of a HEXed PM nickel-based superalloy. *J Alloy Compd* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159889>
- [61] H. Hagi, Y. Hayashi, N. Ohtani. Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron between 230 and 300 K. *Transactions of the Japan Institute of Metals* (1979). <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.20.349>
- [62] T. Zakroczymski. Electrochemical determination of hydrogen in metals. *J Electroanal Chem* (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00355-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00355-1)
- [63] B. Jara. Desarrollo de la técnica de permeación modulada para la caracterización de la permeación del hidrógeno en hierro y acero. Tesis de maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (2006)
- [64] Q. Liu, A.D. Atrens, Z. Shi, K. Verbeken, A. Atrens. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel. *Corros Sci* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.033>
- [65] A.M. Pérez-Ceballos, J.A. Calderón-Gutierrez, O. Rosa-Mattos. Effect of an electrolyte flow on electrochemical hydrogen permeation. *DYNA* (2014). <https://doi.org/10.15446/dyna.v81n187.40960>
- [66] A. Akiyama, S. Li. Electrochemical hydrogen permeation tests under galvanostatic hydrogen charging conditions conventionally used for hydrogen embrittlement study. *Corros Rev* (2016). <https://doi.org/10.1515/corrrev-2015-0049>
- [67] H. Husby, M. Iannuzzi, R. Johnsen, M. Kappes, A. Barnoush. Effect of nickel on hydrogen permeation in ferritic/pearlitic low alloy steels. *Int J Hydrogen Energy* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.174>
- [68] W.J. Chen, P.F. Gao, S. Wang, H.Z. Lu, Z.Z. Zhao. Effect of vanadium on hydrogen embrittlement susceptibility of high-strength hot-stamped steel. *J. Iron Steel Res* (2021). <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00469-y>
- [69] Xu Lu, D. Wang, R. Johnsen. Hydrogen diffusion and trapping in nickel-based alloy 625: An electrochemical permeation study. *Electrochim Acta* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140477>

- [70] ISO 17081:2014. Method of measurement of hydrogen permeation and determination of hydrogen uptake and transport in metals by an electrochemical technique. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization
- [71] ASTM G148 - 97(2018), Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique
- [72] J.P.D. Carvalho, E.O. Vilar, B.A. Araújo. A critical review and experimental analysis of the equation recommended by ASTM G148-97 and ISO 17081: 2004 for the calculation of the hydrogen diffusivity in metals and alloys. *Int J Hydrogen Energy* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.127>
- [73] J.J.M. Jebaraj, D.J. Morrison, I.I. Suni. Hydrogen diffusion coefficients through Inconel 718 in different metallurgical conditions. *Corros Sci* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2013.11.002>
- [74] S. Yoshitake, V. Narayan, H. Harada, H.K.D.H. Bhadeshia, D.J.C. Mackay. Estimation of the γ and γ' Lattice Parameters in Nickel-base Superalloys Using Neural Network Analysis. *ISIJ Int* (1998). <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.495>
- [75] A. Roman, B. Campillo, H. Martínez, O. Flores. Prediction of the stacking fault energy in austenitic stainless steels using an artificial neural network. *Int J Eng Technol Res* (2019). <https://dx.doi.org/10.31873/IJETR.9.1.2019.18>
- [76] R.S. Monzamodeth, J.F. Flores-Alvarez, I. Reyes-Chaparro, F. Castillo, B. Campillo, O. Flores. Artificial neural networks for predicting potentiodynamic tests of brass 70-30. *Mater Today Proc* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.287>
- [77] G.D. Garson. Interpreting neural-network connection weights. *AI Expert* (1991)
- [78] W. Liu, C. Chen, Y. Tang, Q. Long, S. Wei, G. Zhang, F. Mao, Q. Jiang, T. Zhang, M. Liu. Thermodynamic evaluation and investigation of solidification microstructure in the Fe–Cr–Ni–C system. *Calphad* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.101763>
- [79] G.D. Pigrova. TCP-phases in nickel-base alloys with elevated chromium content. *Met Sci Heat Treat* (2005). <https://doi.org/10.1007/s11041-006-0029-7>
- [80] A.H.M. Krom, Ad Bakker. Hydrogen Trapping Models in Steel. *Metall Mater Trans B* (2000). <https://doi.org/10.1007/s11663-000-0032-0>
- [81] D.W. Marquardt. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J Soc Indust Appl Math* (1963). <https://doi.org/10.1137/0111030>
- [82] M.T. Hagan, M.B. Menhaj. Training feedforward networks with the Marquardt algorithm. *IEEE trans neural netw* (1994). [10.1109/72.329697](https://doi.org/10.1109/72.329697)
- [83] Lv, Y. Xing, J. Zhang, X. Na, Y. Li, T. Liu, D. Cao, F.Y. Wang. Levenberg–Marquardt Backpropagation Training of Multilayer Neural Networks for State Estimation of a Safety-Critical Cyber-Physical System. *IEEE Trans Ind Inform* (2018). [10.1109/TII.2017.2777460](https://doi.org/10.1109/TII.2017.2777460)
- [84] S. Raju, K. Sivasubramanian, R. Divakar, G. Panneerselvam, A. Banerjee, E. Mohandas, M.P. Antony. Thermal expansion studies on Inconel-600® by high temperature X-ray diffraction. *J Nucl Mater* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.10.007>
- [85] Leroy, T. Czerwiec, C. Gabet, T. Belmonte, H. Michel. Plasma assisted nitriding of Inconel 690. *Surf Coat Technol* (2001). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01243-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01243-9)
- [86] Z. Guo, M. Zhao, C. Li, S. Chen, L. Rong. Mechanism of hydrogen embrittlement in gamma-prime phase strengthened Fe–Ni based austenitic alloy. *Mater Sci Eng A* (2012). [http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.036](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.036)
- [87] C.A. Schuh, R.W. Minich, M. Kumar. Connectivity and percolation in simulated grain-boundary networks. *Phil Mag* (2003) <https://doi.org/10.1080/0141861021000056681>
- [88] Y. Chen, C.A. Schuh. Diffusion on grain boundary networks: Percolation theory and effective medium approximations. *Acta Mater* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.011>

