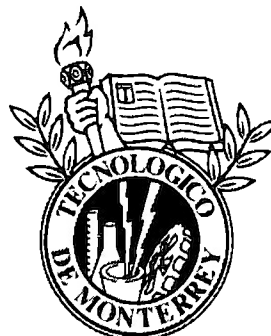


INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS ESTADO DE MÉXICO



**CRECIMIENTO CONCOMITANTE DE CAPAS DURANTE LA
NITRURACIÓN POR PLASMA DE HIERRO PURO:
MODELADO MATEMÁTICO, SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN
EXPERIMENTAL**

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
PRESENTA

ANTONIO JIMÉNEZ CENICEROS

Asesores:

Dr. JOAQUÍN ESTEBAN OSEGUERA PEÑA

Dr. FRANCISCO CASTILLO ARANGUREN

Comité de Tesis:

DRA. DULCE VIRIDIANA MELO MÁXIMO

DR. JOSÉ ANTONIO OTERO HERNÁNDEZ

DR. ERNESTO MANUEL HERNÁNDEZ COOPER

ABSTRACT

In this work mathematical models had been developed in order to describe the kinetics of the compound layer formation during a plasma nitriding process in flat and cylindrical surfaces of pure iron. These models are solved by using a classical finite difference scheme (FDM-CS) and the Heat Balance Integral Method (HBIM) in Mathematica 9.0. The models are related to a moving boundaries value problem considering several stages: diffusion process, formation of the layers, layer growth and erosion of the surface due to the sputtering of ionized species. This erosion effect is computer simulated and adjusted in order to consider its contribution to the study of layer growth kinetics. The model is presented as a moving boundary diffusion problem, which considers the observed qualitative behavior of the process. An analytical approximate solution of Goodman's type is sought and representations of the motion of the interfaces and effects of the erosion in the kinetics growth of the layers and diffusion zone are analyzed. A basic framework for modeling the physical processes during nitriding is provided by moving boundary diffusion problems. The study and solution of such models have been performed mainly by using error function approaches, HBIM, Finite Difference, and Finite Element Methods. In this work, there is not an a priori assumption of the parabolic growth for the compound layer and an incubation period. The kinetics of compound layer growth is studied and solved using an HBIM and a finite difference method of second order. With the proposed model it is possible to show that the concentration profile in every layer is exactly linear for large time values and it is also observed to be in good agreement with other models and available experimental data. From a practical perspective, a mathematical model of the concomitant layers growth is presented, which takes into account the nitrogen concentration on the surface generated as a result of reactions between gas and solid. These models take into account the nitrogen potential (or nitrogen concentration on the surface) and the evolution of concentration gradients from the surface generated by the concomitant growth of nitrides. This work is developed on the assumption that growth of concomitant nitrided layers is governed by Fick's laws, which provide a phenomenological picture of nitrogen migration in different pure iron surfaces.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se han desarrollado dos modelos matemáticos con el fin de describir la cinética de la formación de capa compuesta durante un proceso de nitruración en plasma en superficies planas y cilíndricas de hierro puro. Estos modelos se resuelven mediante el uso de un esquema clásico de diferencias finitas (FDM-CS) y el método integral del balance de calor (HBIM) en Mathematica 9.0. Los modelos están relacionados con un problema de valores frontera móvil teniendo en cuenta varias etapas: proceso de difusión, la formación de las capas, crecimiento de las capas y la zona de difusión y la erosión de la superficie debido a la pulverización catódica de las especies ionizadas. Este efecto de la erosión se simula en el ordenador y se ajusta con el fin de tener en cuenta su contribución al estudio de la cinética de crecimiento de capas y zona de difusión. El modelo se presenta como un problema de difusión frontera móvil, que considera el comportamiento cualitativo observado del proceso. Una solución analítica aproximada de tipo de Goodman se busca y se analiza la cinética de las interfases y los efectos de la erosión en la cinética de crecimiento de las capas y zona de difusión. Un marco básico para el modelado de los procesos físicos que ocurren durante la nitruración se proporciona con formulaciones de frontera móvil de la difusión. El estudio y la solución de estos modelos se han realizado principalmente mediante el uso de la función de error, HBIM, diferencias finitas, y Métodos de Elemento Finito. En este trabajo el crecimiento parabólico para el período de incubación de las capas compuestas no se supone a priori. La cinética de crecimiento de la capa compuesta se estudia y se resuelven usando un método de diferencias finitas de segundo orden y HBIM. Con el modelo propuesto es posible demostrar que el perfil de concentración en cada capa es lineal exactamente para valores de tiempo grandes y también se observa que está de acuerdo con otros modelos y datos experimentales disponibles. Desde una perspectiva práctica, se presentan modelos matemáticos de crecimiento de capas concomitantes y la zona de difusión, que tiene en cuenta la concentración de nitrógeno en la superficie generada como resultado de las reacciones entre el gas y sólido. Este trabajo también se desarrolla en el supuesto de que el crecimiento de las capas nitruradas concomitantes se rige por las leyes de Fick, que proporcionan una imagen fenomenológica de la migración de nitrógeno en diferentes superficies de hierro.

CONTENIDO

ÍNDICE

Introducción	15
1. Contexto de tratamientos termoquímicos de nitruración	15
2. Transporte de masa en el sistema termodinámico Fe-V	17
3. Nitruración por plasma	19
4. Objetivos de la tesis	20
5. Organización de la tesis	21
Capítulo 1 Modelos matemáticos para la cinética de capas compuestas de nitruros	
1.1 Crecimiento de las capas en frentes planos	24
1.1.1 Construcción del modelo matemático	24
1.1.2 Solución del modelo matemático	29
1.2 Crecimiento de las capas en frentes cilíndricos	32
1.2.1 Construcción del modelo matemático	32
1.2.2 Solución del modelo matemático	35
Capítulo 2 Desarrollo experimental	
2.1 Material	41
2.1.1 Preparación de las probetas	42
2.2 Proceso de nitruración	42
2.3 Descripción del reactor utilizado	43
2.4 Parámetros del proceso de nitruración	44
2.5 Nitruración de probetas	44
2.5.1 Probeta rectangular	44
2.5.2 Probeta cónica	45
2.6 Preparación de las probetas nitruradas para el análisis microscópico	46
2.7 Análisis microscópico	46
2.8 Medición y análisis de los espesores de capas compactas de nitruros y zona de difusión	49

	7
2.8.1 Análisis de la probeta rectangular	49
2.8.2 Análisis de la probeta cónica	50
Capítulo 3 Resultados numéricos	
3.1 Frentes planos	60
3.2 Análisis experimental de muestra nitrurada mediante nitruración iónica y ajuste del modelo matemático	68
3.2.1 Resultado de la regresión parabólica con la erosión en el modelo matemático aplicado a los valores experimentales	71
3.3 Frentes cilíndricos	72
Conclusiones	76
Apéndice 1	
Problemas de fronteras móviles y Método de la integral de balance de Calor	79
1. Problema de Stefan	80
2. Formulación del problema clásico de Stefan	80
3. Método de la integral de balance de calor (HBIM)	82
Apéndice 2	
Uso del método de diferencias finitas en la simulación del crecimiento de capas	86
1. Esquema en diferencias finitas clásico de malla móvil	86
2. Experimentos numéricos en un caso bicapa sin erosión superficial	87
3. Experimentos numéricos del crecimiento de una capa con erosión superficial (hierro puro)	99
4. Experimentos numéricos del crecimiento de dos capas sin erosión superficial (hierro puro)	100
Apéndice 3	
Deducción del sistema algebraico-diferencial (SAD) , caso frentes planos	106
Apéndice 4	
Deducción del sistema algebraico-trascendente diferencial (SA-TD), caso frentes cilíndricos	109
Apéndice 5	

Modelado matemático de la erosión superficial con el programa “the Stopping & Range of Ions in Matter” (SRIM)	123
Bibliografía	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Tratamientos termoquímicos de difusión</i>	17
Figura 2. <i>Dominio de aplicación de las tecnologías asistidas por plasmas.</i>	18
Figura 3. <i>Pseudo-diagrama de equilibrio en el sistema termodinámico Fe-N.</i>	20
Figura 4. <i>Perfil de concentración de nitrógeno en función de la profundidad. Lado izquierdo presenta el diagrama Fe-N rotado. Lado derecho, esquemático de los perfiles de concentración de nitrógeno en función de la profundidad.</i>	22
Figura 5. <i>Imagen de la nitruración de troqueles de acero 4140 en la empresa TERMOINNOVA.</i>	23
Figura 1.1.- <i>Diagrama Concentración-Espesor de capas y zona de difusión. $\xi_0(t)$ es la frontera móvil de la superficie debido a la erosión por impacto del nitrógeno sobre el hierro, $\xi_0(t) + \xi_1(t)$ es la posición de la interfase ϵ/γ', $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$ la posición de la interfase γ'/α y $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$ la de la zona de difusión α/Fe (hierro puro). $C_1(\xi_0)$ es el límite superior de solubilidad de la capa ϵ y $C_1(\xi_1)$ el límite inferior, $C_2(\xi_1)$ el límite superior de solubilidad de la capa γ' y $C_2(\xi_2)$ su límite inferior y $C_3(\xi_2)$ el límite superior de solubilidad de la zona α y $C_3(\xi_3)$ el inferior.</i>	29
Figura 1.2.- <i>Diagrama de la profundidad de la erosión superficial, del espesor de las capas y zona de difusión según un corte transversal en el caso de frentes cilíndricos.</i>	35
Figura 2.1.- <i>Imagen de la probeta rectangular montada en baquelita.</i>	44
Figura 2.2.- <i>Pieza cónica de hierro maquinada a 30° en el vértice, y representación esquemática de la pieza nitrurada.</i>	44
Figura 2.3.- <i>Reactor de nitruración iónica de TERMOINNOVA, se señalan algunos de sus componentes.</i>	46
Figura 2.4.- <i>Diagrama del reactor de plasma para nitruración iónica.</i>	47
Figura 2.5.- <i>Imagen de un plasma generado con el control de parámetros citados.</i>	48
Gráfica 2.6 a.- <i>Gráfica del perfil de temperatura durante el nitrurado de la probeta rectangular.</i>	49
Gráfica 2.6 b.- <i>Gráfica del perfil de temperatura durante el nitrurado de la probeta cónica.</i>	50
Figura 2.7.- <i>Medida realizada a 500X del espesor de la capa compacta de nitruro ϵ en la muestra rectangular.</i>	52

	10
Figura 2.8.- <i>Medida realizada a 1,000X del espesor de la capa compacta de nitruro γ' (austenita) en la muestra rectangular.</i>	53
Figura 2.9.- <i>Medida realizada a 50X del espesor de la zona de difusión α en la probeta.</i>	53
Figura 2.10.- <i>Esquema donde se muestran las zonas de análisis de la probeta cónica.</i>	55
Figura 2.11.- <i>Microestructura con electrones secundarios y perfil de microanálisis elemental lineal en la superficie de la Zona I.</i>	56
Figura 2.12 a.- <i>Microestructura de la Zona II observada con electrones secundarios, superficie izquierda a 100 aumentos.</i>	58
Figura 2.12 b.- <i>Microestructura de la Zona II observada con electrones secundarios, superficie izquierda a 500 aumentos.</i>	58
Figura 2.13.- <i>Microestructura en la parte central de la Zona II, observada con electrones secundarios a 4000 X. .</i>	58
Figura 2.14.- <i>Microestructura de la superficie en la Zona III observada con electrones secundarios a 4000 X.</i>	59
Figura 2.15 a.- <i>Microestructura de la Zona III observada con electrones secundarios. Superficie izquierda a 100 aumentos.</i>	59
Figura 2.15 b.- <i>Microestructura de la Zona III observada con electrones secundarios. Superficie izquierda a 500 aumentos.</i>	60
Figura 2.16.- <i>Imagen de la probeta conica, mostrando la zona de difusión en las orillas y el vértice.</i>	61
Figura 2.17 a.- <i>Microestructura de la zona de difusión α para la zona I a 500 aumentos.</i>	61
Figura 2.17 b.- <i>Microestructura de la zona de difusión α para la zona II a 500 aumentos.</i>	62
Figura 2.17 c.- <i>Microestructura de la zona de difusión α para la zona III a 500 aumentos.</i>	62
Figura 2.18 a.- <i>Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona I a 5,000 aumentos.</i>	63
Figura 2.18 b.- <i>Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona II a 5,000 aumentos.</i>	63
Figura 2.18 c.- <i>Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona III a 5,000 aumentos.</i>	64
Figura 3.1 a.- <i>Perfiles de concentración del nitrógeno para $t = 240$ s y $t = 36,000$ s para el modelo plano.</i>	65
Figura 3.1 b.- <i>Perfiles de concentración del nitrógeno en gráfica Log-log para $t = 240$ s y $t = 36,000$ s que muestra una mejor vista de la zona de difusión.</i>	66
Figura 3.2 a.- <i>Perfiles de concentración para el espesor de capa de la fase ϵ para $t = 2, 4, 6, 8$ y 10 h.</i>	66

- Figura 3.2 b.- *Perfiles de concentración para el espesor de capa de la fase γ' para $t = 2, 4, 6, 8$ y 10 h.* 67
- Figura 3.2 c.- *Perfiles de concentración para para el espesor de capa de la zona de difusión α a diferentes tiempos: $2, 6$ y 10 h.* 67
- Figura 3.3 a.- *Evolución de las profundidades de diferentes interfases y profundidad de la pulverización catódica en coordenadas planas.* 69
- Figura 3.3 b.- *Evolución de las profundidades de diferentes interfases de capas, frontera ficticia y profundidad del pulverizado en coordenadas planas en un gráfico log -log.* 70
- Figura 3.4 a.- *Evolución del espesor de la capa de nitruro compuesto con diferentes regimenes de tipo de pulverización : sin erosión, valor constante de Marciniak, erosión variable y tasa de erosión constante de SRIM para tiempo corto.* 72
- Figura 3.4 b.- *Evolución del espesor de la capa de nitruro compuesto con diferentes regimenes de tipo de pulverización: sin erosión, valor constante de Marciniak, erosión variable y tasa de erosión constante de SRIM para tiempo largo.* 72
- Figura 3.5 a.- *Perfiles de concentración del nitrógeno para $t = 240$ s y $t = 36,000$ s en el caso de frentes cilíndricos.* 78
- Figura 3.5 b.- *Perfiles de concentración del nitrógeno en gráfica Log-log para $t = 240$ s y $t = 36,000$ s para el caso de frentes cilíndricos, que muestra una mejor vista de la zona de difusión.* 78
- Figura 3.6 a.- *Evolución de las profundidades de diferentes interfases y profundidad de la pulverización catódica en coordenadas cilíndricas.* 79
- Figura 3.6 b.- *Evolución de las profundidades de diferentes interfases de capas, frontera ficticia y profundidad del pulverizado en coordenadas cilíndricas en un gráfico log -log.* 79
- Figura A2.1.- *Las soluciones mediante FDM-CS y HBIM obtenidas para los espesores de las capas ϵ y γ' para $T = 793$ °K. Cada cuadro muestra una simulación numérica con espesor constante de la zona de difusión.* 94
- Figura A2.2.- *La evolución en el tiempo de los espesores de las capas compacta de nitruros ϵ y γ' obtenidas usando el FDM-CS y el HBIM para diferentes espesores de la zona de difusión. Los espesores en $t_0 = 120$ s para las capas ϵ y γ' se muestran en la tabla 4.1. Los valores asintóticos pronosticados por las expresiones (18) y (19) también se muestran.* 96
- Figura A2.3.- *La evolución de la concentración para a) $x = 0.30$ μm y b) $x = 2.50$ μm obtenidas con el FDM-CS y el HBIM para un espesor de la zona de difusión $\xi_\alpha = 0.125$ μm . Los grosores de las capas ϵ y γ' para $t_0 = 120$ s, a partir de los cuales las simulaciones basadas en el FDM-CS y el HBIM comienzan, se muestran en la tabla 4.1. Los límites asintóticos son mostrados en cada caso.* 96
- Figura A2.4.- *Comparación entre las soluciones obtenidas los métodos FDM-CS y HBIM con los resultados experimentales de Marciniak, [cita] para el crecimiento de espesor de la capa γ' sujeta*

a diferentes tasas de erosión superficial. r es la tasa de pulverización en m/h. El menor error entre las soluciones aproximadas y los datos experimentales se tiene para $r = 0.65 \times 10^{-6} \text{ m/h}$. 98

Figura A2.5.- Simulaciones numéricas mediante FDM-CS y HBIM según el modelo con zona de difusión constante y datos experimentales (Somers and Mittemeijer, 1995) para los espesores de las capas γ' , ϵ y la capa compuesta durante la nitruración gaseosa de hierro puro. 99

Figura A2.6.- Simulaciones numéricas según FDM-CS y HBIM del modelo con espesor constante de la zona de difusión y datos experimentales (Somers and Mittemeijer, 1995) para los perfiles de concentración de nitrógeno después de 2h nitruración. 100

Figura A2.7.- Comparación entre las simulaciones de FDM-CS, HBIM, [23] y sus datos experimentales del crecimiento de la capa compacta $L_2 = \xi_1 + \xi_2$ durante la nitruración por plasma pulsado de hierro puro a 793 °K. El espesor inicial de las capas para $t_0 = 120\text{s}$ y los datos para desarrollar las simulaciones numéricas según FDM-CS y HBIM se muestran en las tablas 4.1 y 4.2. 101

Figura A5.1.- Gráfica del movimiento de la interfaz γ' y la superficie de erosión. Marciniak. 129

Figura A5.2.- Valores de velocidad de erosión β propuestos por Marciniak. A mayor velocidad, hay una mayor desviación de la ley parabólica del crecimiento de la capa γ' . 130

Figura A5.3.- Gráfica velocidad de la superficie erosionada del blanco contra tiempo. De 0 a 120 s se toma el valor de la tasa de erosión superficial obtenido mediante SRIM, de 120 a 600 s una función polinómica de cuarto grado que suaviza la curva, y para valores mayores a 600 s el valor de la tasa de erosión superficial propuesto por Marciniak. 131

Figura A5.4.- Gráfica posición de la superficie erosionada del blanco contra tiempo. 132

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.- <i>Composición química del hierro puro ARMCO utilizado.</i>	43
Tabla 2.2.- <i>Composición química de la probeta cilíndrica.</i>	44
Tabla 2.3.- <i>Análisis estadístico de los espesores de las capas compactas y zona de difusión de la probeta rectangular de hierro puro.</i>	52
Tabla 2.4.- <i>Valores de espesor promedio y desviación estándar para la probeta rectangular analizada para cada capa compacta de nitruro y la zona difusión.</i>	52
Tabla 2.5.- <i>Microanálisis elemental de la capa densa superficial (a) y en la región adyacente (precipitados: b, y matriz: c).</i>	54
Tabla 2.6.- <i>Microanálisis elemental de la matriz: (a) y (b) y de un precipitado intergranular (c).</i>	56
Tabla 2.7. <i>Microestructura de la superficie en la Zona III observada con electrones secundarios a 4000 X. Microanálisis elemental de la capa densa superficial (a) y de la región adyacente: (b) un precipitado intergranular y matriz (c).</i>	58
Tabla 2.8.- <i>Valores promedio de la capa compacta ϵ y zona de difusión α para la probeta cónica, en función del radio.</i>	62
Tabla 3.1 .- <i>Límites de solubilidad de las concentraciones para las dos capas compactas y zona de difusión.</i>	66
Tabla 3.2 a.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa ϵ.</i>	69
Tabla 3.2 b.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa γ'.</i>	69
Tabla 3.2 c.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa α.</i>	69
Tabla 3.3.- <i>Valores medidos de los espesores y sus promedios, de menor a mayor.</i>	71
Tabla 3.4.- <i>Valores de temperatura y concentración de nitrógeno en la superficie, ajustados a los valores de espesores encontrados experimentalmente. Para las corridas 1 a 20, el modelo se corre sin erosión. A partir de la corrida 21, se introduce la erosión en el modelo y se reajustan los valores de las capas ϵ y γ' a los experimentales.</i>	73
Tabla 3.5.- <i>El modelo matemático ajustado a los valores experimentales, para las capas ϵ y γ'. La diferencia de la zona de difusión α se debe a que experimentalmente se mide hasta la frontera donde se observan las agujas de α, pero la penetración del nitrógeno en el hierro puro es mayor.</i>	73
Tabla 3.6.a.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa ϵ.</i>	74
Tabla 3.6.b.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa γ'.</i>	74

Tabla 3.6.c.- <i>Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa α.</i>	74
Tabla A2.1. <i>Espesores de las capas ϵ y γ' para $t_0 = 120$ s y coeficientes de difusión efectivos tomados de Mufu Yan, 2000.</i>	91
Tabla A2.2 <i>Límites de solubilidad del Nitrogeno en wt % en cada interfase para $T = 793$ °K.</i>	91
Tabla A2.3.- <i>Concentraciones en wt % en cada interfase para $T = 803$K, de acuerdo con las expresiones (16) y (17).</i>	95
Tabla A2.4.- <i>Concentraciones de Nitrógeno at % en cada interfase (Somers and Mittemeijer, 1995), para $T = 843$ °K.</i>	96

INTRODUCCIÓN

1. CONTEXTO DE TRATAMIENTOS TERMOQUÍMICOS DE NITRURACIÓN

La nitruración es un proceso de tratamiento termoquímico especializado que modifica las propiedades de superficie de componentes ferrosos. Los resultados dependen del tipo de material y de las condiciones del proceso, el cual puede tomar hasta 100 horas en procesos convencionales. Durante el proceso, se difunde nitrógeno desde la superficie hasta determinada profundidad, donde se producen nitruros desde la superficie. En consecuencia, ésta adquiere propiedades especiales, como mayor dureza, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, mejora de resistencia a la corrosión y a la fatiga. Para procesos que se realizan a baja temperatura también se tiene gran precisión en sus dimensiones.

Son nitrurados componentes sujetos a condiciones tribológicas especiales, relacionadas con aspectos de desgaste y fricción, como engranes, cigüeñales, árboles de levas, seguidores de levas, partes de válvulas y herramientas, con contenido de Cr, Mo, V y Al. También pueden ser nitrurados el acero inoxidable, aceros grado herramienta y algunos hierros fundidos.

Durante el tratamiento termoquímico de nitruración se produce un endurecimiento de la superficie de la pieza, esto involucra el enriquecimiento en nitrógeno desde la superficie. El flujo de nitrógeno por los espacios intersticiales en una red cristalina de tipo sustitucional produce los gradientes de concentración desde la superficie, también produce las transformaciones alotrópicas que darán lugar a la formación de capas compactas de nitruros. El tratamiento puede generarse con diversos procesos: por reacciones entre un gas y un sólido (nitruración por amoníaco); entre un líquido y un sólido (nitruración por sales, proceso TENIFER) y entre un plasma y un sólido (nitruración iónica). En la figura 1 se presentan las diversas modalidades disponibles para la nitruración de aceros y aleaciones.

En los procesos convencionales, como los descritos en la figura 1, el parámetro esencial en la descripción es la concentración de nitrógeno en la superficie, en el caso del nitrógeno esta concentración es conocida como el potencial de nitrógeno. El potencial de nitrógeno en los casos convencionales resulta de un equilibrio termoquímico entre dos estados de la materia a una temperatura específica. Con este concepto, el transporte de materia en el estado sólido tiene su explicación la cual manifiesta su limitante principal: el transporte de materia está acotado por el potencial de nitrógeno.

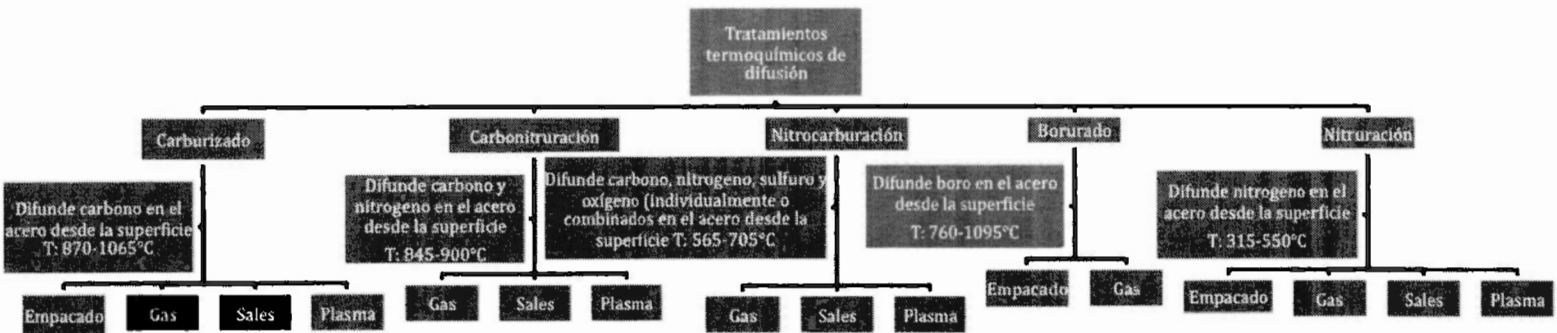
Una amplia gama de aceros son susceptibles de recibir tratamiento por nitruración, los de mayor aplicación son AISI 4140 (de baja aleación), AISI 4340 (de alta aleación), y Nitralloy diseñado específicamente para éste propósito. Además inoxidables, grado herramienta (H13 y P20), series SAE 4100, 4300, 5100, 6100, 8600, 8700, 9300 y 9800, y para aplicaciones en aeronáutica BS 4S 106, BS 3S 132, 905M39 (EN41B). Todos endurecidos y templados y con acabado fino. En titanio y aluminio y sus aleaciones, las aplicaciones son especiales. Por ejemplo, flechas largas fabricadas

con aceros aleados con contenido de Cr y Al, y sometidas a tratamiento de nitruración por plasma pueden tener hasta 1000 HV en su superficie .

Los tratamientos asistidos por plasmas permiten acceder a diversas tecnologías en el dominio de la ingeniería de superficies. En la figura 2, se representan los dominios de aplicación. Un aspecto importante en los dominios de aplicación de las tecnologías que requieren plasmas está en el campo de los tratamientos que producen difusión de una especie en el sólido, tal es el caso de la difusión del nitrógeno, oxígeno o carbono en el hierro, en aceros o aleaciones especiales base titanio.

El plasma pulsado ofrece excelentes resultados en el control de arcos eléctricos, este proceso consiste en la alteración de energía de pulsación, que puede estar en el orden de Kiloherz, ofrece excelentes resultados en el control de arcos eléctricos¹. Para tener consistencia en la calidad, los parámetros a controlar durante el proceso de nitruración por plasma son: tiempo, temperatura, relación de gases, voltaje del plasma, densidad de potencia, encendido y apagado del tiempo de pulsado, amperaje y metalurgia de la superficie, entre otros. Se aplica en aleaciones de titanio, aleaciones de Níquel y acero inoxidable, en áreas relacionadas con la industria automotriz, aeroespacial y aplicaciones de ingeniería diversas. Principalmente sobre elementos de gran longitud, como flechas, dados de estampado, productos de acero inoxidable, partes metálicas de baja densidad, aleaciones de titanio, herramientas de formado de metal, herramientas de forja, moldes de inyección de plástico, engranes y partes sometidas a esfuerzos de torsión como cigüeñales. En México, las empresas TRAMES y TERMOINNOVA, realizan los tratamientos descritos. La tesis se desarrolla en el marco de la vinculación con estas empresas.

Figura 1.
Tratamientos
termoquímicos de



difusión.

En los procesos asistidos por plasma, la concentración de nitrógeno en la superficie es independiente de equilibrios entre fases, esta característica permite un amplio dominio de creatividad y de explotación tecnológica que supera por mucho a los procesos convencionales.

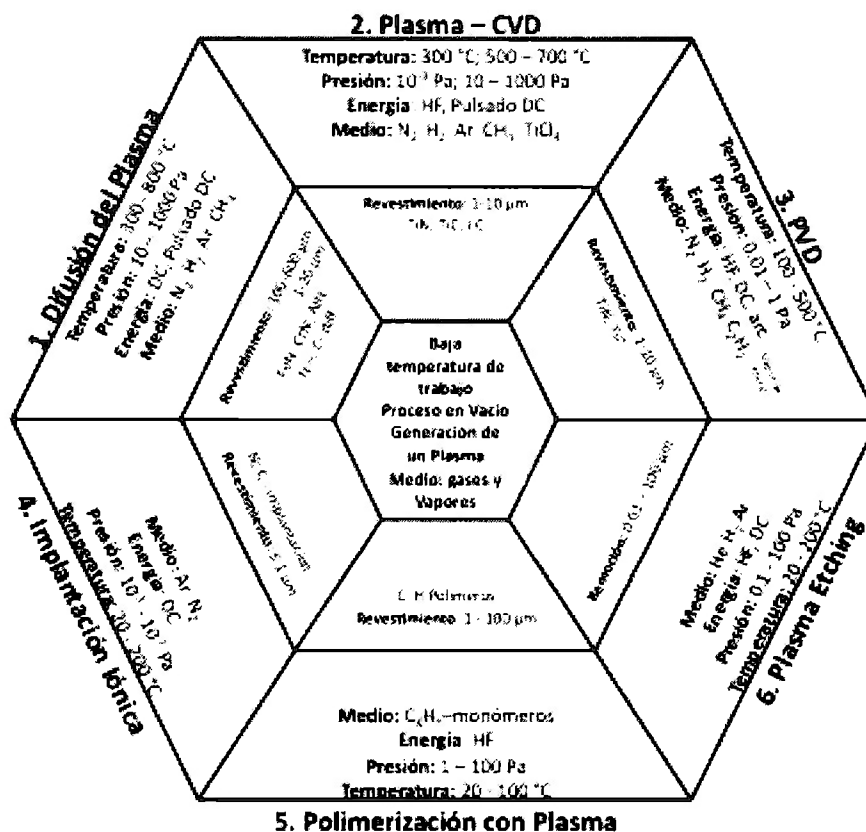


Figura 2. Dominio de aplicación de las tecnologías asistidas por plasmas.

El proceso por plasma es un proceso de tecnología limpia, inofensivo al ambiente, económico ya que consume poca energía, no requiere acabado posterior en su superficie y es de fácil control de sus parámetros como tiempo, temperatura, presión, relación de gases, voltaje del plasma, densidad de potencia, amperaje y metalurgia de la superficie, entre otros. Los parámetros descritos tienen influencia en el tipo y producción de la capa formada. Al variar cualquiera de ellos, resultan propiedades particulares. Esta tecnología es apropiada para procesos de producción en la industria automotriz, metalmeccánica y aeronáutica.

La nitruración por plasma es mejor alternativa comparada c

on los métodos tradicionales, debido a que el material del objetivo está continuamente sujeto a un flujo de iones y neutros contenidos en la descarga luminiscente. Aunado al bombardeo de iones, existe la presencia de un medio reactivo (mezcla de N₂ e H₂) que, simultáneamente, remueve la fina película de óxido por pulverización y promueve la difusión de nitrógeno. La capa compuesta

está constituida de nitruros de elementos aleados, mientras que la capa de difusión consiste principalmente de átomos intersticiales en solución sólida y fina.

En comparación con los sistemas convencionales de nitruración (gas o baño de sales), en el proceso de nitruración por plasma es posible controlar la formación de la microestructura², la formación de las fases y la profundidad de la capa. Además, requiere de periodos cortos de tiempo de tratamiento³.

El carácter integral de la tecnología impone profundizar en diversas perspectivas ligadas a los fenómenos físicos que tienen lugar durante el proceso. La interpretación de los fenómenos permite representar límites de los procesos y considerar alcances en relación con la tecnología. Profundizar en el alcance de la tecnología implica representar los fenómenos relevantes que se dan en el proceso. La representación matemática juega un papel relevante en los alcances de la tecnología, es en ese sentido que hemos planteado la construcción de un modelo matemático para la descripción del crecimiento concomitante de capas compactas de nitruro en el sistema termodinámico Fe-N.

2. TRANSPORTE DE MASA EN EL SISTEMA TERMODINÁMICO Fe-N

La figura 3 muestra el diagrama de fases del sistema termodinámico Fe-N, corresponde a un pseudo-diagrama de equilibrio. En el diagrama están indicadas las regiones cercanas al punto de transformación eutectoide donde conviene realizar el tratamiento termoquímico.

Durante la nitruración de hierro puro, se forman una capa compuesta de nitruros en la superficie y una zona de difusión subyacente. La capa compuesta está formada de dos nitruros: ϵ -Fe₂N_{1-x} en la superficie y adyacente a ésta, la capa γ' -Fe₄N. Después se encuentra la zona de difusión α , que en el hierro puro, es nitrógeno disuelto intersticialmente en la red de ferrita durante el proceso. En el pseudo-diagrama de equilibrio del sistema termodinámico Fe-N que se muestra en la figura 3, se observa que cuando el nitrógeno está en el dominio de solubilidad de la fase ϵ a una temperatura inferior a la eutectoide se anticipa la formación de las fases ϵ , γ' y α . Mostraremos en este trabajo que la formación de capas es concomitante.

² E. Menthe; A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K-T Rie. "Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding". *Surf. Coat. Technol.* 133 (2000): 259.

³ Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, Adrian Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2192–2207.

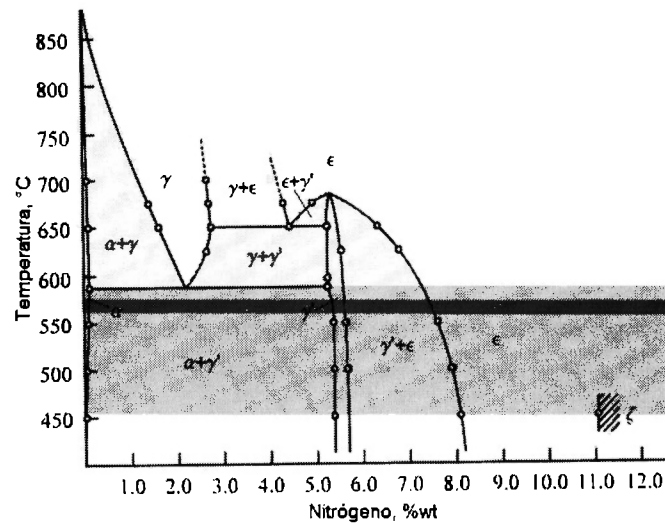


Figura 3. Pseudo diagrama de equilibrio en el sistema termodinámico Fe-N.

En las capas compactas de nitruros se producen gradientes de concentración de nitrógeno. Esta característica se puede visualizar desde el diagrama mostrado en la Figura 3. En la Figura 4 se ha rotado el diagrama termodinámico Fe-N y se asocia con un diagrama donde se representa la concentración de nitrógeno en función de la profundidad. Cuando la concentración de nitrógeno en la superficie está en el dominio de la fase ϵ , se observa un perfil de concentración de nitrógeno que alcanza el límite inferior de solubilidad del nitrógeno en la fase ϵ . El perfil cumple con las leyes de Fick, cuando alcanza el límite de solubilidad hay una discontinuidad en la concentración, referenciada con el punto ζ_1 , corresponde al espesor de la capa compacta ϵ . La discontinuidad es consecuencia de la regla de las fases de Gibbs y representa el equilibrio termodinámico entre fases. El mismo comportamiento se produce también para la fase γ' con su correspondiente discontinuidad y para la solución de nitrógeno en la ferrita. La posición de las discontinuidades en la figura 4 representan de manera esquemática los espesores de las capas compactas de nitruros y de la zona de difusión.



