

UCH-FC
TAG-F
N32A
C1



Análisis bayesiano de propiedades mecánicas de productos del cobre

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Magíster
Facultad de Ciencias

por

Yasmín Navarrete Díaz

Julio, 2014

Director de Tesis : **Dr. Sergio Davis**
Codirector de Tesis : **Dr. Gonzalo Gutiérrez**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGÍSTER

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magíster presentada por el candidato

Yasmín Navarrete Díaz

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Físicas, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 2 de Julio de 2014.

Directores de Tesis

Dr. Sergio Davis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Patricio Cordero

Dr. Raúl Gouet

Dr. Eduardo Menéndez



BIOGRAFÍA



Nací el año 87¹, tuve una infancia variable, a veces mucha entretención, otras veces mucho aburrimiento y el matiz que amalgamó estas sensaciones, fue mi temprana estimulación y el gusto que en mí surgió hacia la ciencia, gracias a las lecturas del *icarito*, algunos programas que daban en la tele y a mi papá a quien siempre vi muy feliz hablando de estos temas. Entré al colegio a los 7 años, directamente a 2° básico, fui buena alumna, también tuve malas notas y en esos momentos me di cuenta que los números siempre cambian y que lo más importante se encuentra en la historia que los define. Mi enseñanza media la terminé en el liceo Carmela Carvajal de Prat, donde sobreviví a la dureza de una educación estricta, gracias a la creatividad que surge inevitablemente en sistemas rígidos, para mí esa fuente de creatividad se manifestó en la poesía. Entré a la Universidad de Chile a los 17 años, motivada por la idea romántica de la física y del saber hacer ciencia... estoy contenta con esta experiencia, con todo lo que trascendió a las aulas, a las clases. Me enamoré durante este período, también me desenamoré y en la diferencia de estas dos sensaciones, me encontré nuevamente con lo único que permanece: el cambio y el amor que nace cuando está la posibilidad de crear y de creer que gracias al conocimiento se puede ser más libre, más consciente... más humano.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a toda la gente que ha estado involucrada en este proceso, a mis amigos que me escucharon en momentos bastante cruciales que se presentaron en un vaivén de distintas dudas y dificultades, sin las cuales no hubiera podido aprender de verdad, a la presencia de mi familia con la que podría extenderme indefinidamente y, seguramente, sacar incluso otra tesis... he aprendido un montón de ellos y gracias a ellos. También quiero dedicarle un espacio a la Bea por todo lo que me ha mostrado, todo eso que me he permitido entender, a mi tutor Sergio Davis, que más que un tutor ha sido un compañero de diálogos, de innumerables dispersiones que nos llevaron a concretar esta investigación, a mi cotutor Gonzalo Gutiérrez, un gran profesional, lleno de una inspiradora vocación centrada en lo humano, lo cual refleja diariamente en su quehacer como científico. Agradezco profúndamente al director de este proyecto, profesor Michel Ignat, quien posibilitó que la labor de esta tesis se cumpliera en todas sus dimensiones; no puedo dejar de mencionar a quien fue mi guía durante mi estancia en la Universidad de Angers en Francia, profesor Theodor Tiplica a quien agradezco su tiempo y el aprendizaje de distintas herramientas que me permitieron avanzar en esta investigación.

Se agradece a toda la gente de Codelco que participó de las reuniones, con sus constantes comentarios que enriquecieron los frutos de estos resultados.

Por otro lado, mi permanencia en el plan de magíster fue posible gracias al financiamiento del proyecto IM2 de Codelco y a la beca del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias que cubrió parte del arancel de este programa.

*A todas las personas que me han apoyado incondicionalmente,
a la silenciosa presencia
como la fuerza que emerge siempre
para que nuestra sociedad sea verdaderamente libre,
sea verdaderamente autónoma desde su auténtico conocimiento.*

Nomenclatura

μ	Promedio en una distribución gaussiana
σ	Desviación estándar
AR	Alargamiento rápido
k	Parámetro de forma de la distribución de Weibull
λ	Parámetro de escala de la distribución de Weibull
Cu_2O	Cuprita
Cu_2S	Calcocita
Prior	Distribución previa ocupada en el teorema de Bayes
$\frac{\epsilon_u}{n}$	Índice de deformación homogénea o parámetro de Hollomon
\vec{x}	Set de datos

Índice

Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	x
1. Introducción	1
1.1. Estructura de la tesis	5
2. Objetivos	6
3. Antecedentes mecánicos	7
3.1. Ensayo de alargamiento rápido	8
3.2. Conceptos teóricos	8
3.2.1. Constantes elásticas y de rigidez	8
3.2.2. Esfuerzo y Deformación	9
3.2.3. Deformación homogénea	14
4. Métodos Estadísticos	17
4.1. Análisis bayesiano	18
4.2. Inferencia bayesiana sobre propiedades mecánicas	19
4.3. Elementos de estadística clásica	21

5. Desarrollo	23
5.1. Parámetro de Hollomon	23
5.1.1. Implementación del método y datos obtenidos	24
5.1.2. Generación de un prior informativo para el parámetro de Hollomon en cátodos y alambrones	28
5.2. Test de alargamiento rápido (AR)	31
5.2.1. Predicción de valores de AR a partir de impurezas químicas en alambrones cobre	32
5.2.2. Estudio de correlaciones entre alargamiento rápido e impurezas químicas	35
6. Conclusiones	40
7. Resumen	42
8. Publicación	44
A. Apéndice	45
A.1. Algoritmo	45
A.2. Entropía relativa	47
A.3. Aproximación bivariante	47
A.4. Informes de rechazo por AR	48
A.5. Regla de formación de óxidos y sulfuros	50

Índice de figuras

3.1. Componentes σ_{xx} y σ_{xy} del tensor de esfuerzo.	10
3.2. Ensayo de esfuerzo deformación	11
3.3. Módulo de Young o de elasticidad longitudinal	13
3.4. Módulo de compresibilidad	14
3.5. Curva de esfuerzo-deformación	15
3.6. Diagrama representativo de la curva de esfuerzo-deformación	16
5.1. Pares (k, λ) generados con datos previos de deformación homogénea	29
5.2. Distribuciones previas informativas	30
5.3. Diagrama de Pareto	32
5.4. Diagrama de clasificación de los elementos en base a su frecuencia y a su presencia perjudicial para el valor del alargamiento rápido.	34
5.5. Diagrama de clasificación de los elementos en base al promedio de concentración de impurezas (en ppm) y a su valor crítico para el valor del alargamiento rápido.	35
5.6. Porcentaje de alargamiento rápido versus total de impurezas incluyendo oxígeno	36
5.7. Porcentaje de alargamiento rápido versus total de impurezas excluyendo oxígeno	37

A.1. Esquema de la implementación del programa 46

A.2. Diagrama de Ellingham 50

Índice de tablas

3.1. Algunos datos de interés para el cobre	8
5.1. Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para cátodos del lote 5, datos de González-Hidalgo	25
5.2. Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para cátodos del lote 3, datos de González-Hidalgo	25
5.3. Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para alambres del lote 3, datos de González-Hidalgo	25
5.4. Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para alambres del lote 5, datos de González-Hidalgo	26
5.5. Valor esperado, bajo la formulación bayesiana y su promedio aritmético correspondiente a cada caso.	26
5.6. Tabla de valores para índices de entropía relativa	27
5.7. Valores de entropía relativa y fuerza de la evidencia asociados a cátodos y alambres, utilizando el conjunto completo de datos de cátodos y alambres de González-Hidalgo.	27
5.8. Valores de entropía relativa y fuerza de la evidencia asociados a la geometría de las probetas, utilizando el conjunto completo de datos de cátodos y alambres de González-Hidalgo.	28

5.9. Promedio aritmético y valor esperado bayesiano para cátodos y alambrones 28

5.10. Intervalos de confianza para los distintos parámetros con sus correspondientes índices de correlación. 30

5.11. Valores esperados para el coeficiente de Hollomon 31

5.12. Coeficientes obtenidos a partir de la regresión multilineal para cada impureza 33

5.13. Coeficientes obtenidos a partir de la regresión multilineal para cada impureza 34

A.1. Valores medidos por la empresa A para distintos lotes de alambrones 49

RESUMEN

En esta tesis se desarrolla una metodología de muestreo estadístico compatible con las propiedades mecánicas de productos del cobre. Para lograr este objetivo se implementó un modelo que permite analizar, estadísticamente, pruebas mecánicas en cátodos y alambrones de cobre, mediante la formulación de algoritmos numéricos que aplican probabilidad bayesiana para estimación de parámetros, contraste de hipótesis y comparación de modelos. Nos interesa la relación entre el contenido de impurezas (y precipitados, como por ejemplo Cu_2O) y la fragilización en productos del cobre. Una de las hipótesis más importantes sobre la causa de pérdida de ductilidad en cobre es, precisamente, la presencia de impurezas y precipitados en las muestras. Cabe hacer hincapié que una de las fortalezas del análisis bayesiano reside en que éste se apoya en el muestreo histórico de los datos como información previa, permitiendo así diseñar métodos que optimizan su eficiencia con la obtención futura de pocas muestras, como ocurre en el caso de las pruebas mecánicas que son altamente costosas de realizar.

ABSTRACT

In this thesis we develop a methodology of statistical sampling compatible with mechanical properties in copper products. To achieve this goal we implement a model for analyzing statistically the results of mechanical tests in copper cathodes and wire rods through algorithms applying Bayesian probabilities for parameters estimation, testing of hypothesis and model comparison. We are also interested in the relation between the concentration of impurities (and precipitate of impurities like Cu_2O) and the fragilization in product of copper. One of the strenghts hypothesis about the origin of loss of ductility is, precisely, the presence of impurities and precipitates in the samples. It must be highlighted that one of the strenghts features of Bayesian analysis is that this methodology can process historical data as prior information, enabling the design of methods that optimize its efficiency for future obtentions of few samples as in the case of mechanical tests that are highly costly.

Capítulo 1

Introducción

Los primeros usos del cobre datan de hace más de 10000 años atrás. Alrededor del año 3000 A.C. una gran cantidad de depósitos de cobre fueron encontrados en la isla de Chipre (Cyprus) en el mar mediterráneo, cuando los romanos conquistaron Chipre estos le dieron el nombre en latín *cyprium* que significa metal de Chipre, del cual se derivó su nombre actual. Otros hallazgos indican que cerca del 3500 A.C. se empezaron a elaborar productos más sofisticados a partir de aleaciones. Este temprano uso se debió a su presencia nativa en la tierra.

A partir del desarrollo de la electricidad, durante el siglo XIX, el cobre fue elegido como un material idóneo para la fabricación de alambres y otros productos conductores. Debido a la facilidad para ser trabajado, lo convirtieron en un elemento muy práctico para sus diversas aplicaciones como lo son en electrónica, conducción eléctrica, fabricación de monedas, entre otras, este uso ha ido creciendo enormemente con el paso de los años.

La industria del cobre tiene dos divisiones principales: la de productores y la de fabricantes, los primeros extraen el mineral, lo refinan y venden en forma de cátodos, mientras que los fabricantes compran estos productos para producir alambres, tubos, láminas, etc. En la actualidad, Sudamérica se posiciona en el primer lugar en

producción de cobre, siendo Chile y Perú los principales exportadores.