- [89] G.Z. Quan, Yu Q. Zhang, Pu Zhang, Y.Y. Ma, W.Y. Wang. Correspondence between low-energy twin boundary density and thermal-plastic deformation parameters in nickel-based superalloy. *Trans Non-ferr Met Soc China* (2021). [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65508-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65508-5)
- [90] U.W. Pohl. *Epitaxy of Semiconductors Physics and Fabrication of Heterostructures Second Edition* (2020). <https://doi.org/10.1007/978-3-030-43869-2>
- [91] M.A. Asadabad, M.J. Eskandari. *Electron diffraction. Modern electron microscopy in physical and life sciences* (2016). <http://dx.doi.org/10.5772/61781>
- [92] A. Telang, A.S. Gill, M. Kumar, S. Teyseyre, D. Qian, S.R. Mannava, V.K. Vasudevan. Iterative thermomechanical processing of alloy 600 for improved resistance to corrosion and stress corrosion cracking. *Acta Mater* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.009>
- [93] T.S. Prithiv, P. Bhuyan, S.K. Pradhan, V.S. Sarma, S. Mandal. A critical evaluation on efficacy of recrystallization vs. strain induced boundary migration in achieving grain boundary engineered microstructure in a Ni-base superalloy. *Acta Mater* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.12.045>
- [94] S. Rahimi, T.J. Marrow. A new method for predicting susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular stress corrosion cracking. *Mater Des* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108368>
- [95] R.W. DeMott, S. Kernion, A.C. Leff, M.L. Taheri. Mitigation of hydrogen embrittlement in alloy custom age 625 PLUS® via grain boundary engineering. *Mater Sci Eng A* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141377>
- [96] H.K. Birnbaum, P. Sofronis. Hydrogen-enhanced localized plasticity--a mechanism for hydrogen-related fracture. *Mater Sci Eng A* (1994). [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90975-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90975-X)
- [97] I.M. Robertson. The effect of hydrogen on dislocation dynamics. *Eng Fract Mech* (2001). [https://doi.org/10.1016/S0013-7944\(01\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0013-7944(01)00011-X)
- [98] I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, P. Sofronis. Hydrogen Effects on Plasticity. *Dislocations in Solids* (2009). [https://doi.org/10.1016/S1572-4859\(09\)01504-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4859(09)01504-6)
- [99] S. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki. Effects of hydrogen on activation volume and density of mobile dislocations in iron-based alloy. *Mater Sci Eng A* (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.10.100>
- [100] Y.Z. Chen, H.P. Barth, M. Deutges, C. Borchers, F. Liu, R. Kirchheim. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition. *Scripta Mater* (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.005>
- [101] S. Wang, A. Nagao, K. Edalati, Z. Horita, I.M. Robertson. Influence of hydrogen on dislocation self-organization in Ni. *Acta Mater* (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.073>
- [102] L. Stan. Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: addressing common misunderstandings. *Corros* (2019). <https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0017>
- [103] M.L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, P. Sofronis. Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials. *Acta Mater* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.014>