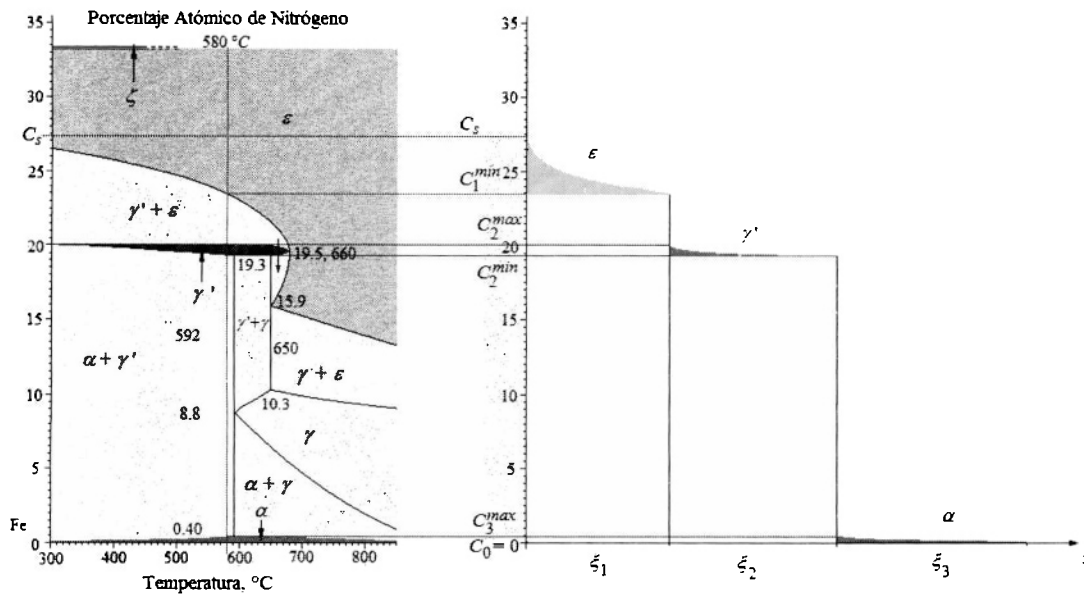


Figura 4. Perfil de concentración de nitrógeno en función de la profundidad. Lado izquierdo presenta el diagrama Fe-N rotado. Lado derecho, esquemático de los perfiles de concentración de nitrógeno en función de la profundidad.

3. NITRURACIÓN POR PLASMA

Un plasma débilmente ionizado, de corriente directa, como el que se muestra en la figura 5, puede utilizarse para nitrurar piezas de hierro o acero. En el plasma coexisten especies neutras, especies atómicas, que provienen de la disociación molecular, también especies ionizadas y electrones. En presencia del campo eléctrico las especies ionizadas disipan su energía en la superficie de la pieza, la superficie de la pieza por nitrurar es la residencia de impactos de especies ionizadas que se encuentran en el plasma. El proceso de erosión de la superficie producto de la colisión de especies ionizadas se describe como espurreo *sputtering*. La superficie es erosionada por un proceso mecánico de colisión de especies ionizadas.

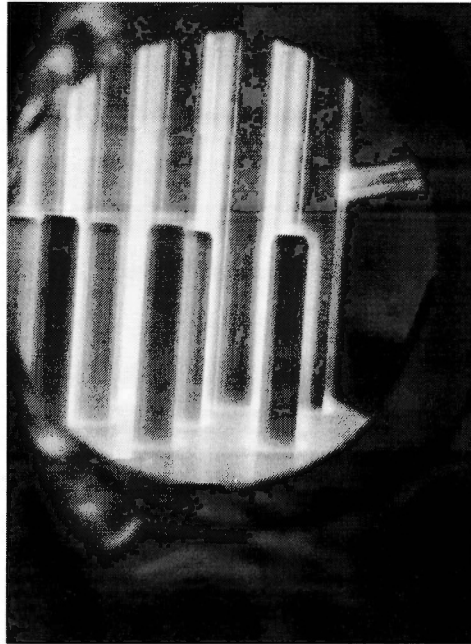


Figura 5. *Imagen de la nitruración de troqueles de acero 4140 en la empresa TERMOINNOVA.*

En contraste con los procesos convencionales, en los procesos asistidos por plasma, la superficie es la residencia de un proceso dinámico donde simultáneamente hay espurreo y difusión de nitrógeno en el sólido. El nitrógeno fluye en el sólido desde la superficie en un proceso que cumple con las ecuaciones de Fick. La concentración de nitrógeno en la superficie no es consecuencia de equilibrios termodinámicos gas-sólido o líquido-sólido. En la superficie hay un proceso dinámico de fisiorción, quimisorción, disociación en el caso de nitrógeno molecular, para después pasar en solución. En ese proceso la superficie también es erosionada. La rapidez de transporte de nitrógeno al sólido supera la erosión y produce el crecimiento de las capas concomitantes de nitruros.

4. OBJETIVO DE LA TESIS

Analizar y describir la cinética de crecimiento de capas compactas y concomitantes de nitruros, así como la evolución de la zona de difusión, durante el proceso de nitruración asistido por plasma débilmente ionizado en hierro puro, tomando en cuenta la erosión superficial generada durante dicho proceso.

Los objetivos particulares son:

- a. Modelar matemáticamente el fenómeno de nitruración con plasma débilmente ionizado, para describir la cinética de crecimiento de capas de nitruros, zona de difusión y avance de la erosión.

- b. Resolver el modelo matemático de manera aproximada utilizando el Método de la Integral de Balance de Calor (HBIM).
- c. Validar experimentalmente el modelo matemático desarrollado.

5. ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

La Tesis está organizada en:

Introducción;

Capítulo 1: Modelado Matemático;

Capítulo 2: Resultados Experimentales;

Capítulo 3: Resultados Numéricos;

Conclusiones;

Apéndices y Bibliografía.

En el capítulo 1 se construyen dos modelos matemáticos de la difusión de nitrógeno en hierro puro por nitruración iónica, uno para superficies planas y otro para superficies cilíndricas. Estos modelos matemáticos constituyen un problema de frontera móvil (Stefan) a partir de las ecuaciones de Fick y que toma en cuenta condiciones iniciales, condiciones de frontera, condiciones de salto y balance de masa en las interfases así como la erosión superficial. El problema de frontera móvil estudia la cinética de crecimiento de dos capas compactas de nitruros y una zona de difusión. El modelo matemático se resuelve utilizando el Método de la Integral de Balance de Calor (HBIM). Además se utiliza el Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) para el modelado y la obtención de tasa de la erosión superficial. Se consideran dos casos, ambos de difusión unidimensional: uno con crecimiento de capas en frentes planos y otro con crecimiento de las capas en forma de anillos concéntricos para piezas con simetría radial.

En el capítulo 2 se abordan el diseño y realización de experimentos de la nitruración iónica del hierro puro, con el objetivo de tener datos empíricos sobre la cinética de crecimiento de las capas de nitruros y zona de difusión. Se da una descripción del reactor que se utilizó en los experimentos realizados en la planta industrial de la empresa TERMOINNOVA. En el desarrollo experimental se detalla la preparación de las muestras planas y cilíndricas y la nitruración por plasma. La preparación de las muestras y su análisis microscópico se realizó en los laboratorios del CEDETEC del ITESM Campus Estado de México. Asimismo se realizaron análisis de rayos X de las piezas nitruradas en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN.

En el capítulo 3 se describe la resolución de forma aproximada del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales obtenido mediante el HBIM, para ello se utilizaron: datos de los experimentos utilizados y reportados en la tesis y datos reportados en la literatura para parámetros como los coeficientes de difusión y límites de solubilidad de las capas de nitruro y zona de difusión. Los resultados obtenidos validaron los resultados experimentales. También se describe cómo calcular los valores iniciales mediante un ajuste por mínimos cuadrados sin erosión para optimizar el crecimiento parabólico de las capas ($t^{0.5}$), para posteriormente introducir la erosión y estudiar la desviación del régimen parabólico con distintos valores del espesor de la erosión.

En las conclusiones se presentan resultados, alcances y perspectivas de la investigación, y como utilizar los resultados en el ámbito industrial. Se describe cómo el modelo permite modelar el proceso de nitruración por plasma en superficies planas y cilíndricas, en términos de temperatura y concentración de nitrógeno, y obtención de espesores de capas requeridos.

En los apéndices se presentan el método para plantear y resolver problemas de frontera móvil (BVP) utilizando el Método Integral de Balance de Calor (HBIM). También se presentan las deducciones matemáticas de los modelos plano y cilíndrico. Y finalmente, cómo calcular la rapidez de erosión con el programa Rango de Frenado de Iones en la Materia (SRIM).

Finalmente, en la bibliografía se listan los artículos, monografías referidos en la tesis.

CAPÍTULO 1

MODELOS MATEMÁTICOS PARA LA CINÉTICA DE CAPAS COMPUESTAS DE NITRUROS

1. CRECIMIENTO DE LAS CAPAS EN FRENTE PLANOS

1.1. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

Los tratamientos termoquímicos son llamados así porque la química superficial es modificada con la introducción de carbón y/o nitrógeno en el caso de hierro puro y acero. Estos elementos logran mejorar las propiedades del metal base en la superficie debido a la formación de nitruros, carburos, carbonitruros o boruros, utilizando como medio de transporte una atmósfera adecuada y elevando la temperatura a un punto en el cual la forma atómica del elemento a añadir pueda entrar y difundir desde la superficie a la profundidad deseada.

La nitruración iónica mediante plasma es un tratamiento de endurecimiento mediante difusión termoquímica asistido por plasma, que a diferencia de su equivalente gaseoso tradicional, puede operar a temperaturas menores y permite un control más fino de parámetros de nitruración para diseñar la microestructura superficial sin afectar la estructura volumétrica. La nitruración iónica o por plasma es un método eficiente para incrementar la dureza y resistencia al desgaste de metales y aleaciones. En la nitruración por plasma las piezas funcionan como cátodo, participando activamente en la difusión del nitrógeno.

Se denomina plasma a gases ionizados que se tornan luminiscentes. Se obtiene plasma por calentamiento de gases a altas temperaturas y por conducción de una intensidad eléctrica I , con una diferencia de potencial V entre un ánodo y un cátodo. El bombardeo de los iones del plasma desprende átomos de hierro de la superficie de las piezas. Los átomos de hierro desprendidos reaccionan con los iones de nitrógeno del plasma y se depositan en forma de nitruro, Fe-N, sobre la superficie de las piezas. El nitruro metaestable Fe-N se descompone en los nitruros inferiores liberando suficiente nitrógeno naciente que se difunde al interior de las piezas o regresa al plasma.

En términos generales, la difusión ha sido ampliamente descrita, incluyendo la formación de capas de distintas fases al aumentar el contenido de nitrógeno en el metal. Los tiempos de operación se determinan en función de la profundidad de la capa.

Debido a la alta temperatura y al plasma de la nitruración, se presenta otra característica durante el proceso: la erosión de la superficie cuando algunos átomos de la atmósfera con energía suficiente arrancan un átomo del metal a nitrurar. Pocos autores consideran esta erosión en su descripción del fenómeno, dado que la cantidad de material erosionado de la superficie es mínimo comparado con

el grosor de las capas de difusión formadas. El grosor es difícil de determinar también porque hay un cambio de volumen en las fases, ya que a nivel atómico cambia el tipo de estructura de celda, como de cúbico centrado en las caras a cúbico centrado en el cuerpo, así como un cambio en la masa por la adición de nitrógeno.

El fenómeno de nitruración de hierro puro puede modelarse matemáticamente para su estudio, con dos capas de nitruros y una zona de difusión. Al variar la concentración en un sólido, se puede llegar a un punto en el que haya un cambio de fase, con lo que la composición química del compuesto cambia. La zona de difusión es denominada fase α y las capas de nitruros a formar son las llamadas γ' y ε . Las 3 fronteras móviles entre las capas γ' y ε , la capa γ' y la zona de difusión α y la zona de difusión α y el hierro formadas van desplazándose al aumentar el espesor de cada una de ellas, por lo que el problema planteado es uno de fronteras móviles de Stefan. Ya que nuestro modelo matemático desarrollado describe la cinética de crecimiento de capas γ' , ε y la zona de difusión α durante la nitruración iónica de hierro puro, también representa un problema de fronteras móviles concomitantes.

Modelos anteriores propuestos consideran la frontera de la zona de difusión α con el hierro como un límite fijo, dándole un valor muy grande invariable. En el planteamiento matemático del problema, la evolución de la zona de difusión la caracterizamos a través de una tercer frontera móvil variable, lo que hace al modelo más congruente con el fenómeno físico.

El actual modelo [45] también tiene en cuenta la erosión superficial y su efecto sobre la difusión de una manera ligeramente distinta. Consideramos un valor de erosión inicial, que cambia a un valor menor en un intervalo de tiempo. Ambos elementos se introducen con el fin de obtener un enfoque más preciso para la descripción del problema original.

El proceso de nitruración por plasma de hierro puro se estudia justo después de la incubación de las fases ε y γ' . El crecimiento de las capas concomitantes y las interfases se caracteriza como un proceso de difusión a través de la segunda ley de Fick, el balance de masa en las interfases entre las capas γ' y ε y la capa γ' y la zona de difusión α , y los límites de solubilidad correspondientes de cada capa.

En la construcción del modelo matemático suponemos que:

- La erosión de la superficie y la capa de crecimiento se producen en frentes planos paralelos a la superficie de la muestra;
- El flujo es unidimensional y perpendicular a la superficie;
- La evolución de las capas tiene lugar bajo condiciones de equilibrio termodinámico;
- El balance de masa en las interfases considera volúmenes específicos iguales;
- Los coeficientes de difusión son constantes para cada capa y la zona de difusión;
- La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el evento (proceso isotérmico).

Se asume que t_0 es el tiempo en el que las capas ε , γ' y zona de difusión α se han formado y comienzan a evolucionar. $\zeta_0(t)$ es el desplazamiento de la superficie debido a la erosión respecto a

su posición original en el tiempo t ; $\xi_1(t)$ representa el espesor de la capa ϵ en el tiempo t , $\xi_2(t)$ es el espesor de la capa γ' y $\xi_3(t)$ es el espesor de la zona de difusión para el tiempo $t > t_0$, medido desde la interfaz adyacente hasta a una interfase determinada por una condición de flujo nulo (frontera ficticia). Este constituye un problema de difusión unidimensional semi-infinito espacialmente, en nuestro caso se propone un modelo finito, limitado por la frontera ficticia a la derecha. La figura 1.1 muestra un esquema del problema con algunos parámetros y variables consideradas para este modelo matemático.

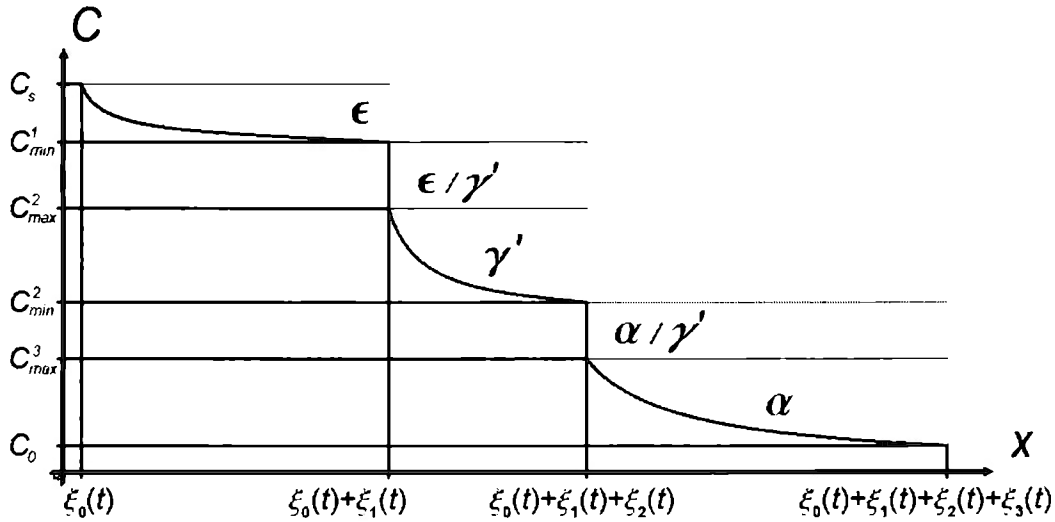


Figura 1.1.- Diagrama Concentración-Espesor de capas y zona de difusión. $\xi_0(t)$ es la frontera móvil de la superficie debido a la erosión por impacto del nitrógeno sobre el hierro, $\xi_0(t) + \xi_1(t)$ es la posición de la interfase ϵ/γ' , $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$ la posición de la interfase γ'/α y $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$ la de la zona de difusión α/Fe (hierro puro). $C_1(\xi_0)$ es el límite superior de solubilidad de la capa ϵ y $C_1(\xi_1)$ el límite inferior, $C_2(\xi_1)$ el límite superior de solubilidad de la capa γ' y $C_2(\xi_2)$ su límite inferior y $C_3(\xi_2)$ el límite superior de solubilidad de la zona α y $C_3(\xi_3)$ el inferior.

El modelo matemático tiene la siguiente forma:

La segunda ley de Fick para las capas ϵ , γ' y la zona de difusión α para un tiempo t son respectivamente:

$$\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} = D_2 \frac{\partial c_2}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} = D_3 \frac{\partial c_3}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t) \quad (3)$$

La concentración inicial de nitrógeno al tiempo t_0 es:

$$C_i(x, t_0) = f_i(x), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

La concentración en la superficie la denotamos como:

$$C_1(x, t)|_{x=\xi_0(t)^+} = C_s \quad (5)$$

El salto en la interfase entre ε y γ' cuyo límite de solubilidad es C_1^{min} :

$$C_1(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^-} = C_1^{min} \quad (6a)$$

El salto en la interfase entre γ' y ε cuyo límite de solubilidad es C_2^{max} :

$$C_2(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = C_2^{max} \quad (6b)$$

El salto en la interfase entre γ' y α cuyo límite de solubilidad es C_2^{min} :

$$C_2(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} = C_2^{min} \quad (6c)$$

El salto en la interfase entre α y γ' cuyo límite de solubilidad es C_3^{max} :

$$C_3(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = C_3^{max} \quad (6d)$$

La concentración de nitrógeno en la frontera móvil ficticia definida por la profundidad de penetración de la zona de difusión α está dada por:

$$C_3(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^-} = C_0 \quad (6e)$$

Las dos ecuaciones siguientes representan el balance de masa (condición de Stefan) en cada interfaz:

$$\xi'_1(t) = \frac{-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+}}{C_1^{min} - C_2^{max}} - \xi'_0(t) \quad (7)$$

$$\xi'_2(t) = \frac{-D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^-} + D_3 \frac{\partial C_3}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^+}}{C_2^{min} - C_3^{max}} - \xi'_1(t) - \xi'_0(t) \quad (8)$$

$\xi'_0(t)$ representa la velocidad de erosión en este modelo.

$$\frac{\partial C_3(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^-} = 0 \quad (9)$$

$\xi_3(t)$ representa el grosor de la zona de difusión, medido desde la interfase γ'/α hasta el límite de profundidad de penetración del nitrógeno. Así, la descripción de la posición de la frontera móvil de la zona de difusión α es $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$. Entonces la ecuación (9) describe la condición de flujo nulo en la frontera móvil ficticia, que separa la zona de difusión del sustrato.

$$\xi_i(t_0) = x_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (10)$$

Son los espesores de las capas ε , γ' y zona de difusión α al tiempo t_0 .

El desplazamiento de la superficie $\zeta_0(t)$ debida a la erosión es modelado mediante:

$$\xi_0(t) = \begin{cases} \beta_1 t, & 0 < t \leq t_0 \\ at^4 + bt^3 + ct^2 + dt + e, & t_0 < t \leq t_1 \\ \beta_2 t + f, & t > t_1 \end{cases} \quad (11)$$

Donde:

$$\beta_1 = 3.999998 \cdot 10^{-10} \text{ m/s (SRIM);}$$

$$\beta_2 = 1.388889 \cdot 10^{-10} \text{ m/s [3].}$$

β_1 indica la tasa de pulverización catódica obtenida a través de la simulación SRIM para la fase ferrítica y permanece constante en el intervalo $(0, t_0]$. Esta tasa se supone que es una función decreciente del tiempo en el intervalo $(t_0, t_1]$, hasta que se hace constante de nuevo de t_1 en adelante, a una velocidad de pulverización catódica β_2 . La función decreciente de $\zeta_0(t)$ se modela mediante un ajuste polinómico de cuarto orden en el intervalo $(t_0, t_1]$, que representa el comportamiento de la erosión superficial. Este polinomio de cuarto orden establece una transición suave del desplazamiento de la superficie en el intervalo de tiempo que transcurre al cambiar la tasa de erosión de β_1 a β_2 .

La tasa de erosión de la superficie se considera constante e igual a β_1 en el tiempo $(0, t_0]$. Suponemos que esa tasa es una función decreciente en el tiempo $(t_0, t_1]$ hasta que se convierte en nula a partir del tiempo t_1 . La sección decreciente de $\zeta_0(t)$ se modela a través de un ajuste polinómico al tiempo $(t_0, t_1]$ que representa el comportamiento de la erosión de la superficie y permite que haya continuidad en la ecuación y en su derivada (cambio suave). El valor de β_1 se calculó mediante una simulación computacional del proceso de erosión de la superficie basada el software Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM, ver apéndice). El valor de β_2 se toma de valores reportados en la literatura [5].

1.2. SOLUCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

De esta manera, el modelo (1) - (11) describe la cinética de crecimiento de las capas y zona de difusión en una etapa donde las capas están completamente formadas y evolucionan según un estado cuasi-estacionario siguiendo un patrón de difusión con frontera móvil para cada $C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$, donde las condiciones Stefan están prescritas en las interfases $\xi_0(t) + \xi_1(t)$ y $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$. La solución al problema (1) - (11) se busca con el método de la integral de balance de calor (HBIM) ó método de Goodman (ver apéndice 1).

Los perfiles de concentración se buscan como:

$$C_1(x, t) = C_1^{min} + a_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) + b_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x)^2 \quad (12)$$

$$\xi_0(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) \quad , \quad t > t_0$$

$$C_2(x, t) = C_2^{min} + a_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) + b_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2 \quad (13)$$

$$\xi_0(t) + \xi_1(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) \quad , \quad t > t_0$$

$$C_3(x, t) = C_3^{max} + a_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) + b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2 \quad (14)$$

$$\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t) \quad , \quad t > t_0$$

Esto significa que las $C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$ han de ser encontradas como soluciones analíticas aproximadas a (1)-(11).

Las incógnitas son ahora $a_i(x, t)$, $b_i(x, t)$, $\xi_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$. Nótese que las ecuaciones (12) - (14) garantizan el cumplimiento de las condiciones de salto (6a), (6c) y (6d) en las interfases y en la frontera móvil ficticia.

A partir del comportamiento decreciente de $C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$ como funciones de la variable espacial para tiempos fijos y la segunda ley de Fick se deduce que

$$a_i(t) > 0, \quad b_i(t) > 0, \quad i = 1, 2, 3$$

Notemos que, partir del tiempo inicial considerado, ya hay espesores para la zona de difusión α y las dos capas de nitruros γ' y ε consideradas.

La obtención de las ecuaciones presentadas a continuación se presenta en forma detallada en el apéndice 1. Se obtienen seis ecuaciones algebraicas a partir de la erosión superficial y las condiciones de salto a la derecha en cada interfaz,

$$a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t)\xi_1^2(t) = C_s - C_{min}^1 \quad (15)$$

$$a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t)\xi_2^2(t) = C_{max}^2 - C_{min}^2 \quad (16)$$

$$a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t)\xi_3^2(t) = C_{max}^3 - C_0 \quad (17)$$

Las condiciones de balance de masa de Stefan en cada interfase:

$$\left(D_1 a_1(t) - D_2 (a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)) \right) a_1(t) = 2(C_{min}^1 - C_{max}^2) D_1 b_1(t) \quad (18)$$

$$(D_2 a_2(t) - D_3 a_3(t)) a_2(t) = 2(C_{min}^2 - C_{max}^3) D_2 b_2(t) \quad (19)$$

La condición de flujo nulo toma la forma:

$$a_3(t) - 2b_3(t)\xi_3(t) = 0 \quad (20)$$

Mediante este sistema se calculan las $a_i(t)$, $b_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ y el perfil inicial de cada capa $C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$. Los valores experimentales $\xi_i(t)$ son ajustados mediante un análisis estadístico a partir del cual obtenemos el perfil inicial, el cual tiende al régimen parabólico. Con estos valores resolvemos el siguiente modelo matemático DAE, que consiste en un sistema de nueve ecuaciones diferenciales algebraicas. Las integrales de balance de masa en cada fase y zona de difusión arrojan:

$$\left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t)\xi_1(t)) \xi_1(t) \xi_1'(t) + (C_S - C_{min}^1) \xi_0'(t) = 2D_1 b_1(t) \xi_1(t) \quad (21)$$

$$\left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t)\xi_2(t)) \xi_2(t) \xi_2'(t) + (C_{max}^2 - C_{min}^2) (\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) = 2D_2 b_2(t) \xi_2(t) \quad (22)$$

$$\left(\frac{b_3'(t)}{3} \xi_3(t) - \frac{a_3'(t)}{2} \right) \xi_3(t) = 2D_3 b_3(t) \quad (23)$$

Las ecuaciones (15)-(20) constituyen un sistema de ecuaciones algebraico diferencial (SAD) en las incógnitas $a_i(t)$, $b_i(t)$, $\xi_i(t)$, $i = 1, 2, 3$. Para resolver este SAD deben ser prescritas condiciones iniciales para $t = t_0$. Notemos que las condiciones iniciales para las $\xi_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ se pueden obtener a partir de resultados experimentales, esto es, los grosores iniciales de las capas y la zona de difusión. Además, las condiciones iniciales para los coeficientes $a_i(t)$, $b_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ se obtienen a partir de las ecuaciones polinomiales (15)-(20) evaluadas en $t = t_0$. El SAD (15)-(23) con las condiciones iniciales así prescritas podrá resolverse mediante algoritmos de solución numérica aproximada.

De esta forma las condiciones iniciales encontradas como se indica arriba, garantiza que las soluciones (12)-(14) satisfacen aproximadamente la condición inicial (4) del problema original.

$$a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t)\xi_3^2(t) = C_{max}^3 - C_0 \quad (26)$$

$$2(C_{min}^1 - C_{max}^2) D_2 b_2(t) = \left(D_1 a_1(t) - D_2 (a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)) \right) (a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)) \quad (27)$$

$$2(C_{min}^2 - C_{max}^3) D_3 b_3(t) = (D_2 a_2(t) - D_3 a_3(t)) a_3(t) \quad (28)$$

$$(a_1(t) + 2b_1(t)\xi_1(t))\xi_0'(t) = 2D_1b_1(t) \quad (29)$$

El sistema de seis ecuaciones algebraicas y el sistema diferencial algebraico para el perfil inicial se resuelven en Mathematica, lo que nos permite obtener las $a_i(t)$, $b_i(t)$, $\xi_i(t)$ que a su vez nos permite construir las $C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$ y las profundidades $\xi_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ que es lo que nos interesa conocer.

La concentración inicial C_0 es cero para el hierro puro.

$$C_0 = 0$$

Los valores numéricos de las demás concentraciones se toman en porcentaje atómico de las tablas de Gantois [2], que tienen un rango de [350, 590] °C, en intervalos $\Delta T = 20$ °C.

El sistema algebraico-diferencial de nueve ecuaciones son las seis algebraicas anteriores más las tres ecuaciones diferenciales obtenidas mediante el balance integral de masas, componiendo un Sistema Algebraico Diferencial que se resuelve mediante un programa computacional en Mathematica.

Eligiendo los valores iniciales adecuadamente, el sistema sin erosión presenta un crecimiento parabólico tanto de los espesores de las capas ε y γ' como de la frontera de difusión α . Una vez introducida la ecuación que modela la erosión, es posible determinar la influencia de éste fenómeno en el proceso observando cómo el sistema se desvía del régimen parabólico.

2. CRECIMIENTO DE LAS CAPAS EN FRENTES CILÍNDRICOS

2.1. Construcción del Modelo Matemático

En el modelado matemático de la nitruración de un cilindro sólido, la difusión de la superficie a nitrurar tiene simetría radial, esto es, el proceso de difusión es unidimensional y sigue la dirección hacia el eje del cilindro en planos paralelos que no dependen del ángulo. Las fases que se forman constituyen anillos cilíndricos y las interfases son superficies cilíndricas. Las otras suposiciones son análogas a las que generaron el modelo matemático (1)-(11):

La erosión superficial y el crecimiento de las capas ocurre en superficies cilíndricas concéntricas interiores a la superficie de la pieza.

La evolución de las fases tiene lugar bajo condiciones de equilibrio termodinámico.

El balance de masa en las interfases considera iguales volúmenes específicos.

El flujo es unidimensional (radial).

Los coeficientes de difusión son constantes en cada fase y en la zona de difusión.

La temperatura en cada punto de la pieza es idéntica durante todo el proceso.

Las figura 1.2 muestra la sección transversal de una pieza cilíndrica nitrurada,

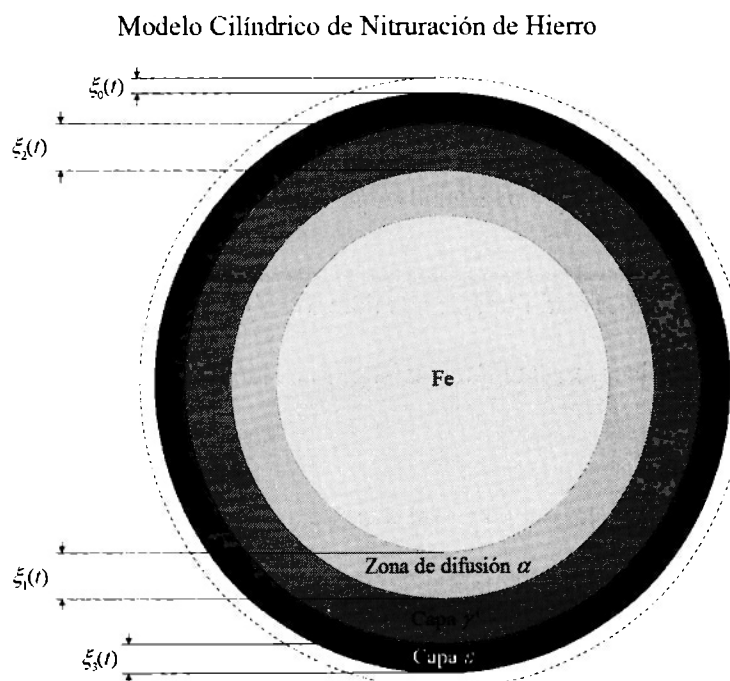


Figura 1.2.- Diagrama de la profundidad de la erosión superficial, del espesor de las capas y zona de difusión según un corte transversal en el caso de frentes cilíndricos.

En este caso el modelo matemático, al considerar coordenadas cilíndricas, toma la forma:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} \right), \quad t > t_0, \quad R - \xi_0(t) + \xi_1(t) < r < R - \xi_0(t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} \right), \quad t > t_0, \quad R - \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < r < R - \xi_0(t) + \xi_1(t) \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = D_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_3}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_3}{\partial r^2} \right), \quad t > t_0, \quad R - \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t) < r < R - \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) \quad (3)$$

Donde $\xi_0(t)$ representa la profundidad de la erosión superficial, $\xi_1(t)$ representa el grosor de la capa ε , $\xi_2(t)$ el grosor de la capa γ' y $\xi_3(t)$ el grosor de la zona de difusión.

Además $C_i = C_i(x, t)$, $i = 1, 2, 3$ representa la concentración del nitrógeno en el punto de radio x (r) medido en el instante t y D_i , $i = 1, 2, 3$ son los coeficientes de difusión en cada fase y la zona de difusión. Las ecuaciones (1)-(3) expresan la Segunda Ley de Fick en cada tramo.

$$C_i(r, t_0) = f(x), \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

Expresa la concentración inicial de nitrógeno en el tiempo t_0 .

$$C_1(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t))^+} = C_s \quad (5)$$

Representa la condición de frontera en la superficie.

$$C_1(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^-} = C_1^{min} \quad (6a)$$

Indica el salto en la interfase ε/γ' con límite de solubilidad C_1^{min} .

$$C_2(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^+} = C_2^{max} \quad (6b)$$

Expresa el salto en la interfase ε/γ' con límite de solubilidad C_2^{max}

$$C_2(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^-} = C_2^{min} \quad (6c)$$

Denota el salto en la interfase γ'/α con límite de solubilidad C_2^{min}

$$C_3(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^+} = C_3^{max} \quad (6d)$$

Representa el salto en la interface γ'/α con límite de solubilidad C_3^{max} .

$$C_3(r, t) \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t)-\xi_3(t))^+} = C_0 \quad (6e)$$

Expresa la concentración en la frontera ficticia que separa la zona de difusión del sustrato.

Además

$$\xi'_1(t) = \frac{-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^-} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^+}}{C_1^{min} - C_2^{max}} - \xi'_0(t) \quad (7)$$

$$\xi'_2(t) = \frac{-D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^-} + D_3 \frac{\partial C_3}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^+}}{C_2^{min} - C_3^{max}} - \xi'_0(t) - \xi'_1(t) \quad (8)$$

representan el balance de masa (condición de Stefan) en cada interfase.

$$\frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t)-\xi_3(t))^-} = 0 \quad (9)$$

es la condición de flujo nulo en la frontera ficticia móvil que separa la zona de difusión del sustrato.

Finalmente

$$\xi_i(t_0) = r_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (10)$$

Simbolizan el grosor de cada capa y la zona de difusión en el instante de tiempo t_0 .

Mientras, la separación medida radialmente $\xi_0(t)$ causada por la erosión superficial se modela por la misma ecuación que la superficie plana:

$$\xi_0(t) = \begin{cases} \beta_1 t, & 0 < t \leq t_0 \\ at^4 + bt^3 + ct^2 + dt + e, & t_0 < t \leq t_1 \\ \beta_2 t + f, & t > t_1 \end{cases} \quad (11)$$

La tasa de erosión superficial es constante e igual a β_1 en $[0, t_0]$. Esta tasa se asume decreciente en $[t_0, t_1]$ hasta anularse a partir de t_1 . El tramo decreciente de $\xi_0(t)$ es modelado mediante un ajuste mediante un polinomio de cuarto grado en $[t_0, t_1]$, mismo que refleja el comportamiento esperado de la erosión superficial. El valor β_1 se ha propuesto a partir de una simulación computacional del proceso de erosión superficial (SRIM).

La solución del problema (1)-(11) se busca también usando el método de Goodman (método de la integral de balance de calor-HBIM) [46], [47].