Particularmente, Chile es el mayor productor de cobre de mina del mundo, exportando concentrados, chatarra, cátodos, entre otros. Codelco, una minera estatal, es la empresa líder en la producción y exportación de cobre a nivel mundial. Sus productos se comercializan hacia diferentes regiones, principalmente Asia, Europa, Norteamérica y también a Sudamérica. Parte fundamental de la exportación lo constituyen los cátodos de cobre. En consideración a la refinación de origen y el proceso de electro deposición de cobre (electro refinación o electro obtención), así como la calidad química y la apariencia física de los cátodos, Codelco registra más de dieciocho marcas diferentes. En particular, su principal producto, el cátodo de grado A (de alta pureza: 99,99%), debido a su superioridad en términos de composición química a la de otros productores internacionales, recibe un premio por tonelada de producto, cuyo valor se negocia anualmente con los distintos clientes. Por ello, basado en un análisis estadístico de propiedades químicas, Codelco desarrolló una norma interna respaldando la calidad química de sus marcas de cátodos. Sin embargo, la caracterización química y la apariencia física de los cátodos de cobre hoy en día, resultan insuficientes para respaldar un producto; a menudo surgen rechazos de clientes, que terminan por descalificar el grado A. Los reclamos se basan principalmente en la apariencia física del cátodo (observación macroscópica de las superficies), que se respaldan además por informaciones limitadas de porcentajes de impurezas, acompañadas a menudo de un resultado mecánico de un ensayo de tracción que aún no está normalizado. Surgen entonces informes por parte de Codelco, a la base de las discusiones comerciales con los clientes. Se mencionan en estos informes las controversias con respecto a los análisis químicos y se proponen soluciones en los procesos de planta, pero Codelco no contrapone resultados de ensayos mecánicos de ningún

tipo: ni de sus productos, ni de las muestras recibidas del cliente. Estos ensayos permitirían verificar/controlar la pérdida de ductilidad que se presenta y discutir de manera científica su origen. Surge así una aparente contradicción entre la alta calidad (en términos de composición) de los cátodos grado A, y la baja ductilidad detectada por los productores de alambrones, bajo la suposición implícita de que la composición química de los cátodos y las propiedades de sus alambrones deberían estar relacionadas.

En este contexto, actualmente se intenta respaldar la calidad de los productos de Codelco, complementando los análisis químicos que se realizan con una caracterización micro estructural y mecánica rigurosa, que permitan finalmente lograr una trazabilidad¹ del producto. Para esto es necesario realizar análisis mecánicos, desarrollar metodologías apropiadas de muestreo y fundamentar (aunque sea cualitativamente) estos comportamientos con estudios a nivel atómico.

El objetivo global a resolver apunta hacia un desarrollo transdisciplinario, por lo cual esta tesis forma parte de un proyecto mayor de Codelco, denominado *Propiedades mecánicas de productos del cobre*, a cargo del Dr. Miguel Ignat (FCFM-IM2), el cual consiste en el estudio experimental y teórico de cobre anódico, catódico y alambrones con el fin de caracterizar sus propiedades mecánicas y proponer ensayos que permitan a Codelco su completa caracterización.

Particularmente, el área comprometida para el desarrollo de esta tesis está contenida en las técnicas estadísticas de muestreo y análisis, técnicas que juegan un rol fundamental cuando se trata de determinar las propiedades de un producto, especialmente cuando es imposible por la gran cantidad de material y tiempo requeridos

¹Grupo de procedimientos preestablecidos que facilitan el conocimiento sobre el histórico, la ubicación y la trayectoria de un producto o lote de productos a lo largo de su cadena de transformación, en un momento dado.

que se necesitan para realizar las mediciones pertinentes, más aún si las propiedades a estudiar presentan una variabilidad intrínseca, como lo son en el caso de las propiedades químicas y mecánicas.

De los ensayos mecánicos realizados a productos del cobre, se obtendrán valores que se ocuparán para descubrir la relación de estos con valores de impurezas químicas presentes en el material. Los parámetros mecánicos que se manejarán serán los de alargamiento rápido (AR) y el parámetro de Hollomon (ϵ_u/n). El alargamiento rápido es un ensayo industrial que mide la elongación máxima del material, por otro lado, el parámetro de Hollomon es un índice que se obtiene a partir de una curva de esfuerzo-deformación (a su vez obtenida de un ensayo de estiramiento a mucha menor velocidad que el caso del AR) que indica la capacidad de deformación plástica sin daño mecánico del material [7]. Dada la alta variabilidad y la escasa información que tenemos en el caso del parámetro de Hollomon, los métodos clásicos de estadística no son apropiados y recurrimos al uso de la probabilidad bayesiana. La teoría de la probabilidad bayesiana define la probabilidad como el grado de credibilidad que asignamos a una proposición cualquiera, independiente de experimentos o número de casos. Como en la estadística tradicional, en la estadística bayesiana necesitamos suponer modelos que describan la incerteza sobre las cantidades de interés.

El análisis bayesiano de estos procesos de falla o ruptura, llamados de fiabilidad, es de gran interés en la industria metalúrgica y de fabricación de componentes y ha sido desarrollado en extenso [16, 17].

Por otro lado, cuando se necesita buscar el grado de correlación entre un parámetro y otro (en este caso entre propiedades mecánicas y químicas) para múltiples variables puede usarse de forma precisa el test de Fisher [22], permitiéndonos distinguir la relación de éstas con el valor predictivo a modelar. Los resultados obtenidos al

aplicar dicho test se pueden apreciar de manera gráfica en un diagrama de Pareto [24] (donde se muestra el orden de los factores prioritarios); de nuestra incumbencia serán las concentraciones de impurezas asociadas al valor del alargamiento rápido.

1.1. Estructura de la tesis

Esta tesis está dividida en ocho capítulos y cinco apéndices. A partir del segundo capítulo, se abordan las referencias mecánicas del cobre a modo de contexto, en tanto antecedentes que se considerarán para la elaboración de esta investigación. En el tercer capítulo, se explican los objetivos que fueron propuestos y cumplidos durante el desarrollo de esta tesis, para el cuarto capítulo describir los modelos teóricos ocupados, en este caso, los métodos estadísticos que se necesitarán en base a los objetivos fijados. Posteriormente, en el quinto capítulo se mencionan los resultados obtenidos a través de los modelos descritos, luego se discuten y se contrastan los criterios mecánicos existentes para la calificación de los cátodos de cobre y se proponen alternativas a estos, con el fin de clarificar el proceso de clasificación a partir de un desarrollo objetivo y coherente a las técnicas empleadas. Finalmente, en el capítulo seis, se mencionan las conclusiones de esta investigación, donde se deducen los parámetros representativos en las mediciones hechas a cátodos y se argumentan los criterios como perspectivas a seguir para el diseño de una etiqueta mecánica que certifique la calidad de los cátodos producidos. A modo de síntesis de la investigación descrita, se presenta un resumen de la tesis descrito en el séptimo capítulo.

De este trabajo se escribió una publicación para el Congreso internacional del cobre, *Copper 2013*. Los detalles y el resumen de dicha publicación se especifican en el octavo capítulo.

Capítulo 2

Objetivos

1. Objetivo principal

- a)* Diseñar e implementar una metodología para hacer muestreo de productos de cobre que permita su caracterización y futura elaboración de una etiqueta mecánica.

2. Objetivos específicos

- a)* Obtener predicciones para valores del parámetro de Hollomon en cátodos y alambrones.
- b)* Distinguir las mediciones del parámetro de Hollomon, en cuanto a su procedencia (ya sea de cátodo o de alambión).
- c)* Evaluar si existe correlación entre la concentración de impurezas en alambrones y el valor de alargamiento rápido.

Capítulo 3

Antecedentes mecánicos

Por medio de los ensayos de tracción es posible obtener valores que caracterizan muy bien parte de las propiedades mecánicas del material, que luego servirán para evaluar la calidad de éste previo a su uso. Por lo general, estos ensayos están normados internacionalmente a través de la norma ASTM E8M-04 [11], que define las condiciones para su aplicación en materiales metálicos, algunas de ellas son la velocidad de deformación, el montaje de la experiencia, la temperatura del ensayo, etc., así como también los parámetros esenciales que deben deducirse, los cuales proveen de información acerca de la resistencia mecánica y la ductilidad de los materiales. En cuanto al criterio de evaluación de la calidad de los cátodos de cobre exportados por Chile, los parámetros que se analizarán son los que serán de importancia para el desarrollo de esta tesis en base a dicho contexto, estos son: el parámetro de Hollomon y el alargamiento rápido, este último es obtenido por medio de un ensayo de tracción del mismo nombre que aún no se encuentra normalizado.

Por otro lado, se muestran a modo de referencia, en la tabla 3.1, algunos valores de interés para el cobre.

Número atómico	29
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Masa atómica	63,54 g/mol
Densidad a 20°C	8,6 g/cm ³
Punto de fusión	2595°C
Resistividad eléctrica	$1,71 \times 10^{-8}$ ohm·m
Módulo de Young	117 GPa
Módulo de compresibilidad	140 GPa
Módulo de elasticidad	120,7 GPa
Tensión de rotura en el límite elástico	70 MPa

Tabla 3.1: Algunos datos de interés para el cobre

3.1. Ensayo de alargamiento rápido

Actualmente, los productores de alambrones llevan a cabo distintos ensayos mecánicos sobre ellos para evaluar su calidad. Uno de los ensayos más utilizados es el de alargamiento rápido, donde se ocupa un alambroón que es traccionado rápidamente a una velocidad aproximada de 250 mm/min hasta su ruptura.

Este ensayo aún no está bajo las normas de ASTM E8M-04 de calificación de materiales metálicos, sin embargo, es ampliamente reconocido en la comunidad europea y es también a partir del cual se descalifican cátodos de cobre, deduciendo una baja calidad a partir de la medición del alargamiento rápido en alambrones. Esta medida no es más que el porcentaje de alargamiento del material hasta su ruptura.

3.2. Conceptos teóricos

3.2.1. Constantes elásticas y de rigidez

La ley de Hooke establece que en un sólido elástico, para deformaciones suficientemente pequeñas, el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación, por lo que las componentes de la deformación son una función lineal de las componentes de

esfuerzo:

$$\epsilon_{ij} = C_{ijkl}\sigma_{kl}, \quad (3.1)$$

mientras que para el tensor de deformación:

$$\sigma_{ij} = S_{ijkl}\epsilon_{kl}. \quad (3.2)$$

Las cantidades S_{ijkl} se llaman constantes elásticas de deformación, y las cantidades C_{ijkl} , constantes elásticas de rigidez. Las componentes S_{ijkl} tienen dimensiones de unidad de área por unidad de fuerza o volumen por energía. Las constantes C_{ijkl} tienen dimensiones de fuerza por área o energía por volumen. Estas cantidades serán ocupadas para describir parte de los conceptos explicados a continuación.

3.2.2. Esfuerzo y Deformación

La fuerza que actúa en una unidad de área del sólido se define como esfuerzo. Hay nueve tipos de esfuerzo, los cuales forman el tensor del mismo nombre. En la figura 3.1 la componente de esfuerzo σ_{xx} representa una fuerza a un plano cuya normal yace en la dirección x , y está aplicada en la dirección x ; la componente de esfuerzo σ_{xy} representa una fuerza sobre un plano cuya normal está en la dirección y , aplicada en la dirección x .

El número de componentes independientes se reduce de nueve a seis cuando se aplica a un cubo. Las componentes del tensor de esfuerzo tienen dimensiones de presión.

Cualquier cambio en la forma o volumen de un material es llamado deformación. El aumento fraccionario de volumen asociado con una deformación se llama dilatación.