Apéndices

En las Figuras A-C se presentan graficas de barras correspondientes a las mediciones de TGP, TPP, y FP. Estas se utilizaron para la interpretación de los datos de la caracterización metalográfica.

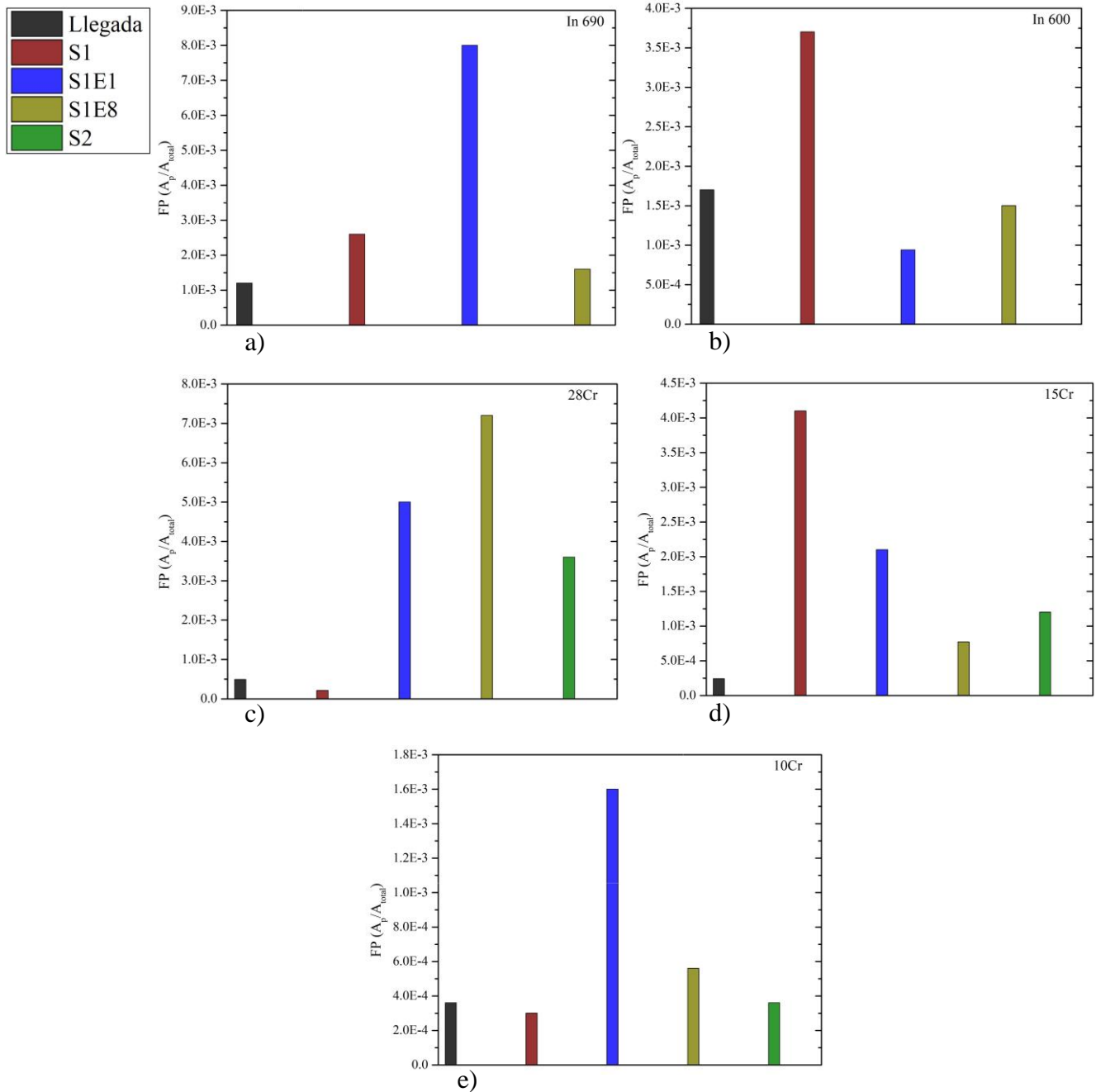