Los perfiles de concentración de nitrógeno $C_i(r, t)$, $i = 1, 2, 3$ son representados por:

$$C_1(r, t) = C_1^{min} + (a_1(t) + b_1(t)r) \ln \left(\frac{r}{R-\xi_0(t)-\xi_1(t)} \right), \quad R - \xi_0(t) < r < R - \xi_0(t) - \xi_1(t), \quad t > t_0 \quad (12)$$

$$C_2(r, t) = C_2^{min} + (a_2(t) + b_2(t)r) \ln \left(\frac{r}{R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t)} \right), \quad R - \xi_0(t) - \xi_1(t) < r < R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t), \quad t > t_0 \quad (13)$$

$$C_3(r, t) = C_3^{max} + (a_3(t) + b_3(t)r) \ln \left(\frac{r}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right), \quad R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) < r < R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t), \quad t > t_0 \quad (14)$$

Esto significa que $C_i(r, t)$, $i = 1, 2, 3$ serán buscados como soluciones analíticas aproximadas de (1)-(11).

2.2. Solución del Modelo Matemático

Las condiciones de frontera se traducen como sigue.

La condición (5)

$$C_1(r, t)|_{r=(R-\xi_0(t))^+} = C_s$$

Resulta en:

$$(a_1(t) + b_1(t)\xi_0(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)} \right) = C_s - C_1^{min} \quad (I)$$

Y la condición (6a)

$$C_2(r, t)|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^+} = C_2^{max}$$

en:

$$(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t))) \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) = C_2^{max} - C_2^{min} \quad (II)$$

Mientras que (6e)

$$C_3(r, t)|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t)-\xi_3(t))^+} = C_0$$

Toma la forma

$$(a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t))) \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) = C_0 - C_3^{max} \quad (III)$$

Las condiciones (6b), (6c) y (6d) se satisfacen a costa de las formas en que son requeridas $C_i(r, t)$, $C_2(r, t)$, $C_3(r, t)$.

A la Segunda Ley de Fick en la capa ε :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} = D_1 \frac{\partial C_1}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t)$$

Tomada en promedio le corresponde

$$\left(a'_1(t) + \frac{b'_{1}(t)\xi_0(t)}{2} \right) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right) + \frac{b'_{1}(t)\xi_1^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \left(a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_1(t) + \frac{\xi_1^2(t)}{2} \right) \right) = D_1 b_1(t) \left(\frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right) \quad (IV)$$

La Segunda Ley de Fick en la capa γ' :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$$

Ahora toma la forma

$$\left(a'_2(t) + \frac{b'_{2}(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t))}{2} \right) \left(\xi_2(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) + \frac{b'_{2}(t)\xi_2^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t) + \xi'_{12}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left(a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_2(t) + \frac{\xi_2^2(t)}{2} \right) \right) = D_2 b_2(t) \left(\frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) \quad (V)$$

Finalmente la Segunda Ley de Fick en la zona de difusión α :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C_3}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_3}{\partial r^2} = D_3 \frac{\partial C_3}{\partial t}, \quad t > t_0, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$$

Se convierte en

$$\left(a'_3(t) + \frac{b'_{3}(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))}{2} \right) \left(\xi_3(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right) - \frac{3b'_{3}(t)\xi_3^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t) + \xi'_{12}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left(a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))\xi_3(t) + \frac{\xi_3^2(t)}{2} \right) \right) = D_3 b_3(t) \left(- \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right) \quad (VI)$$

Ahora las condiciones de Stefan (7) y (8)

$$\xi'_1(t) = \frac{-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^-} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t))^+}}{C_1^{min} - C_2^{max}} - \xi'_0(t)$$

$$\xi'_2(t) = \frac{-D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^-} + D_3 \frac{\partial C_3}{\partial r} \Big|_{r=(R-\xi_0(t)-\xi_1(t)-\xi_2(t))^+}}{C_2^{min} - C_3^{max}} - \xi'_0(t) - \xi'_1(t)$$

Como EDO se transcriben en

$$(C_1^{min} - C_2^{max})(\xi'_0(t) + \xi'_1(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t)) = -D_1 (a_1(t) + b_1(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t))) + D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \left(1 + \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) \right) \right) \quad (\text{VII})$$

$$(C_2^{min} - C_3^{max})(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) = -D_2 (a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t))) + D_3 (a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t))) \quad (\text{VIII})$$

O en forma algebraica

$$2D_1(C_1^{min} - C_2^{max})(\xi_0(t) + \xi_1(t))b_1(t) = D_1 (a_1(t) + b_1(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t))) - D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \left(1 + \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) \right) \right) \quad (\text{VII}')$$

$$2D_2(C_2^{min} - C_3^{max})(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))b_2(t) = D_2 (a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)))^2 - D_3 (a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t))) (\xi_1(t) - \xi_2(t)) \quad (\text{VIII}')$$

Las formas algebraicas pueden ser usadas para aproximar la condición inicial (4) no establecida explícitamente.

La condición de flujo nulo (9) es ahora

$$a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)) \left(1 - \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)} \right) \right) = 0 \quad (\text{IX})$$

Las condiciones iniciales (10) para los grosores de las capas son un dato establecido experimentalmente.

$$\xi_i(t_0) = r_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{X})$$

La erosión $\xi_0(t)$ superficial modelada matemáticamente es:

$$\xi_0(t) = \begin{cases} \beta_1 * t, & 0 \leq t \leq t_0 \\ a * t^4 + b * t^3 + c * t^2 + d * t + e, & t_0 \leq t \leq t_1 \\ \beta_2 * t + f, & t_1 \leq t \end{cases} \quad (\text{XI})$$

Así, estudiaremos la solución del SAD (I-XI)

$$(a_1(t) + b_1(t)\xi_0(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)} \right) = C_S - C_1^{min} \quad (\text{I})$$

$$(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t))) \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) = C_2^{max} - C_2^{min} \quad (\text{II})$$

$$(a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t))) \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) = C_0 - C_3^{max} \quad (III)$$

$$\left(a'_1(t) + \frac{b'_1(t)\xi_0(t)}{2} \right) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right) + \frac{b'_1(t)\xi_1^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \left(a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_1(t) + \frac{\xi_1^2(t)}{2} \right) \right) = D_1 b_1(t) \left(\frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) \right) \quad (IV)$$

$$\left(a'_2(t) + \frac{b'_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t))}{2} \right) \left(\xi_2(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) + \frac{b'_2(t)\xi_2^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t) + \xi'_{12}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left(a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_2(t) + \frac{\xi_2^2(t)}{2} \right) \right) = D_2 b_2(t) \left(\frac{1}{2} \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) \quad (V)$$

$$\left(a'_3(t) + \frac{b'_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))}{2} \right) \left(\xi_3(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right) - \frac{3b'_3(t)\xi_3^2(t)}{4} + \frac{\xi'_{10}(t) + \xi'_{11}(t) + \xi'_{12}(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left(a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))\xi_3(t) + \frac{\xi_3^2(t)}{2} \right) \right) = D_3 b_3(t) \left(- \left(\ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right)^2 + 2 \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \right) \right) \quad (VI)$$

$$(C_1^{min} - C_2^{max})(\xi'_0(t) + \xi'_1(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t)) = -D_1 \left(a_1(t) + b_1(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \right) + D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \left(1 + \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) \right) \right) \quad (VII)$$

$$(C_2^{min} - C_3^{max})(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) = -D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)) \right) + D_3 \left(a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)) \right) \quad (VIII)$$

$$2D_1(C_1^{min} - C_2^{max})(\xi_0(t) + \xi_1(t))b_1(t) = D_1 \left(a_1(t) + b_1(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \right) - D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t)) \left(1 + \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)} \right) \right) \right) \quad (VII')$$

$$2D_2(C_2^{min} - C_3^{max})(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))b_2(t) = D_2 \left(a_2(t) + b_2(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)) \right)^2 - D_3 \left(a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)) \right) \left(a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)) \right) \quad (VIII')$$

$$a_3(t) + b_3(t)(R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)) \left(1 - \ln \left(\frac{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t)}{R - \xi_0(t) - \xi_1(t) - \xi_2(t) - \xi_3(t)} \right)\right) = 0 \quad (\text{IX})$$

$$\xi_i(t_0) = r_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{X})$$

CAPÍTULO 2

DESAROLLO EXPERIMENTAL

Se nitruraron dos probetas, una con superficie plana y otra de forma cónica, para tener por un lado un modelo plano y por otro lado uno con simetría radial donde la forma cónica implica diversos radios.

2.1 MATERIAL

Para el primer caso, se nitruró una probeta rectangular de hierro puro ARMCO cuya superficie de nitruración es de $7.8 \text{ mm} \times 11.7 \text{ mm}$, con composición química de valores máximos de otros elementos mostrada en la tabla 2.1.

% at.						
Fe	C	Co	Sn	N	P	Mn
99.673	0.020	0.06	0.010	0.007	0.015	0.20

Tabla 2.1.- *Composición química del hierro puro ARMCO utilizado.*

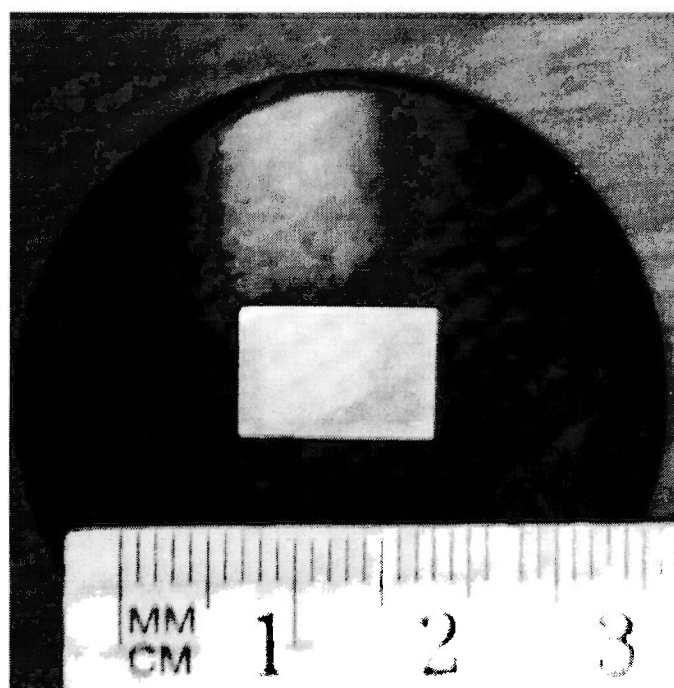


Figura 2.1.- *Imagen de la probeta rectangular montada en baquelita.*

Por otro lado se preparó una pieza cilíndrica de acero de 2.54 cm de diámetro y 20 cm de largo. Dicha pieza se maquinó en forma cónica con un ángulo de 15° , vértice del cono de 30° , con composición química de valores máximos con los elementos citados en la tabla 2.2.

% at.			
Fe	C	Cr	O
66.59	26.64	5.66	1.11

Tabla 2.2.- Composición química de la probeta cilíndrica.

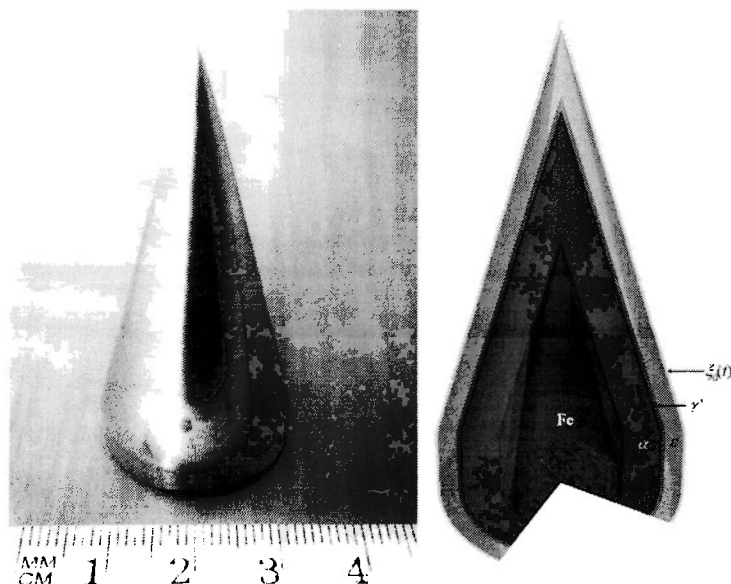


Figura 2.2.- Pieza cónica de hierro maquinada a 30° en el vértice, y representación esquemática de la pieza nitrurada.

2.1.1 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS PARA NITRURACIÓN

El procedimiento para la preparación de la probeta cónica es el siguiente:

Una vez pulida la barra, se maquinó una probeta cónica de vértice de 30° en un torno.

Posteriormente se pulió la superficie de la sección cónica a espejo, utilizando lijas de granulometría hasta 1,500 y pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$.

2.2 PROCESO DE NITRURACIÓN

Durante el proceso de nitruración se forman dos capas de nitruros: ϵ (Fe_{2-3}N) en la superficie, seguida de la capa γ' (Fe_4N) y finalmente hay una zona de difusión de nitrógeno en la ferrita α .

2.3 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR UTILIZADO

El reactor donde se nitruraron las piezas es propiedad de la empresa TERMOINNOVA.

Este equipo de nitruración por plasma consiste en una cámara de acero en la que se hace un alto vacío mediante dos bombas de vacío: una mecánica de paletas rotatorias y otra de lóbulos rotatorios. La primera disminuye la presión a unos 100 Pa mientras que la segunda disminuye la presión dentro de la cámara a 1 Pa. La figura 2.3 muestra el reactor con la descripción de algunos componentes esenciales y en la figura 2.4 se muestra una representación esquemática del reactor utilizado.

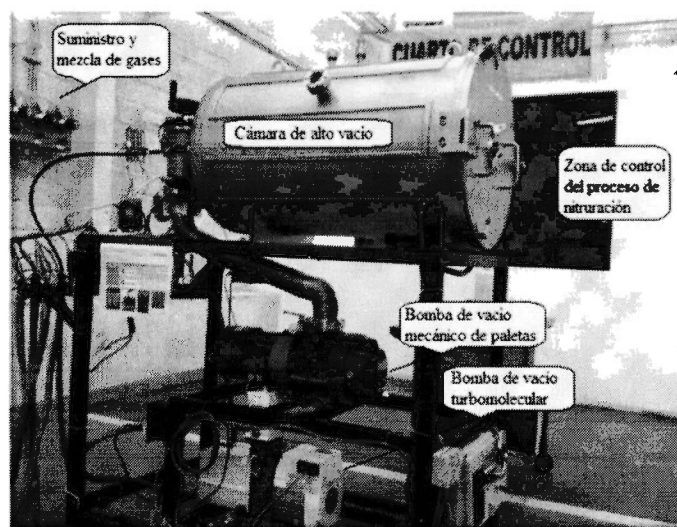


Figura 2.3.- Reactor de nitruración iónica de TERMOINNOVA, se señalan algunos de sus componentes.

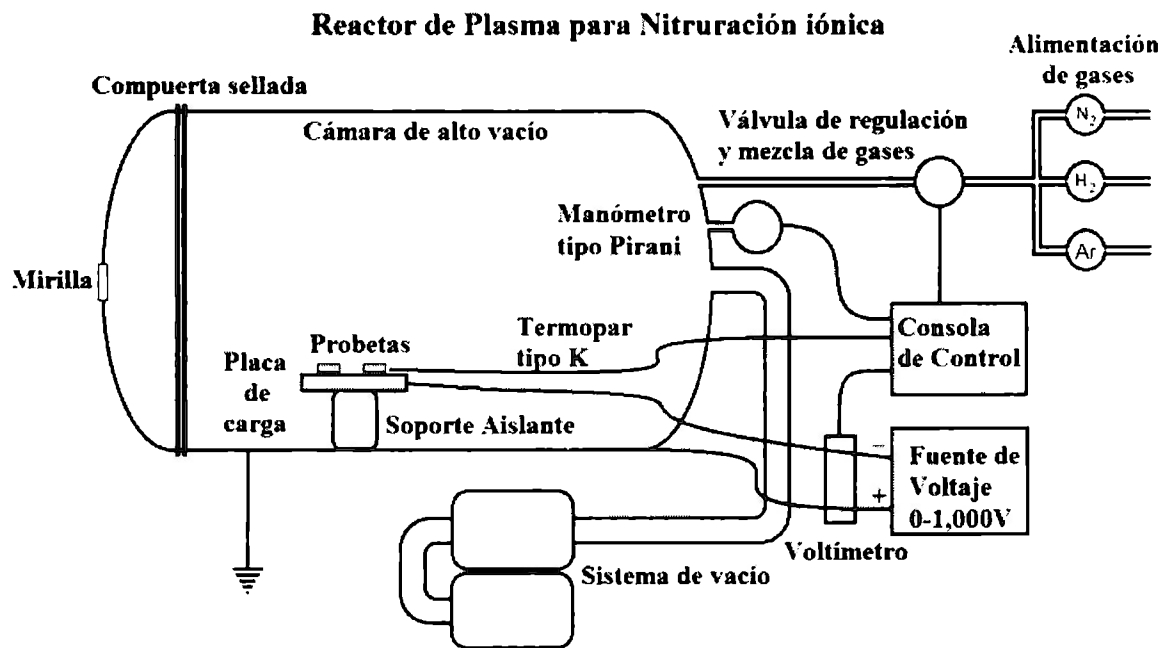


Figura 2.4.- Diagrama del reactor de plasma para nitruración iónica.

2.4 PARÁMETROS DEL PROCESO DE LA NITRURACIÓN

Los parámetros del proceso son:

Tiempo de nitruración: Es el tiempo desde que se introduce la mezcla de gases hasta que se concluye el proceso de nitruración, medido en minutos.

Presión: La presión de trabajo se sostiene entre 100- 200 Pa.

Temperatura: La temperatura se mide con un termopar tipo K dentro de la cámara, y es inferior al punto de transformación eutectoide.

Corriente: La corriente se mide en amperes y se busca como consigna de tratamiento una densidad de corriente de 0.25 A/cm^2 . El mecanismo de control puede ser por potencia o por corriente, en nuestro caso se busca el control por potencia. Para el proceso utilizamos una mezcla gaseosa de $\text{N}_2+\text{H}_2+\text{Ar}$. La figura 2.5 muestra una imagen de un plasma generado con el control de parámetros citados.



Figura 2.5.- Imagen de un plasma generado con el control de parámetros citados.

2.5 NITRURACIÓN DE LAS PROBETAS

2.5.1 PROBETA RECTANGULAR

Se nitruró una probeta rectangular con los datos de la nitruración (tiempo de nitrurado y perfil de temperatura).

Parámetros del proceso:

Corriente:	40 mA
Presión promedio:	351 Pa
Mezcla de gases:	16% de Ar, 70% de N ₂ y 14% de H ₂
Tiempo de nitruración:	3 hr
Temperatura promedio:	181 °C

El perfil de temperatura se muestra en la gráfica 2.1.

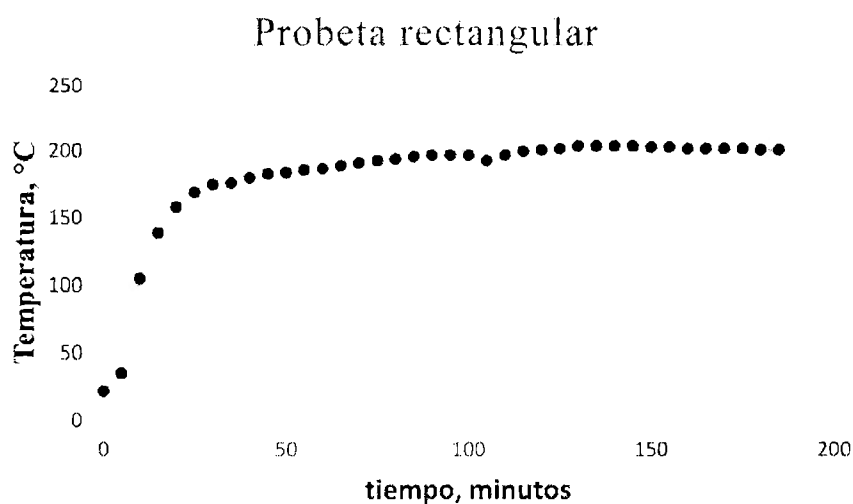


Figura 2.6 a.- Gráfica del perfil de temperatura durante el nitrurado de la probeta rectangular.

2.5.2 PROBETA CÓNICA

Los parámetros del experimento son los siguientes:

Parámetros del proceso de nitruración:

Corriente promedio:	1.15 A
Presión promedio:	726.6 Pa
Mezcla de gases:	16%-Ar/ 70%-N ₂ /14%-H ₂
Tiempo de nitruración:	19:15 hr
Temperatura promedio:	467 °C

Los perfiles de temperatura y potencia se muestran en las gráficas 2.3 y 2.4.

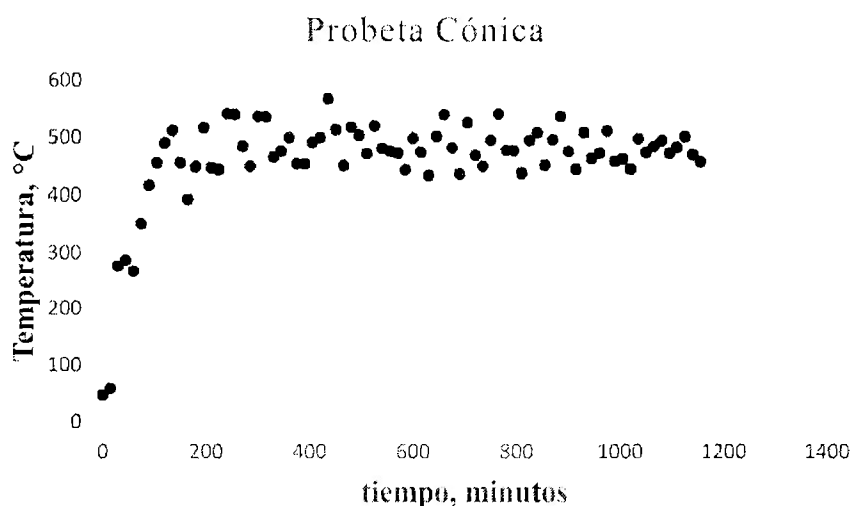


Figura 2.6 b.- Gráfica del perfil de temperatura durante el nitrurado de la probeta cónica.

2.6 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS NITRURADAS PARA EL ANÁLISIS MICROSCÓPICO

Una vez nitruradas, las probetas rectangular y cónica se cortan a la mitad a lo largo del eje axial perpendicular a la superficie de difusión, se monta en baquelita, se pule a espejo la superficie y se le aplica Nital (3% de ácido nítrico en 97% alcohol) por cinco segundos aproximadamente para revelar las capas de nitruro y la zona de difusión.

2.7 ANÁLISIS MICROSCÓPICO

La probeta rectangular se analizó en un microscopio óptico de la marca Shimadzu, capturándose las imágenes mediante una cámara de vídeo interconectada entre el microscopio y una PC.

El análisis en microscopio óptico se realizó a un aumento de 500X para la medición de las capas ϵ en la muestra rectangular (figura 2.7).

Las figuras muestran imágenes de cortes transversales de probetas nitruradas. En las imágenes generadas con un microscopio óptico Shimadzu se observa la formación de dos capas compactas de nitruros, identificadas como ϵ y γ' . También se observa la zona de difusión de nitrógeno en la ferrita, donde se observan precipitados en forma de aguja.

A partir de las imágenes generadas se miden los espesores de las capas compactas de nitruros ϵ y γ' . La región de la zona de difusión de nitrógeno en la ferrita se estima con base en la identificación de precipitados γ' y α'' que se forman en la matriz ferrítica en forma acicular.

Las figuras 2.7 y 2.8 muestran imágenes de las capas compactas de nitruros. Las imágenes tienen una ampliación de 500 X y 1,000 X respectivamente. En las imágenes se muestran las medidas para construir valores promedio de espesores de capa compacta.

En relación con la medida de la zona de difusión del nitrógeno en la ferrita. La medida de la región de la formación de precipitados γ' y α'' se extiende a una zona más amplia, del orden de centenares de micra, por lo que las medidas se realizan con imágenes generadas a 50 X. En la figura 2.9 se muestra una imagen de la zona de difusión así como las medidas para la estimación de la difusión del nitrógeno en la ferrita.

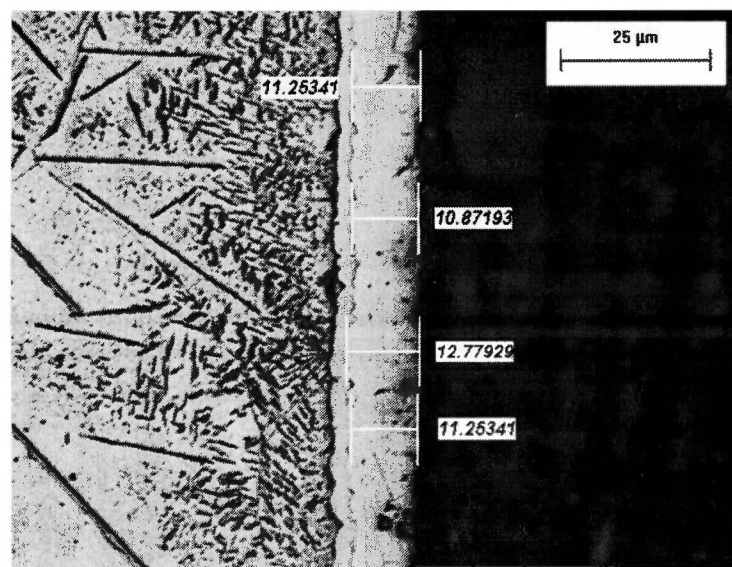


Figura 2.7.- Medida realizada a 500X del espesor de la capa compacta de nitruro ϵ en la muestra rectangular.

Para la capa γ' se utilizó un aumento de 1,000X en ambos casos (figura 2.8).

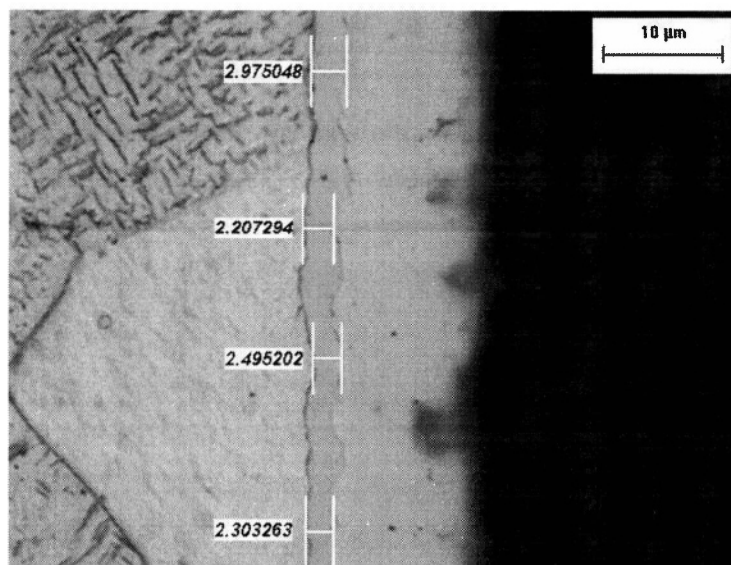


Figura 2.8.- Medida realizada a 1,000X del espesor de la capa compacta de nitruro γ' (austenita) en la muestra rectangular.

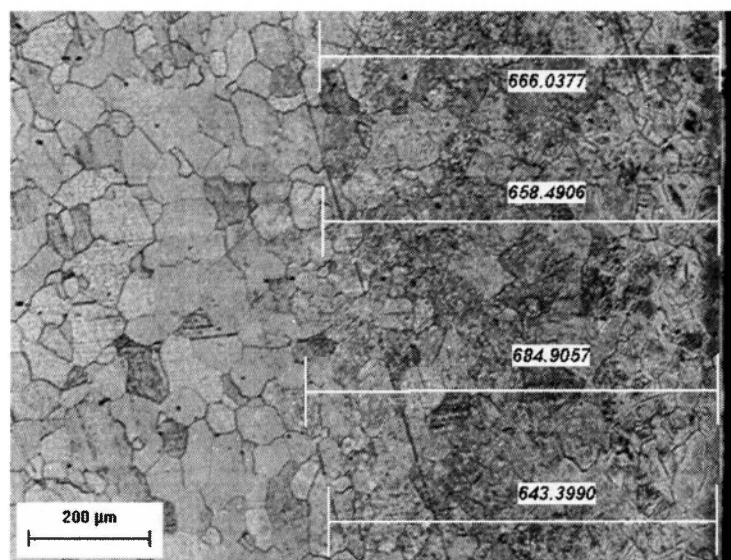


Figura 2.9.- Medida realizada a 50X del espesor de la zona de difusión α en la probeta.

2.8 MEDICIÓN Y ANÁLISIS DE LOS ESPESORES DE LAS CAPAS COMPACTA DE NITRUROS Y ZONA DE DIFUSIÓN

2.8.1 ANÁLISIS DE LA PROBETA RECTANGULAR

El análisis estadístico de los espesores medidos para las capas compactas de nitruros y la zona de difusión se presenta en la Tabla 2.3.

<i>Muestra</i>	ε	γ'	A
Promedio	1.1 E-05	2.5 E-06	6.6 E-04
Error Estándar	1.6 E-07	1.3 E-07	8.5 E-06
Mediana	1.1 E-05	2.4 E-06	6.6 E-04
Moda	1.1 E-05	3.0 E-06	7.0 E-04
Desviación Estándar	5.6 E-07	4.4 E-07	3.0 E-05
Varianza de la muestra	3.1 E-13	1.9 E-13	8.8 E-10
Rango	2.3 E-06	1.4 E-06	8.9 E-05
Mínimo	1.0 E-05	1.9 E-06	6.2 E-04
Máximo	1.3 E-05	3.4 E-06	7.1 E-04
Suma	1.4 E-04	3.0 E-05	8.0 E-03
Nivel de confianza (95.0%)	3.6 E-07	2.8 E-07	1.9 E-05
Número de datos	12	12	12

Tabla 2.3.- *Análisis estadístico de los espesores de las capas compactas y zona de difusión de la probeta rectangular de hierro puro.*

Los datos necesarios para la simulación del proceso son los valores de los espesores promedio y desviaciones estándar de ambas capas compactas y zona de difusión. Estos se presentan resumidos en la tabla 2.4.

<i>capa</i>	Probeta rectangular (μm)
ε	11.4 \pm 0.6
γ'	2.5 \pm 0.4
α	665 \pm 30

Tabla 2.4.- *Valores de espesor promedio y desviación estándar para la probeta rectangular analizada para cada capa compacta de nitruro y la zona difusión.*

Los valores promedio medidos y su desviación estándar se usan en la simulación numérica del proceso de nitruración, junto con el tiempo de nitruración y la temperatura promedio se introducen en el modelo matemático.

2.8.2 ANÁLISIS DE LA PROBETA CÓNICA

La probeta cónica se analizó en tres regiones, representadas de manera esquemática en la figura 2.10. Las imágenes que se generaron así como los análisis químicos se realizaron con un microscopio electrónico de barrido de la marca Jeol, modelo 7800 F, del Centro de Micro y Nanociencias del IPN.

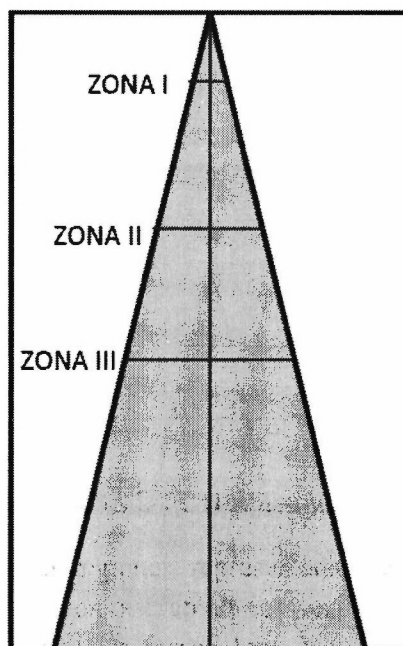


Figura 2.10.- Esquema donde se muestran las zonas de análisis de la probeta cónica.

Para el análisis de la pieza cónica se seleccionó una aleación con Cr para determinar el efecto en el equilibrio con γ' .

1. Queremos plantear la formación de γ' en estructuras cilíndricas.
2. Estudiaremos el efecto de elementos en sustitución, como Cr para evidenciar la dependencia de γ' .
3. Se observa la formación de ϵ y la zona de difusión, debido a que se afectó el equilibrio con γ' .

La figura 2.11 muestra una imagen de la sección transversal del cono, tomada a 500 X generada con electrones secundarios. La imagen exhibe la formación de una capa compacta de nitruros ϵ , seguida de una zona de difusión de nitrógeno en la ferrita. Debido a la presencia de carbono y cromo en la aleación, no se presenta el equilibrio termodinámico con γ' .

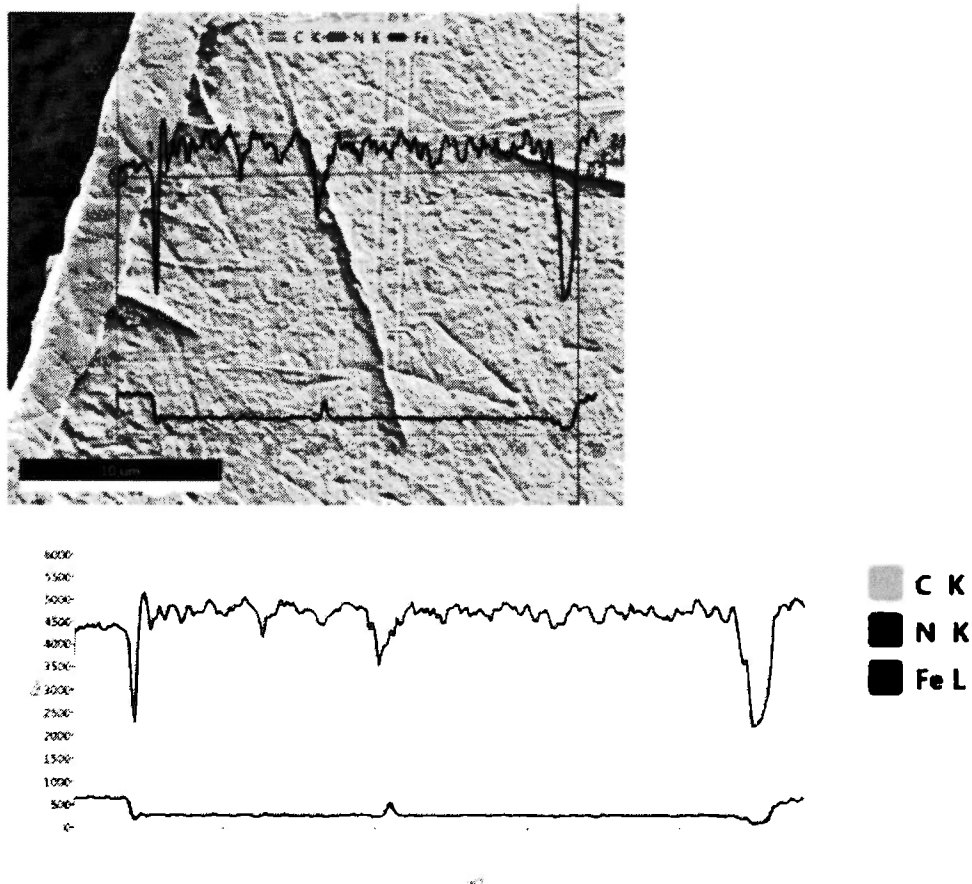


Figura 2.11.- Microestructura con electrones secundarios y perfil de microanálisis elemental lineal en la superficie de la Zona I.