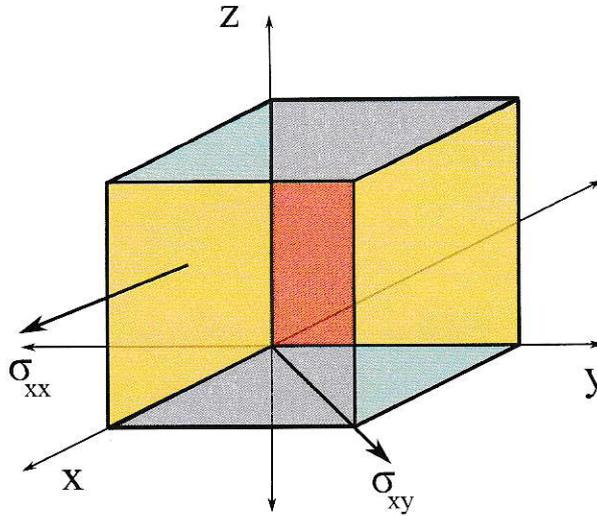


Figura 3.1: Componentes σ_{xx} y σ_{xy} del tensor de esfuerzo.

Para la deformación total ϵ del material, se destaca la siguiente relación conocida como la ley de Ramberg-Osgood [18],

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + \alpha \frac{\sigma_r}{E} \left(\frac{\sigma}{\sigma_r} \right)^m. \quad (3.3)$$

El primer término corresponde a la ley de Hooke, que indica la respuesta elástica del material, mientras que el segundo se refiere a la contribución de la deformación plástica. El término α corresponde a una constante que varía entre 0,5 y 1, m es el coeficiente de endurecimiento por deformación para materiales metálicos y σ_r está definido como la sollicitación (que es básicamente una fuerza externa actuando sobre el material) de referencia para la iniciación de la plasticidad.

Una manera más sencilla de escribir la ley de Ramberg-Osgood, resulta de reemplazar α por $K(\sigma_r/E)^{m-1}$, donde K es un parámetro relacionado al endurecimiento del material. Si no consideramos los efectos de la deformación elástica, el término 3.3

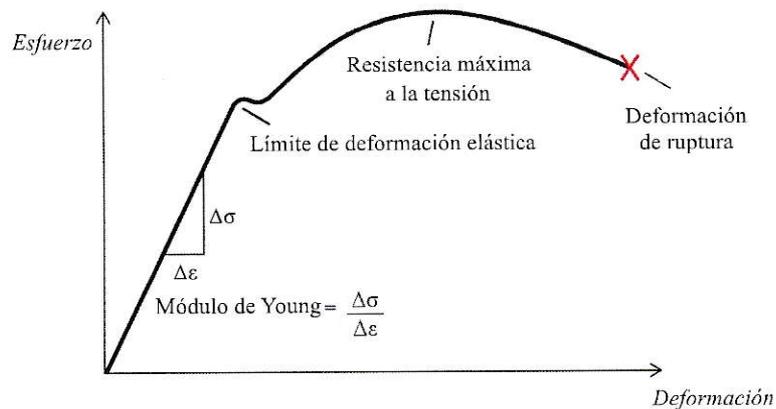


Figura 3.2: Ensayo de esfuerzo deformación

puede escribirse como:

$$\epsilon = K \left(\frac{\sigma_r}{E} \right)^m. \quad (3.4)$$

De donde se desprende la ley de Hollomon [1]:

$$\sigma = K \epsilon^n, \quad (3.5)$$

que es ocupada para modelar la deformación homogénea.

Por otro lado, al graficar la curva de esfuerzo y deformación, es posible visualizar un régimen elástico (tal como se muestra en la figura 3.2 antes de alcanzar el límite elástico). Este régimen se puede describir a partir de constantes elásticas que miden la rigidez del material, como por ejemplo el módulo de Young.

Módulos elásticos

El esfuerzo produce deformación pero cuánta deformación es producida, depende particularmente del tipo de sólido sometido a este esfuerzo. Un material se puede caracterizar por la relación que hay entre el esfuerzo y la deformación, conocida como módulo elástico. Existen distintos tipos de módulos elásticos, entre ellos, el módulo de Young y el módulo de compresibilidad descritos a continuación:

■ Módulo de Young

El módulo de Young (E) es una medida de la capacidad de un material para resistir los cambios en longitud bajo tensión longitudinal o de compresión. En términos generales, se expresa como la tensión longitudinal (σ_n) dividido por la deformación (ϵ_n). Este término está dado por la siguiente relación:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\sigma_n}{\epsilon_n} \\ &= \frac{F_n l}{\delta l A}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde

$$\epsilon_n = \delta l / l, \quad (3.7)$$

l representa la longitud, δl el cambio de longitud y F_n la fuerza normal aplicada, tal como se muestra en la figura 3.3.

■ Módulo de compresibilidad

Si consideramos la dilatación uniforme $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \frac{1}{3}\delta$, podemos definir el módulo de compresibilidad usando la relación

$$U = \frac{1}{2} B \delta^2, \quad (3.8)$$

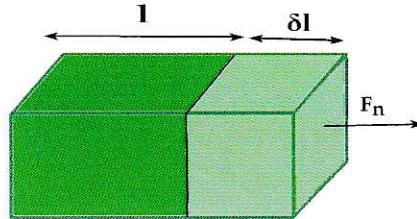


Figura 3.3: Módulo de Young o de elasticidad longitudinal

donde U es la densidad de energía del cristal, la cual es equivalente a la relación

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V}, \quad (3.9)$$

P y V son la presión y el volumen, respectivamente. Para un cristal cúbico, el módulo de compresibilidad es igual a

$$B = \frac{1}{2}(C_{11} + 2C_{12}).$$

Siendo C_{11} y C_{12} constantes de rigidez elástica mencionadas en la expresión 3.1.

La compresibilidad de un material se define mediante la relación

$$K = 1/B.$$

En la figura 3.4 Se muestra esquemáticamente este concepto que se refiere principalmente a la deformación volumétrica del material, bajo cierta presión.

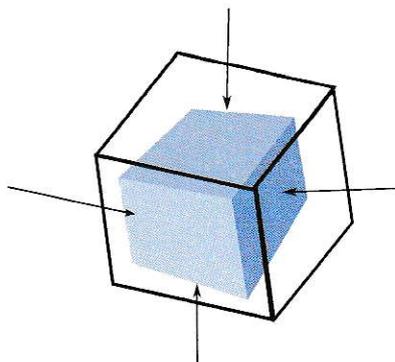


Figura 3.4: Módulo de compresibilidad

3.2.3. Deformación homogénea

La deformación homogénea es un factor que indica la capacidad de deformación plástica sin daño estructural referido a su máximo posible sobre el material. Este factor es obtenido a partir de una curva de esfuerzo-deformación donde se grafican los valores ajustados provenientes de un ensayo de estiramiento lento.

Se aproxima la curva experimental de esfuerzo-deformación por la ley de Hollomon enunciada en la ecuación 3.5. Este ajuste es conocido como la curva ingenieril mostrada en la figura 3.5, donde ϵ representa la deformación real del material, k la constante de Hollomon y σ el esfuerzo. Luego, al aplicar la ley de Hollomon [1], la condición de estricción se deriva del siguiente desarrollo:

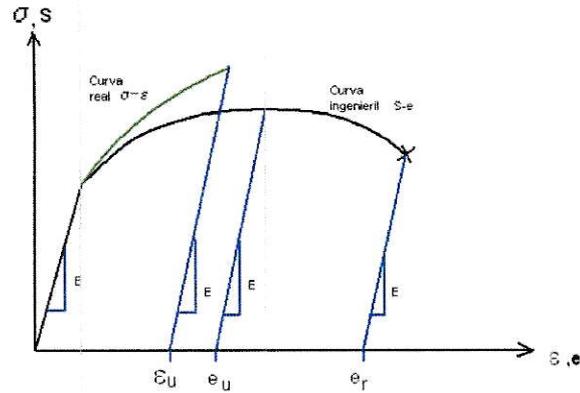


Figura 3.5: Curva de esfuerzo-deformación

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\epsilon} &= kn\epsilon^{n-1} \\ &= \frac{n\sigma}{\epsilon} \end{aligned} \quad (3.10)$$

e imponiendo $\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \sigma$,

$$n = \epsilon. \quad (3.11)$$

Evaluando en el punto máximo de la curva ingenieril, se tiene:

$$\epsilon_u = n. \quad (3.12)$$

Así se obtiene el parámetro de Hollomon $h = \epsilon_u/n$ que toma valores entre 0 y 1, incluyendo ambos. Para el caso del metal ideal se tiene que $\epsilon_u/n = 1$, lo cual indica perfecta ductilidad [9].

En el diagrama de la figura 3.6 se indican las etapas de deformación del material representadas en la curva ingenieril. Esta curva, en su parte lineal, muestra hasta el punto B el límite de elasticidad, más adelante el material empieza a deformarse

plástica y homogéneamente hasta llegar a su máximo representado por el punto R , llegando finalmente a su rotura, tal como se indica en el punto U de la curva.

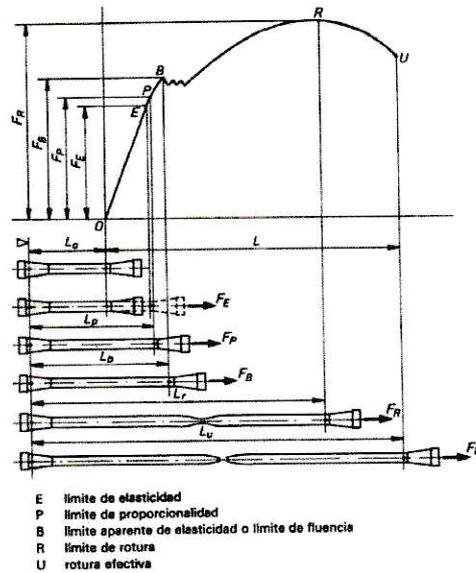


Figura 3.6: Diagrama representativo de la curva de esfuerzo-deformación

Capítulo 4

Métodos Estadísticos

Los métodos estadísticos necesarios para estimar propiedades mecánicas de un producto de cobre, a partir de análisis realizados sobre muestras adquiridas de él, son una pieza indispensable para el desarrollo de esta tesis, ya que nos permiten justificar rigurosamente las conclusiones propuestas acerca de dichas propiedades. En el desarrollo de este capítulo se abordará el marco teórico, en cuanto a las herramientas estadísticas ocupadas a lo largo de esta investigación, la perspectiva del análisis bayesiano como un método apropiado para la resolución del problema de caracterización mecánica, puesto que esta técnica permite, esencialmente, la creación de modelos estadísticos con la capacidad de aprendizaje a partir de datos históricamente obtenidos. La fortaleza de este enfoque bayesiano radica en la capacidad de incorporar información previa en la estadística, de manera completamente explícita, lo cual lleva naturalmente a mejorar la precisión de las conclusiones aún en el caso de un número limitado de muestras, a diferencia de la estadística clásica donde los estimadores sólo son válidos en el límite de infinitas muestras. Esta restricción es especialmente severa en el caso de las propiedades mecánicas, donde cada medición de una propiedad mecánica implica un proceso de deformación controlado, realizado sobre una probeta construida a partir de un pequeño bloque del material. Todo

este largo y costoso proceso hace impracticable el desperdiciar mediciones mecánicas, requiriendo al mismo tiempo extraer el máximo de información posible de cada muestra incorporada en la estadística.

A su vez, se describirán otro tipo de técnicas proporcionadas por la estadística clásica (ocupadas en situaciones donde sí existe una gran cantidad de datos para ser analizados) para determinar la dependencia entre la concentración de impurezas y el valor del alargamiento rápido a través de un modelo de regresión multilineal.