Figura A. Mediciones de FP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

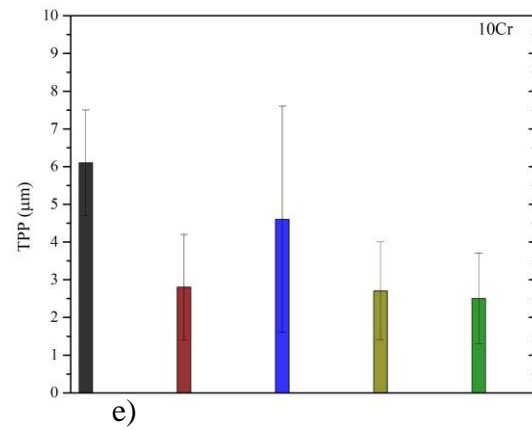
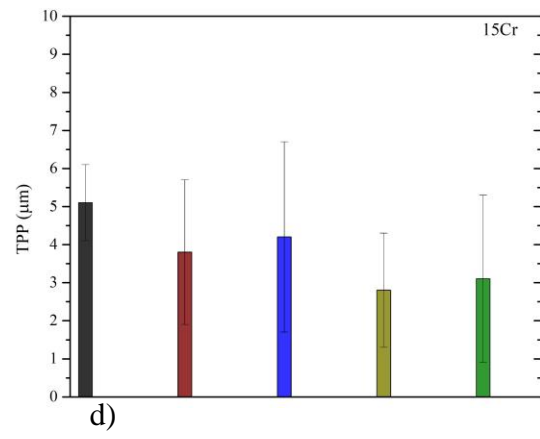
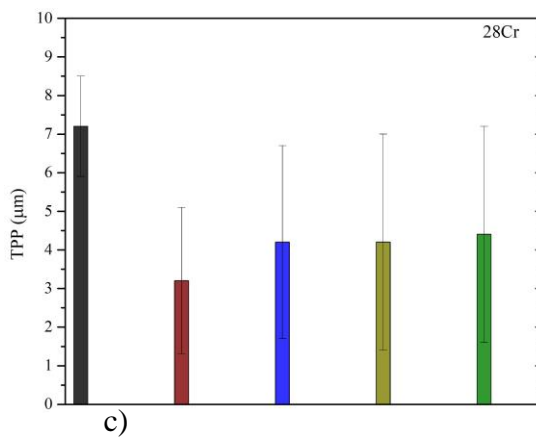
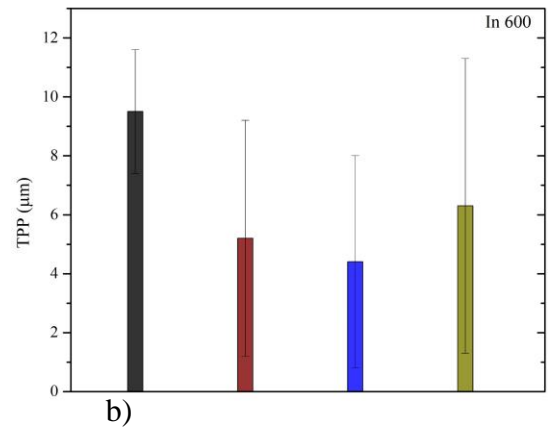
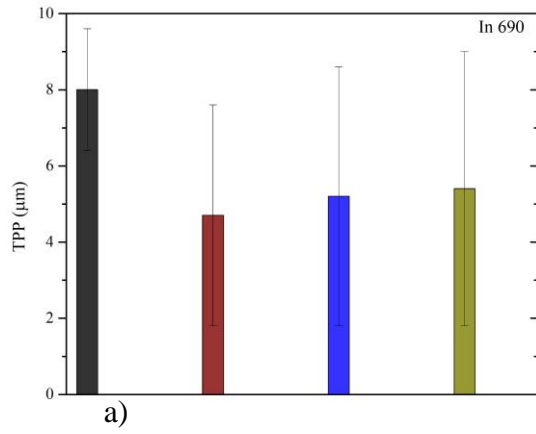
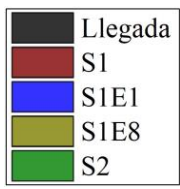