En la tabla 2.5 se muestra el perfil de microanálisis elemental. La presencia de carbono en la aleación evade el equilibrio termoquímico con la fase γ' . La medida del espesor de la fase ϵ es de .

Elemento	a (% at)	b (% at)	c (%at)
C	19.75	61.87	32.1
N	33.33	5.23	---
O	---	5.93	---
Fe	46.93	25.05	67.90

Tabla 2.5.- Microanálisis elemental de la capa densa superficial (a) y en la región adyacente (precipitados: b, y matriz: c).

Las imágenes que se presentan en las figuras 2.12 corresponden a la Zona II, las imágenes se generan los electrones secundarios. La figura 2.12 a muestra la región señalada con la presencia de nitruros en forma acicular. La figura 2.12 b muestra una ampliación donde se observa la formación de una capa compacta de nitruros ϵ . En este caso la medida del espesor de la fase ϵ es de .

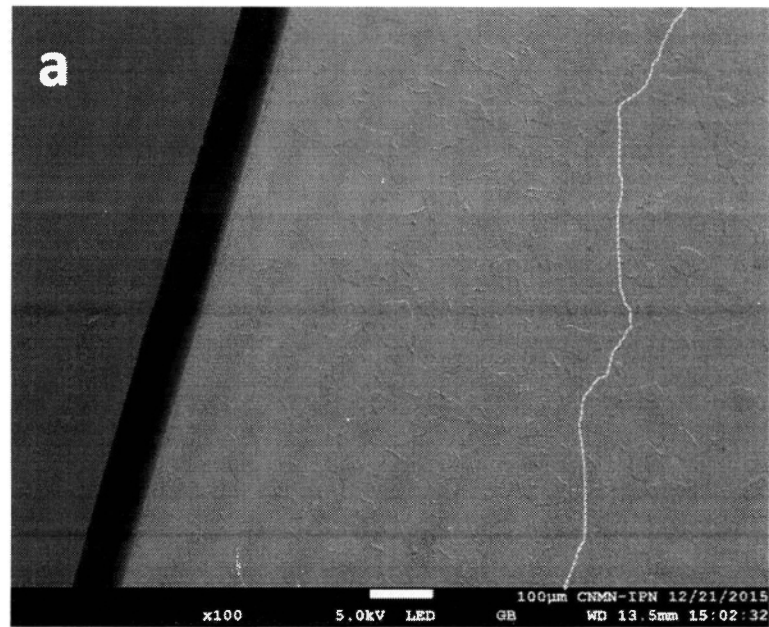


Figura 2.12 a.- Microestructura de la Zona II observada con electrones secundarios, superficie izquierda a 100 aumentos.

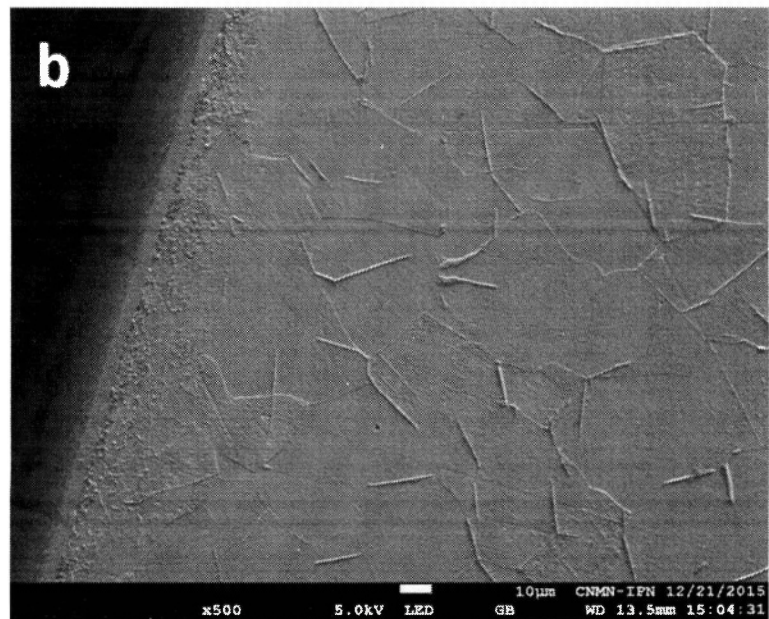


Figura 2.12 b.- Microestructura de la Zona II observada con electrones secundarios, superficie izquierda a 500 aumentos.

La figura 2.13 muestra una imagen de la microestructura de la pieza en la zona II a una profundidad mayor que la zona de difusión. El análisis elemental de la matriz exhibe la presencia de cromo y carbono, tabla 2.6.

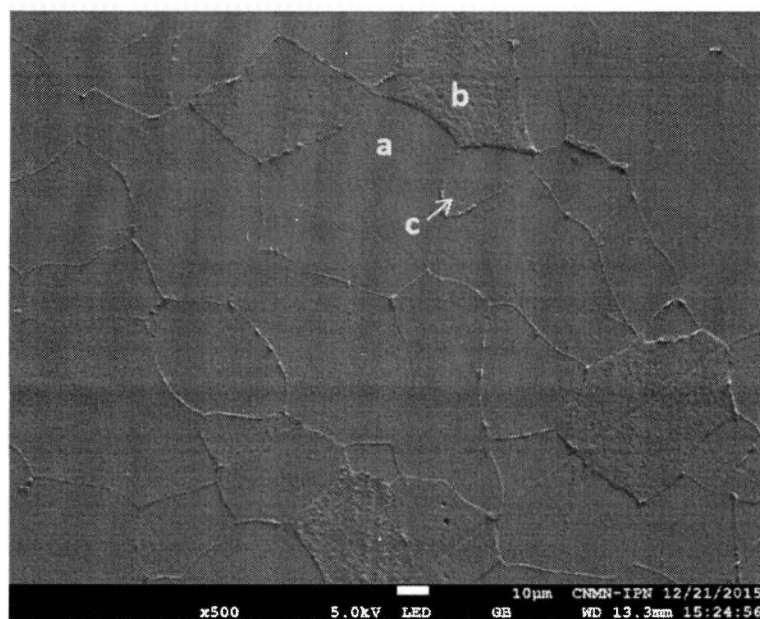


Figura 2.13.- Microestructura en la parte central de la Zona II, observada con electrones secundarios a 4000 X.

Elemento	a (% at)	b (% at)	c (%at)
C	25.62	26.90	34.86
N	4.90	5.76	5.51
O	---	5.93	1.14
Fe	69.48	67.6	58.49

Tabla 2.6.- Microanálisis elemental de la matriz: (a) y (b) y de un precipitado intergranular (c).

En la figura 2.14 se muestra una imagen del espesor de la capa compacta de nitruro en la zona III observada con electrones secundarios a 4,000 aumentos. El espesor de la capa es de .En la tabla 2.7 se presenta el microanálisis elemental correspondiente.

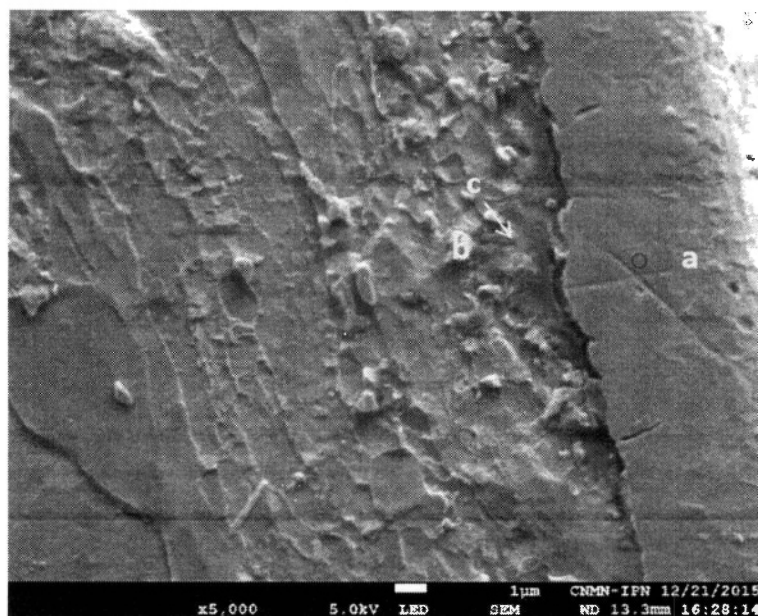


Figura 2.14.- *Microestructura de la superficie en la Zona III observada con electrones secundarios a 4000 X.*

La figura 2.15 muestra una imagen generada con electrones secundarios y se muestra la región de difusión del nitrógeno en la ferrita y capa compacta de nitruros ϵ y la tabla 2.7 muestra el microanálisis estructural.

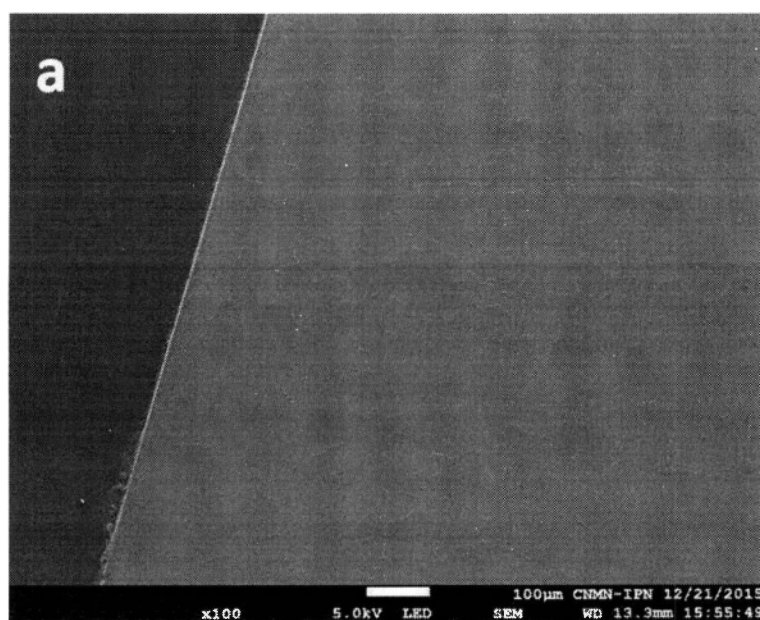


Figura 2.15 a.- *Microestructura de la Zona III observada con electrones secundarios. Superficie izquierda a 100 aumentos.*

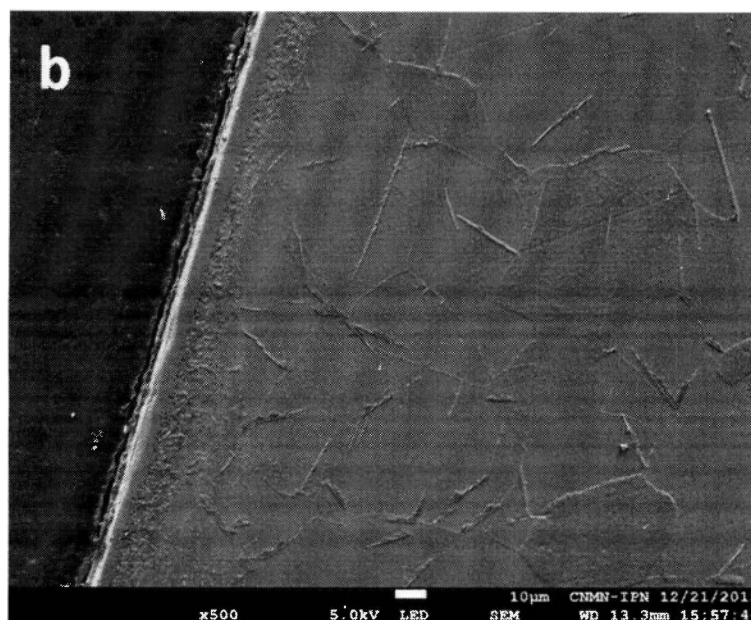


Figura 2.15 b.- Microestructura de la Zona III observada con electrones secundarios. Superficie izquierda a 500 aumentos.

Elemento	a (% at)	b (% at)	c (%at)
C	22.26	27.87	48.28
N	28.17	---	---
Cr	4.14	6.42	6.7
O	---	---	13.04
Fe	45.73	65.71	43.10

Tabla 2.7. Microestructura de la superficie en la Zona III observada con electrones secundarios a 4000 X. Microanálisis elemental de la capa densa superficial (a) y de la región adyacente: (b) un precipitado intergranular y matriz (c).

La probeta cónica, cortada axialmente y atacada químicamente con Nital para mostrar la capa compacta de nitruro y zona de difusión se muestra en la figura 2.16. Las figuras 2.17 a, b y c muestran la imagen a 500x con los valores medidos de la zona de difusión α para la tres zonas estudiadas I, II y III. Correspondientemente, las figuras 2.18 a, b y c muestran la imagen a 5,000x con los valores medidos de la capa compacta ϵ . La tabla 2.8 muestra los valores promedio de los espesores de la capa ϵ y la zona de difusión en cada zona, respecto al radio.

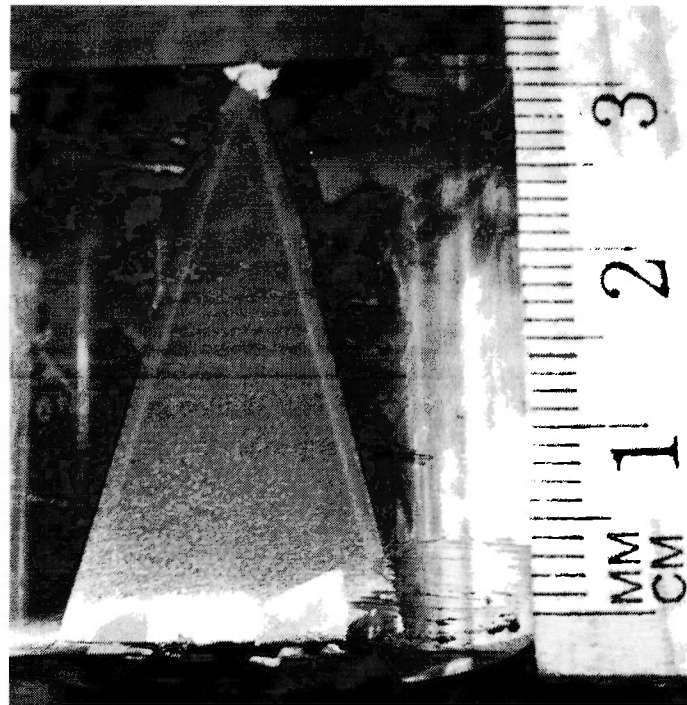


Figura 2.16.- Imagen de la probeta conica, mostrando la zona de difusión en las orillas y el vértice.

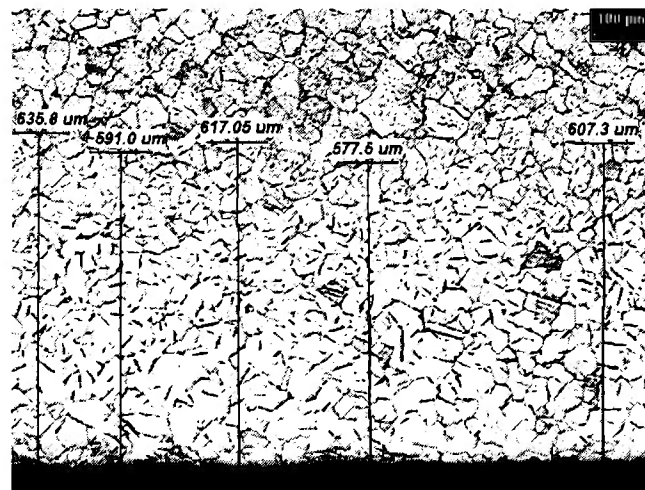


Figura 2.17 a.- Microestructura de la zona de difusión α para la zona I a 500 aumentos.

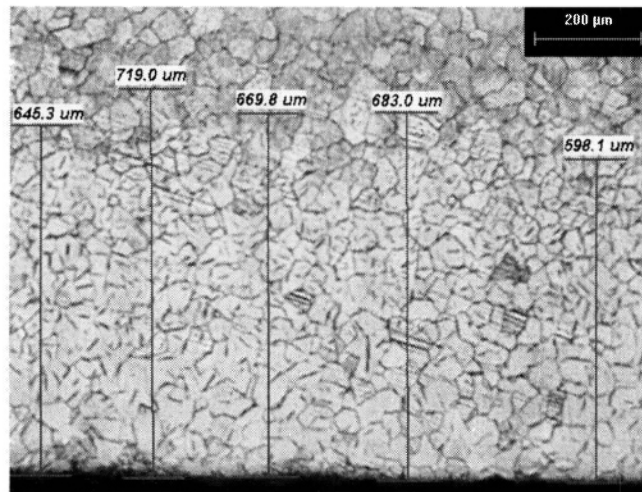


Figura 2.17 b.- *Microestructura de la zona de difusión α para la zona II a 500 aumentos.*

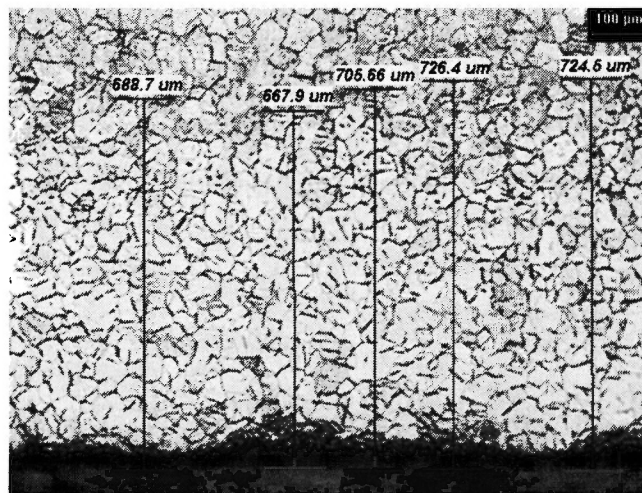


Figura 2.17 c.- *Microestructura de la zona de difusión α para la zona III a 500 aumentos.*



Figura 2.18 a.- Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona I a 5,000 aumentos.

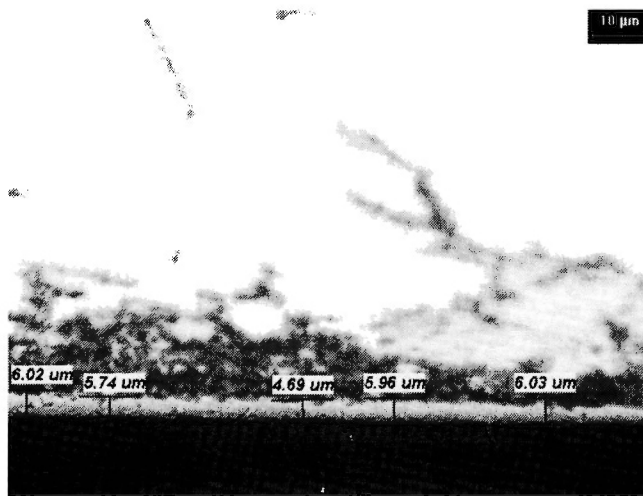


Figura 2.18 b.- Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona II a 5,000 aumentos.

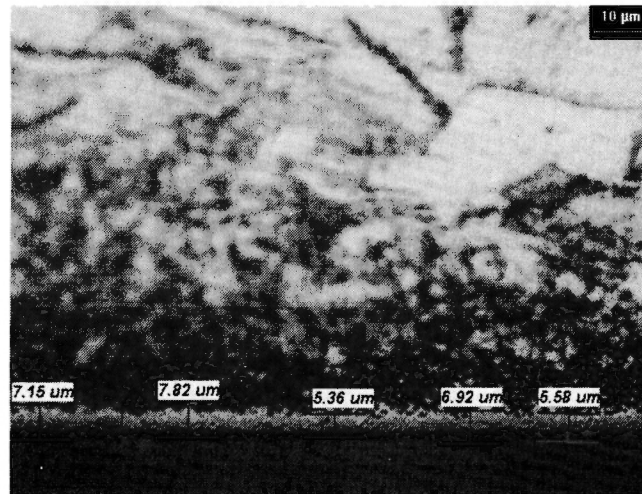


Figura 2.18 c.- Microestructura de la capa compacta ϵ para la zona III a 5,000 aumentos.

zona	radio (mm)	capa ϵ (μm)	zona de difusión α (μm)
I	5.45 ± 0.025	5.3 ± 0.9	605 ± 23
II	16.30 ± 0.025	5.7 ± 0.6	663 ± 45
III	22.15 ± 0.025	6.6 ± 1.1	703 ± 25

Tabla 2.8.- Valores promedio de la capa compacta ϵ y zona de difusión α para la probeta cónica, en función del radio.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS NUMÉRICOS

3.1 FRENTES PLANOS

Para resolver el SAD se necesita añadir condiciones iniciales para las incógnitas $a_i(t)$, $b_i(t)$ y $\zeta_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ para $t = t_0$.

Las condiciones iniciales para $\zeta_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ para $t = t_0$ pueden obtenerse usando los resultados experimentales, una vez que las capas se han formado al tiempo t_0 . Mientras tanto, las condiciones iniciales para los coeficientes $a_i(t)$, $b_i(t)$, $i = 1, 2, 3$ en el tiempo t_0 se pueden encontrar a partir de las ecuaciones polinómicas (15)-(20) del capítulo 1.

De tal manera, las condiciones iniciales encontradas, garantizan que los perfiles (12) - (14) satisfacen aproximadamente la condición inicial del problema original.

Una estrategia para resolver el sistema SAD es diferenciar las ecuaciones polinómicas (15)-(20) a fin de obtener las ecuaciones diferenciales ordinarias con las mismas incógnitas. Las nuevas ecuaciones y los tres restantes (21) - (23) forman un sistema de EDO que se somete a las condiciones iniciales correspondientes, resolviéndose numéricamente este último.

La Figura 3.1 muestra los perfiles de concentración de nitrógeno en las capas ε , γ' y la zona de difusión para el régimen variable de la erosión en coordenadas planas (a y b) propuesto en este trabajo. Se observa el comportamiento esperado para un momento inicial (t_0) y uno final ($t = 10$ h) de acuerdo con los datos de referencia a 530 °C. En la figura 3.1 b, las curvas log-log permiten apreciar también la evolución de la zona de difusión .

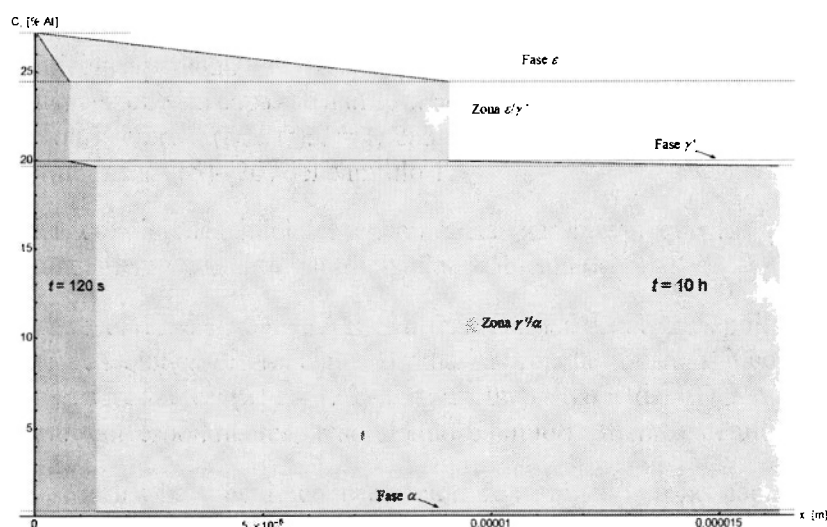


Figura 3.1 a.- Perfiles de concentración del nitrógeno para $t = 240$ s y $t = 36,000$ s para el modelo plano.

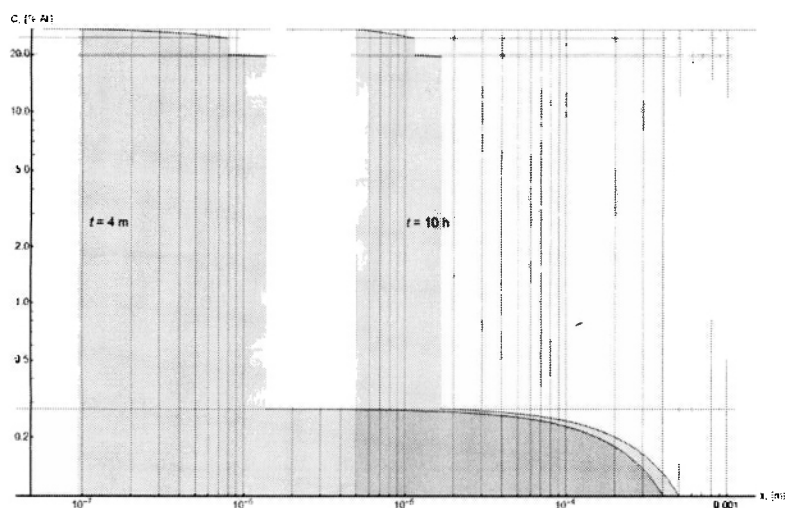


Figura 3.1 b.- *Perfiles de concentración del nitrógeno en gráfica Log-log para $t = 240 \text{ s}$ y $t = 36,000 \text{ s}$ que muestra una mejor vista de la zona de difusión.*

La Figuras 3.2 a, b y c muestran la cinética de crecimiento de los perfiles de concentración de nitrógeno en las capas ϵ , γ' y la zona de difusión α respectivamente para el régimen variable de la erosión propuesto en este trabajo. También se observa el comportamiento esperado para diferentes momentos de acuerdo con los datos de referencia a $530 \text{ }^\circ\text{C}$.

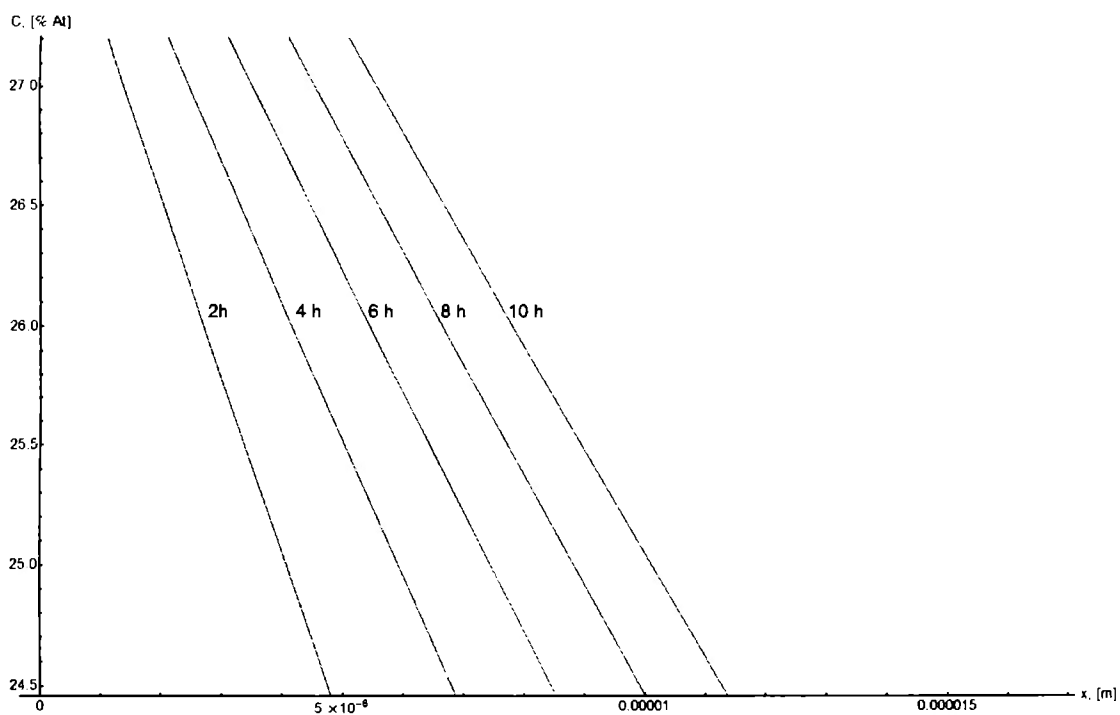


Figura 3.2 a.- *Perfiles de concentración para el espesor de capa de la fase ϵ para $t = 2, 4, 6, 8$ y 10 h .*

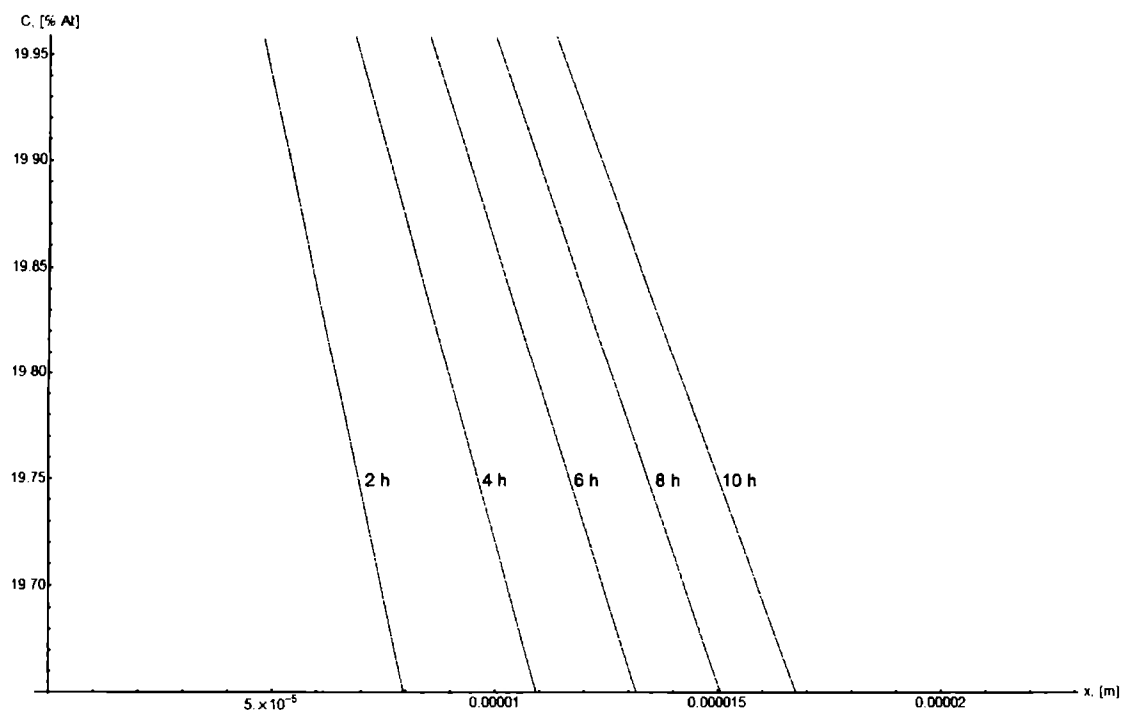


Figura 3.2 b.- Perfiles de concentración para el espesor de capa de la fase γ' para $t = 2, 4, 6, 8$ y 10 h.

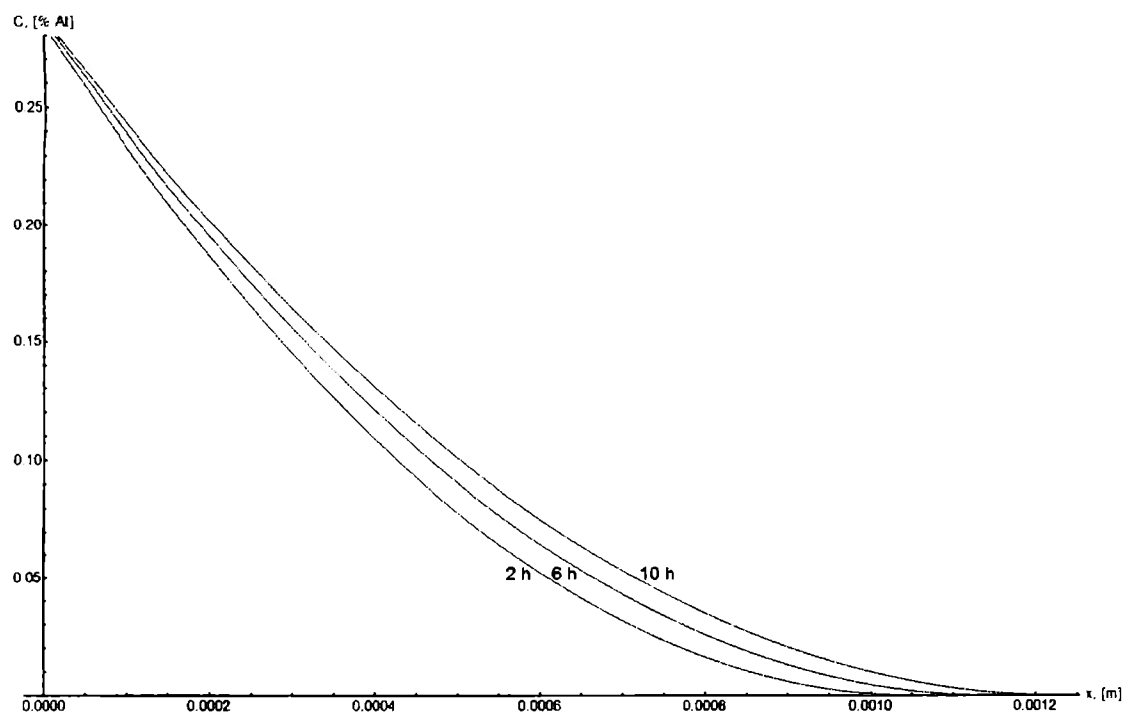


Figura 3.2 c.- Perfiles de concentración para el espesor de capa de la zona de difusión α a diferentes tiempos: 2, 6 y 10 h.

Los límites de solubilidad para cada capa compacta y zona de difusión son los mostrados en la tabla 3.1:

Límites de solubilidad de las concentraciones a $T = 803.15^\circ \text{K}$	% at	% wt	$*10^{-13} \text{ g}/\mu\text{m}^3$	Kg/m^3
C_S	27.211	8.000	5.744	574.4
C_{min}^1	24.460	7.489	5.377	537.7
C_{max}^2	19.959	5.868	4.2132	421.32
C_{min}^2	19.649	5.761	4.1364	413.64
C_{max}^3	0.28	0.07	0.05503	5.503
C_0	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla 3.1 .- Límites de solubilidad de las concentraciones para las dos capas compactas y zona de difusión.