4.1. Análisis bayesiano

Las técnicas de análisis bayesiano se dividen fundamentalmente en dos ramas: Las que hacen uso exclusivo del teorema de Bayes [2] y las basadas en el principio de máxima entropía [12]. El teorema de Bayes describe el proceso de aprendizaje racional, que combina el conocimiento previo relativo a un problema con las evidencias presentadas para su análisis. El principio de máxima entropía tiene sus raíces en la teoría de información de Shannon [4] y se puede utilizar para construir una distribución previa (*prior*) a partir de conocimiento previo escaso, es decir, contando con ciertos parámetros como restricciones del sistema. En particular, nos centraremos en el uso del teorema de Bayes.

Para el análisis bayesiano entran como ingredientes el modelo $P(x|\lambda)$ (tal como en el caso clásico, donde λ representa el conjunto de parámetros) pero además una distribución de probabilidad previa $P(\lambda)$ para los parámetros (*prior* en inglés). Esta codifica nuestra preferencia subjetiva hacia unos u otros valores de λ basada en la experiencia previa, que se usa sólo como un punto de partida. El teorema de Bayes asegura que, a medida que se introduce evidencia, esta información previa pierde

peso y la distribución final es dominada por la información contenida en las muestras mismas. Por ejemplo, si queremos determinar los parámetros del modelo μ y σ de una distribución gaussiana dadas muestras $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$, escribimos el teorema de Bayes en su versión continua como:

$$P(\mu, \sigma | \vec{x}) = \frac{P(\vec{x} | \mu, \sigma) P(\mu, \sigma)}{\int d\mu' d\sigma' P(\vec{x} | \mu', \sigma') P(\mu', \sigma')}, \quad (4.1)$$

donde $P(\mu, \sigma | \vec{x})$ es la distribución de probabilidad para μ y σ y $P(\mu, \sigma)$ es la distribución previa a esta observación. El resultado obtenido mediante el teorema de Bayes será no sólo los valores más probables de μ y σ sino el grado de credibilidad que asignamos a cada valor de μ y σ ; con esto podemos construir sus intervalos de credibilidad (ej. podríamos concluir que $1 < \mu < 3$ con un 95% de credibilidad). En la estadística clásica reportar un resultado así no tiene sentido, ya que como parámetro, μ tiene un valor único (no es “aleatorio”). En el enfoque bayesiano $P(\mu)$, es una medida de nuestra ignorancia respecto al verdadero (pero desconocido) valor de μ al cual nos aproximaremos a través de la incorporación histórica de datos como método de aprendizaje, con la finalidad de obtener un modelo cada vez más preciso.

En la aplicación del teorema de Bayes no se supone propiedad alguna (salvo continuidad en este caso) del modelo. Es decir, no hay problemas con distribuciones asimétricas o de colas extendidas, como la que trataremos en el caso de propiedades mecánicas.

4.2. Inferencia bayesiana sobre propiedades mecánicas

Se realizará inferencia bayesiana sobre una distribución de Weibull [23] (que describe la aparición repentina de valores muy inferiores a la media), ésta requiere de

algoritmos muy específicos debido a la falta de una estadística suficiente de dimensión fija, esto es, no es posible encontrar una cantidad que resuma en términos de información el contenido de un conjunto de datos, salvo los datos mismos. Tanto el caso del análisis bayesiano del nivel de impurezas como en el caso de propiedades mecánicas, una alternativa siempre válida es el uso de MCMC (Markov Chain Monte Carlo) [6] para realizar la inferencia de manera completamente numérica [8]. Todo esto se explicará con mayor detalle a continuación:

Se toman N mediciones (x_1, x_2, \dots, x_N) supuestas todas independientes entre sí, luego se aplica el teorema de Bayes continuo usando un *prior* que refleje la información previa respecto a los datos históricamente obtenidos. Esto lleva a una distribución posterior, en particular, para la distribución de Weibull cuyos parámetros son k y λ :

$$P(k, \lambda | x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\eta} P(x_1, \dots, x_N | k, \lambda) P(k, \lambda) \quad (4.2)$$

combina la información previa con la evidencia presente en las mediciones. Notemos que $\eta = P(x_1, \dots, x_N)$ es tratada simplemente como una constante de normalización.

Integrando sobre todos los k y λ posibles el producto de la distribución posterior por el modelo mismo, obtenemos la distribución predictiva,

$$P(x | x_1, \dots, x_N) = \int_0^\infty dk \int_0^\infty d\lambda P(x | k, \lambda) P(k, \lambda | x_1, \dots, x_N), \quad (4.3)$$

a partir de la cual podemos extraer el valor esperado de la cantidad x así como también intervalos de confianza y otros momentos de orden superior. Podemos escribir la distribución predictiva como un valor esperado del modelo dadas las observaciones es decir,

$$P(x | x_1, \dots, x_N) = \langle P(x | k, \lambda) \rangle_{k, \lambda}. \quad (4.4)$$

Que se puede resolver ocupando métodos de Monte Carlo, generando muestras distribuidas según la distribución posterior.

Así tenemos que para la distribución de Weibull, los términos mencionados anteriormente, vendrán dados por las siguientes expresiones:

$$P(x|k, \lambda) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-(x/\lambda)^k},$$

y la función de verosimilitud:

$$P(x_1, \dots, x_N|k, \lambda) = \left(\frac{k}{\lambda}\right)^N e^{-\sum_{i=1}^N x_i^k/\lambda^k} \left(\prod_{i=1}^N \frac{x_i}{\lambda}\right)^{k-1}.$$

Donde los parámetros iniciales se obtienen de la maximización de la función de verosimilitud o *maximum likelihood* de la que resultan los siguientes términos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{k}{\lambda}\right) \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i}{\lambda}\right)^k - \frac{Nk}{\lambda} &= 0, \\ \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^N \ln x_i - \frac{1}{\lambda^{k+1}} \sum_{i=1}^N x_i^k (\ln x_i) + \frac{N}{k} &= 0. \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el desarrollo anterior, se escribió el algoritmo de Metropolis-Hastings (para más detalles ver apéndice A.1) que realiza el proceso de análisis bayesiano sobre el modelo de Weibull incorporando la información histórica de las propiedades mecánicas.

4.3. Elementos de estadística clásica

Cuando se disponen de suficientes muestras es posible usar herramientas de estadística más sencillas que su contraparte bayesiana. Los siguientes elementos a describir, se utilizarán para la obtención de correlaciones entre parámetros mecánicos y

químicos medidos en productos del cobre a través de un modelo de regresión multineal. Esto será necesario para determinar correlación entre las impurezas y el valor del alargamiento rápido, de esta forma se evaluará si existe alguna correlación entre ellos. A continuación se describirán algunos de estos elementos.

- **Test de Fisher:** Es un test usado para probar la hipótesis nula de independencia de variables. Se calcula la probabilidad de obtener los datos observados de un fenómeno junto con la probabilidad de obtener datos con valores extremos en sus desviaciones estándar. Estas probabilidades se suman para el cálculo del llamado índice de probabilidad p ($0 < p < 1$). Por convención, si éste toma un valor menor a 0,05, la hipótesis nula es rechazada. Este índice de probabilidad p es calculado mediante una función hipergeométrica [19].
- **Diagrama de Pareto:** Es una gráfica que muestra el orden de factores relevantes a analizar dentro de un problema, siguiendo el principio de Pareto que indica, esencialmente, la presencia de una mayoría de problemas irrelevantes frente a algunos pocos trascendentes. Esta gráfica es altamente usada dentro del análisis de procesos industriales para determinar una lista de variables prioritarias, respecto a una situación en particular.

Capítulo 5

Desarrollo

En este capítulo se hace un estudio sobre los parámetros mecánicos de alargamiento rápido y el parámetro de Hollomon, para contrastar estos dos índices (en base a los criterios de calificación de la calidad de los cátodos de cobre) según la información entregada sobre el material puesto a prueba. Se evaluará si existe alguna relación entre los valores medidos en alambrones respecto a sus cátodos de origen para mostrar qué tan preciso es evaluar el grado de calidad de los cátodos, basándose en las pruebas mecánicas de alargamiento rápido efectuadas a alambrones. Para el caso del parámetro de Hollomon, el ensayo correspondiente a esta medida fue realizado en laboratorio y diseñado por el profesor Miguel Ignat, bajo los criterios de la norma ASTM 8M-04 [11].

5.1. Parámetro de Hollomon

Cuando se presentan procesos de fallas mecánicas, las elongaciones y esfuerzos de ruptura de un material se describen generalmente por medio de una distribución de Weibull [23] mencionada en en la sección 4.2.

En lo que respecta a este estudio, se aplicarán métodos bayesianos de estimación de parámetros para la distribución de Weibull, pues como fue mencionado, es

usada extensamente en el modelamiento de propiedades mecánicas y procesos de falla o ruptura de materiales. Para este caso, se aplicará al análisis del parámetro de Hollomon, conocido también como índice de deformación homogénea (descrito en la sección 3.2.3) el cual, como bien fue mencionado, valora la ductilidad del material [9].

5.1.1. Implementación del método y datos obtenidos

Se escribió un algoritmo computacional para este propósito, así como también se estudió la aplicación de diversos métodos para incorporar la información previa contenida en las curvas de sollicitación-deformación.

La distribución de Weibull se caracteriza porque su función de verosimilitud (*likelihood function*) no puede separarse de la dependencia de los datos ni de los parámetros (es decir, en la terminología clásica, no existe una estadística suficiente que sea de dimensión fija), esto implica que dicha función debe volver a procesar los datos para cada valor posible de los parámetros considerados, lo cual hace su análisis más costoso en términos de tiempo computacional, para evitar esto se ocuparán métodos de Monte Carlo.

Se desarrolló un código computacional en el lenguaje C++ que realiza inferencia bayesiana sobre la distribución de Weibull, recibiendo como entradas un número N de observaciones de una propiedad mecánica, además del modelo a utilizar, generando estimaciones de cantidades tales como el valor esperado de la propiedad, su varianza y la cota máxima según un cierto nivel de credibilidad. El código se basa en un algoritmo estocástico de cadenas de Markov, específicamente el algoritmo de Metropolis-Hastings, a través del cual se generaron 1000000 muestras para asegurar la convergencia de los resultados.

Se estudió el parámetro de Hollomon ϵ_u/n , obtenido en 5 ensayos con probeta

cilíndrica, fabricadas a partir de cátodos (denotados como cat) de un lote particular (numerados como L5 y L3 en la memoria de González-Hidalgo [7]) y de alambrones (denotados por la abreviatura ala) provenientes de los mismos lotes de cátodos. En las tablas 5.1, 5.1.1, 5.3 y 5.4 se muestran los 5 valores experimentales correspondientes a cada caso y las predicciones generadas a partir de nuestro software bajo una distribución de Weibull para ϵ_u/n .