Figura B. Mediciones de TPP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

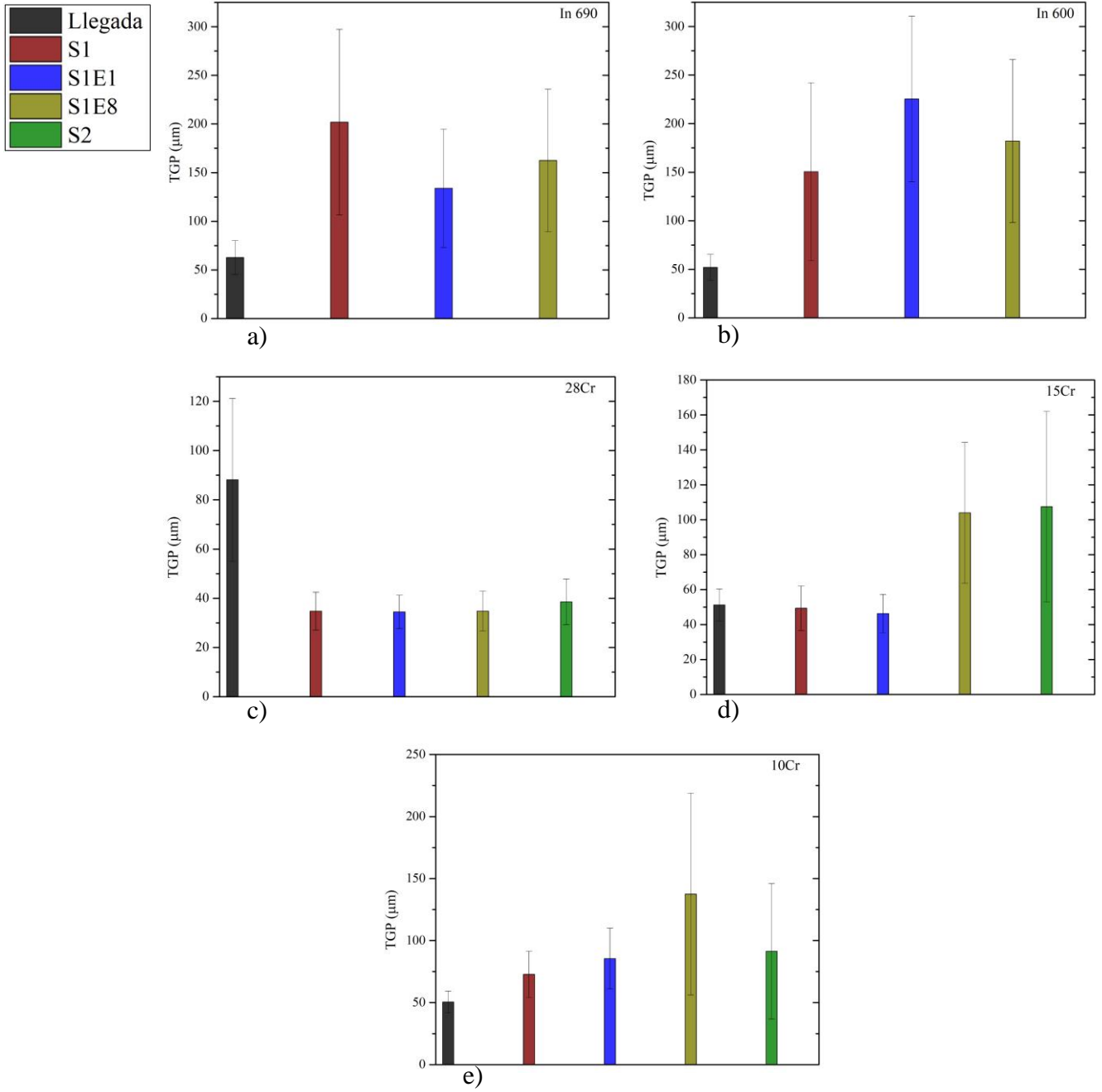


Figura C. Mediciones de TGP, a) In 690, b) In 600, c) 28Cr, d) 15Cr y e) 10Cr.