D_1 es el coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro para la fase ϵ , D_2 el coeficiente de difusión para la fase γ' y D_3 el coeficiente de difusión del nitrógeno en hierro para la fase α . Estos coeficientes se consideran dependientes sólo de la temperatura (en $^\circ\text{K}$) y se calculan mediante la fórmula de Arrhenius:

Para la fase α :

$$D_N^\alpha = D_0^\alpha e^{-\frac{Q_\alpha}{RT}}, \quad D_0^\alpha = 6.6 * 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$Q_\alpha = 77.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 77,900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad D_N^\alpha = 1.7385 * 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Para la fase γ' :

$$D_N^{\gamma'} = D_0^{\gamma'} e^{-\frac{Q_{\gamma'}}{RT}}, \quad D_0^{\gamma'} = 1.675 * 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$Q_{\gamma'} = 64 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 64,000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad D_N^{\gamma'} = 1.1525 * 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Y para la fase ϵ :

$$D_N^\epsilon = D_0^\epsilon e^{-\frac{Q_\epsilon}{RT}}, \quad D_0^\epsilon = 4.43 * 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$Q_\epsilon = 113.177 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} = 113,177 \frac{\text{J}}{\text{mol}}, \quad D_N^\epsilon = 5.6646 * 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Los resultados experimentales nos permiten proponer:

$$t_0 = 120 \text{ s}, t_1 = 600 \text{ s}$$

$$\zeta_1(120) = 10^{-7} \text{ m}, \quad \zeta_2(120) = 10^{-6} \text{ m}, \quad \zeta_3(120) = 10^{-3} \text{ m},$$

La simulación numérica de la erosión superficial con (SRIM, ver apéndice 1) nos entrega:

$$\beta_1 = 3.998 \times 10^{-10} \text{ m/s}, \quad \beta_2 = 1.3889 \times 10^{-10} \text{ m/s}$$

Las simulación numérica para el perfil inicial nos permite proponer:

$$a_1(120) = 2.24347 \times 10^7, a_2(120) = 307773, a_3(120) = 560,$$

$$b_1(120) = 5.07531 \times 10^{13}, b_2(120) = 2.22658 \times 10^9, b_3(120) = 280000,$$

Se realizaron las corridas numéricas en una PC a 2,4 GHz utilizando Mathematica versión 9. A partir de los resultados de los experimentos numéricos obtenemos:

- La Solución numérica del sistema EDO del problema inicial asociado a las ecuaciones (15)-(23) con las condiciones iniciales prescritas.
- El comportamiento de los espesores de capa y las interfases.
- Los Perfiles de concentración de nitrógeno en cada fase y zona de difusión.
- Ajuste de las curvas de las capas y espesores en la zona de difusión.

En las Figuras 3.3 se muestra el perfil de erosión y su influencia en el crecimiento de la cinética de las interfases. De la figura 3.3 b se sigue que el comportamiento de la frontera ficticia que separa la zona de difusión del sustrato según el modelo, no es parabólica.

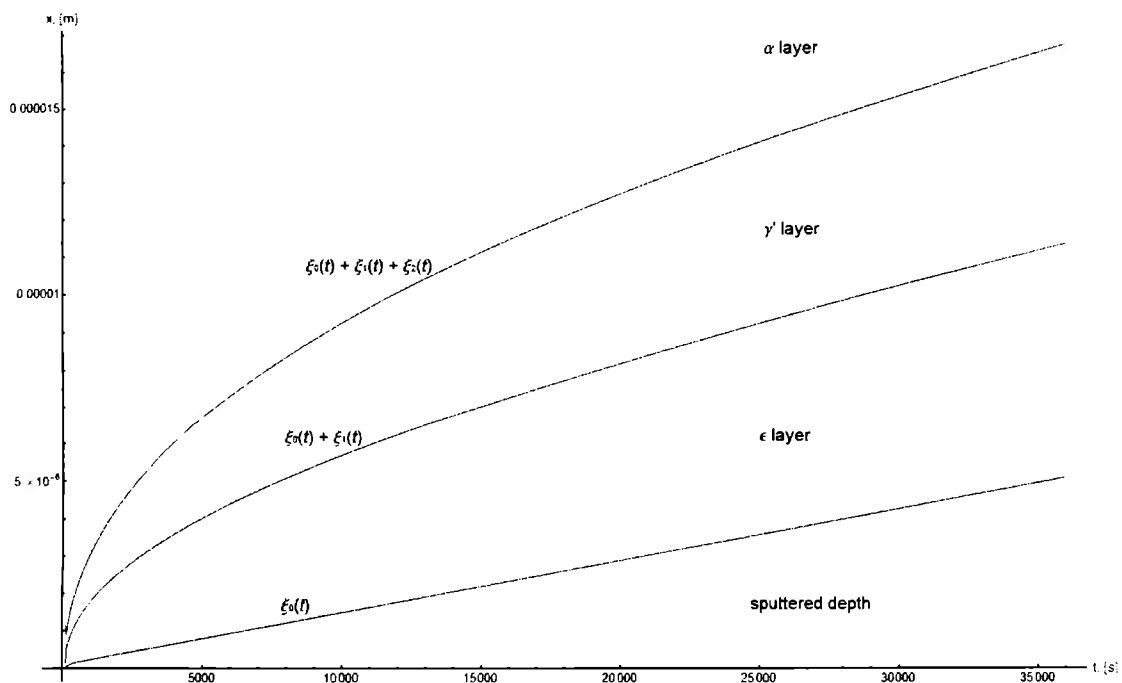


Figura 3.3 a.- Evolución de las profundidades de diferentes interfases y profundidad de la pulverización catódica en coordenadas planas.

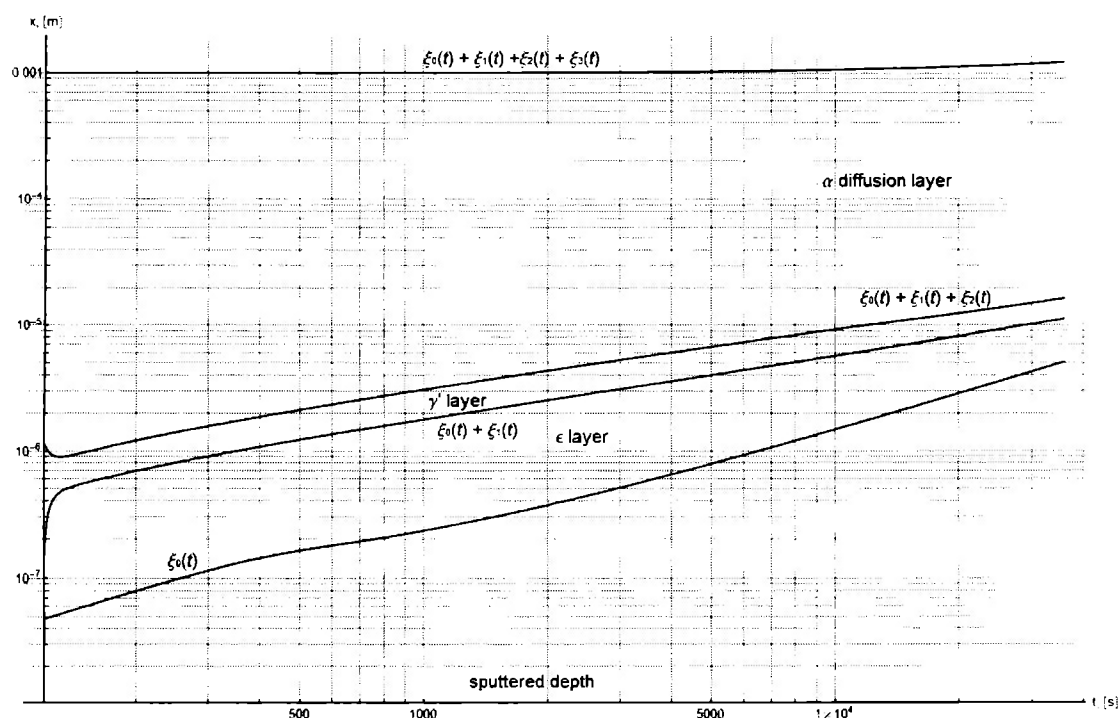


Figura 3.3 b.- Evolución de las profundidades de diferentes interfases de capas, frontera ficticia y profundidad del pulverizado en coordenadas planas en un gráfico log -log.

Las Figuras 3.4 muestra los perfiles del espesor de la capa compuesta en sistema plano para diferentes regímenes de tipo de pulverización catódica: sin erosión, valor constante de Marciniak, erosión variable (propuesto en este documento), y tasas de erosión constante obtenidas mediante SRIM (Stopping Range and Ion Matter). La cinética del espesor de las capa compactas con una velocidad de erosión variable (como se propone en este trabajo) está acotada por la cinética de grosor de la capas compuestas modeladas con las tasas de erosión constante, mismas que fueron usadas para construir el modelo presentado. Como se puede ver, para largos períodos de tiempo el efecto del tipo de pulverización catódica variable se hace despreciable cuando el espesor de la capa compuesta se aproxima claramente al valor de erosión constante de Marciniak. En las gráficas 3.4 a y b se observa en la interfaz ϵ/γ' una pendiente negativa para tiempos muy cortos, lo que implica el decrecimiento de la capa compuesta γ' . Esto es debido a los valores iniciales elegidos de manera aproximada para el modelo matemático, lo que se resuelve tomando valores iniciales más precisos y no entraña mayores diferencias con el resultado esperado. Eligiendo los valores iniciales correctamente, el sistema presenta un crecimiento parabólico tanto de las interfases como de la frontera de difusión del nitrógeno. Sin embargo, una inadecuada elección de los mismos no presentará dicho crecimiento en los momentos iniciales. [Marciniak, Dimitrov, Quaeys, Haeggen (4)]

Por ejemplo, para un tiempo inicial de 120 s, con erosión cero y espesores iniciales en metros de:

$$\xi_1(120) = 5.2636 * 10^{-7};$$

$$\xi_2(120) = 3.8035 * 10^{-7};$$

$$\xi_3(120) = 8.8997 * 10^{-5};$$

Y un tiempo final de 36000 s, el ajuste para cada espesor del tipo

$$\xi_i(t) = B * t^m, \quad i = 1, 2, 3$$

Es como se muestra en las siguientes tablas:

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
B_ε	4.80002x10 ⁻⁸	3.15113x10 ⁻¹⁴	{4.80001x10 ⁻⁸ , 4.80002x10 ⁻⁸ }
m_ε	0.499992	6.56231x10 ⁻⁸	{0.499992, 0.499992}

Tabla 3.2 a.- *Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa ε.*

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
B_{γ'}	8.26871x10 ⁻⁸	5.36656x10 ⁻¹⁴	{8.2687x10 ⁻⁸ , 8.26872x10 ⁻⁸ }
m_{γ'}	0.499992	6.48772x10 ⁻⁸	{0.499992, 0.499992}

Tabla 3.2 b.- *Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa γ'.*

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
B_α	8.20467x10 ⁻⁸	5.36656x10 ⁻¹⁴	{8.20467x10 ⁻⁸ , 8.20468x10 ⁻⁸ }
m_α	0.499996	2.38793x10 ⁻⁸	{0.499996, 0.499996}

Tabla 3.2 c.- *Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa α.*

El ajuste al régimen parabólico es perfecto, el error estándar es prácticamente cero y también el intervalo de confianza, por lo que una adecuada elección de los espesores iniciales nos permite obtener un régimen parabólico para la cinética de crecimiento de las capas y zona de difusión, sin incluir la erosión. Al introducir posteriormente el efecto de la erosión, es posible entonces cuantificar su efecto en la desviación de dicho régimen. Las figuras 3.4 muestran éste fenómeno para distintos valores y su efecto sobre el crecimiento de las capas y zona de difusión.

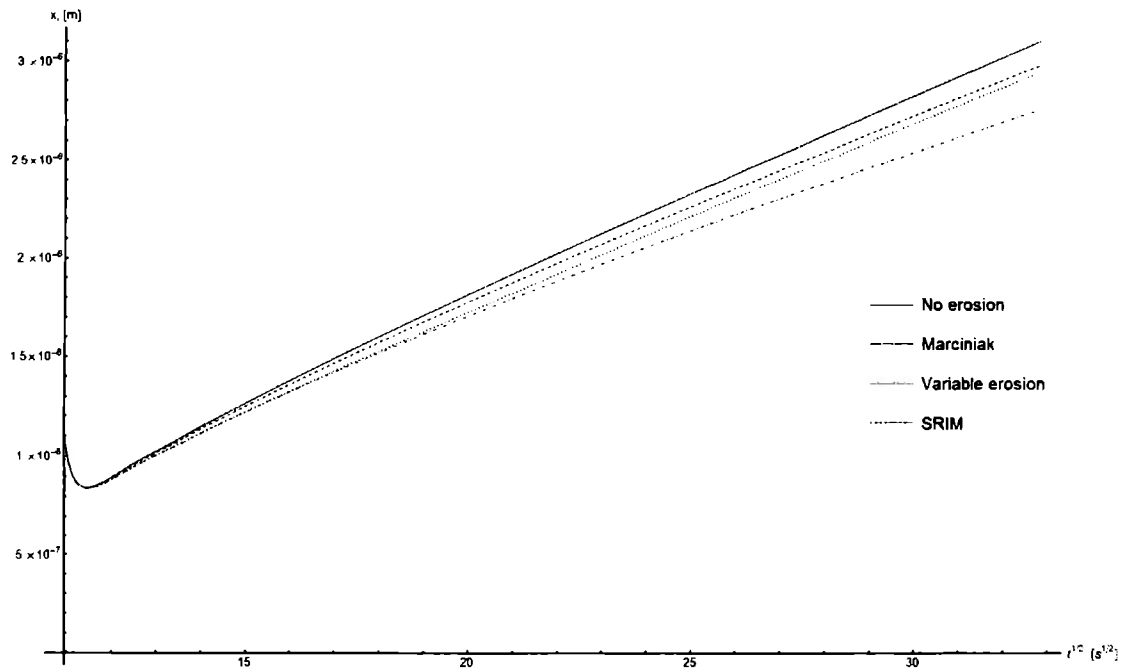


Figura 3.4 a.- Evolución del espesor de la capa de nitruro compuesto con diferentes regímenes de tipo de pulverización : sin erosión, valor constante de Marciniak, erosión variable y tasa de erosión constante de SRIM para tiempo corto.

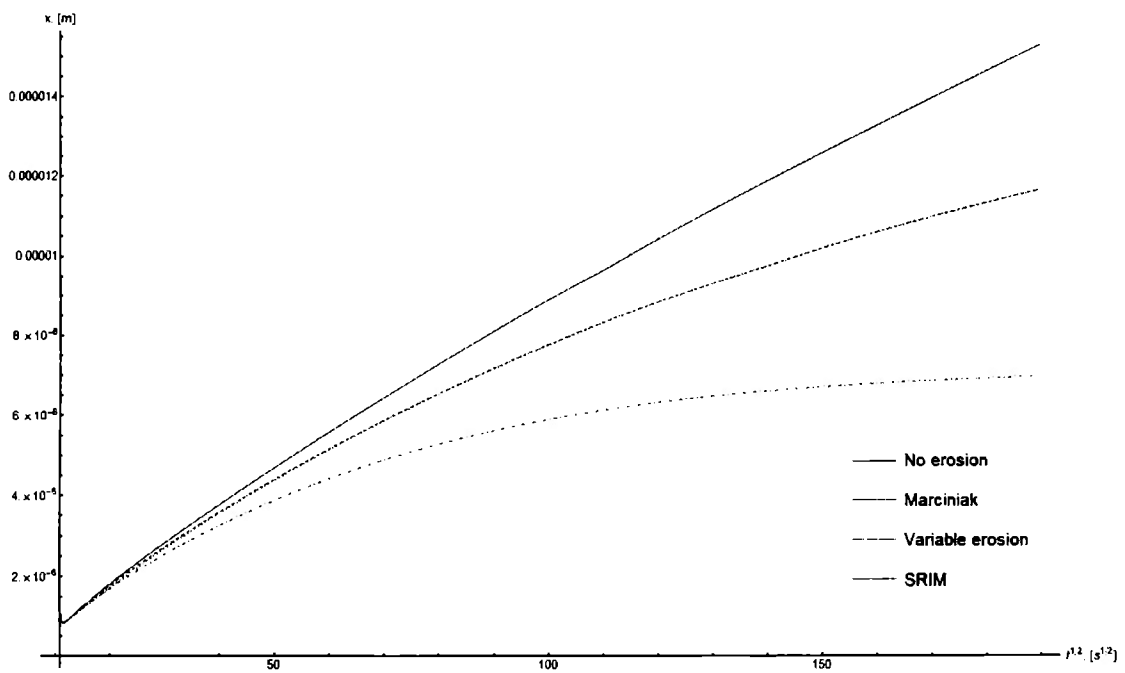


Figura 3.4 b.- Evolución del espesor de la capa de nitruro compuesto con diferentes regímenes de tipo de pulverización: sin erosión, valor constante de Marciniak, erosión variable y tasa de erosión constante de SRIM para tiempo largo.

Vale la pena mencionar que esta cifra exhibe que los espesores de la capa compuesta considerando pulverización catódica son significativamente más delgados que sin erosión. El comportamiento observado está completamente de acuerdo con la conclusión de otros autores.

El comportamiento cualitativo de los perfiles de concentración es similar a la respuesta observada para diferentes regímenes de nitruración (con o sin el fenómeno de pulverización catódica) a excepción del modelo radial, para el que no hay referencias anteriores a éste trabajo.

3.2 ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE MUESTRA NITRURADA MEDIANTE NITRURACIÓN IÓNICA Y AJUSTE DEL MODELO MATEMÁTICO

Se analizó una muestra de hierro puro nitrurado con los siguientes valores de Corriente, Potencia, Voltaje y Temperatura medidos en intervalos de tiempo de cinco minutos, hasta 185 minutos. Los valores de los espesores de las capas compactas de nitruros y zona de difusión (este último aproximado) medidos experimentalmente se muestran en la tabla 3.3.

	γ' ($\times 10^{-6}$ m)	ε ($\times 10^{-5}$ m)	α ($\times 10^{-4}$ m)
1	1.92	1.05	6.21
2	2.02	1.09	6.28
3	2.21	1.11	6.40
4	2.30	1.13	6.43
5	2.30	1.13	6.45
6	2.40	1.14	6.59
7	2.50	1.14	6.66
8	2.50	1.14	6.85
9	2.98	1.16	6.87
10	2.98	1.16	6.96
11	2.98	1.18	6.96
12	3.36	1.28	7.09
Promedio total	2.54	1.14	6.65
Varianza	0.44	0.06	0.30

Tabla 3.3.- Valores medidos de los espesores y sus promedios, de menor a mayor.

Para la corrida en el modelo matemático para este experimento, tomamos el valor inicial del tiempo como:

$$t_0 = 120 \text{ s}$$

El tiempo total del experimento es:

$$t = 11,100 \text{ s}$$

La temperatura final del experimento se toma como temperatura constante para todo el cálculo del proceso:

$$T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$$

Los valores iniciales de los espesores se optimizan con el método de regresión potencial descrito anteriormente, obteniéndose:

$$\xi_1(120) = 1.246387099770788 * 10^{-6} m$$

$$\xi_2(120) = 2.7626503992600075 * 10^{-7} m$$

$$\xi_3(120) = 1.1377031071299877 * 10^{-4} m$$

Los valores de los límites de concentración y los coeficientes de difusión son obtenidos de Gantois y Dulcy. El modelo matemático proporciona los siguientes valores de espesor para cada capa y la zona de difusión:

$$\xi_1(11100) = 2.35 * 10^{-5} m$$

$$\xi_2(11100) = 5.27 * 10^{-6} m$$

$$\xi_3(11100) = 1.65 * 10^{-4} m$$

Estos valores difieren de los valores de espesor de capa y zona de difusión obtenidos experimentalmente. En el experimento el valor de la concentración del nitrógeno en la superficie no se mide por lo que se desconoce.

Ajustaremos ahora el modelo matemático variando T y C_s para ajustar los valores de espesor de las capas ε y γ' obtenidos con el modelo matemático a los valores experimentales. La tabla 3.4 muestra los valores introducidos al sistema en 25 corridas para obtener los valores experimentales y la tabla 3.5 los valores de espesores de capa del modelo matemático ajustados a los valores experimentales.

Los valores experimentales de las capas ε y γ' a tres dígitos se obtienen con una temperatura de 539.5 °C y una concentración en la superficie de 34.37 en el modelo matemático, considerando la erosión superficial por espurreo.

#	T (°C)	C _s	ε (m)	γ' (m)	α (m)
0	201	27.211	1.14E-05	2.51E-06	6.65E-04
1	350	"	2.35E-07	5.27E-07	1.65E-04
2	500	"	3.17E-06	2.91E-06	6.81E-04
3	490	"	2.70E-06	2.68E-06	6.30E-04
4	"	35	7.16E-06	1.64E-06	6.25E-04
5	"	35.1	7.20E-06	1.64E-06	6.25E-04
6	"	35.2	7.24E-06	1.63E-06	6.25E-04
7	"	35.4	7.31E-06	1.62E-06	6.24E-04
8	495	"	7.77E-06	1.70E-06	6.49E-04
9	497	"	7.97E-06	1.74E-06	6.60E-04
10	500	"	8.26E-06	1.79E-06	6.75E-04
11	510	"	9.30E-06	1.96E-06	7.29E-04
12	"	35.2	9.20E-06	1.98E-06	7.29E-04
13	530	"	1.16E-05	2.35E-06	8.44E-04
14	"	35	1.15E-05	2.37E-06	8.44E-04
15	"	34.8	1.14E-05	2.39E-06	8.45E-04
16	"	34.4	1.11E-05	2.42E-06	8.45E-04
17	"	34.2	1.10E-05	2.44E-06	8.45E-04
18	535	"	1.16E-05	2.54E-06	8.76E-04
19	534	"	1.15E-05	2.52E-06	8.69E-04
20	532.8	"	1.14E-05	2.51E-06	8.68E-04
21	"	"	1.04E-05	2.38E-06	8.68E-04
22	540	"	1.13E-05	2.54E-06	9.12E-04
23	"	34.4	1.15E-05	2.52E-06	9.12E-04
24	539.5	"	1.14E-05	2.51E-06	9.09E-04
25	539.5	34.375	1.14E-05	2.51E-06	9.09E-04

Tabla 3.4.- Valores de temperatura y concentración de nitrógeno en la superficie, ajustados a los valores de espesores encontrados experimentalmente. Para las corridas 1 a 20, el modelo se corre sin erosión. A partir de la corrida 21, se introduce la erosión en el modelo y se reajustan los valores de las capas ε y γ' a los experimentales.

	C _s	T	ε (m)	γ' (m)	α (m)
Experimental	27.211	201	1.14 x 10 ⁻⁵	2.51 x 10 ⁻⁶	9.090 x 10 ⁻⁴
Calculado	34.375	539.5	1.14 x 10 ⁻⁵	2.51 x 10 ⁻⁶	6.645 x 10 ⁻⁴

Tabla 3.5.- El modelo matemático ajustado a los valores experimentales, para las capas ε y γ'. La diferencia de la zona de difusión α se debe a que experimentalmente se mide hasta la frontera donde se observan las agujas de α, pero la penetración del nitrógeno en el hierro puro es mayor.

El valor de la zona de difusión α es mayor en el modelo matemático que el valor experimental, esto es debido a que experimentalmente se mide hasta donde se observan las agujas del nitruro α , pero la difusión del nitrógeno en el hierro puro es mayor.

La diferencia entre la temperatura medida (201° C) y la ajustada en el modelo matemático (539.5 °C) puede deberse a que la nitruración iónica es más eficiente al producir iones de nitrógeno, los cuales son acelerados por el voltaje aplicado (puede ser igual a una energía equivalente a la diferencia de temperaturas, 338.5 °C), haciendo más eficiente la difusión. El valor inicial de C_s en el modelo matemático está tomado de tablas y no es medido experimentalmente, por lo que no es posible deducir algo del valor obtenido mediante el modelo matemático.

3.2.1 RESULTADO DE LA REGRESIÓN PARABÓLICA CON LA EROSIÓN EN EL MODELO MATEMÁTICO APLICADO A LOS VALORES EXPERIMENTALES

Los valores de la potencia para las cinéticas de crecimiento de las capas de nitruros compactos y zona de difusión resultan afectados por el valor de la erosión como se muestra en las tablas 3.6.a para la capa ϵ , 3.6.b para la capa γ' y 3.6.c para la zona de difusión α . La capa más afectada es la más exterior, mientras que la zona de difusión casi no resulta afectada.

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
m_ϵ	0.455140	7.1212×10^{-5}	{0.455000, 0.455279}

Tabla 3.6.a.- Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa ϵ .

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
$m_{\gamma'}$	0.45983	6.42845×10^{-5}	{0.459703, 0.459956}

Tabla 3.6.b.- Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa γ' .

	Estimación	Error estándar	Intervalo de confianza
m_α	0.499463	3.21179×10^{-6}	{0.499456, 0.499469}

Tabla 3.6.c.- Regresión potencial para la cinética de crecimiento (espesor) de la capa α .

Los valores de espesor de capa en función del tiempo, considerando la erosión son entonces:

$$\xi_\epsilon(t) = 7.8 \times 10^{-8} t^{0.455}$$

$$\xi_{\gamma'}(t) = 1.18 \times 10^{-7} t^{0.460}$$

$$\xi_\alpha(t) = 8.57 \times 10^{-6} t^{0.499}$$

Y los de la velocidad son:

$$\xi'_\epsilon(t) = 3.55 \times 10^{-8} t^{-0.545}$$

$$\xi'_{\gamma'}(t) = 5.428 \times 10^{-8} t^{-0.540}$$

$$\xi'_\alpha(t) = 4.28 \times 10^{-6} t^{-0.501}$$

3.3 FRENTE CILÍNDRICOS

La simulación numérica de crecimiento de capas en frentes cilíndricos se realiza de forma análoga al caso de frentes planos.

Los valores de los límites de solubilidad en cada capa y la zona de difusión son los mismos de la tabla 3.1. También los valores de los coeficientes de difusión en cada capa y zona de difusión son los mismos.

Los espesores iniciales radiales de las capas son:

$$t_0 = 120 \text{ s}, t_1 = 600 \text{ s}$$

$$\xi_1(120) = 1.2373 * 10^{-8} \text{ m}, \quad \xi_2(120) = 1.12934 * 10^{-8} \text{ m}, \quad \xi_3(120) = 7.08414 * 10^{-4} \text{ m},$$

La simulación numérica de la erosión superficial es la misma que el caso de superficie plana.

$$\beta_1 = 3.998 \times 10^{-10} \text{ m/s}, \quad \beta_2 = 1.3889 \times 10^{-10} \text{ m/s}$$

Las simulación numérica del perfil inicial de concentración proporciona las condiciones iniciales:

$$a_1(120) = -1.106, \quad a_2(120) = -0.540, \quad a_3(120) = -0.0746,$$

$$b_1(120) = -6.22 \times 10^5, \quad b_2(120) = -4.994 \times 10^4, \quad b_3(120) = 148.12,$$

Se realizaron las corridas numéricas en una PC a 2,4 GHz utilizando Mathematica versión 9. A partir de los resultados de los experimentos numéricos obtenemos:

- La Solución numérica del sistema EDO del problema inicial asociado a las ecuaciones (15)-(23) con las condiciones iniciales prescritas.
- El comportamiento de los espesores de capa y las interfases.
- Los Perfiles de concentración de nitrógeno en cada fase y zona de difusión.
- Ajuste de las curvas de las capas y espesores en la zona de difusión.

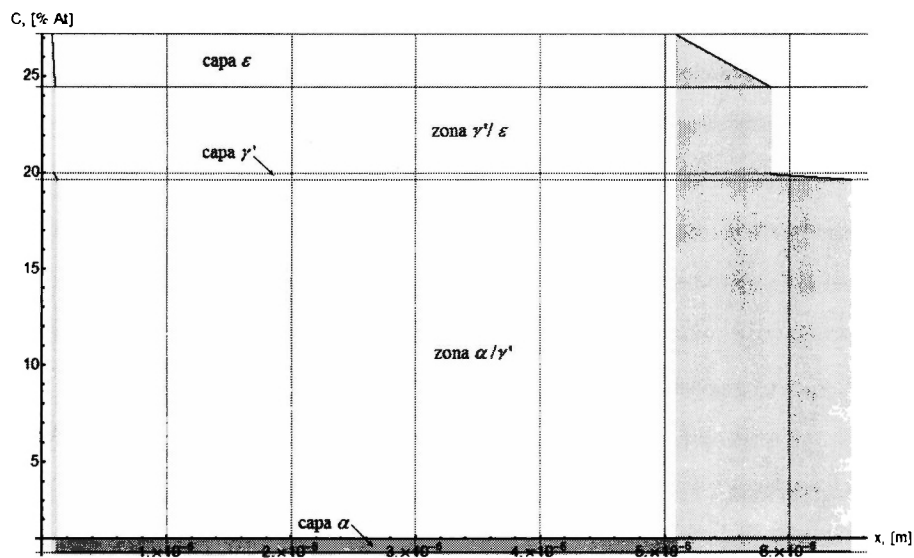


Figura 3.5 a.- Perfiles de concentración del nitrógeno para $t = 240 \text{ s}$ y $t = 36,000 \text{ s}$ en el caso de frentes cilíndricos.

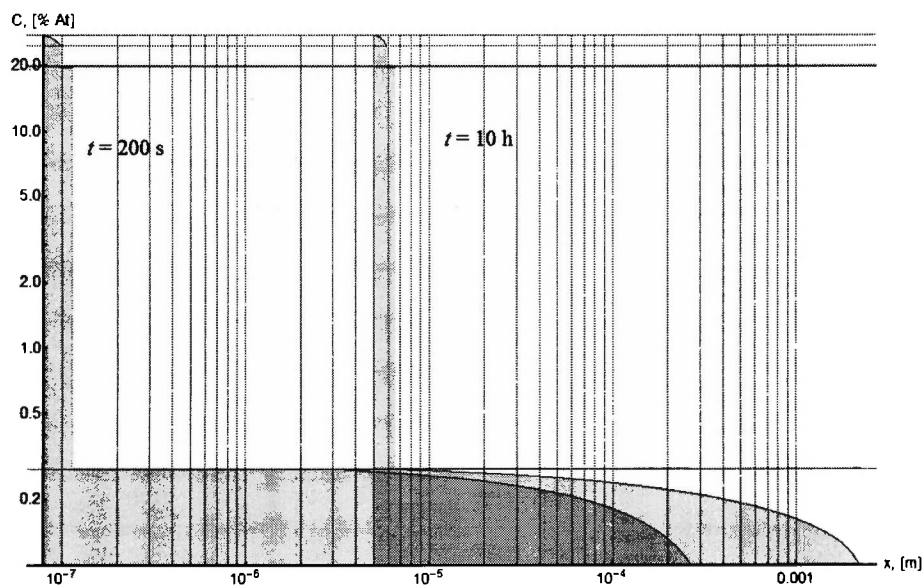


Figura 3.5 b.- Perfiles de concentración del nitrógeno en gráfica Log-log para $t = 240 \text{ s}$ y $t = 36,000 \text{ s}$ para el caso de frentes cilíndricos, que muestra una mejor vista de la zona de difusión.

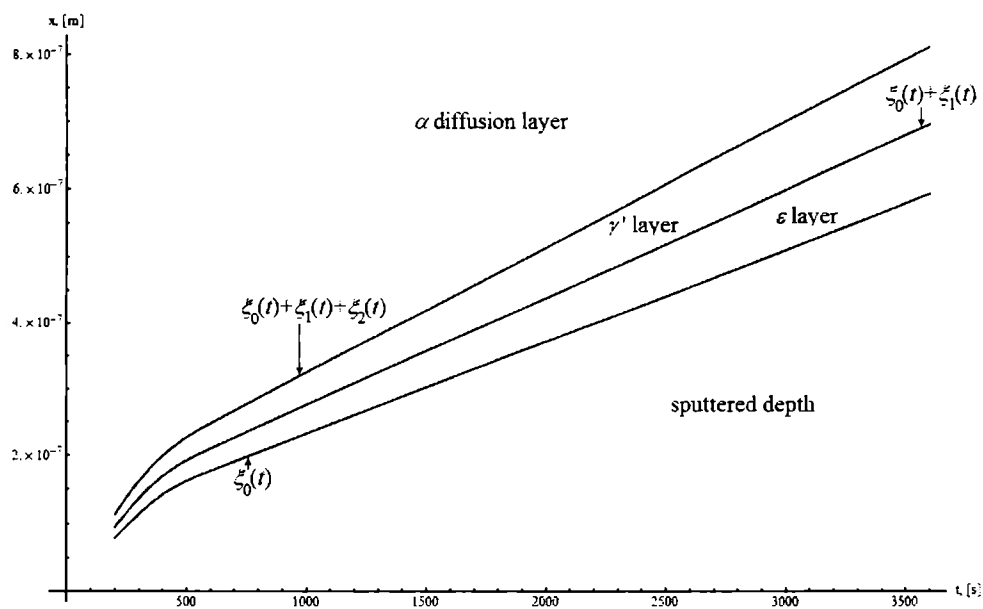


Figura 3.6 a.- Evolución de las profundidades de diferentes interfaces y profundidad de la pulverización catódica en coordenadas cilíndricas.

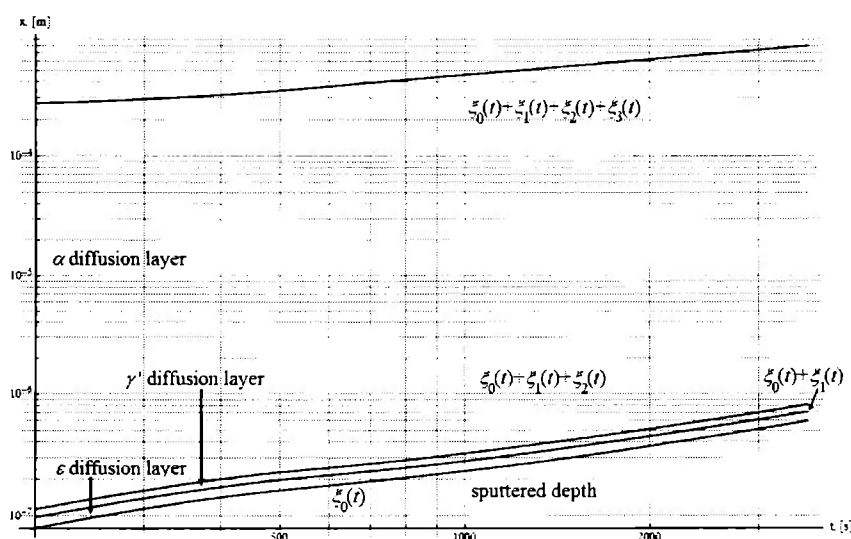


Figura 3.6 b.- Evolución de las profundidades de diferentes interfaces de capas, frontera ficticia y profundidad del pulverizado en coordenadas cilíndricas en un gráfico log-log.

En la simulación del crecimiento en frentes cilíndricos, no se realizó la validación experimental de los resultados: No se completó el ciclo de experimentos y no hemos encontrado resultados experimentales reportados en la literatura.

Sin embargo, la simulación numérica realizada arroja el comportamiento cualitativo esperado para el crecimiento de las capas y los perfiles de concentración de nitrógeno. Este aspecto del trabajo de tesis es una tarea muy poco explorada y requiere de ulteriores desarrollos y mayores esfuerzos.

CONCLUSIONES

La cinética de crecimiento de capas durante la nitruración por plasma de hierro puro puede ser estudiada a partir de la consideración de diferentes etapas asociadas a la formación de una coalescencia de precipitados de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$, $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}_{1-y}$ y la zona de difusión $\alpha\text{-Fe N}_z$.