Ensayo	ϵ_u	n	ϵ_u/n
1	0,20221	0,26	0,777
2	0,19864	0,25	0,794
3	0,16824	0,24	0,701
4	0,092157	0,21	0,438
5	0,21131	0,26	0,812

Tabla 5.1: Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para cátodos del lote 5, datos de González-Hidalgo

Ensayo	ϵ_u	n	ϵ_u/n
1	0,20734	0,25	0,829
2	0,2195	0,25	0,878
3	0,20963	0,26	0,806
4	0,18799	0,24	0,783
5	0,18676	0,23	0,812

Tabla 5.2: Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para cátodos del lote 3, datos de González-Hidalgo

Ensayo	ϵ_u	n	ϵ_u/n
1	0,25511	0,32	0,797
2	0,25268	0,29	0,871
3	0,24056	0,33	0,728
4	0,23089	0,3	0,769
5	0,2056	0,27	0,761

Tabla 5.3: Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para alambrones del lote 3, datos de González-Hidalgo

Ensayo	ϵ_u	n	ϵ_u/n
1	0,20086	0,31	0,647
2	0,21384	0,31	0,689
3	0,20339	0,28	0,726
4	0,23104	0,3	0,770
5	0,23458	0,32	0,733

Tabla 5.4: Valores de los parámetros de la curva esfuerzo-deformación para alambrones del lote 5, datos de González-Hidalgo

Caso	ϵ_u/n Bayes	ϵ_u/n Promedio Aritmético
cat-L5	$0,768 \pm 0,041$	$0,704 \pm 0,137$
cat-L3	$0,823 \pm 0,043$	$0,821 \pm 0,118$
ala-L3	$0,809 \pm 0,042$	$0,785 \pm 0,089$
ala-L5	$0,723 \pm 0,038$	$0,713 \pm 0,042$

Tabla 5.5: Valor esperado, bajo la formulación bayesiana y su promedio aritmético correspondiente a cada caso.

De estas mediciones podemos concluir (utilizando como distribución previa el *prior* de Jeffreys [13], esto es, nada más que las simetrías de invarianza de escala del problema) que los valores más representativos de ϵ_u/n son de: 0,768 para cat-L5, 0,823 para cat-L3, 0,809 para ala-L3 y 0,723 para ala-L5, con desviaciones estándar de 0,041, 0,043, 0,042 y 0,038, respectivamente, como se muestra en la tabla 5.1.1 donde se contrastan estas predicciones con el promedio aritmético y la desviación estándar de las 5 observaciones para cada uno de los casos.

Notemos que según los intervalos de credibilidad bayesianos (de 67%, ya que se usó ± 1 desviación estándar) construidos con 5 observaciones, no es posible discriminar si el cátodo es superior al alambcón en términos del parámetro de Hollomon, sin embargo es un indicador que sugiere diferencias entre las medidas de ϵ_u/n en cátodos y alambrones. Esto señala la necesidad de un número mayor de observaciones en caso de no disponer de información previa para la construcción del *prior* (tal como fue realizado este análisis), o utilizar otros diagnósticos para cuantificar qué tan

estadísticamente significativa es la diferencia, como se explicará en las siguientes líneas.

De utilizar información previa, el número de observaciones requerido para una correcta discriminación de las calidades relativas de cátodos versus alambrones podría reducirse.

A continuación estudiaremos si es posible distinguir la relevancia estadística de las diferencias entre cátodos y alambrones, y entre el uso de probetas cilíndricas y entalladas, en relación al parámetro de Hollomon. Para ello medimos el índice de entropía relativa, de esta forma es posible cuantificar la distancia estadística las entre distribuciones (ver apéndice A.2) referentes al parámetro de Hollomon en base a las clasificaciones mencionadas, ocupando los índices tabulados y conocidos ampliamente en teoría de la información [14] (expuestos en la tabla 5.6), así se obtuvieron los resultados mostrados en las tablas 5.7 y 5.8.

Índice (bits)	Fuerza de la evidencia
0 a 1,6	Irrelevante
1,6 a 3,3	Sustancial
3,3 a 5,0	Fuerte
5,0 a 6,6	Muy fuerte
Mayor que 6.6	Decisiva

Tabla 5.6: Tabla de valores para índices de entropía relativa

Comparación entre distribuciones	Índice de entropía relativa	Fuerza de la evidencia
Alambrón v/s Cátodo (cilíndrica)	3,945 bits	Fuerte
Alambrón v/s Cátodo (entallada)	2,922 bits	Sustancial

Tabla 5.7: Valores de entropía relativa y fuerza de la evidencia asociados a cátodos y alambrones, utilizando el conjunto completo de datos de cátodos y alambrones de González-Hidalgo.

Luego, se calcularon los valores promedio de ϵ_u/n para cátodos y alambrones, como se puede apreciar en la tabla 5.9.

Comparación entre distribuciones	Índice de entropía relativa	Fuerza de la evidencia
Entalle v/s Cilíndricas	8,838 bits	Decisiva

Tabla 5.8: Valores de entropía relativa y fuerza de la evidencia asociados a la geometría de las probetas, utilizando el conjunto completo de datos de cátodos y alambres de González-Hidalgo.

Caso	ϵ_u/n Aritmético	ϵ_u/n Bayesiano
Cátodo	0.8169	0.8215
Alambrón	0.6964	0.7263

Tabla 5.9: Promedio aritmético y valor esperado bayesiano para cátodos y alambres

Dada la diferencia en los promedios y la marcada diferencia estadística entre las propiedades, se puede concluir en base a las muestras estudiadas, que para el cátodo existe una mayor ductilidad del material respecto al alambrón, pues los valores de ϵ_u/n se encuentran más cercanos a 1 [9]. Además es posible distinguir estadísticamente los valores pertenecientes a probetas cilíndricas en mayor medida que los pertenecientes a probetas con entalle, lo cual sugiere que experimentos realizados con esta geometría, serán un mejor indicador de la calidad de los cátodos.

En la siguiente sección, utilizaremos un *prior* obtenido a partir de datos empíricos previos, con el fin de mejorar la precisión de las inferencias ocupadas en este primer resultado.

5.1.2. Generación de un prior informativo para el parámetro de Hollomon en cátodos y alambres

Se obtuvo un *prior* informativo para los parámetros de forma y escala de la distribución de Weibull de la deformación homogénea normalizada de Hollomon ϵ_u/n , esto se logró a partir del algoritmo de Metropolis-Hastings, generando pares (k, λ) a partir de los datos obtenidos de 74 curvas de esfuerzo-deformación para cátodos de cobre y 50 curvas de alambres (provenientes de dichos cátodos) (datos

extraídos de la tesis de González-Hidalgo [7]). El contorno de esta distribución de pares se aproxima a la gráfica de una elipse, cuyos parámetros representan la varianza en k y en λ , estos parámetros junto al índice de correlación entre k y λ , son ocupados para obtener el modelo bivalente seguido del apéndice A.3 [21]. Los parámetros generados se muestran en el gráfico de la figura 5.1.

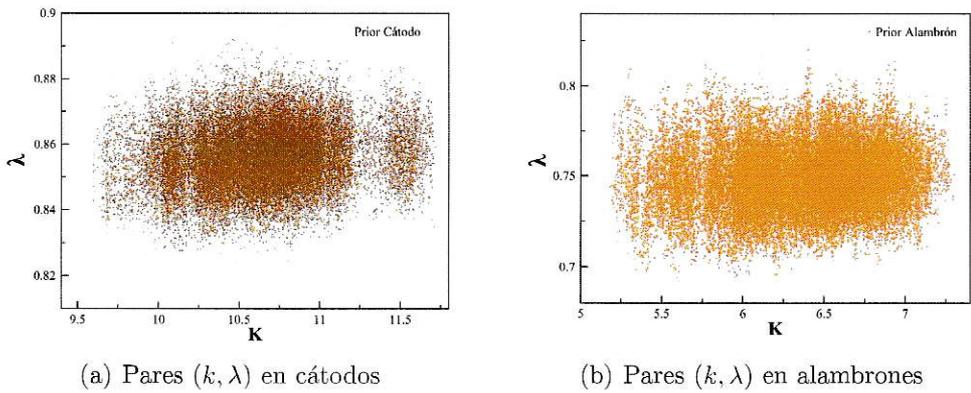
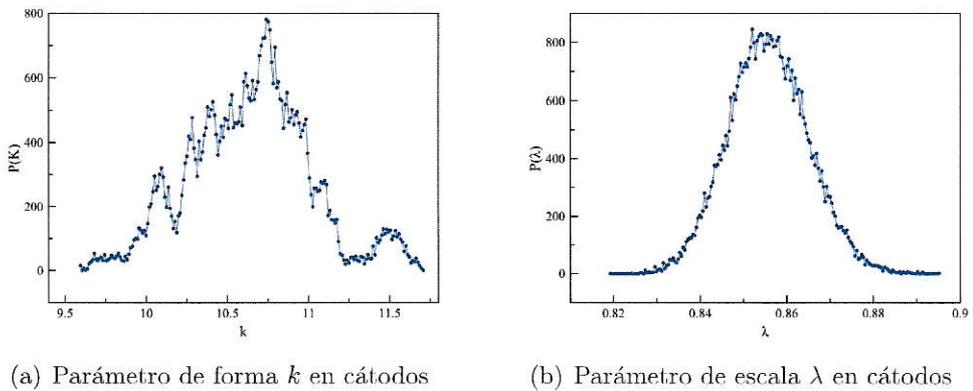
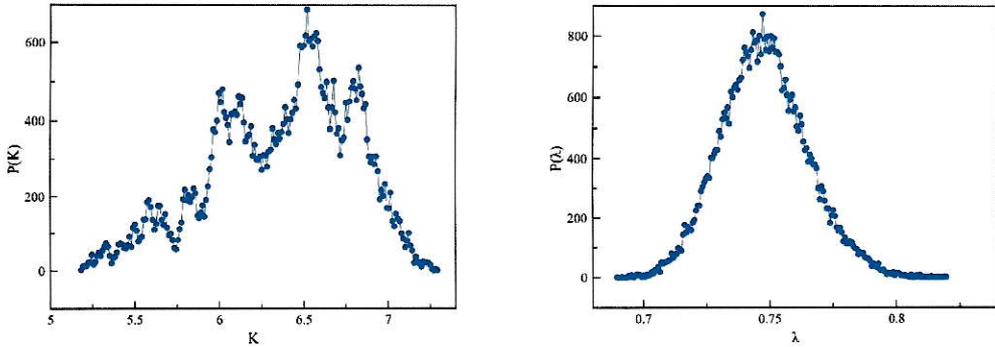


Figura 5.1: Pares (k, λ) generados con datos previos de deformación homogénea

Las distribuciones previas son las graficadas en la figura 5.2 para el caso de cátodos en (c) y (d) y el caso de alambres en (e) y (f).



En una aproximación bivalente, la distribución previa conjunta $P(k, \lambda|I_1)$ (en este caso llamaremos I_1 para indicar el uso de información histórica en el *prior*) para



(c) Parámetro de forma k en alambrones (d) Parámetro de escala λ en alambrones

Figura 5.2: Distribuciones previas informativas

los parámetros k y λ puede reconstruirse a partir de los intervalos de credibilidad por separado para ambos parámetros y de las correlaciones de Pearson [20] entre ambas. Estos valores se reportan en la tabla 5.10.

	Parámetro de forma k	Parámetro de escala λ	R de Pearson entre k y λ
Cátodos	$10,65 \pm 0,61$	$0,86 \pm 0,02$	0,1309
Alambrones	$6,24 \pm 0,61$	$0,76 \pm 0,04$	0,0818

Tabla 5.10: Intervalos de confianza para los distintos parámetros con sus correspondientes índices de correlación.

Los intervalos condensan toda la información contenida en las 124 mediciones históricas consideradas. Los bajos valores de correlación de Pearson [20] indican que es posible descomponer la distribución previa en dos factores, cada uno de ellos una distribución normal para los parámetros de forma y escala por separado, es decir,

$$P(k, \lambda | I_1) \approx P(k | I_1)P(\lambda | I_1).$$

Para evaluar la calidad del *prior* informativo obtenido, comparamos las inferencias basadas en él con el simple promedio más la desviación estándar para dos lotes de cátodos y sus respectivos alambrones. Los resultados se muestran en la tabla 5.11.