Anexos

Derivado de la emergencia global sanitaria presentada desde el año 2019, los eventos presenciales de divulgación científica en su mayoría fueron cancelados. Además, los laboratorios cerraron en su totalidad, lo cual impidió gran avance experimental durante la contingencia. Por esta razón, relacionado al presente trabajo no fue posible asistir a un gran número de congresos nacionales e internacionales. No obstante, en el proceso de formación científica profesional que comprende el doctorado en ingeniería, se desarrollaron habilidades deseables y necesarias para la investigación científica en el campo de conocimiento y algunos otros afines. A continuación, se presentan las actividades y los productos obtenidos durante la formación doctoral.

Artículos de investigación:

- Prediction of the stacking fault energy in austenitic stainless steels using an artificial neural network, **2019**, <https://dx.doi.org/10.31873/IJETR.9.1.2019.18>.
- Mapping of Radon (^{220}Rn and ^{222}Rn) concentration distribution in a microclimate conditions wine cellar, using nuclear track methodology, **2019**, <https://doi.org/10.4236/jep.2019.107054>.
- Study of the Erosion of Copper by Hot Plasma, **2020**, <https://doi.org/10.15415/jnp.2020.72022>.
- Hydrogen diffusion in Ni-Cr-Fe system, **2021**, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.534>.
Producto de tesis doctoral.
- Development of a wind turbine using 3D printing: A prospection of electric power generation from daily commute by car, **2021**, <https://doi.org/10.1177/0309524X211029563>.
- The feasibility of masks and face shields designed by 3D printing makers; some considerations of their use against the COVID-19, **2021**, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.503>.
- Failure analysis of austenitic stainless steel implant screws and prospection of chemical composition using artificial intelligence, **2022**, <https://doi.org/10.4236/wjet.2022.101006>.
- Beehive wind turbine: a new design for electric power generation in urban and semi-urban zones, **2022**, <https://doi.org/10.1177/0309524X221080573>.
- Artificial neural networks for predicting potentiodynamic tests of brass 70-30, **2023**, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.287>.
- Hydrogen diffusion in nickel superalloys; an electrochemical permeation study and computational AI predictive modelling, **2023**, <https://doi.org/10.3390/ma16206622>).
Producto de tesis doctoral.

Congresos:

- Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI & I Latin American Meeting on LIBS, (Ciudad de México, 2019). Determination of the temperature of the electrons for discharges in air at atmospheric pressure and at 16 torr of pressure. **Exposición de póster.**
- Second International Conference on Recent Advances in Materials and Manufacturing (ICRAMM, Erode Tamil Nadu, India, 2020). Hydrogen diffusion in Ni-Cr-Fe system. **Exposición oral. Producto de tesis doctoral.**
- Third International Science Manufacturing Technology 2021 (ICMSMT, Coimbatore Tamil Nadu, India, 2021). The feasibility of the masks and face shields designed by 3D printing makers; some considerations of their use against the COVID-19. **Exposición oral.**
- Second Global Conference on Recent advances in Sustainable Materials (GC-RASM, Karnataka, India, 2022). Artificial neural networks for predicting potentiodynamic tests of brass 70-30. **Exposición oral.**

Registros de propiedad intelectual:

- Micro-turbina eólica de eje vertical. Numero de solicitud de modelo de utilidad: MX/u/2020/000453. **Solicitud de modelo de utilidad aceptada.**
- Turbina eólica. Numero de solicitud de modelo de utilidad: MX/u/2021/000231. **Solicitud de modelo de utilidad en proceso de revisión.**

Participación como revisor en revistas científicas:

- 11 revisiones en la revista: Applied Soft Computing, Elsevier.
- 1 revisión en la revista: Materials Today: proceedings, Elsevier.
- 1 revisión en la revista: World Journal of Engineering and Technology, Scientific Research.
- 1 revisión en la revista: Journal of Occupational & Environmental Hygiene, Taylor & Francis.
- 1 revisión en la revista: Asian Journal of Advanced Research and Reports.

Experiencia profesional y actividades extracurriculares:

- Docencia a nivel medio superior y superior.
- Asesorías a estudiantes de maestría relacionado a análisis de datos, redes neuronales artificiales y simulación en dinámica de fluidos (CFD).
- Donación de cubre bocas y caretas impresas en 3D durante la contingencia sanitaria por COVID-19, al hospital general regional No.1 del IMSS en Cuernavaca, Morelos, México.