Esta tesis aborda la descripción de la cinética de crecimiento de capas compactas y concomitantes de nitruros y la zona de difusión y los perfiles de concentración de nitrógeno una vez que las capas están formadas y evolucionan según un patrón de problema de frontera móvil.

La tesis presenta:

- Un modelo matemático correctamente formulado del crecimiento de capas compactas y concomitantes de nitruros durante la nitruración iónica de hierro puro, que toma en consideración la erosión superficial generada durante el proceso.
- La correspondencia y consistencia entre el modelo matemático construido con el mecanismo de transferencia de masa (Segunda Ley de Fick y balance de masa en las interfaces) y la información relevante disponible del problema (coeficientes de difusión y límites de solubilidad del nitrógeno).
- La simulación del problema a partir del modelo matemático, empleando para ello el método de la integral de balance de calor (Heat Balance Integral Method, HBIM).
- La construcción de variantes del modelo matemático introducido referidos al mismo problema y a otros relacionados y su simulación usando el método de diferencias finitas.
- La utilización de una regresión potencial del tipo $\xi(t) = \xi(1) t^m$ en el modelo matemático que realizada consecutivamente, permite ajustar una aproximación del perfil de concentración inicial que arroja resultados consistentes con el comportamiento físico esperado del problema (sin erosión y con erosión). Esto también nos permite calcular la variación de la velocidad de crecimiento de las capas de nitruros compactos y zona de difusión y también su espesor debido a la erosión.
- El diseño y la realización de experimentos de nitruración asistida por plasma débilmente ionizado en hierro puro con el objetivo de recolectar información significativa sobre la cinética de crecimiento de capas compactas y concomitantes de nitruros en diferentes geometrías: frentes planos y cilíndricos.
- La validación experimental del modelo y su simulación numérica a través de resultados propios y de otros autores, en plena correspondencia cualitativa y cuantitativa. En este contexto destaca el modelado de la pulverización, mismo que se realiza mediante la simulación computacional de la implantación iónica usando SRIM (Stopping and Range of

Ions in Matter). Este enfoque enriquece el estudio de la cinética de crecimiento de capas compactas durante la nitruración por plasma de hierro puro.

El trabajo realizado en esta tesis abre la posibilidad de utilizar las estrategias e hipótesis aquí formuladas en el estudio de otros problemas relacionados referentes al tratamiento termoquímico de superficies y en general a problemas de transferencia de calor y masa. Asimismo, provee un marco teórico y experimental para la realización de aplicaciones en la industria de manufactura.

APÉNDICE 1

PROBLEMAS DE FRONTERAS MÓVILES Y MÉTODO DE LA INTEGRAL DE BALANCE DE CALOR (HBIM)

El objetivo del presente apéndice es proporcionar una introducción al estudio de los problemas de fronteras móviles que sirven como modelos matemáticos en el tratamiento termoquímico de superficies.

Estamos familiarizados con los problemas de contorno para ecuaciones en derivadas parciales (EDP) donde generalmente se trata de determinar una función que satisface una EDP en cierta región y toma valores conocidos en la frontera de dicha región. Tales problemas modelan diferentes tareas de la naturaleza, la ciencia, la técnica y la sociedad. Así, en muchos de estos problemas la frontera de la región se conoce a priori. Sin embargo, existe toda una serie de situaciones en numerosas áreas del conocimiento que son modeladas matemáticamente mediante EDP en regiones cuyas fronteras varían según alguna ley a determinar. En tales problemas, la frontera de la región debe ser hallada como parte de la solución. Este tipo de problemas de contorno recibe el nombre de *problemas de frontera libre* si la frontera desconocida de la región está fija y de *problemas de frontera móvil* si la frontera de la región varía. En ambos casos, encontrar la frontera es parte de la solución.

Diferentes autores utilizan la terminología de problemas de frontera libre para ambos tipos de problemas. En este material haremos siempre la distinción y de hecho empleamos los problemas de fronteras móviles en la presente tesis.

Como ejemplo de situaciones concretas que pueden ser modeladas mediante problemas de frontera móvil podemos señalar la fusión de las capas de hielo en los polos; la congelación y descongelación de alimentos; la producción de hielo; la formación de hielo en tuberías; la corrosión de las tuberías; la solidificación del acero; la transformación de fases en aleaciones metálicas; los diferentes procesos de tratamiento termoquímico de materiales; la disminución del oxígeno en la vecindad de un coágulo sanguíneo, el crecimiento de tumores, la filtración en medios porosos y muchos otros.

Muchos de estos problemas son de interés industrial, biológico o social y ofrecen la posibilidad de trabajar en colaboración con científicos aplicados y tecnólogos.

El planteamiento clásico de problemas de frontera libre y móvil tiene una larga historia. En particular, han recibido atención los métodos para obtener soluciones exactas y soluciones analíticas aproximadas y los métodos numéricos para construir soluciones aproximadas.

1. PROBLEMA DE STEFAN

Posiblemente los así llamados problemas de Stefan representan los primeros problemas de frontera móvil estudiados.

Las primeras referencias datan de fines del Siglo XIX. Entre 1889 y 1891 J. Stefan publicó cinco trabajos relacionados con el estudio de fronteras móviles. Tres de ellos se ocupan de problemas de conducción del calor y cambios de fase. Los otros dos tratan de problemas de difusión en una zona de reacción y de evaporación y condensación.

J. Stefan en los trabajos relacionados con la conducción del calor, analiza el congelamiento del suelo y la formación de hielo en el Océano Ártico, construyendo soluciones exactas para el grosor de la capa en la fase sólida y la temperatura en ambas fases sólida y líquida en modelos unidimensionales semi-infinitos e infinitos.

Las soluciones exactas para el grosor de las capas, obtenidas por Stefan bajo ciertas suposiciones acerca del valor constante de las propiedades térmicas en las fases líquida y sólida y de cambios de volumen despreciables en el proceso de congelamiento o descongelación, son *soluciones de semejanza*. Tales soluciones de *semejanza* dependen de la raíz cuadrada del tiempo e incluyen una constante de proporcionalidad que se puede obtener a partir de una ecuación trascendente.

Realmente, tales soluciones de *semejanza* para un problema análogo habían sido construidas por Lamé y Clapeyron mucho antes (1831), aunque ellos no determinaron la constante de proporcionalidad, como fue realizado posteriormente por Stefan.

Comúnmente, el crédito sobre tales soluciones de *semejanza* se atribuye a Franz Neumann que consideró las mismas en conferencias no publicadas realizadas alrededor de 1860 en Königsberg.

Vale la pena destacar que este tipo de soluciones de *semejanza* son las soluciones exactas de mayor interés en las aplicaciones y las que han sido ampliamente utilizadas en el estudio de los más diversos problemas que involucran cambios de fases.

Veamos a continuación el planteamiento clásico del problema de Stefan unidimensional.

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA CLÁSICO DE STEFAN

Ilustraremos en este punto el planteamiento de un problema de Stefan unidimensional (ver J. M. Hill en [1]).

Describiremos el problema estudiado inicialmente por Stefan. Un material distribuido en el semi-espacio $(0, +\infty)$ puede encontrarse en estado líquido o sólido. Suponemos que el material se encuentra en estado o fase líquida a una temperatura T_l arriba de la temperatura de congelamiento o fusión T_f . En el instante $t = 0$, el extremo $x = 0$ se enfría súbitamente alcanzando una temperatura constante T_0 estrictamente menor a la temperatura de congelamiento T_f . La temperatura T_0 en $x = 0$ se mantiene todo el tiempo, inmediatamente el líquido en $x = 0$ se congela y un frente de

congelamiento se desplaza progresivamente a lo largo del líquido, de manera que detrás del frente el material se encuentra en fase sólida mientras que al frente del mismo el material se conserva en fase líquida. Si denotamos la temperatura del sólido en la posición x y el instante t por $T_1(x, t)$ y por $T_2(x, t)$ la temperatura del líquido de forma análoga, tenemos que

$$T_0 \leq T_1(x, t) \leq T_2(x, t) \leq T_l$$

Representaremos la posición del frente en el instante t por

$$x = X(t)$$

donde

$$X(0) = 0.$$

Si suponemos que las propiedades físicas y térmicas de las fases líquidas y sólidas permanecen constantes, que no hay cambio de volumen durante el congelamiento y que la transferencia de calor tiene lugar solamente gracias a la conducción, entonces podemos modelar la variación de la temperatura y el movimiento del frente mediante el problema:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{k_1}{\rho_1 C_1} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, \quad 0 < x < X(t) \quad (1)$$

$$T_1(0, t) = T_0, \quad t > 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{k_2}{\rho_2 C_2} \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2}, \quad X(t) < x < +\infty \quad (3)$$

$$T_2(x, 0) = T_l, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} T_2(x, t) = T_l \quad (4)$$

$$T_1(X(t), t) = T_2(X(t), t) = T_f \quad (5)$$

$$k_1 \frac{\partial T_1(X(t), t)}{\partial x} - k_2 \frac{\partial T_2(X(t), t)}{\partial x} = \rho_1 L \frac{dX(t)}{dt} \quad (6)$$

donde ρ_1 es la densidad de las fases sólida y líquida consideradas iguales, k_1 y C_1 son la conductividad térmica y el calor específico del sólido y análogamente k_2 y C_2 son la conductividad y el calor específico del líquido. La condición (5) indica que ambas temperaturas (los límites laterales) en el frente son iguales a la temperatura de fusión. La condición (6) describe como se mueve el frente: su velocidad es proporcional al salto en el flujo de calor a través del frente. Esto es, si L representa el calor latente de fusión, entonces cuando el frente se desplaza la distancia dX , una cantidad de calor igual a $\rho_1 L dX$ se libera y es removida por conducción. La condición (6) se denomina generalmente *condición de Stefan*. Esta condición caracteriza a (1)-(6) como un problema no-lineal.

El problema (1)-(6) fue planteado y resuelto por Stefan en uno de sus trabajos de fines del siglo XIX.

3. MÉTODO DE LA INTEGRAL DE BALANCE DE CALOR (HBIM)

El estudio de los problemas de frontera móvil entraña la construcción de soluciones como una de sus principales tareas. Solamente para unos pocos de problemas unidimensionales en regiones infinitas o semi-infinitas es posible construir soluciones exactas en forma analítica. Muchas de estas soluciones son halladas mediante transformaciones de semejanza y expresadas en términos de las funciones error y error-complemento [5]. En la inmensa mayoría de los problemas de frontera móvil, la búsqueda de soluciones se realiza a través diferentes estrategias y métodos aproximados, por ejemplo los métodos de diferencias finitas, elementos finitos o elementos de frontera. Sin embargo, frecuentemente se logra disponer de una solución analítica aproximada, esto es, una expresión analítica que aproxime la solución del problema y que resulta de gran valor en las aplicaciones.

Ciertas soluciones analíticas aproximadas se encuentran asumiendo que la solución toma formas específicas o utilizando representaciones en series de la misma. Una de estas estrategias es el método de la integral de balance de calor (HBIM por "*heat balance integral method*") [12-16].

El método de la integral de balance de calor fue presentado por T.R. Goodman en 1957, un año antes de su publicación en 1958 [12]. Esta estrategia fue desarrollada y aplicada al estudio de problemas de transferencia de calor en modelos no estacionarios y no lineales.

El HBIM fue concebido como una adaptación del método integral para el análisis de capa límite introducido por Karman y Pohlhausen en 1921.

El método en cuestión se utiliza en la solución de problemas de frontera que modelan la transferencia de calor y problemas de fronteras móviles unidimensionales; el método consiste en:

- Suponer una forma particular de la solución en términos de las variables espacial y temporal, por ejemplo una función polinomial.
- Prescribir nuevas condiciones complementarias a partir de las condiciones de frontera del problema original.
- Integrar la ecuación respecto a la variable espacial en un intervalo apropiado y sustituir la forma propuesta de la solución para obtener una integral de balance. La ecuación entonces se asume satisfecha en promedio.
- Resolver la ecuación resultante para obtener el movimiento de la frontera móvil y luego la solución en función del tiempo y la variable espacial.

La ventaja del método reside en la transformación del problema original para una o varias EDP en otro para una o varias EDO. Naturalmente, el momento central del HBIM es la selección del perfil asumido para la solución. La precisión del método depende de tal selección. Se han utilizado perfiles en términos de polinomios cuadráticos y cúbicos, funciones algebraicas con exponentes fraccionarios y también funciones exponenciales. En ciertos casos de problemas con simetría radial o esférica se han combinado funciones polinomiales y logarítmicas. Sin embargo, no hay un procedimiento sistemático para seleccionar el perfil más apropiado de solución.

Así, el HBIM resulta simple, suficientemente flexible y permite obtener resultados satisfactorios con menores esfuerzos.

A continuación ilustraremos la utilización del HBIM en un ejemplo sencillo. Examinemos el problema de Stefan de una fase siguiente [cita].

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad 0 < x < X(t), t > 0 \quad (7)$$

$$u(0, t) = 1, \quad t > 0 \quad (8)$$

$$u(x, 0) = 0, \quad x > 0 \quad (9)$$

$$u(X(t), t) = 0, \quad x > 0 \quad (10)$$

$$-\frac{\partial u(X(t), t)}{\partial x} = \frac{dX(t)}{dt} \quad (11)$$

$$X(0) = 0 \quad (12)$$

La integración de (7) respecto a x de $x = 0$ a $x = X(t)$ arroja

$$\frac{d}{dt} \int_0^{X(t)} u(x, t) dx = - \left(\frac{dX(t)}{dt} + \frac{\partial u(0, t)}{\partial x} \right) \quad (13)$$

Si suponemos que la solución $u(x, t)$ está dada por

$$u(x, t) = a(t)(x - X(t)) + b(t)(x - X(t))^2 \quad (14)$$

entonces automáticamente se satisface (10). Resulta útil representar (11) como

$$\left(\frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, \quad x = X(t) \quad (15)$$

mediante la relación

$$\frac{du(x,t)}{dt} = \frac{\partial u(x,t)}{\partial s} \frac{ds}{dt} + \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = 0, \quad x = X(t) \quad (16)$$

, que permite reemplazar ds/dt en (11). Usando que (8), (13) arroja

$$1 = -a(t)X(t) + b(t)X^2(t)$$

A su vez, derivando (14) obtenemos

$$\frac{\partial u(X(t),t)}{\partial x} = a(t) \quad (17)$$

$$\frac{\partial^2 u(X(t),t)}{\partial x^2} = 2b(t) \quad (18)$$

Sustituyendo en (14) y realizando transformaciones algebraicas llegamos a

$$a(t) = \frac{1-\sqrt{3}}{X(t)} \quad (19)$$

$$b(t) = \frac{a(t)X(t)+1}{X^2(t)} \quad (20)$$

Reemplazando (19) y (20) en (14) e integrando la parte izquierda de (13) obtenemos

$$\frac{1}{6}(-1 + \sqrt{3} + 2) \frac{dX(t)}{dt} = -\frac{dX(t)}{dt} - (a(t) - 2b(t)X(t)) \quad (21)$$

Con una nueva sustitución obtenemos:

$$a(t) - 2b(t)X(t) = \frac{3 - \sqrt{3}}{X(t)}$$

, finalmente

$$X(t) \frac{dX}{dt} = \frac{6(3 - \sqrt{3})}{7 + \sqrt{3}} = \frac{\gamma^2}{2}$$

Que al despejar y resolver se sigue que

$$X(t) = \gamma t^{\frac{1}{2}},$$

ya que $X(0) = 0$ y se determina completamente(14).

APÉNDICE 2

USO DEL MÉTODO DE DIFERENCIAS FINITAS EN LA SIMULACIÓN DEL CRECIMIENTO DE CAPAS.

El método de diferencias finitas ha sido ampliamente utilizado en la solución de problemas de contorno y en particular en la solución de problemas de frontera móviles.

A continuación presentamos un esquema en diferencias construido durante el presente trabajo de tesis con el objetivo de estudiar modelos matemáticos estrechamente relacionados con el problema formulado en esta disertación y cuya utilización puede resultar en posibles mejores aproximaciones de la solución y una mejor comprensión del fenómeno original [44]. Se realizan varios experimentos numéricos, mismos que son comparados con resultados de otros autores.

En el modelo matemático (1)-(9) del Capítulo 1, se reemplaza la condición de flujo nulo en la frontera ficticia (9) por

$$\frac{d\xi_3}{dt} = 0 \quad (9)$$

Esta nueva condición significa que el espesor de la zona de difusión es constante.

1. ESQUEMA EN DIFERENCIAS FINITAS CLÁSICO DE MALLA MÓVIL

La derivada parcial respecto al tiempo de la concentración se expresa mediante una aproximación de primer orden de la primera diferencia hacia atrás, dada por

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \approx \frac{{}^{m,n}C_i - {}^{m,n-1}C_i}{\Delta t}, \quad (10)$$

Donde C_i , es la concentración en cada fase. La segunda derivada parcial en el nodo (m, n) de la concentración respecto a la variable espacial x , es aproximada por la diferencia central de segundo orden

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \approx \frac{{}^{m+1,n}C_i - 2{}^{m,n}C_i + {}^{m-1,n}C_i}{\Delta x_i^2}. \quad (11)$$

Aquí Δx_i y Δt representan la longitud de los pasos en x_i para $i = 1, 2, 3$ y t , respectivamente. La discretización del argumento x está representada por m , y el argumento t está representado por n . En consecuencia, en esta notación, ${}^{m,n}C_i = C_i(x_m, t_n)$. Mediante la sustitución de (10) y (11) en las ecuaciones de difusión, las ecuaciones de difusión discretizadas están dadas por

$$-\lambda_i {}^{m-1,n}C_i + (1 + 2\lambda_i) {}^{m,n}C_i - \lambda_i {}^{m+1,n}C_i = {}^{m,n-1}C_i, \quad (12)$$

Donde

$$\lambda_i = \frac{D_i \Delta t}{\Delta x_i^2}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Las condiciones de Stefan se discretizan según la aproximación de primer orden

$$L_i^{n+1} = L_i^n + \frac{D_{i+1} \Delta t}{\bar{c}_{i,i+1}} m,n C_{i+1}^{(1)} - \frac{D_i \Delta t}{\bar{c}_{i,i+1}} m,n C_i^{(1)}, \quad (13)$$

donde

$$m,n C_i^{(1)} = \frac{1}{\Delta x_i} (m,n C_i - m-1,n C_i), \quad (14)$$

$$m,n C_{i+1}^{(1)} = \frac{1}{\Delta x_{i+1}} (m+1,n C_{i+1} - m,n C_{i+1}), \quad (15)$$

son las discretizaciones hacia atrás (14) y adelante (15) de las derivadas de primer orden de la concentración evaluadas en la interfase L_i^n , y $\Delta x_i = x_i^{m+1} - x_i^m$ con $L_1 = \zeta_0 + \zeta_1$, $L_2 = \zeta_0 + \zeta_1 + \zeta_2$, y $L_3 = \zeta_0 + \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3$. Este esquema en diferencias finitas constituye un esquema en diferencias clásico de malla móvil (FDM-CS).

2. EXPERIMENTOS NUMÉRICOS EN UN CASO BICAPA SIN EROSIÓN SUPERFICIAL

El perfil inicial de la concentración se asume lineal en cada fase y la zona de difusión para realizar las simulaciones con el FDM-CS y el HBIM. Tales aproximaciones se hallan a partir de las condiciones de frontera en cada interfase. Además, iniciamos la simulación con $t_0 = 120$ s, cuando las capas compactas de nitruros ϵ , γ' y la zona de difusión α ya están formadas.

En esta sección los datos de límites de solubilidad y coeficientes de difusión constantes son tomados de (Mufu Yan, 2000), mismos que son consistentes con el diagrama de fases del sistema termodinámico Fe-N y los coeficientes de difusión efectivos reportados en (Somers and Mittemeijer, 1995). Las concentraciones en cada interfase se siguen de

$$C_{min}^1 = 3.01 + 1.79 \times 10^{-2} T - 1.54 \times 10^{-5} T^2, \quad C_{max}^2 = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-(3476.67/T - 2.455)}}, \quad (16)$$

y

$$C_{min}^2 = \frac{25.08}{4.25 + 10^{-(2341.67/T - 1.925)}}, \quad C_{max}^3 = e^{(-4575/T + 3)}, \quad (17)$$

Donde T se mide en grados Kelvin. La temperatura de nitruración es 520 °C y se considera que no hay erosión superficial. Los coeficientes de difusión efectivos, los límites de solubilidad en cada interfase y los espesores de cada capa y la zona de difusión concentraciones en cada interfase para $t_0 = 20$ s se muestran en las tablas 4.1 y 4.2.

T	ξ_1	ξ_2	D_1	D_2	D_3
K	μm	μm	$10^{-15}\text{m}^2/\text{s}$	$10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$	$10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$
793	0.048011	0.373946	5.336743	5.855476	4.934280

Tabla A2.1. Espesores de las capas ε y γ' para $t_0 = 120$ s y coeficientes de difusión efectivos tomados de (Mufu Yan, 2000).

$C_{\gamma'}^{\max}$	$C_{\gamma'}^{\min}$	C_{α}^{\max}	C_{α}^{\min}
5.8849	5.7738	0.0627	0.00

Tabla A2.2 Límites de solubilidad del Nitrogeno en wt % en cada interfase para $T = 793$ °K.

La Figura 4.1 ilustra la evolución de los espesores de las capas ε y γ' cuando el espesor de la zona de difusión ξ_a se incrementa de $125 \mu\text{m}$ a $78,125 \mu\text{m}$. El valor máximo para el tiempo fue $t_{\max} = 36,000$ s; por tanto, la ventana de tiempo usado en estas simulaciones es $t_{\max} - 120 = 35,880$ s. Las soluciones obtenidas empleando el HBIM y el FDM-CS ajustan casi perfectamente. La Figura 4.2 también muestra que estas soluciones no difieren significativamente dentro de la ventana de tiempo considerada y espesores de la zona de difusión $\xi_a \geq 15,625 \mu\text{m}$.

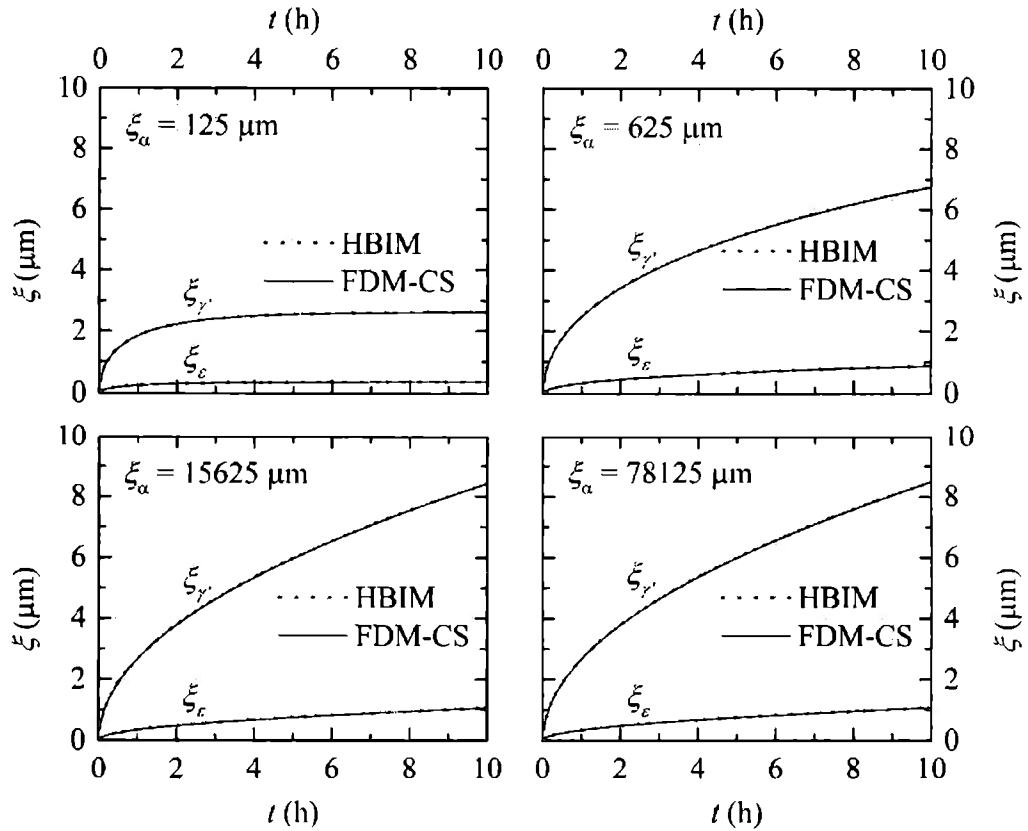


Figura A2.1.- Las soluciones mediante FDM-CS y HBIM obtenidas para los espesores de las capas ϵ y γ' para $T = 793$ °K. Cada cuadro muestra una simulación numérica con espesor constante de la zona de difusión.

Es razonable esperar que los datos experimentales puedan ser validados o aproximados mediante el método FDM-CS o el método HBIM cuando el espesor de la zona de difusión sea hasta que las soluciones no cambien en la ventana de tiempo del resultado experimental.

Una conclusión interesante del modelo propuesto radica en el establecimiento de una expresión analítica cerrada para el espesor de cada capa y el perfil de concentración de nitrógeno en el límite asintótico de tiempo. Lo anterior es posible gracias a las condiciones de frontera en la zona de difusión. Ya que la concentración al final de la zona de difusión se asume nula, es posible obtener a partir de la teoría básica de transporte el espesor de cada capa para valores grandes del tiempo según

$$\xi_{2\text{-lim}} = \frac{D_2(C_{\max}^2 - C_{\min}^2)}{D_3(C_{\max}^3 - C_{\min}^3)} \xi_3, \quad (18)$$

para el espesor de la capa γ' y

$$\xi_{1\text{-lim}} = \frac{D_1(C_{\max}^1 - C_{\min}^1)}{D_2(C_{\max}^2 - C_{\min}^2)} \xi_{2\text{-lim}}, \quad (19)$$

para el espesor de la capa. Aquí, $\xi_{1\text{-lim}}$ y $\xi_{2\text{-lim}}$ representan los valores límites de los espesores de cada capa. Puesto que asumimos que el espesor de la zona de difusión es constante, entonces el flujo a través de la región también es constante. El espesor de la capa γ' crecerá hasta que el flujo de esta capa sea igual al flujo constante a través de la zona de difusión. En este momento el flujo neto a través de cada interfase será nulo, lo que también entraña interesantes consecuencias físicas para los perfiles de concentración de nitrógeno a tiempos grandes.

En estas circunstancias dado que el flujo neto es nulo a través de cualquier punto de la muestra, también podemos obtener el valor límite del perfil de concentración del nitrógeno. Si elegimos un punto arbitrario dentro de la muestra y planteamos que el flujo que entra es igual al flujo que sale a través de este punto, tendremos para un punto en la posición x dentro de la capa ε

$$\frac{D_1(C_{max}^l - C_1)}{x} = \frac{D_1(C_1 - C_{min}^l)}{\xi_{1\text{-lim}} - x}, \quad (20)$$

Y resolviendo para C_1 obtendremos el perfil de concentración en la capa ε

$$C_{1\text{-lim}}(x) = C_{max}^l - (C_{max}^l - C_{min}^l) \frac{x}{\xi_{1\text{-lim}}}. \quad (21)$$

Análogamente y de forma directa, se obtiene el perfil de concentración en la capa γ'

$$C_{\gamma'\text{-lim}}(x) = C_{\gamma'}^{\max} - (C_{\gamma'}^{\max} - C_{\gamma'}^{\min}) \left(\frac{x - \xi_{\varepsilon\text{-lim}}}{\xi_{\gamma'\text{-lim}}} \right), \quad (22)$$

Donde los valores límites de los espesores de las capas ε y γ' están dados por las expresiones (18) y (19). Una notable conclusión se infiere a partir de (21) y (22): el límite en el tiempo del perfil de concentración en cada capa es exactamente lineal. Este resultado no depende del perfil inicial, el comportamiento pronosticado, dadas las expresiones (18) y (19), se ilustra en la Figura 4.2. Se muestran varias simulaciones para diferentes espesores de la zona de difusión, usando el FDM-CS y el HBIM, con los parámetros físicos dados en las tablas 4.1 y 4.2. Los valores asintóticos correspondientes también se muestran en la figura 4.2, donde se observa que los resultados encontrados por ambos métodos se ajustan perfectamente con los valores pronosticados.

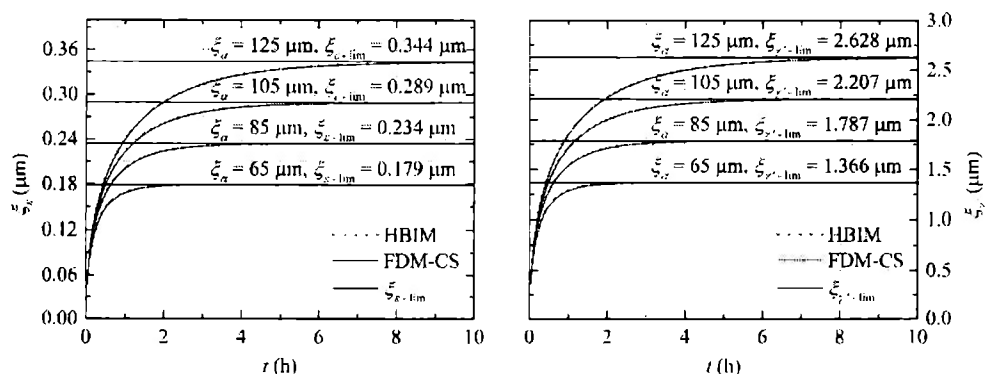


Figura A2.2.- La evolución en el tiempo de los espesores de las capas compacta de nitruros ϵ y γ' obtenidas usando el FDM-CS y el HBIM para diferentes espesores de la zona de difusión. Los espesores en $t_0 = 120$ s para las capas ϵ y γ' se muestran en la tabla 4.1. Los valores asintóticos pronosticados por las expresiones (18) y (19) también se muestran.

Para continuar la validación de las simulaciones numéricas, mostramos en la figura A2.3, la evolución de la concentración en dos puntos diferentes al interior de la muestra. Seleccionamos un punto en $x = 0.30 \mu\text{m}$ de tal manera que inicialmente esté situado en la capa γ' . La concentración en este punto cambiará abruptamente cuando la capa ϵ alcance esta posición. De forma similar, seleccionamos otro punto en $x = 2.50 \mu\text{m}$ de forma que esté ubicado en la zona de difusión. En cierto tiempo, cuando la capa γ' alcance esta posición, la concentración variará abruptamente hasta el valor que corresponda a la capa γ' .

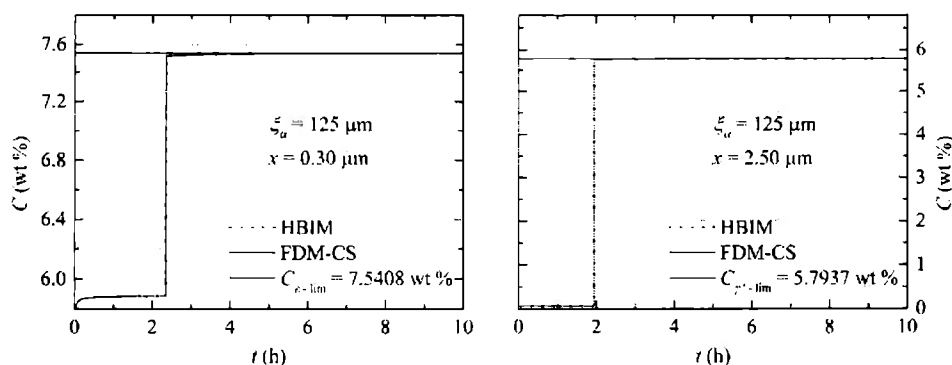


Figura A2.3.- La evolución de la concentración para a) $x = 0.30 \mu\text{m}$ y b) $x = 2.50 \mu\text{m}$ obtenidas con el FDM-CS y el HBIM para un espesor de la zona de difusión $\xi_{\alpha}^0 = 0.125 \mu\text{m}$. Los grosores de las capas ϵ y γ' para $t_0 = 120$ s, a partir de los cuales las simulaciones basadas en el FDM-CS y el HBIM comienzan, se muestran en la tabla 4.1. Los límites asintóticos son mostrados en cada caso.

A partir de la figura 4.3, se puede observar que ambos métodos aproximan los valores pronosticados por las ecuaciones (21) y (22) para valores grandes del tiempo. Aún si el perfil inicial de concentración es parabólico, la dinámica del transporte de nitrógeno gradualmente le da forma

al perfil, hasta que el comportamiento es exactamente lineal en este límite temporal. Incluso, para pequeños intervalos de tiempo, hemos encontrado que para este mecanismo de difusión provee un rápido acercamiento a perfiles de concentración cercanos a un comportamiento lineal.

3. EXPERIMENTOS NUMÉRICOS DEL CRECIMIENTO DE UNA CAPA CON EROSIÓN SUPERFICIAL (HIERRO PURO)

Los métodos FDM-CS y HBIM son empleados y comparados con los resultados de Marciniak [cita] donde la superficie del hierro puro se pulveriza en un proceso de nitruración por plasma a $530^{\circ}C$. La erosión superficial es modelada por

$$\xi_0(t) = rt \quad (23)$$

donde r es la tasa de la erosión superficial medida en m/h. Los datos para el experimento numérico pueden ser obtenidos a partir de las expresiones (18) and (19) para las concentraciones en cada interfase. Los coeficientes de difusión para la capa γ' y la zona de difusión a $530^{\circ}C$ son $D_2 = 6.368162483 \times 10^{-14} m^2/s$ y $D_3 = 5.715620779 \times 10^{-12} m^2/s$. Las concentraciones en cada interfase están dados en la tabla A2.3

$C_{\gamma'}^{\max}$	$C_{\gamma'}^{\min}$	C_{α}^{\max}	C_{α}^{\min}
5.8849	5.7738	0.0627	0.00

Tabla A2.3.- Concentraciones en wt % en cada interfase para $T = 803K$, de acuerdo con las expresiones (16) y (17).

En la figura A2.4, se muestran los resultados obtenidos con los métodos FDM-CS y HBIM para diferentes tasas de pulverización. Según lo esperado, el crecimiento de la única capa no es parabólico debido a la pulverización de la superficie de hierro puro. La cinética de crecimiento monocapa no es parabólica debido al desprendimiento de átomos superficial. Ambos FDM-CS y HBIM muestran un muy buen ajuste con los datos experimentales de Marciniak para una tasa de erosión superficial constante de $0.65 \times 10^{-6} m/h$. La simulación inicia a partir de $t_0 = 1021.581399 s$, con espesor de la capa γ' $\xi_2 = 2.374342599 \mu m$. Los datos experimentales están disponibles hasta un intervalo de tiempo $t_{\max} = 1.316279403 \times 10^{-5} s$.