Vemos por un lado que los alambrones siempre presentan menores valores del

	ϵ_u/n (Bayesiano \pm incerteza)	ϵ_u/n (Promedio \pm desviación estándar)
Cátodos (Lote 1)	0,8094 \pm 0,0978	0,8016 \pm 0,1119
Cátodos (Lote 2)	0,8112 \pm 0,0923	0,7828 \pm 0,1072
Alambrones (Lote 1)	0,6823 \pm 0,1538	0,6396 \pm 0,2549
Alambrones (Lote 2)	0,7019 \pm 0,1118	0,7186 \pm 0,0420

Tabla 5.11: Valores esperados para el coeficiente de Hollomon

parámetro de Hollomon comparado con sus cátodos de origen, y por otro lado que la inferencia bayesiana informativa casi siempre reduce la incerteza de la predicción (en el caso donde no lo hace, para los alambrones del lote 2, las mediciones se agruparon de manera particular alrededor de 0,7, es decir, no hubo puntos *outliers*, y el procedimiento bayesiano corrige el valor esperado de la varianza basado en la tendencia histórica). Si consideramos las 74 medidas del parámetro en cátodos y las 50 medidas en alambrones, se obtiene que:

El siguiente paso será evaluar el test mecánico de alargamiento rápido respecto a su validez como indicador del grado de calidad en los cátodos de cobre.

5.2. Test de alargamiento rápido (AR)

El alargamiento rápido es un ensayo de tracción realizado desde los años 70. Es usado habitualmente en los informes de rechazo para evaluar el grado de pureza de los cátodos originarios a partir de esta medida en alambrones. En la actualidad, este ensayo no se encuentra normalizado, haciéndose bajo protocolos dependientes de la empresa que elabora los informes. Para el caso de un informe de reclamo o rechazo de la calidad de los cátodos, este reporte se justifica normalmente a través de este test, donde un resultado de alargamiento rápido insatisfactorio se considera cuando $AR < 30\%$. Para más detalles ver apéndice A.4.

5.2.1. Predicción de valores de AR a partir de impurezas químicas en alambrones cobre

A continuación se obtendrá un modelo predictivo para valores de alargamiento rápido en base a las impurezas químicas en distintos lotes de alambrones de un total de 421 datos, por medio del siguiente análisis: Primeramente, obtendremos los parámetros químicos mayormente significativos para calcular AR, en base al test de Fisher. Con este test calculamos qué impurezas tienen mayor peso en el valor del alargamiento rápido, lo cual indicará qué variables participarán en la expresión del modelo, de esta forma se obtuvo una expresión gráfica de esta situación mediante el diagrama que se muestra en 5.3 (generado a partir del *software StatSoft 6.0*), donde la línea recta roja muestra el radio de corte $p = 0,05$ a partir del cual los parámetros químicos dejan de ser estadísticamente significativos para nuestro modelo.

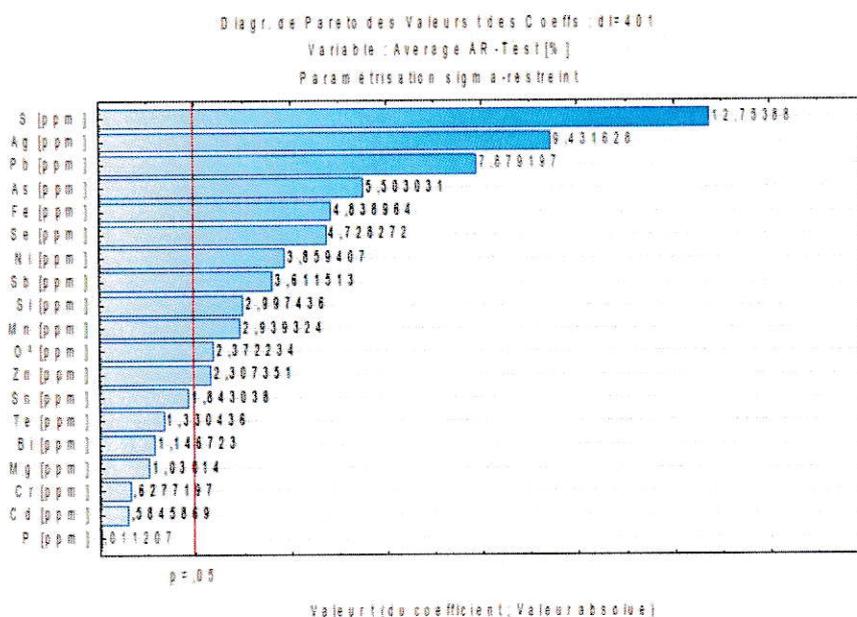


Figura 5.3: Diagrama de Pareto

Los valores indicados al costado derecho de las barras del diagrama de Pareto, indican el tamaño del efecto [5] que tienen las impurezas sobre AR como una medida de su correlación.

Este diagrama, tal como se mencionó en la sección 4.3, nos permite ver qué factores o parámetros químicos son los que tienen mayor peso estadístico en el valor del alargamiento rápido.

A su vez, se realizó una regresión multilínea para obtener los coeficientes asociados a cada impureza química, de esta forma se obtuvo el modelo predictivo para el alargamiento rápido. Estos coeficientes se muestran en la tabla 5.12.

Impureza	Coefficiente
Constante	42,28
O ₂	0,02
Zn	3,9
Pb	-2,8
Mn	9,5
Fe	1,95
Ni	-1,28
Si	-1,82
Se	-4,7
As	-8,38
S	-2,86
Sb	3,31
Ag	-0,58



Tabla 5.12: Coeficientes obtenidos a partir de la regresión multilínea para cada impureza

Los coeficientes menores a cero indican que la presencia de la impureza perjudica el valor del alargamiento rápido y viceversa, los mayores a cero lo incrementan.

A modo de comparación, se muestra en el diagrama 5.4 el nivel de frecuencia y la presencia perjudicial de impurezas para el alargamiento rápido según la empresa A, del cual se desprende que, efectivamente, la presencia de Pb, Se, As y S disminuyen

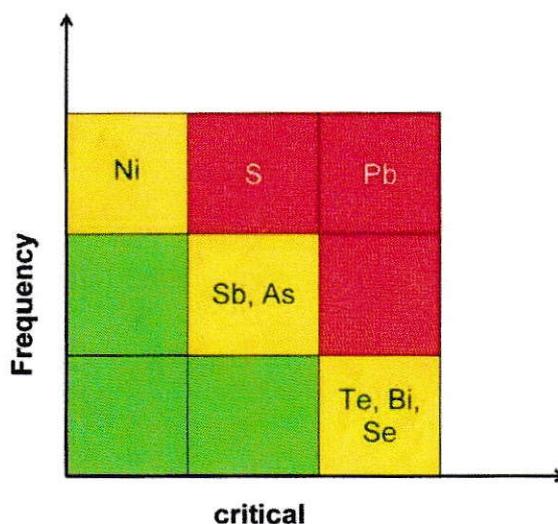


Figura 5.4: Diagrama de clasificación de los elementos en base a su frecuencia y a su presencia perjudicial para el valor del alargamiento rápido.

el valor del AR, tal cual se obtuvo por medio del análisis multilíneal, para ello se realizó un esquema análogo mostrado en la figura 5.5, considerando el promedio de cada impureza detectada en los alambrones y su respectivo coeficiente obtenido en la regresión multilíneal (como se muestra en la tabla 5.13) cuyo valor negativo indica una contribución perjudicial en la medida de AR.

Impureza	Coficiente (valor crítico)	Concentración promedio (ppm)
Pb	-2,8	1,1
Ni	-1,28	1,16
Si	-1,82	0,64
Se	-4,7	0,28
As	-8,38	0,27
S	-2,86	2,96
Ag	-0,58	0,27

Tabla 5.13: Coeficientes obtenidos a partir de la regresión multilíneal para cada impureza

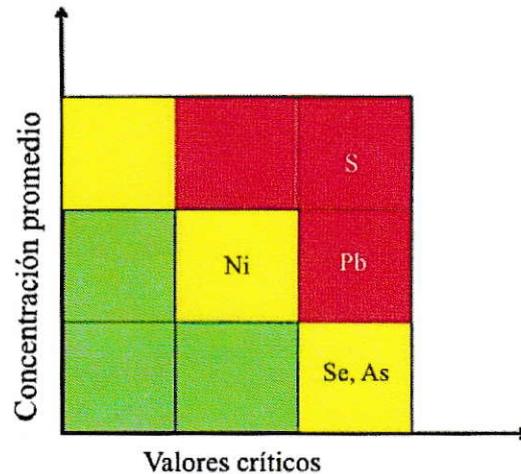


Figura 5.5: Diagrama de clasificación de los elementos en base al promedio de concentración de impurezas (en ppm) y a su valor crítico para el valor del alargamiento rápido.

5.2.2. Estudio de correlaciones entre alargamiento rápido e impurezas químicas

En vista a los resultados obtenidos en el análisis multilineal y a que existen estudios previos, referidos a cátodos, que demuestran la influencia del oxígeno en las propiedades mecánicas del cobre (cuando es sometido a ensayos de tracción) [10] [3], se estudiará la dependencia del alargamiento rápido en alambrones de 6,3mm (ocupando los datos obtenidos en la tesis de Hidalgo-González [7]) y el total de impurezas medidas en ppm (ver tabla 5.12), análogamente se hará este análisis excluyendo la concentración de oxígeno para saber si éste presenta una correlación con el valor del alargamiento rápido. Para ello se calcularon dos coeficientes representativos: El índice de correlación de Pearson [20] y el índice de información mutua [15] (el cual valora la medida de dependencia estadística entre variables).

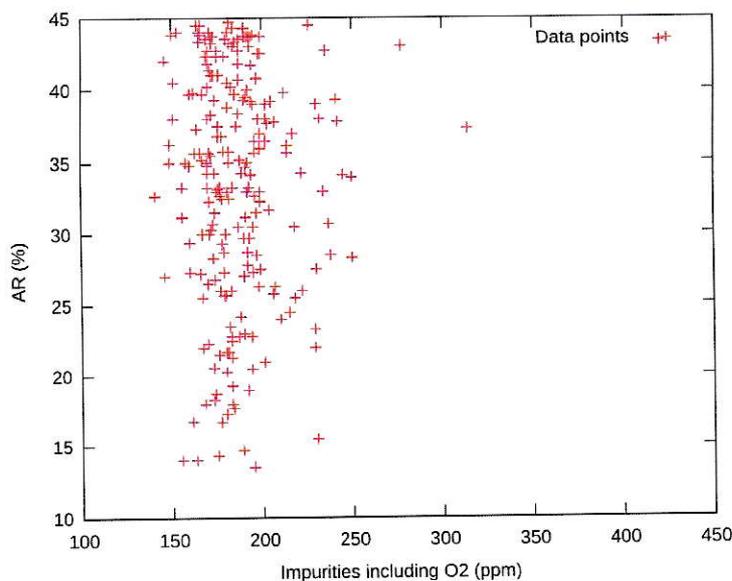


Figura 5.6: Porcentaje de alargamiento rápido versus total de impurezas incluyendo oxígeno

En el gráfico 5.6 se muestra la dispersión de datos para el caso cuando la concentración de oxígeno es incluida en la concentración total de impurezas, donde se obtuvo el índice de correlación de Pearson y el índice de información mutua, respectivamente:

$$R = 0,0855687 \pm 0,0500404, \quad (5.1)$$

$$I = 0,0071994 \pm 0,0113076. \quad (5.2)$$

De estos resultados se puede concluir que no existe correlación entre el valor del alargamiento rápido y la concentración total de impurezas, dado el bajo valor de los índices calculados.