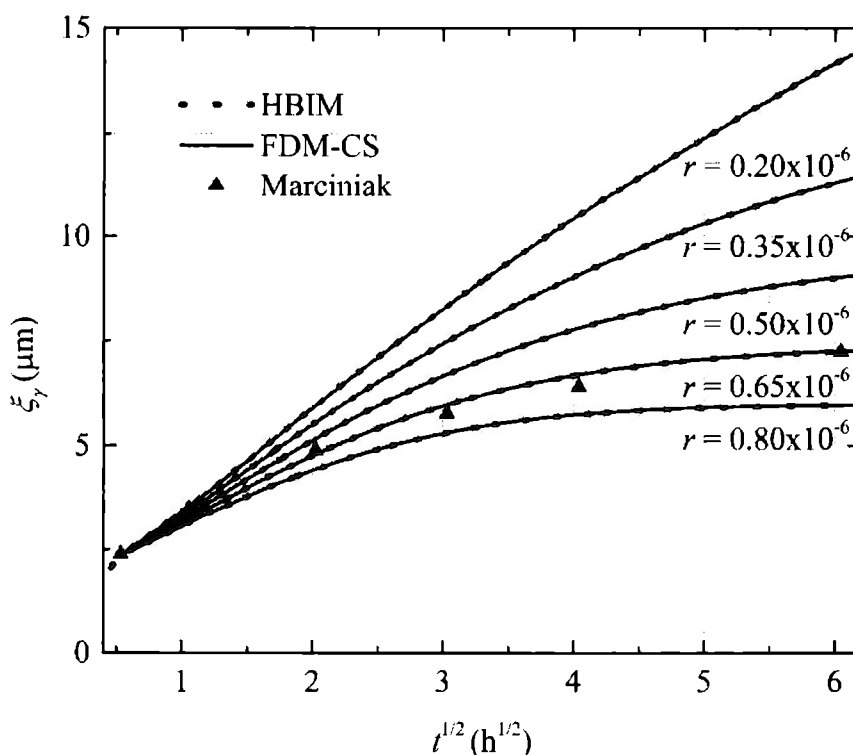


Figura A2.4.- Comparación entre las soluciones obtenidas los métodos FDM-CS y HBIM con los resultados experimentales de Marciniak, [cita] para el crecimiento de espesor de la capa γ' sujeta a diferentes tasas de erosión superficial. r es la tasa de pulverización en m/h. El menor error entre las soluciones aproximadas y los datos experimentales se tiene para $r = 0.65 \times 10^{-6}$ m/h.

4. EXPERIMENTOS NUMÉRICOS DEL CRECIMIENTO DE DOS CAPAS SIN EROSIÓN SUPERFICIAL (HIERRO PURO)

A continuación, comparamos las soluciones obtenidas por ambos métodos FDM-CS y HBIM con los resultados experimentales de Somers y Mittemeijer [cita] de nitruración gaseosa del hierro puro a $T = 843$ K. Las concentraciones en cada interfase y los coeficientes de difusión se muestran en la tabla 4.4. Las simulaciones numéricas comienzan en $t_0 = 3001.22$ s, y espesores de las capas ϵ y γ' iguales a $\xi_1(t_0) = 4.16 \mu\text{m}$ and $\xi_2(t_0) = 1.17 \mu\text{m}$, respectivamente.

C_{ϵ}^{\max}	C_{ϵ}^{\min}	$C_{\gamma'}^{\max}$	$C_{\gamma'}^{\min}$	C_{α}^{\max}	C_{α}^{\min}
26.34	23.59	19.923	19.479	0.365	0.00

Tabla A2.4.- Concentraciones de Nitrógeno at % en cada interfase (Somers and Mittemeijer, 1995), para $T = 843$ °K.

Los coeficientes de difusión a 843K en cada capa y zona de difusión son $D_1 = 4.65 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$, $D_2 = 7.66 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ y $D_3 = 9.93 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$, respectivamente. La Figure 5 muestra una

comparación entre las simulaciones numéricas propuestas con el modelo que asume el espesor la zona de difusión constante y los resultados experimentales de (Somers and Mittemeijer, 1995) para el crecimiento de las capas ϵ , γ' y la zona compuesta. Los valores pronosticados por las simulaciones numéricas se desvían a lo sumo en 6.32% de los datos experimentales de la capa compuesta.

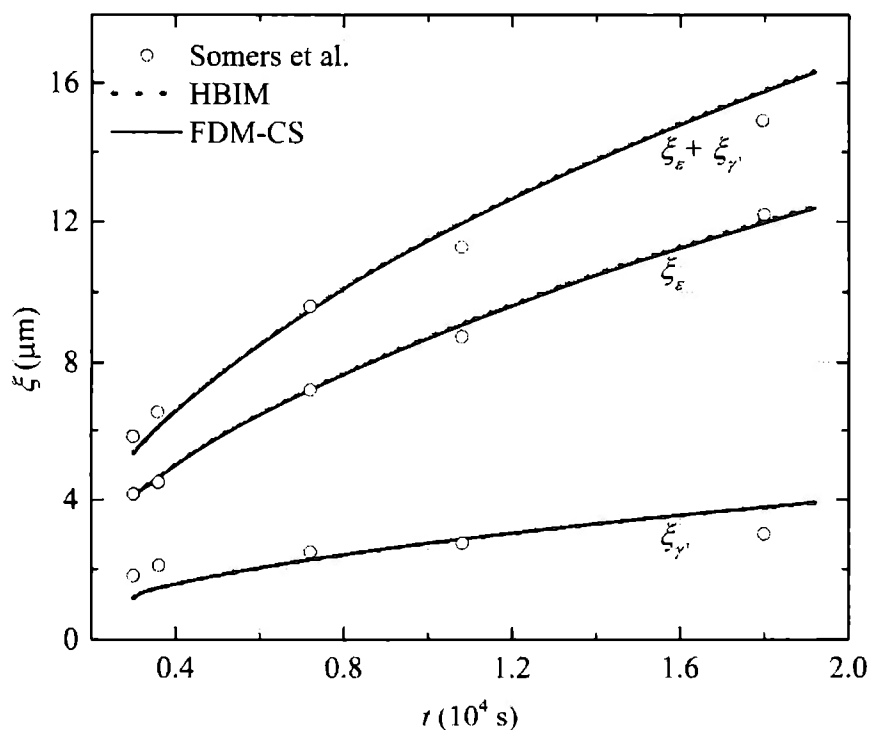


Figura A2.5.- Simulaciones numéricas mediante FDM-CS y HBIM según el modelo con zona de difusión constante y datos experimentales (Somers and Mittemeijer, 1995) para los espesores de las capas γ' , ϵ y la capa compuesta durante la nitruración gaseosa de hierro puro.

En la Figura 6, se muestra el perfil de concentración de Nitrógeno para $t = 120$ s y se compara con resultados experimentales (Somers and Mittemeijer, 1995). La concentración se mide en % at.

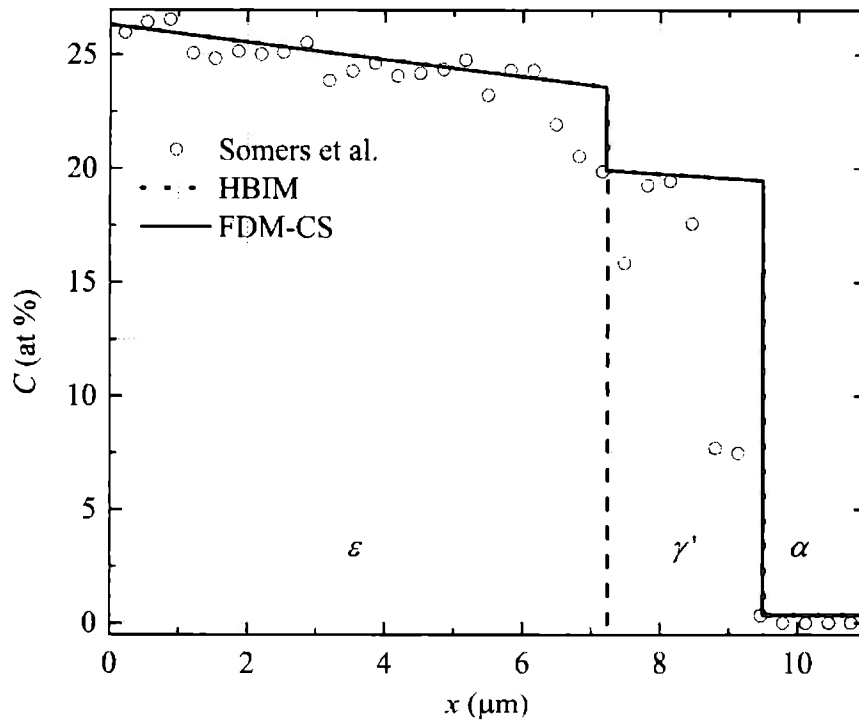


Figura A2.6.- Simulaciones numéricas según FDM-CS y HBIM del modelo con espesor constante de la zona de difusión y datos experimentales (Somers and Mittemeijer, 1995) para los perfiles de concentración de nitrógeno después de 2h nitruración.

Finalmente, comparamos las simulaciones numéricas según FDCM-CS y HBIM con una condición diferente y la simulación numérica de [23], misma que considera crecimiento parabólico de las capas durante la nitruración por plasma pulsado a 520°C en un intervalo de tiempo de 10h. El modelo de [23], considera un pequeño salto en la concentración de nitrógeno de 0.01 wt % al final de la zona de difusión. En consecuencia, variamos nuestro modelo considerando en lugar de la condición de espesor constante de la zona de difusión constante a otra condición que capture las características del problema. Así, en el borde de la zona de difusión establecemos la condición

$$C_{\alpha}^{\min} \frac{dL_3}{dt} = -D_{\alpha} \frac{\partial C_{\alpha}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L_3}. \quad (24)$$

Las concentraciones en cada interfase y los coeficientes de difusión para cada capa se presentan en las tablas 4.5 y 4.6. En la Figura 7 se observa un buen ajuste entre las simulaciones según FDM-CS, HBIM propuestas en nuestro trabajo, la simulación propuesta por [23] y los datos experimentales de aquel trabajo.

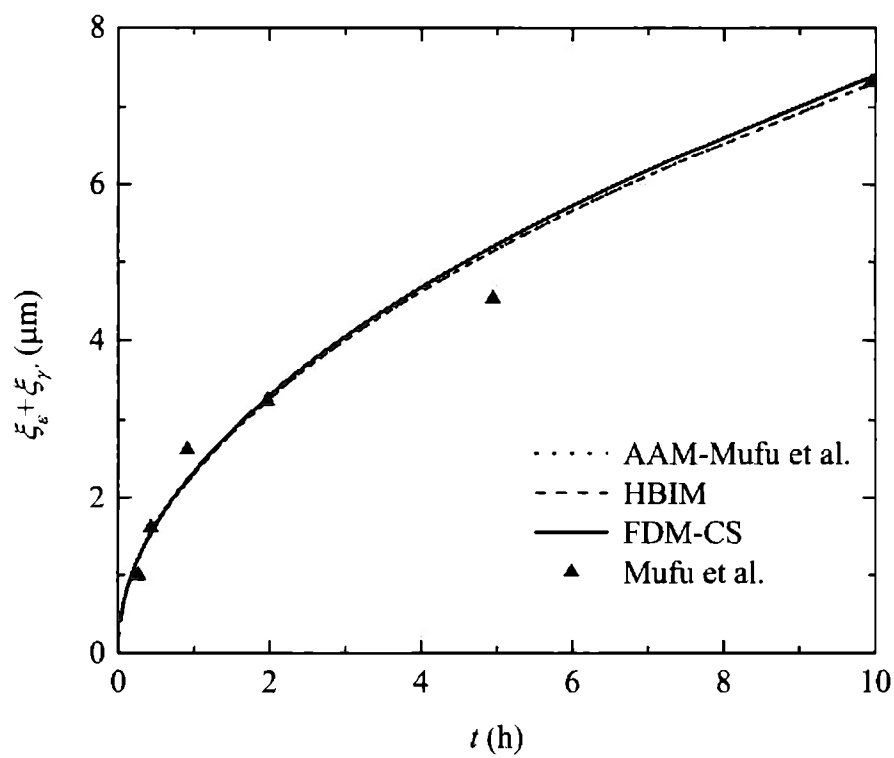


Figura A2.7.- Comparación entre las simulaciones de FDM-CS, HBIM, [23] y sus datos experimentales del crecimiento de la capa compacta $L_2 = \xi_1 + \xi_2$ durante la nitruración por plasma pulsado de hierro puro a 793 °K. El espesor inicial de las capas para $t_0 = 120\text{s}$ y los datos para desarrollar las simulaciones numéricas según FDM-CS y HBIM se muestran en las tablas 4.1 y 4.2.

Apéndice 3

Deducción del Sistema Algebraico-Diferencial (SAD), Caso de Frentes Planos

El Sistema de nueve Ecuaciones Algebraico-Diferenciales (15)-(23) del punto 1.2 se obtiene a partir de las condiciones de frontera y de Stefan en las interfases ε - γ' y γ' - α , la Segunda ley de Fick en las fases ε , γ' y la zona de difusión α . A continuación se presenta el desarrollo de dichas ecuaciones mediante el Método Integral de Balance de Calor (HBIM).

Los perfiles de concentración de nitrógeno en cada fase y zona de difusión se representan como:

$$C_1(x, t) = C_{min}^1 + a_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) + b_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x)^2, \quad \xi_0(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t), \quad t > t_0 \quad (1)$$

$$C_2(x, t) = C_{min}^2 + a_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) + b_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t), \quad t > t_0 \quad (2)$$

$$C_3(x, t) = C_{max}^3 + a_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) + b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < x < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t), \quad t > t_0 \quad (3)$$

Que son las ecuaciones (12), (13) y (14) del capítulo 1.

Evaluando (1) en las frontera $x = \xi_0(t)$ por la derecha:

$$C_1(x, t)|_{x=(\xi_0(t))^+} = C_{min}^1 + a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t)(\xi_1(t))^2 = C_s$$

Reagrupando términos:

$$a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t)\xi_1^2(t) = C_s - C_{min}^1 \quad (4)$$

Esto es (15) de 1.2

Evaluando (2) en frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t)$ por la derecha:

$$C_2(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = C_{min}^2 + a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t)(\xi_2(t))^2 = C_{max}^2$$

Simplificando, queda:

$$a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t)\xi_2^2(t) = C_{max}^2 - C_{min}^2 \quad (5)$$

(16) de 1.2

Y evaluando (3) en frontera $x = \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$ por la izquierda:

$$C_3(x, t)|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^-} = C_{max}^3 - a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t)(\xi_3(t))^2 = C_0$$

Que es igual a:

$$a_3(t)\xi_3(t) - b_3(t)\xi_3^2(t) = C_{max}^3 - C_0 \quad (6)$$

Que es la (17) de 1.2

Mostraremos ahora cómo se obtienen las ecuaciones en las interfases $\varepsilon\text{-}\gamma'$ y $\gamma'\text{-}\alpha$ mediante las condiciones de Stefan.

Calculando ésta condición en la primer interfaz:

$$\left(C_1((\xi_0(t) + \xi_1(t))^- , t) - C_2((\xi_0(t) + \xi_1(t))^+ , t) \right) \frac{\partial}{\partial t} (\xi_0(t) + \xi_1(t)) = D_2 \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} - D_1 \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^-} \quad (7)$$

Realizando la derivada en (1) y evaluando en la frontera por la izquierda:

$$\frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^-} = -a_1(t) - 2b_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) = -a_1(t) \quad (8)$$

Realizando la derivada en (2) y evaluando en la misma frontera por la derecha:

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = -a_2(t) - 2b_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) = -a_2(t) - 2b_2(t)\xi_2(t) \quad (9)$$

Sustituyendo (8) y (9) en (7):

$$(C_{min}^1 - C_{max}^2)(\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) = D_1 a_1(t) - D_2(a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)) \quad (10)$$

Con la Segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(x,t)}{\partial x^2} = 2D_2 b_2(t) \quad (11)$$

evaluamos en la frontera $\xi_0(t)+\xi_1(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{dC_2(x,t)}{dt} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)} &= \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{d(\xi_0(t) + \xi_1(t))}{dt} + \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} = \frac{dC_{min}^2}{dt} = 0 \\ \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)} &= -a_2(t) - 2b_2(t)\xi_2(t) \\ -(a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t))(\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) + 2D_2 b_2(t) &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Despejamos $\xi_0'(t) + \xi_1'(t)$:

$$\xi_0'(t) + \xi_1'(t) = \frac{2D_2 b_2(t)}{a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)} \quad (13)$$

Sustituyendo (13) en (10):

$$(C_{min}^1 - C_{max}^2) \left(\frac{2D_2 b_2(t)}{a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)} \right) = D_1 a_1(t) - D_2 (a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t)) \quad (14)$$

Para la segunda interfaz, tenemos que la condición de Stefan es:

$$\left(C_2 \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))^- , t \right) - C_3 \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))^+ , t \right) \right) \frac{\partial}{\partial t} (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) = D_3 \left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} - D_2 \left. \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \right|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} \quad (15)$$

Realizando la derivada en (2) y evaluando en la interfaz por la derecha:

$$\left. \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \right|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = -a_2(t) - 2b_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) = -a_2(t) \quad (16)$$

Realizando la derivada en (3) y evaluando en la interfaz por la izquierda:

$$\left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} = -a_3(t) - 2b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) = -a_3(t) \quad (17)$$

Sustituimos (15) y (16) en (17) para obtener:

$$(C_{min}^2 - C_{max}^3) (\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t)) = D_2 a_2(t) - D_3 a_3(t) \quad (18)$$

De forma análoga a la frontera anterior, utilizamos la Segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 C_3(x,t)}{\partial x^2} = 2D_3 b_3(t) \quad (19)$$

Derivando (2) y (3) respecto al tiempo, tenemos:

$$\left. \frac{dC_i(x,t)}{dt} \right|_{\xi_i(t)} = \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \frac{\partial \xi_i(x)}{\partial t} + \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{dC_{min}^i}{dt} = 0 \quad (20)$$

A continuación evaluando (20) en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC_3(x,t)}{dt} \right|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} &= \left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{d(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))}{dt} + \left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} \right|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \\ &= \frac{dC_{max}^3}{dt} = 0 \\ \left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} &= -a_3(t) \\ -a_3(t) (\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t)) + 2D_3 b_3(t) &= 0 \end{aligned}$$

Despejamos $\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t)$:

$$\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t) = \frac{2D_3 b_3(t)}{a_3(t)} \quad (21)$$

Finalmente, sustituyendo (21) en (18):

$$2(C_{min}^2 - C_{max}^3) \left(\frac{2D_3 b_3(t)}{a_3(t)} \right) = D_2 a_2(t) - D_3 a_3(t) \quad (22)$$

$$2D_3(C_{min}^2 - C_{max}^3) b_3(t) = (D_2 a_2(t) - D_3 a_3(t)) a_3(t) \quad (23)$$

En seguida tomamos la condición de flujo nulo en (3):

$$\left. \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \right|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^+} = 0 \quad (24)$$

Arroja:

$$\begin{aligned} -a_3(t) - 2b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) \Big|_{x=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^-} &= 0 \\ -a_3(t) - 2b_3(t)(-\xi_3(t)) &= 0 \end{aligned}$$

Y simplificando:

$$a_3(t) - 2b_3(t)\xi_3(t) = 0 \quad (25)$$

Que es la ecuación (20) de 1.2.

La segunda Ley de Fick se satisface en promedio en cada fase y en la zona de difusión, para cada concentración:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} dx = D_1 \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial^2 C_1(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (26)$$

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} dx = D_2 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial^2 C_2(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (27)$$

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} dx = D_3 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial^2 C_3(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (28)$$

Para el lado izquierdo de las ecuaciones (26), (27) y (28), $i = 1, 2, 3$ la derivada total respecto al tiempo es:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} C_i(x,t) dx \right) &= \int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} dx + C_i(\xi_i(t), t) \frac{d}{dt} \left(\sum_{j=0}^i \xi_j(t) \right) - \\ &C_i(\xi_{i-1}(t), t) \frac{d}{dt} \left(\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t) \right) \end{aligned} \quad (29)$$

En donde se utilizó la regla de la cadena:

$$\frac{dC(x(t), t)}{dt} = \frac{\partial C(x(t), t)}{\partial x} \frac{dx(t)}{dt} + \frac{\partial C(x(t), t)}{\partial t}$$

Despejando el primer término de la derecha:

$$\frac{\partial C(x(t), t)}{\partial t} = \frac{dC(x(t), t)}{dt} - \frac{\partial C(x(t), t)}{\partial x} \frac{dx(t)}{dt}$$

E integrando:

$$\begin{aligned} \int_{g(t)}^{f(t)} \frac{\partial C(x(t), t)}{\partial t} dx \\ = \frac{d}{dt} \left(\int_{g(t)}^{f(t)} C(x(t), t) dx \right) - \left(C(x(t), t) \frac{dx(t)}{dt} \right) \Big|_{x=f(t)} \\ + \left(C(x(t), t) \frac{dx(t)}{dt} \right) \Big|_{x=g(t)} \end{aligned}$$

Empleando para ello el Teorema Fundamental del Cálculo:

$$\int_a^b \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} dx = C(x, t) \Big|_{x=f(t)} - C(x, t) \Big|_{x=g(t)}$$

Utilizando la propiedad de que la derivada de una suma es la suma de las derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} C_i(x, t) dx \right) = \int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dx + C_i(\xi_i(t), t) \sum_{j=0}^i \xi'_j(t) - \\ C_i(\xi_{i-1}(t), t) \sum_{j=0}^{i-1} \xi'_j(t) \end{aligned} \quad (30)$$

Despejando la derivada parcial, queda para el lado izquierdo:

$$\int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \left(\int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} C_i(x, t) dx \right) - C_i(\xi_i) \sum_{j=0}^i \xi'_j(t) + C_i(\xi_{i-1}) \sum_{j=0}^{i-1} \xi'_j(t) \quad (31)$$

Por otro lado, para el lado derecho tenemos:

$$\int_{\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)}^{\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} dx = \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\sum_{j=0}^i \xi_j(t)} - \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\sum_{j=0}^{i-1} \xi_j(t)} \quad (32)$$

Para $i = 1$ en la ecuación (1), realizamos las operaciones (31) y (32):

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} C_1(x, t) dx \right) - C_{min}^1(\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) + C_S \xi_0'(t) \quad (33)$$

Integramos el primer término del lado derecho de la ecuación (33):

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} C_1(x, t) dx = C_{min}^1 \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} dx + a_1(t) \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) dx + b_1(t) \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) - x)^2 dx \quad (34)$$

Con lo que se obtiene:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} C_1(x, t) dx = C_{min}^1 \xi_1(t) + \frac{a_1(t)}{2} \xi_1^2(t) + \frac{b_1(t)}{3} \xi_1^3(t) \quad (35)$$

Derivamos ahora éste resultado, como está indicado en la ecuación (33):

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} C_1(x, t) dx \right) = C_{min}^1 \xi_1'(t) + a_1(t) \xi_1(t) \xi_1'(t) + b_1(t) \xi_1^2(t) \xi_1'(t) + \frac{a_1'(t)}{2} \xi_1^2(t) + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1^3(t) \quad (36)$$

Reagrupando términos:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} C_1(x, t) dx \right) = C_{min}^1 \xi_1'(t) + \left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t) \xi_1(t)) \xi_1(t) \xi_1'(t) \quad (37)$$

Introduciendo éste resultado en la ecuación (33), tenemos:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} dx = C_{min}^1 \xi_1'(t) + \left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t) \xi_1(t)) \xi_1(t) \xi_1'(t) - C_{min}^1 \xi_0'(t) - C_{min}^1 \xi_1'(t) + C_S \xi_0'(t) \quad (38)$$

Eliminando términos, el lado izquierdo de la ecuación (38) queda:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} dx = \left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t) \xi_1(t)) \xi_1(t) \xi_1'(t) + (C_S - C_{min}^1) \xi_0'(t) \quad (39)$$

La ecuación (32), para $i = 1$ queda:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial^2 C_1(x, t)}{\partial x^2} dx = \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} dx = \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_0(t)+\xi_1(t)} - \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_0(t)} \quad (40)$$

Realizando la derivada indicada en el lado derecho de la ecuación anterior en (1):

$$\frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (C_{min}^1 + a_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) + b_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x)^2) = -a_1(t) - 2b_1(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) - x) \quad (41)$$

Evaluando para el primer término de la derecha en (33):

$$\left. \frac{\partial c_1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_0(t)+\xi_1(t)} = -a_1(t) \quad (42)$$

Y para el segundo término de la misma ecuación:

$$\left. \frac{\partial c_1(x,t)}{\partial x} \right|_{x=\xi_0(t)} = -a_1(t) - 2b_1(t)\xi_1(t) \quad (43)$$

Sustituyendo (42) y (43) en (40), obtenemos:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial^2 c_1(x,t)}{\partial x^2} dx = -a_1(t) + a_1(t) + 2b_1(t)\xi_1(t) = 2b_1(t)\xi_1(t) \quad (44)$$

Sustituyendo (39) y (44) en (26), obtenemos la primera ecuación algebraico-diferencial para la concentración $C_1(x, t)$:

$$\left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t)\xi_1(t)) \xi_1(t) \xi_1'(t) + (C_S - C_{min}^1) \xi_0'(t) = 2D_1 b_1(t) \xi_1(t) \quad (45)$$

Que es (21) de 1.2.

Para $i = 2$ sustituyendo (32) en el lado izquierdo de (27) resulta:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial c_2(x,t)}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} C_2(x,t) dx \right) - C_{min}^2 (\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t)) + C_{max}^2 (\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) \quad (46)$$

La integral del primer término del lado derecho de (46) es igual a:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} C_2(x,t) dx = C_{min}^2 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} dx + a_2(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) dx + b_2(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2 dx \quad (47)$$

Resolviendo las integrales, no queda como:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} C_2(x,t) dx = C_{min}^2 \xi_2(t) + \frac{a_2(t)}{2} \xi_2^2(t) + \frac{b_2(t)}{3} \xi_2^3(t) \quad (48)$$

Derivando respecto a t (48), obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} C_2(x,t) dx \right) \\ = C_{min}^2 \xi_2'(t) + \frac{a_2'(t)}{2} \xi_2^2(t) + a_2(t) \xi_2(t) \xi_2'(t) + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2^3(t) \\ + b_2(t) \xi_2^2(t) \xi_2'(t) \end{aligned}$$

Reagrupando términos, es igual a:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} C_2(x,t) dx \right) = C_{min}^2 \xi_2'(t) + \left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t) \xi_2(t)) \xi_2(t) \xi_2'(t) \quad (49)$$

Sustituyendo la ecuación (49) en (46), se obtiene:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} dx = C_{min}^2 \xi_2'(t) + \left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t) \xi_2(t)) \xi_2(t) \xi_2'(t) - C_{min}^2 \xi_0'(t) - C_{min}^2 \xi_1'(t) - C_{min}^2 \xi_2'(t) + C_{max}^2 \xi_0'(t) + C_{max}^2 \xi_1'(t) \quad (50)$$

Simplificando, el lado derecho de (27) es igual a:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} dx = \left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t) \xi_2(t)) \xi_2(t) \xi_2'(t) + (C_{max}^2 - C_{min}^2) (\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) \quad (51)$$

Para el lado izquierdo de (23) tenemos al sustituir en (32):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial^2 C_2(x,t)}{\partial x^2} dx = \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} - \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \quad (52)$$

Derivando (23) para obtener los términos del lado derecho de (52):

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial (C_{min}^2 + a_2(t)(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)-x) + b_2(t)(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)-x)^2)}{\partial x} = -a_2(t) - 2b_2(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) \quad (53)$$

Evaluando para obtener el primer término:

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} = -a_2(t) \quad (54)$$

Y para el segundo término:

$$\frac{\partial C_2(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)} = -a_2(t) - 2b_2(t) \xi_2(t) \quad (55)$$

Sustituyendo (54) y (55) en (52):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial^2 C_2(x,t)}{\partial x^2} dx = 2b_2(t) \xi_2(t) \quad (56)$$

Y sustituyendo (51) y (56) en (27), obtenemos la segunda ecuación algebraico-diferencial:

$$\left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t) \xi_2(t)) \xi_2(t) \xi_2'(t) + (C_{max}^2 - C_{min}^2) (\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) = 2D_2 b_2(t) \xi_2(t) \quad (57)$$

Esto es (22) de 1.2.

Para $i = 3$, sustituimos (31) en el lado derecho de (28):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} dx = \frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} C_3(x,t) dx \right) - C_0(\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t) + \xi_3'(t)) + C_{max}^3(\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t)) \quad (58)$$

Sustituyendo (3) en la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} dx \\ &= C_{max}^3 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} dx \\ &+ a_3(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) dx \\ &+ b_3(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2 dx \end{aligned}$$

Resolviendo las integrales del lado derecho de la ecuación anterior, queda:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} dx = C_{max}^3 \xi_3(t) - \frac{a_3(t)}{2} \xi_3^2(t) + \frac{b_3(t)}{3} \xi_3^3(t) \quad (59)$$

derivando respecto a t ambos lados de esta ecuación, nos queda:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} C_3(x,t) dx \right) = C_{max}^3 \xi_3'(t) - \frac{a_3'(t)}{2} \xi_3^2(t) - a_3(t) \xi_3(t) \xi_3'(t) + \frac{b_3'(t)}{3} \xi_3^3(t) + b_3(t) \xi_3^2(t) \xi_3'(t) \quad (60)$$

Sustituyendo en (58), el lado derecho de (28) resulta:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial t} dx &= -\frac{a_3'(t)}{2} \xi_3^2(t) - a_3(t) \xi_3(t) \xi_3'(t) + \frac{b_3'(t)}{3} \xi_3^3(t) + \\ & b_3(t) \xi_3^2(t) \xi_3'(t) + (C_{max}^3 - C_0)(\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t) + \xi_3'(t)) \end{aligned} \quad (61)$$

Para el lado derecho de (28), sustituimos (61):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial^2 C_3(x,t)}{\partial x^2} dx = \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} - \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \quad (62)$$

Encontramos la derivada respecto a x de (3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} &= \frac{\partial (C_{max}^3 + a_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) + b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x)^2)}{\partial x} \\ &= -a_3(t) - 2b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) - x) \end{aligned}$$

Evaluando para encontrar el primer término de (62):

$$\frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} = -a_3(t) + 2b_3(t)\xi_3(t) \quad (63)$$

Y para el segundo término la evaluación resulta:

$$\frac{\partial C_3(x,t)}{\partial x} \Big|_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} = -a_3(t) \quad (64)$$

Sustituyendo (63) y (64) en (62):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial^2 C_3(x,t)}{\partial x^2} dx = 2b_3(t)\xi_3(t) \quad (65)$$

Se obtiene la tercer ecuación algebraico-diferencial:

$$\begin{aligned} (C_{max}^3 - C_0)(\xi_0'(t) + \xi_1'(t) + \xi_2'(t) + \xi_3'(t)) - \left(\frac{a_3'(t)}{2} - \frac{b_3'(t)}{3} \xi_3(t) \right) \xi_3^2(t) - \\ (a_3(t) - b_3(t)\xi_3(t))\xi_3(t)\xi_3'(t) = 2D_3 b_3(t)\xi_3(t) \quad (66) \end{aligned}$$

Que es la ecuación (23) de 1.2.

En resumen, obtuvimos un sistema de nueve ecuaciones diferenciales algebraicas (15)-(23) que listamos a continuación:

$$a_1(t)\xi_1(t) + b_1(t)\xi_1^2(t) = C_s - C_{min}^1$$

$$a_2(t)\xi_2(t) + b_2(t)\xi_2^2(t) = C_{max}^2 - C_{min}^2$$

$$a_3(t)\xi_3(t) + b_3(t)\xi_3^2(t) = C_{max}^3 - C_0$$

$$2(C_{min}^1 - C_{max}^2)D_2b_2(t) = (D_1a_1(t) - D_2(a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t))) (a_2(t) + 2b_2(t)\xi_2(t))$$

$$2(C_{min}^2 - C_{max}^3)D_3b_3(t) = (D_2a_2(t) - D_3a_3(t))a_3(t)$$

$$2b_3(t)\xi_3(t) = a_3(t)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{a_1'(t)}{2} + \frac{b_1'(t)}{3} \xi_1(t) \right) \xi_1^2(t) + (a_1(t) + b_1(t)\xi_1(t))\xi_1(t)\xi_1'(t) + (C_s - C_{min}^1)\xi_0'(t) \\ & = 2D_1b_1(t)\xi_1(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{a_2'(t)}{2} + \frac{b_2'(t)}{3} \xi_2(t) \right) \xi_2^2(t) + (a_2(t) + b_2(t)\xi_2(t))\xi_2(t)\xi_2'(t) \\ & + (C_{max}^2 - C_{min}^3)(\xi_0'(t) + \xi_1'(t)) = 2D_2b_2(t)\xi_2(t) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{b_3'(t)}{3} \xi_3(t) - \frac{a_3'(t)}{2} \right) \xi_3(t) = 2D_3b_3(t)$$

APÉNDICE 4

DEDUCCIÓN DEL SISTEMA ALGEBRAICO- TRASCENDENTE DIFERENCIAL, (SA-T D) CASO DE FRENTE CILÍNDRICOS

El Sistema de nueve Ecuaciones Algebraico-Diferenciales (15)-(23) del punto 2.2 se obtiene a partir de las condiciones de frontera y de Stefan en las interfases $\varepsilon-\gamma'$ y $\gamma'-\alpha$, la Segunda ley de Fick en las fases ε , γ' y la zona de difusión α . A continuación se presenta el desarrollo de dichas ecuaciones Mediante el Método Integral de balance de Calor (HBIM).