Por otro lado, al excluir la concentración de oxígeno del contenido de impurezas, se obtuvieron los siguientes valores:

$$R = 0,747338 \pm 0,0236038 \quad (5.3)$$

$$I = 0,593188 \pm 0,0612263 \quad (5.4)$$

En la figura 5.7 se muestra de forma gráfica la correlación existente, al excluir la concentración de oxígeno del total de impurezas. Se puede observar que la ausencia de O_2 afecta, a nivel estadístico, el valor del alargamiento rápido respecto al resto de impurezas, en contraste al resultado anterior, donde la correlación obtenida fue cercana a 0. Por lo tanto, se puede apreciar que la presencia de O_2 enmascara, estadísticamente, los efectos de las impurezas sobre el AR.

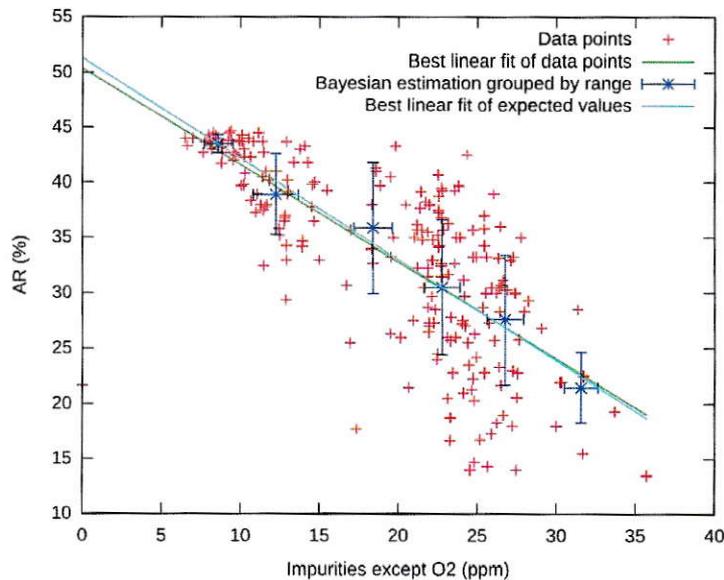


Figura 5.7: Porcentaje de alargamiento rápido versus total de impurezas excluyendo oxígeno

Relación entre los precipitados de calcocita y cuprita en el alargamiento rápido

Existe literatura científica en estudios de metalurgia que hablan sobre la influencia de precipitados de cuprita y calcocita en valores de propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos de tracción [3] [10]. En particular, dentro de la tesis de

González-Hidalgo se identifica que la cuprita es el precipitado de mayor influencia en las propiedades mecánicas del cobre, deduciendo que la ductilidad de éste es inversamente proporcional a la concentración de Cu_2O . En vista a ello, se calculará si existe alguna correlación entre la formación de precipitados (medidos en ppm) de calcocita (Cu_2S) y cuprita (Cu_2O) y el valor de AR en cátodos para 421 datos.

Al ser análogo el cálculo de correlación entre AR versus Cu_2S y AR versus S ocupado en la formación de calcocita, y de igual forma para el caso de formación Cu_2O , se estudiará si existen correlaciones entre AR con O_2 y AR con S, luego de restar las concentraciones de O_2 y S asociadas a la formación total de óxidos y sulfuros para cada caso, tal como se explica en el apéndice A.5.

$$R = 0,0851686 \pm 0,048658 \quad (5.5)$$

$$I = 0,00700382 \pm 0,00658667 \quad (5.6)$$

En las ecuaciones 5.5 y 5.6, para el caso de Cu_2O , se muestra respectivamente que el porcentaje asociado al índice de correlación de Pearson es de un 8 % aproximadamente, mientras que la dependencia estadística, en el caso del índice de información mutua, es de a penas un 0,7 % aproximadamente, por lo cual no existe una evidencia fuerte o sustancial para afirmar que hay correlación. Así la presencia de estos precipitados, prácticamente, no tiene efectos cuantitativamente relevantes en el valor del AR. Los resultados obtenidos bajo este análisis, sugieren que este test mecánico no es un buen test para valorar la calidad mecánica de los alambres en relación a sus impurezas, a partir de estos análisis.

$$R = 0,00207052 \pm 0,0241532 \quad (5.7)$$

$$I = 0,000424274 \pm 0,000588482 \quad (5.8)$$

Como se muestra en las ecuaciones 5.7 y 5.8 en relación a Cu_2S , ocurre de forma similar al caso de cuprita, puesto que los valores indican que no existe correlación entre los precipitados y el AR, incluso en menor medida que en el caso de Cu_2O .

Capítulo 6

Conclusiones

Se puede apreciar que existe una evidente discontinuidad de las medidas del parámetro de Hollomon entre cátodos y alambrones, ya que estos últimos siempre presentan menor valor respecto a sus cátodos de origen, además de existir una marcada diferencia estadística respecto a la distribución de los datos para cada caso. Por lo cual es posible decir (a partir de los análisis estadísticos estudiados y a estudios existentes en metalurgia y en ciencia de materiales [10]) que los cátodos presentan una mayor calidad que los alambrones, en cuanto a su ductilidad. Por otro lado, para alambrones de 6,3mm (que son los que se someten al test de alargamiento rápido), prácticamente, no existe correlación entre la concentración total de impurezas presentes y el valor del alargamiento rápido, a diferencia de cuando se excluye la concentración de O_2 , lo cual sugiere que la presencia de la concentración asociada al oxígeno, no afecta estadísticamente a la medida del alargamiento rápido, llegando incluso a contribuir en su incremento tal como muestra la tabla 5.3 (donde aparece el coeficiente relacionado a esta concentración) y a enmascarar las correlaciones entre el resto de impurezas y AR. Al preguntarnos si el oxígeno adquiere alguna relevancia al combinarse con S y Cu, en la formación de precipitados de cuprita y calcocita, se puede deducir que estos precipitados tampoco contribuyen estadísticamente en el

valor del alargamiento rápido, por lo tanto, no es posible afirmar que la calidad de los cátodos disminuya respecto a su presencia, según los criterios actualmente usados que se realizan en base a este test mecánico.

Es posible concluir, finalmente, que el diseño de la etiqueta mecánica debiera basarse en la medida del parámetro de Hollomon como un buen indicador de la ductilidad [9] de los cátodos de cobre (por los cuales muchas veces se emiten los informes de rechazo al deducir una baja calidad mecánica en estos a partir de la pérdida de ductilidad en alambrones); medida que es representativa de la calidad mecánica de este producto y que difiere, estadísticamente, de las obtenidas en los alambrones derivados de sus correspondientes cátodos de origen, lo cual permitiría una efectiva trazabilidad entre ellos para la elaboración de una etiqueta mecánica que respalde la calidad de los cátodos exportados.

Capítulo 7

Resumen

Codelco exporta principalmente cátodos de cobre, en particular, cátodos de un 99.9% de pureza, rotulados como cátodos de grado A, por los cuales recibe un premio monetario. La empresa A (productora de alambrones) emite informes de reclamo/rechazo que descalifican la calidad de dichos cátodos en base a un test de tracción, conocido como test de alargamiento rápido aplicado a alambrones. A partir de este test se deduce la calidad de los cátodos que dan origen a estos alambrones. Sin embargo, existen cambios microestructurales en la materia producidos durante la fundición de cátodos, que es necesaria para la obtención de dichos alambrones.

El objetivo de esta tesis fue diseñar un muestreo estadístico que respalde la calidad de los cátodos exportados por Codelco para, posteriormente, diseñar una etiqueta que certifique la pureza de estos. En el desarrollo de esta investigación, se logró mostrar que el test de alargamiento rápido no es un buen test para indicar la relación que hay entre las impurezas químicas y los valores obtenidos a partir de este ensayo de tracción, basándose en los análisis actualmente ocupados. También se logró evidenciar una marcada diferencia estadística para las mediciones del parámetro de Hollomon (como un indicador de ductilidad) entre cátodos y alambrones, de esto se pudo deducir que los valores arrojados indican una mayor ductilidad en cátodos y

una marcada discontinuidad entre la distribución de valores de alambrones y cátodos, lo cual confirma lo ocurrido a nivel físico respecto a las variaciones que experimenta el material durante el proceso de fundición. Así, en base a esta medida de ductilidad, es posible cuantificar la calidad de los cátodos de cobre a nivel mecánico, la cual presenta diferencias favorables respecto a la de sus alambrones derivados. Por otro lado, gracias a la estadística bayesiana, se logró modelar una metodología de muestreo para la predicción de valores estimados del parámetro de Hollomon, los cuales se pueden obtener con una mayor precisión al incorporar datos históricos en el modelo, este método tiene como ventaja la capacidad de aprendizaje a partir de la incorporación de datos en la distribución previa, necesaria para la inferencia y aplicación del teorema de Bayes.

Capítulo 8

Publicación

- Yasmín Navarrete, Sergio Davis and Michel Ignat, “*Bayesian inference of mechanical parameters of copper products*”, Copper international conference (2013).

Abstract: In this work we present a Bayesian methodology for the characterization of high-purity Chilean copper products (from anodes to cathodes and the derived wire rods). The method, applies a Weibull distribution, which considers the homogeneous tensile deformation, deduced from the engineering stress-strain curves, which describe the ductility of the material. Based on previous data, we designed an informative, semi-empirical prior distribution for the Weibull scale and shape parameters. The data base was established from the results of tensile experiments on coppers of cathodes and their corresponding wire rods. This Bayesian procedure allows a more efficient use of the information contained in a few mechanical tests, and therefore reduces the amount of individual tests needed for the characterization coppers (cathodes and corresponding wire rods).

Apéndice A

A.1. Algoritmo

A través del algoritmo de Metropolis-Hastings, se evaluó el cociente:

$$\mathbf{P} = \frac{P(k_{\text{posterior}}, \lambda_{\text{posterior}} | x_i)}{P(k_{\text{actual}}, \lambda_{\text{actual}} | x_i)},$$

por medio de la implementación mostrada en el diagrama de flujo de la figura A.1 para luego obtener las predicciones de los valores deseados. El programa, básicamente, recibe los datos de alguna propiedad mecánica (en este caso se tomó el índice de deformación homogénea) que son ocupados para generar un muestreo de los parámetros correspondientes a la distribución de Weibull, estos parámetros son necesarios para calcular la distribución de predicción:

$$P(x|\vec{x}) \approx \sum_{i=1}^N P(x|k_i, \lambda_i),$$

Esta integral es usada en el método de Monte Carlo como una buena aproximación (por la ley de los grandes números) en el caso de generar una cantidad considerable de muestras (parámetros en este caso). Así es posible escribir:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^{\infty} dx P(x|\vec{x}) x \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Gamma\left(1 + \frac{1}{k_i}\right) \lambda_i \end{aligned} \tag{A.1}$$

Cuya varianza estará dada por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Gamma \left(1 + \frac{2}{k_i} \right) \lambda_i^2 - \langle x \rangle^2$$

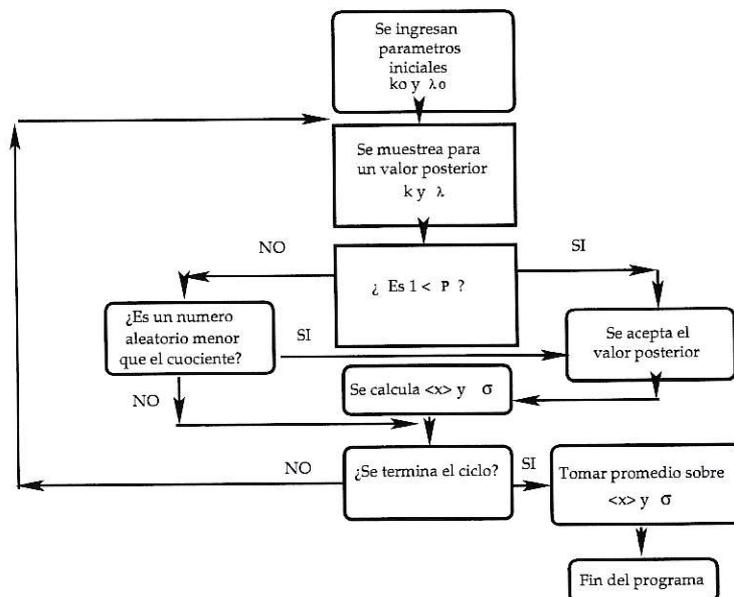


Figura A.1: Esquema de la implementación del programa

A.2. Entropía relativa

Es una medida de la diferencia estadística entre dos distribuciones de probabilidad, Q y P . No es una métrica pues el término no es simétrico, por lo tanto, se trata de una divergencia (pues la entropía relativa de P a Q no es la misma que de Q a P). Se encuentra en unidades de bits que miden dicha diferencia o similitud. En particular, se ocupará la versión continua de este concepto dada por:

$$S_{rel} = - \int P(x) \ln \frac{P(x)}{Q(x)} dx.$$

Para calcular este índice se ocupó un software computacional escrito en *Python* por Sergio Davis.

A.3. Aproximación bivalente

La distribución bivalente tiene la siguiente forma:

$$P(x, y) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left(-\frac{1}{2}Q(x, y)\right). \quad (\text{A.2})$$

Donde $Q(x, y)$ es una función cuadrática dada por:

$$Q(x, y) = \frac{1}{1-\rho^2} \left[\left(\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}\right)^2 - 2\rho \frac{(x-\mu_x)(y-\mu_y)}{\sigma_x\sigma_y} \right], \quad (\text{A.3})$$

σ_x y σ_y representan las varianzas para las variables señaladas en los subíndices, μ_x y μ_y denotan los promedios en ambas variables y ρ representa el coeficiente de correlación para variables aleatorias. Supongamos dos variables x e y aleatorias con una distribución normal bivalente, para esta situación, se desprenden las siguientes propiedades:

- Si $\rho = 0$, la forma cuadrática queda expresada por:

$$Q(x, y) = \left(\frac{x-\mu_x}{\sigma_x}\right)^2 + \left(\frac{y-\mu_y}{\sigma_y}\right)^2. \quad (\text{A.4})$$

En consecuencia, se tendrá que $f(x, y) = f(x)f(y)$, es decir, las variables son independientes entre sí.

- Si x e y son dependientes, se tendrá la siguiente distribución de probabilidad para y dado x :

$$P_{Y|X}(y|x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{y - \mu_y - \rho \frac{\sigma_y}{\sigma_x}(x - \mu_x)}{\sigma_y\sqrt{1-\rho^2}}\right]. \quad (\text{A.5})$$

Análogamente, la distribución de probabilidad para x dado y , será:

$$P_{X|Y}(x|y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{x - \mu_x - \rho \frac{\sigma_x}{\sigma_y}(y - \mu_y)}{\sigma_x\sqrt{1-\rho^2}}\right]. \quad (\text{A.6})$$

A.4. Informes de rechazo por AR

Por simple inspección, es posible apreciar de la tabla A.1 que el criterio de rechazo de la empresa A (llamada así por razones de privacidad) se aplica cuando $\overline{AR} - \sigma < 30$, siendo \overline{AR} el promedio de AR para un lote de alambrones puestos a prueba, esto es así considerando que $AR < 30\%$ se considera insatisfactorio. El criterio usado por esta empresa es discutible y en base a ello sugerimos que si la probabilidad de tener un alambraón de un $AR < 30\%$ en un lote es mayor a un 50% , la calidad debiera ser descalificada.

Como contamos con los valores promedios de alargamiento rápido y sus correspondientes desviaciones estándar, es posible deducir por medio del principio de máxima entropía [12], que un buen modelo para tratar esta situación podría ser el de la distribución normal.

Luego, considerando todo lo anterior, el criterio que proponemos es el mostrado en la relación A.7

\overline{AR}	Desviación estándar(σ)
38,94	1,43
34,41	3,89
32,49	3,83
35,40	4,72
29,95	4,15
31,60	4,80
31,21	2,54
24,72	2,54
26	5,89
38,77	3,10
35,58	3,66
33,02	5,03
32,97	3,77
34,68	2,43
29,32	6,0
25,33	6,18
32,37	3,43
25,59	2,18
31,03	5,04
15,14	2,43
37,64	2,18
33,45	2,42
31,43	3,18
38,16	5,34
41,30	2,5
40,61	2,42
39,93	2,49
34,50	4
28,49	8,44
34,46	4,36
35,66	4,06

Tabla A.1: Valores medidos por la empresa A para distintos lotes de alambres

$$\begin{aligned}
 P(\text{AR} < 30 | \overline{\text{AR}}, \sigma) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^r e^{-\frac{(\text{AR} - \overline{\text{AR}})^2}{2\sigma^2}} d\text{AR} \\
 &= \frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{30 - \overline{\text{AR}}}{\sigma\sqrt{2}} \right) - \text{erf} \left(\frac{-\overline{\text{AR}}}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right]. \quad (\text{A.7})
 \end{aligned}$$

A.5. Regla de formación de óxidos y sulfuros

Dentro de la formación de precipitados, existe un orden de generación en base a los elementos existentes. El caso que se aborda en esta tesis, tiene relación con los elementos químicos presentes en los cátodos de cobre, que contribuyen en la formación de precipitados de cuprita (Cu_2O) y calcocita (Cu_2S). En la figura A.2, se muestra el orden de formación para las moléculas señaladas.

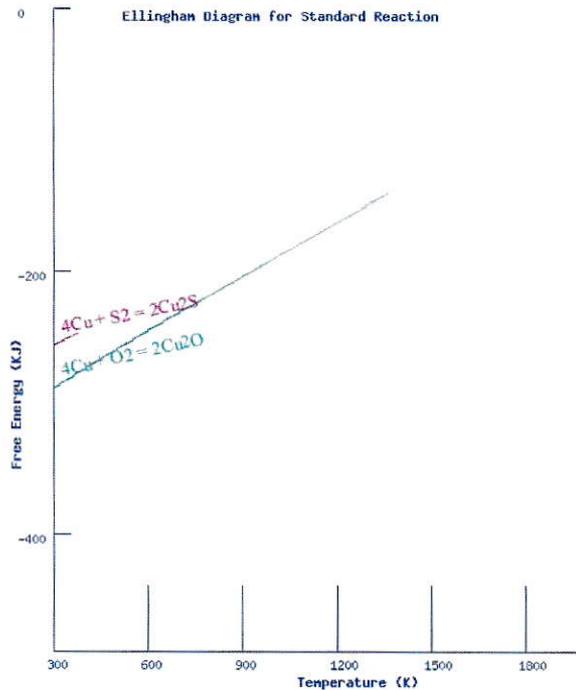


Figura A.2: Diagrama de Ellingham

La regla se basa en que la cantidad consumida por cada óxido o sulfuro (todo esto medido en ppm) es la concentración del metal (x) multiplicada por el factor $\left(\frac{m}{n} \times \frac{M_0}{M_m}\right)$ donde m y n son los coeficientes que aparecen en la reacción entre el metal y O_2 ó S_2 (según sea el caso) respectivamente, mientras que M_0 es la masa atómica de O_2 ó S y M_m la masa atómica del metal reactante.

Por ejemplo, si tenemos la reacción mostrada en la ecuación A.8, $n = 4$ es el entero que acompaña a Cu, $m = 1$ es el que acompaña al S₂, M_0 es la masa atómica de O₂ y M_M es la masa atómica de S.



$$x = x_s - x_p. \quad (\text{A.9})$$

Tanto para el cálculo de la concentración formada por Cu₂O así como también para Cu₂S, tenemos que se cumple la equivalencia mostrada en la ecuación A.9, donde x es la concentración en ppm de cuprita o calcocita, x_s es la concentración total de azufre u oxígeno y x_p es la concentración ocupada de azufre u oxígeno en la obtención del resto de sulfuros u óxidos, de manera correspondiente según el caso a tratar.

Referencias

- [1] André Pineau. André Zaoui Dominique Francois. *Elasticité et plasticité*. Editions hermès, 1995.
- [2] W. M. Bolstad. *Introduction to Bayesian Statistics*. J. Wiley, 2007.
- [3] C. Carrasco C. Camurri and S. Albretch. Impurities on cathodic copper: Study of their influence on the ductility of copper wires and development of mechanical tests sensible to such impurities. *Metal*, 2010.
- [4] T. M. Cover and J. A. Thomas. *Elements of Information Theory*. John Wiley and Sons, 2006.
- [5] P.D. Ellis. *The Essential Guide to Effect Sizes: Statistical Power, Meta-Analysis, and the Interpretation of Research Results*. Cambridge University Press, 2010.
- [6] D. Gamerman and H. F. Lopes. Markoc chain monte carlo: Stochastic simulation for bayesian inference. *Taylor and Francis.*, 2006.
- [7] R. Gonzalez and P. Hidalgo. *Estudio de propiedades mecánicas de cátodos y alambrones de cobre*. Memoria de título, Ingeniero Civil Mecánico, Universidad de Chile, 2006.
- [8] M. Hamada. *Bayesian Reliability*. Springer, 2008.

- [9] J. H. Hollomon and L. D. Jaffe. Temper brittleness an interpretive review. *Am. Soc. Metals*, 36:473–540, 1946.
- [10] Miguel Ignat. Effects of impurities and reliability of copper qualifications a traceability analysis. *ERZMETALL* 66, 2013.
- [11] ASTM International. *Test method for knoop and vickers hardness of materials*. Astm standard e384 - 11e1, 2004.
- [12] E. T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*, 106:620–630, 1957.
- [13] Edwin T. Jaynes. Prior probabilities. *IEEE Transactions on Systems Science and Cybernetics*, 4:227–241, 1968.
- [14] H. Jeffreys. *The Theory of Probability*. Oxford 3ed, 1961.
- [15] Alexander Kraskov, Harald Stögbauer, and Peter Grassberger. Estimating mutual information. *Physical review. E, Statistical*, 69, 2004.
- [16] C. Lu, R. Danzer, and D. Fischer. Fracture statistics of brittle materials: Weibull or normal distribution. *PRE*, 65:067102, 2002.
- [17] M. Pandey and S. K. Upadhyay. Bayes estimation of reliability in stress-strength model of weibull distribution with equal scale parameters. *Microelectronics Reliability*, 26:275–278, 1986.
- [18] W. Ramberg and W. R. Osgood. Description of stress-strain curves by three parameters. *National Advisory Commitee for Aeronautics*, Jul 1943.

- [19] F. Requena and N. Martin Ciudad. Characterization of maximum probability points in the multivariate hypergeometric distribution. *Statistics and Probability Letters*, 50(1):39–47, 2000.
- [20] Philip Sedgwick. Pearson's correlation coefficient. *BMJ*, 345, 2012.
- [21] D. Sivia and J. Skilling. *Data Analysis: A Bayesian Tutorial*. Oxford science publications. OUP Oxford, 2006.
- [22] Graham J. G. Upton. Fishers exact test. *Journal of the Royal Statistical Society. Series A (Statistics in Society)*, 155, No 3:395–402, 1992.
- [23] Walodi Weibull. A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of Applied Mechanics*, 18:293–297, 1951.
- [24] Leland Wilkinson. Revising the pareto chart. *The American Statistician*, 60:332–334, 2006.