Los perfiles de concentración de nitrógeno en cada fase y zona de difusión se representan como:

$$C_1(r, t) = C_1^{min} + (a_1(t) + b_1(t)r) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)}, \quad \xi_0(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t) \quad (1)$$

$$C_2(r, t) = C_2^{min} + (a_2(t) + b_2(t)r) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) \quad (2)$$

$$C_3(r, t) = C_3^{max} + (a_3(t) + b_3(t)r) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}, \quad \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) < r < \xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t) \quad (3)$$

Condición inicial:

$$C_i(r, t_0) = f_i(r), \quad i = 1, 2, 3$$

superficie $\xi_i(t_0) = \text{dato experimental}$, $i = 1, 2, 3$. Con nueve incógnitas:

$$a_i(t), b_i(t), \xi_i(t), \quad i = 1, 2, 3$$

Condiciones de salto en las interfases:

$$C_1(\xi_0(t), t) = C_s; \quad C_1(\xi_0(t) + \xi_1(t), t) = C_{min}^1$$

$$C_2(\xi_0(t) + \xi_1(t), t) = C_{max}^2; \quad C_2(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t), t) = C_{min}^2$$

$$C_3(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t), t) = C_{max}^3; \quad C_3(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t), t) = C_0$$

Evaluando C_1 en la superficie $(\xi_0(t))^+$ desde el interior de C_1 :

$$C_1(\xi_0(t), t)|_{r=(\xi_0(t))^+} = C_1^{min} + (a_1(t) + \xi_0(t)b_1(t)) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} = C_s$$

Reagrupando términos:

$$\left(a_1(t) + \xi_0(t)b_1(t)\right) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} = C_s - C_1^{min} \quad (4)$$

Evaluando C_2 en la superficie $(\xi_0(t) + \xi_1(t))^+$ desde el interior:

$$C_2(\xi_0(t) + \xi_1(t), t) = C_2^{min} + \left(a_2(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t))b_2(t)\right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = C_2^{max}$$

Simplificando, queda:

$$\left(a_2(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t))b_2(t)\right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = C_2^{max} - C_2^{min} \quad (5)$$

Y evaluando C_3 en la superficie $(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))^-$ desde el interior:

$$\begin{aligned} & C_3(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t), t) \\ & C_3(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t), t) \\ & = C_3^{max} \\ & + \left(a_3(t) + b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t))\right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \\ & = C_0 \end{aligned}$$

Que es igual a:

$$\left(a_3(t) + b_3(t)(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t))\right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} = C_3^{max} - C_0(6)$$

Mostraremos ahora cómo se obtienen las ecuaciones en las interfases $\varepsilon|\gamma'$ y $\gamma'|\alpha$ mediante la condición de Stefan. Mediante esta condición, calculamos el balance de masa en la interfaz $\varepsilon|\gamma'$ en $C_1(r, t)|C_2(r, t)$:

$$(C_1^{min} - C_2^{max}) \left(\xi'_1(t) + \xi'_0(t)\right) = -D_1 \frac{\partial C_1(r, t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t) + \xi_1(t))^-} + D_2 \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t) + \xi_1(t))^+} \quad (7)$$

Calculando la derivada en (1) en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t)$ por la izquierda:

$$\frac{\partial C_1(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=(\xi_0(t) + \xi_1(t))^-} = \frac{a_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + 2b_1(t) \quad (8)$$

Realizando ahora la derivada en (2) y evaluando en la misma frontera por la derecha:

$$\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t) + \xi_1(t))^+} = \frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + b_2(t) \left(1 + \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}\right) \quad (9)$$

Sustituyendo (8) y (9) en (7), la condición de Stefan queda:

$$\xi'_0(t) + \xi'_1(t) = \frac{D_2 \left(\frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + b_2(t) \left(1 + \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) \right) - D_1 \left(\frac{a_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + 2b_1(t) \right)}{(C_1^{min} - C_2^{max})} \quad (10)$$

Calculamos ahora la Ley de Fick para $C_1(r,t)$ en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t)$:

$$\frac{\partial C_1(r,t)}{\partial t} = D_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} \right) \quad (11)$$

La primer derivada del lado derecho es:

$$\left. \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = \frac{a_1(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} + b_1(t) \left(1 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \right) \quad (12)$$

La segunda derivada:

$$\left. \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = \frac{b_1(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} - \frac{a_1(t)}{(\xi_0(t)+\xi_1(t))^2} \quad (13)$$

Con (12) y (13) en (10) obtenemos:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} = \frac{b_1(t)(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)))}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \quad (14)$$

Para el lado izquierdo de (11) tenemos que:

$$\left. \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial t} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = \left. \frac{dC_1(r,t)}{dt} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} - \left. \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} \left(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) \right) \quad (15)$$

El primer término del lado derecho es:

$$\left. \frac{dC_1(r,t)}{dt} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = \left(\frac{a_1(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} + b_1(t) \right) \left(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) \right) \quad (16)$$

Sustituyendo (12) y (16) en (15), nos queda:

$$\left. \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial t} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t))^+} = -b_1(t) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \left(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) \right) \quad (17)$$

Sustituyendo (14) y (17) en (11) se obtiene:

$$-b_1(t) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \left(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) \right) = D_1 \left(\frac{b_1(t)(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)))}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right)$$

Despejando las velocidades de la ecuación anterior:

$$\xi'_0(t) + \xi'_1(t) = \frac{-D_1(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)))}{(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t))} \quad (18)$$

Finalmente igualando (18) y (10), la condición de Stefan en la interfaz ε/γ' nos queda como:

$$\begin{aligned} -D_1(C_1^{min} - C_2^{max})(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t))) &= (D_2 a_2(t) - D_1 a_1(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) + \\ D_2 b_2(t) \left(1 + \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) (\xi_0(t) + \xi_1(t)) &\ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) - 2D_1 b_1(t) (\xi_0(t) + \\ &\xi_1(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \end{aligned} \quad (19)$$

La condición de Stefan (balance de masa en la interfaz $\gamma'|\alpha$) en $C_2(r, t)|C_3(r, t)$ es:

$$\left(\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)\right) (C_2^{min} - C_3^{max}) = -D_2 \frac{\partial C_2(r,t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} + D_3 \frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} \quad (20)$$

Calculando las derivadas en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$, en (2):

$$\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} = \frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t)$$

y en (3):

$$\frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} \Big|_{(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = \frac{a_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_3(t)$$

Con éstas dos ecuaciones, la condición de Stefan (20) queda:

$$\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t) = \frac{-D_2 \left(\frac{a_2(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} + b_2(t) \right) + D_3 \left(\frac{a_3(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} + b_3(t) \right)}{(C_2^{min} - C_3^{max})} \quad (21)$$

Calculamos ahora la Ley de Fick para $C_2(r, t)$ en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)$:

$$\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} = D_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} \right) \quad (22)$$

La primer derivada del lado derecho de (22) es:

$$\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} = \frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t) (1 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)))$$

y la segunda derivada del mismo lado resulta:

$$\frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} \Big|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^-} = -\frac{a_2(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))^2} + \frac{b_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}$$

Con lo que el lado derecho de (22) es:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} = \frac{b_2(t)(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)))}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \quad (23)$$

Para el lado izquierdo tenemos que:

$$\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} \Big|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = \frac{dC_2(r, t)}{dt} \Big|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} - \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} (\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)) \quad (24)$$

El primer término del lado derecho de (24) es:

$$\left. \frac{dC_2(r, t)}{dt} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = \left(\frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t) \right) (\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t))$$

El segundo resulta:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} &= \\ &= \frac{a_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) + b_2(t) \end{aligned}$$

Con estas dos ecuaciones entonces (24) resulta:

$$\left. \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t))^+} = -b_2(t) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) (\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t))$$

Introduciendo éstos dos resultados en (22) se obtiene:

$$\begin{aligned} &-b_2(t) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) (\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)) \\ &= \frac{D_2 b_2(t) (2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)))}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \end{aligned}$$

Despejando las velocidades:

$$\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t) = \frac{-D_2(2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)))}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} \quad (25)$$

Finalmente, igualando (21) y (25) la condición de Stefan en la interfaz γ'/α nos queda como:

$$\begin{aligned} & \left(D_3 a_3(t) - D_2 a_2(t) + (D_3 b_3(t) - D_2 b_2(t)) (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \right) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \\ & \xi_2(t)) = -D_2 (2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))) (C_2^{min} - C_3^{max}) \quad (26) \end{aligned}$$

La condición de flujo nulo en la frontera derecha de la zona de difusión α es:

$$\left. \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^+} = 0$$

La derivada de (3) en la frontera $\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)$ es:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} \right|_{r=(\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t))^+} &= \frac{a_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \\ &+ b_3(t) \left(1 + b_3(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \end{aligned}$$

Con lo que dicha condición resulta en:

$$\frac{a_3(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} + b_3(t) \left(1 + b_3(t) \ln \frac{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \right) = 0 \quad (27)$$

La Ley de Fick en simetría radial es:

$$\frac{\partial C_i(r, t)}{\partial t} = D_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_i(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_i(r, t)}{\partial r^2} \right), \quad i = 1, 2, 3$$

Que al aplicarle el método de Goodman, resulta para (1), (2) y (3):

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(r, t)}{\partial t} dr = D_1 \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1(r, t)}{\partial r^2} \right) dr \quad (28)$$

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} dr = D_2 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} \right) dr \quad (29)$$

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial t} dr = D_3 \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)+\xi_3(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_3(r, t)}{\partial r^2} \right) dr \quad (30)$$

Para (28) calculamos el lado derecho de la ecuación con (1). La derivada parcial respecto al tiempo es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1(r, t)}{\partial t} &= a'_1(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + r b'_1(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} - a_1(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \\ &+ r b_1(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \end{aligned}$$

Y la integral resulta en:

$$\begin{aligned} &\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(r, t)}{\partial t} dr \\ &= a'_1(t) \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} dr + b'_1(t) \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} r \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} dr \\ &- a_1(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} dr + b_1(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} r dr \end{aligned}$$

Resolviendo las integrales, resulta en:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial t} dr = -a'_1(t) \left(\xi_1(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \right) - b'_1(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_1(t)}{2} + \frac{(\xi_1(t))^2}{4} \right) + \left(b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_1(t) + \frac{(\xi_1(t))^2}{2} \right) - a_1(t)\xi_1(t) \right) \frac{\xi'_0(t)+\xi'_1(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \quad (31)$$

Para la parte derecha de la ecuación de Fick:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} \right) dr = \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} dr + \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} dr \quad (32)$$

La derivada del primer término de la derecha es:

$$\frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} = \frac{a_1(t)}{r} + b_1(t) + b_1(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)}$$

Y la integral resulta:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} dr = \frac{\xi_1(t)a_1(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_0(t)} + b_1(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t)} - \frac{b_1(t)}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right)^2$$

Para el segundo término de la izquierda, tenemos:

$$\int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} dr = -\frac{\xi_1(t)a_1(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_0(t)} - b_1(t) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)}$$

Con lo que (32) es:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_0(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_1(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_1(r,t)}{\partial r^2} \right) dr &= \frac{\xi_1(t)a_1(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_0(t)} + b_1(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t)} - \frac{b_1(t)}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right)^2 \\ &\quad - \frac{\xi_1(t)a_1(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t))\xi_0(t)} - b_1(t) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \\ &= 2b_1(t) \ln \frac{\xi_0(t)+\xi_1(t)}{\xi_0(t)} - \frac{b_1(t)}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} \right)^2 \end{aligned} \quad (33)$$

Sustituyendo (31) y (33) en (28) obtenemos:

$$\begin{aligned}
& -a'_1(t) \left(\xi_1(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) - b'_1(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_1(t)}{2} + \frac{(\xi_1(t))^2}{4} \right) + \\
& \left(b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_1(t) + \frac{(\xi_1(t))^2}{2} \right) - a_1(t)\xi_1(t) \right) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} = D_1 b_1(t) \left(2 \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t)} - \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right)^2 \right) \quad (34)
\end{aligned}$$

La segunda ecuación diferencial la obtenemos reemplazando (2) en (29) y resolviendo:

Calculando el lado derecho de la ecuación:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} &= a'_2(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + r b'_2(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \\
& - a_2(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + r b_1(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}
\end{aligned}$$

La integral de esta ecuación es entonces:

$$\begin{aligned}
& \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} dr \\
&= a'_2(t) \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} dr \\
& + b'_2(t) \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} r \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} dr \\
& - a_2(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} dr \\
& + b_2(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} r dr
\end{aligned}$$

Resolviendo las integrales, se obtiene:

$$\begin{aligned}
& \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial t} dr = -a'_2(t) \left(\xi_2(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) - \\
& b'_2(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_2(t)}{2} + \frac{\xi_1(t)\xi_2(t)}{2} + \frac{(\xi_2(t))^2}{4} \right) + \left(b_2(t) \left(\xi_0(t)\xi_2(t) + \right. \right. \\
& \left. \left. \xi_1(t)\xi_2(t) + \frac{(\xi_2(t))^2}{2} \right) - a_2(t)\xi_2(t) \right) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \quad (35)
\end{aligned}$$

Para la parte derecha de la ecuación de Fick:

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2(r,t)}{\partial r^2} \right) dr = \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r,t)}{\partial r} dr + \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial^2 C_2(r,t)}{\partial r^2} dr \quad (36)$$

La derivada de $C_2(r, t)$ respecto a r es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} &= \frac{\partial \left(C_2^{min} + a_2(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t) r \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right)}{\partial r} \\ &= \frac{a_2(t)}{r} + b_2(t) + b_2(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \end{aligned}$$

Con lo que la integral del primer término de la izquierda es:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} dr &= \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{1}{r} \left(\frac{a_2(t)}{r} + b_2(t) + b_2(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) dr \\ &= a_2(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{dr}{r^2} + b_2(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{dr}{r} \\ &\quad + b_2(t) \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{1}{r} \left(\ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) dr \\ &= \frac{\xi_2(t) a_2(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t))} + b_2(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \\ &\quad - \frac{b_2(t)}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right)^2 \end{aligned}$$

Para el segundo término de la izquierda, tenemos:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} dr &= - \frac{\xi_2(t) a_2(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t))} - b_2(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \end{aligned}$$

Resultando para (36):

$$\int_{\xi_0(t)+\xi_1(t)}^{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_2(r, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_2(r, t)}{\partial r^2} \right) dr = 2b_2(t) \ln \frac{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)} - \frac{b_2(t)}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)+\xi_1(t)}{\xi_0(t)+\xi_1(t)+\xi_2(t)} \right)^2 \quad (37)$$

Sustituyendo (35) y (37) en (29), obtenemos:

$$\begin{aligned}
& -a'_2(t) \left(\xi_2(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) - b'_2(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_2(t)}{2} + \right. \\
& \quad \left. \frac{\xi_1(t)\xi_2(t)}{2} + \frac{(\xi_2(t))^2}{4} \right) + \left(b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_2(t) + \xi_1(t)\xi_2(t) + \frac{(\xi_2(t))^2}{2} \right) - \right. \\
& \quad \left. a_2(t)\xi_2(t) \right) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = D_2 b_2(t) \left(2 \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} - \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right)^2 \right)
\end{aligned} \tag{38}$$

En (30) para calcular la integral del lado izquierdo, primero calculamos la derivada parcial en t :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_3(r, t)}{\partial t} &= a'_3(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b'_3(t) r \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \\
&\quad - (a_3(t) + b_3(t)r) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}
\end{aligned}$$

Con lo que la integral queda:

$$\begin{aligned}
& \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial t} dr \\
&= a'_3(t) \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} dr \\
&\quad + b'_3(t) \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} r \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} dr \\
&\quad - a_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} dr \\
&\quad - b_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} r dr
\end{aligned}$$

Resolviendo las integrales, el lado izquierdo de la ecuación es:

$$\begin{aligned}
& \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial t} dr = a'_3(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \right. \\
& \quad \left. \xi_3(t)) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - \xi_3(t) \right) + \\
& \quad b'_3(t) \left(\frac{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \frac{\xi_3(t)}{2} - \right.
\end{aligned}$$

$$\left. \frac{(\xi_3(t))^2}{4} \right) - a_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \xi_3(t) - b_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \xi_3(t) + \frac{(\xi_3(t))^2}{2} \right) \quad (39)$$

Por otro lado, el término derecho de (30) es:

$$\int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_3(r,t)}{\partial r^2} \right) dr = \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} dr + \left. \frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} \right|_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \quad (40)$$

La derivada parcial de $C_3(r, t)$ respecto a r es:

$$\frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} = \frac{a_3(t)}{r} + b_3(t) + b_3(t) \ln \frac{r}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}$$

Entonces el primer término resulta:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \frac{1}{r} \frac{\partial C_3(r, t)}{\partial r} dr \\ &= \frac{2\xi_3(t)a_3(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} \\ &+ b_3(t) \left(1 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \end{aligned}$$

El segundo término de la integral es:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \frac{\partial^2 C_3(r, t)}{\partial r^2} dr = \\ &= \frac{-a_3(t)\xi_3(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} \\ &+ b_3(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \end{aligned}$$

Con lo que (40) es:

$$\begin{aligned} & \int_{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}^{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C_3(r,t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_3(r,t)}{\partial r^2} \right) dr = \frac{\xi_3(t)a_3(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} + \\ & \left(2 + \frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) b_3(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \quad (41) \end{aligned}$$

Y con (39) y (41) en (30), la tercer ecuación diferencial es:

$$\begin{aligned}
& \alpha'_3(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - \xi_3(t) \right) + \\
& b'_3(t) \left(\frac{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \frac{\xi_3(t)}{2} - \right. \\
& \left. \frac{(\xi_3(t))^2}{4} \right) - \alpha_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \xi_3(t) - b_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \right. \\
& \left. \xi_2(t)) \xi_3(t) + \frac{(\xi_3(t))^2}{2} \right) = \frac{D_3 \xi_3(t) \alpha_3(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} + D_3 b_3(t) \left(2 + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \quad (42)
\end{aligned}$$

Como en el caso de la difusión plana, obtuvimos un sistema de nueve ecuaciones diferenciales algebraicas trascendentes:

$$(\alpha_1(t) + \xi_0(t) b_1(t)) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} = C_s - C_1^{\min} \quad (I)$$

$$(\alpha_2(t) + (\xi_0(t) + \xi_1(t)) b_2(t)) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = C_{\max}^2 - C_2^{\min} \quad (II)$$

$$(\alpha_3(t) + b_3(t) (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t))) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2 + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = C_0 - C_3^{\max} \quad (III)$$

$$\begin{aligned}
\frac{-D_1 (2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t))) (C_1^{\min} - C_2^{\max})}{(\xi_0(t) + \xi_1(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t))} &= D_2 \left(\frac{\alpha_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + b_2(t) \left(1 + \ln \left(\frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \right) \right) - \\
& D_1 \left(\frac{\alpha_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + 2b_1(t) \right) \quad (IV)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{-D_2 (2 + \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))) (C_2^{\min} - C_3^{\max})}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \ln(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} &= -D_2 \left(\frac{\alpha_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + b_2(t) \right) + D_3 \left(\frac{\alpha_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + \right. \\
& \left. b_3(t) \right) \quad (V)
\end{aligned}$$

$$\frac{\alpha_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)} + b_3(t) \left(1 + \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) = 0 \quad (VI)$$

Y tres diferenciales utilizando el método de Goodman:

$$\begin{aligned}
& -a'_1(t) \left(\xi_1(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right) - b'_1(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_1(t)}{2} + \frac{(\xi_1(t))^2}{4} \right) + \\
& \left(b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_1(t) + \frac{(\xi_1(t))^2}{2} \right) - a_1(t)\xi_1(t) \right) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} = D_1 b_1(t) \left(2 \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t)} - \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} \right)^2 \right) \quad (\text{VII})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -a'_2(t) \left(\xi_2(t) + \xi_0(t) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) - b'_2(t) \left(\frac{(\xi_0(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} + \frac{\xi_0(t)\xi_2(t)}{2} + \right. \\
& \left. \frac{\xi_1(t)\xi_2(t)}{2} + \frac{(\xi_2(t))^2}{4} \right) + \left(b_1(t) \left(\xi_0(t)\xi_2(t) + \xi_1(t)\xi_2(t) + \frac{(\xi_2(t))^2}{2} \right) - \right. \\
& \left. a_2(t)\xi_2(t) \right) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} = D_2 b_2(t) \left(2 \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t)} - \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right)^2 \right) \quad (\text{VIII})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& a'_3(t) \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - \xi_3(t) \right) + \\
& b'_3(t) \left(\frac{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t))^2}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} - (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)) \frac{\xi_3(t)}{2} - \right. \\
& \left. \frac{(\xi_3(t))^2}{4} \right) - a_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \xi_3(t) - b_3(t) \frac{\xi'_0(t) + \xi'_1(t) + \xi'_2(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \left((\xi_0(t) + \xi_1(t) + \right. \\
& \left. \xi_2(t)) \xi_3(t) + \frac{(\xi_3(t))^2}{2} \right) = \frac{D_3 \xi_3(t) a_3(t)}{(\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)) (\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t))} + D_3 b_3(t) \left(2 + \right. \\
& \left. \frac{1}{2} \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \right) \ln \frac{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t) + \xi_3(t)}{\xi_0(t) + \xi_1(t) + \xi_2(t)} \quad (\text{IX})
\end{aligned}$$

APÉNDICE 5

MODELADO MATEMÁTICO DE LA EROSIÓN SUPERFICIAL CON EL PROGRAMA “THE STOPPING & RANGE OF IONS IN MATTER” (SRIM)

Una de los objetivos de esta tesis es obtener un modelo de nitruración con plasma tomando en cuenta todos los fenómenos, siendo uno de éstos la concomitancia de las capas, y otro la erosión de la superficie debido al impacto de los átomos ionizados de nitrógeno. Respecto a este último fenómeno, Marciniak [5] fue el primero en proponer una fórmula para el cálculo de la erosión en acero, considerándola proporcional al voltaje que aceleraba a los átomos ionizados de nitrógeno que impactan en la superficie del blanco. En ese trabajo Marciniak asume que las concentraciones de nitrógeno en las interfases de las capas γ' y α son iguales a las dadas por el diagrama Fe-N y que la difusión del nitrógeno obedece a las leyes de Fick. Este modelo considera el desplazamiento de la superficie nitrurada respecto a su posición original debido a la erosión catódica a una velocidad constante r_v como se muestra en la figura 1.

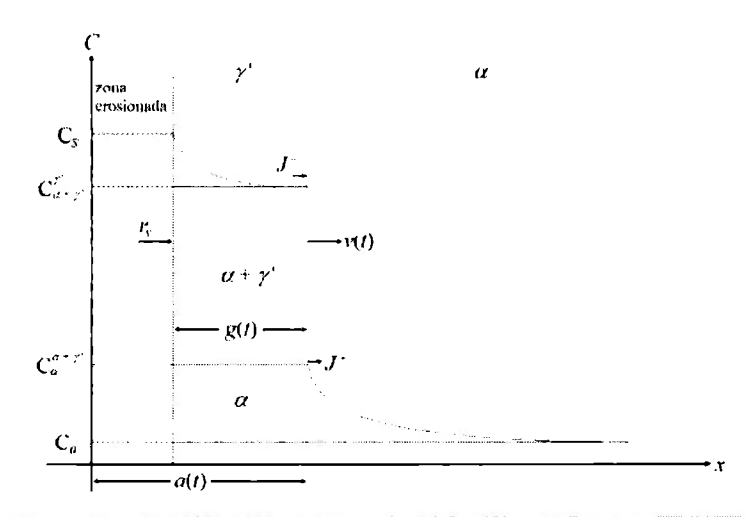


Figura A5.1.- Gráfica del movimiento de la interfaz γ' y la superficie de erosión. Marciniak.

El potencial de nitrógeno de la atmósfera está caracterizado por la concentración de nitrógeno en la superficie de la capa γ' . La velocidad de esta interfaz $v(t)$ se calcula mediante un balance de masa, tomando en cuenta el nitrógeno entrando hacia la fase γ' , el que incide en la ferrita, y el que se acumula como resultado del movimiento de la frontera de la interfase. Marciniak [5] propone la siguiente expresión para la velocidad de crecimiento del espesor de la capa:

$$\frac{d}{dt} g(t) = \frac{J^+ - J^-}{c_{ie}^{\gamma'} - c_{ie}^{\alpha}} - r_v(t) \quad (1)$$

Con esta ecuación diferencial hace posible la evaluación numérica del proceso de crecimiento de capa de nitruro. Se proponen distintos valores de r_v , resolviendo el sistema numéricamente y evaluando cualitativamente los resultados. Para el caso de nitruración con plasma, un incremento en la intensidad de erosión catódica produce una mayor desviación de la ley parabólica, así como

un decremento en el espesor de la capa de nitruro, que tiende a estabilizarse a un nivel constante después de largos tiempos de nitruración. Las curvas de nitruración de descarga de plasma se acoplan a la ley parabólica satisfactoriamente sólo en las fases iniciales del crecimiento de capa, y se desvían más cuando es mayor la velocidad de erosión, como se observa en la figura 2.

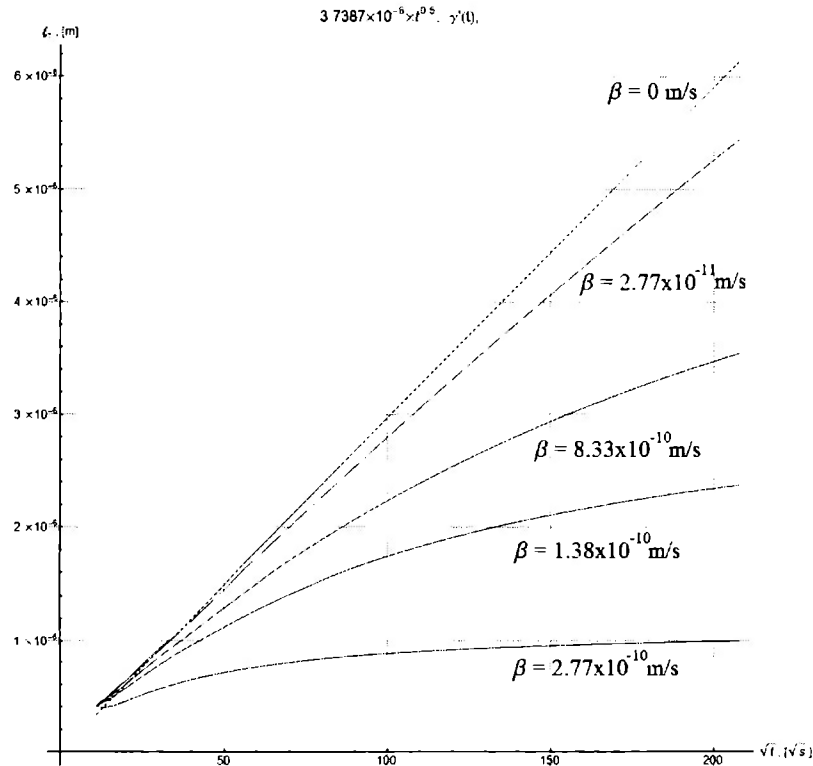


Figura A5.2.- Valores de velocidad de erosión β propuestos por Marciniak. A mayor velocidad, hay una mayor desviación de la ley parabólica del crecimiento de la capa γ' .

Cuando compara el crecimiento de capas experimentales en nitruración con plasma a 530 °C en hierro ARMCO observa que no cumple con la ley parabólica, estando en acuerdo cualitativo con el modelo matemático presentado. También concluye que el crecimiento no parabólico de las capas de nitruros es debido a la erosión de la superficie por el plasma durante el nitrurado.

El valor de la tasa de erosión superficial utilizado durante el proceso de nitrurado inicialmente fue calculado mediante el programa matemático SRIM, que permite calcular la energía de impacto del átomo de nitrógeno que es igual o mayor que la energía de enlace entre átomos de la matriz de hierro del blanco, proporcionando un valor estadístico para la velocidad de la erosión de la superficie.

J. P. Biersack y J. F. Ziegler describen el proceso en “*The Stopping and Range of Ions in Solids*”. A continuación se da un breve resumen de dicho proceso y cómo es calculado.

Poco después del descubrimiento de la emisión de partículas energéticas a partir de materiales radiactivos, hubo interés acerca de cómo estos corpúsculos se desaceleraban al atravesar la materia. Sin embargo, el desarrollo de una teoría de desaceleración de iones en un sólido ha sido difícil debido a que el problema de describir tanto el ion como el objetivo es complejo. Una vez que el ion penetra al sólido, es separado rápidamente de sus electrones exteriores, y su estado de carga

se convierte en una función del sólido objetivo. Al aproximarse el ión al objetivo, sus electrones se polarizan en torno al ion en movimiento. El estado de carga del ión es modificado por el objetivo polarizado, que a su vez afecta aún más el objetivo. Todos estos efectos además de otros cuánticos dependen del cambio de la velocidad de los iones. Como sugirió Bohr en 1913, es conveniente dividir la pérdida de energía del ion en el sólido en pérdidas para los núcleos pesados y pérdidas para los electrones del objetivo. Esto es posible porque se puede suponer que en general los núcleos retroceden lentamente durante la colisión mientras que los electrones se mueven rápida y colectivamente en respuesta a las cargas del ion entrante.

El cálculo de frenado y perfil de distribución de penetración de iones en un sólido destino puede calcularse con muy buena precisión si se realiza con simulaciones computacionales modernas, típicamente menor que 10% de desviación.

La distribución de penetración para una partícula lanzada a través de la superficie de un sólido destino se define como la probabilidad de encontrar la partícula en reposo en una posición dada en el interior de dicho sólido. Es un fenómeno estadístico, ya que sólo una distribución estadística de la distancia de alcance de muchos iones es medible.

En la teoría de la distribución de la distancia de alcance, el perfil de distribución de la distancia se considera como un problema de transporte que describe el movimiento de los iones durante su desaceleración hasta que llega a detenerse (energía cero). Se asume que el sólido destino no es perturbado en conjunto durante la penetración de los iones, y efectos posteriores (tales como difusión térmica o debida a la radiación) se desprecian. Los perfiles de distribución de la distancia finales se han calculado utilizando la teoría de transporte analítica, cálculo estadístico Monte Carlo, y la simulación directa de las trayectorias de iones. En general, se distinguen las interacciones en colisiones elásticas binarias entre los iones y los núcleos de los átomos del sólido con los que interactúan, y en colisiones inelásticas por el ion con la estructura volumétrica electrónica del sólido.

La interacción elástica entre los núcleos de iones y del sólido destino se describe por medio de una interacción de potenciales detallada en simulaciones directas y por medio de la sección transversal de la dispersión durante el transporte y cálculos estadísticos Monte Carlo.

Estas colisiones elásticas causan tanto desviaciones angulares como desaceleración (pérdida de energía) de los iones. Las interacciones inelásticas con los electrones de destino se calculan estadísticamente en valores promedio, tales como la sección transversal de frenado electrónico y la pérdida de energía electrónica por dispersión, causada por la gran variedad de posibles colisiones discretas entre el ion y los electrones del sólido destino. La dispersión de los iones por los electrones del sólido destino se desprecia debido a la masa del electrón, muy pequeña en comparación al átomo del ión. Debido a esto, tanto las colisiones inelásticas como elásticas son tomadas como eventos estadísticos. Incluso despreciando las deflexiones angulares del ion, las colisiones elásticas entre los núcleos de iones y los del sólido destino resultaría en un perfil de distribución de la distancia de penetración debido al espectro de las pérdidas de energía elástica.

El conocimiento insuficiente de los momentos de orden superior del espectro de energía pérdida de los electrones ha hecho necesario suponer que la interacción de los iones con los electrones del sólido destino es una pérdida de energía simple, que sólo depende de la energía del ion.

La física de desaceleración del ión se puede resumir como sigue:

Interacciones con núcleos blanco: Colisiones binarias, pérdida de energía, dispersión de energía y momentos de orden superior en el espectro de pérdida de energía, desviación angular, y sección eficaz de dispersión elástica.

Interacciones con electrones del sólido: Interacciones colectivas, pérdida de energía, dispersión de energía y la función de distribución de pérdida de energía electrónica.

En este trabajo se consideró la interacción de iones de nitrógeno en un arreglo cristalino de hierro puro, calculándose el coeficiente de arranque de átomos de hierro debido al impacto de los átomos ionizados de nitrógeno. El valor obtenido mediante SRIM es:

$$\beta_1 = 3.999998 \cdot 10^{-10} \text{ m/s.}$$

También consideramos el valor de la tasa de erosión superficial propuesto por Marciniak en la etapa posterior de nuestro modelo matemático, que denotamos como:

$$\beta_2 = 1.388889 \cdot 10^{-10} \text{ m/s.}$$

Estos dos valores de la tasa de erosión superficial β_1 y β_2 se combinaron para obtener un ajuste polinómico $\beta(t)$ que describe el valor de la tasa de erosión superficial dependiente del tiempo en el modelo matemático propuesto. La rapidez de erosión de la superficie se considera constante e igual a β_1 en el intervalo $[0, t_0]$. Suponemos que esa tasa es una función decreciente en el tiempo $[t_0, t_1]$ hasta que se disminuye a β_2 a partir del tiempo t_1 . La función se muestra a continuación, y su gráfica en la figura 3.

$$\beta(t) = \begin{cases} \beta_1, & 0 < t \leq t_0 \\ 4 * a * t^3 + 3 * b * t^2 + 2 * c * t + d, & t_0 < t \leq t_1 \\ \beta_2 & t > t_1 \end{cases} \quad (3)$$

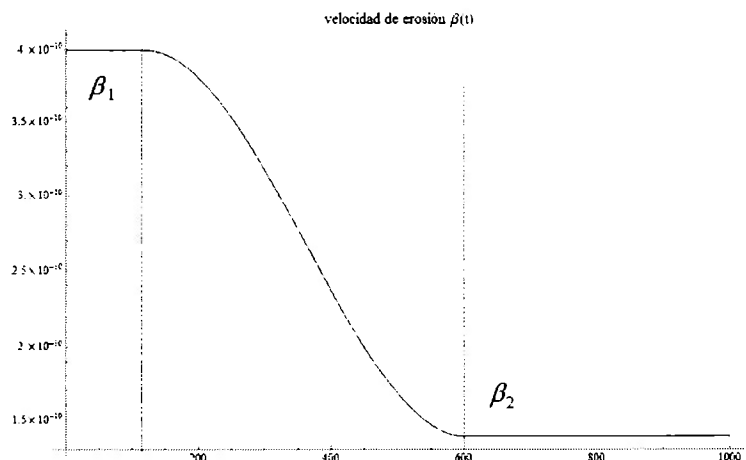


Figura A5.3.- Gráfica velocidad de la superficie erosionada del blanco contra tiempo. De 0 a 120 s se toma el valor de la tasa de erosión superficial obtenido mediante SRIM, de 120 a 600 s una función polinómica de cuarto grado que suaviza la curva, y para valores mayores a 600 s el valor de la tasa de erosión superficial propuesto por Marciniak.

La erosión superficial, denotada como $\xi_0(t)$ (el desplazamiento de la superficie originado por la erosión) se obtiene a partir de la anterior mediante la relación

$$\frac{d\xi_0(t)}{dt} = \beta(t)$$

con lo que la ecuación para el desplazamiento de la superficie queda como:

$$\xi_0(t) = \begin{cases} \beta_1 * t, & 0 < t \leq t_0 \\ a * t^4 + b * t^3 + c * t^2 + d * t + e, & t_0 < t \leq t_1 \\ \beta_2 * t + f, & t > t_1 \end{cases} \quad (2)$$

Con $t_1 = 600$ s. Esta ecuación es la ecuación (11) del capítulo 1. La gráfica de esta función se muestra en la figura 4.

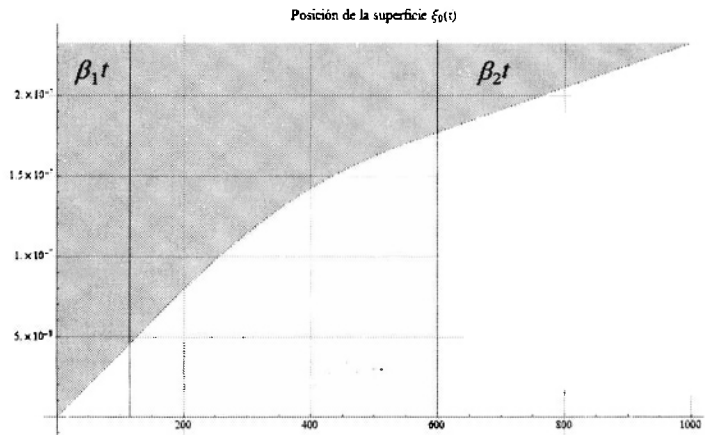


Figura A5.4.- Gráfica posición de la superficie erosionada del blanco contra tiempo.

La función de la posición de la erosión $\xi_0(t)$ y la de la tasa de erosión superficial $\beta(t)$ así obtenidos son introducidos como datos en el modelo matemático.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H.E. Boyer, T.L. Gall, **Metal Handbook, Desk edition**, ASM, Ohio, USA, 1986.
- [2] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, **The effect of pulse sequence modulation and pulse energy on structural coating properties and coating composition**, Surf. Coat. Technol. 200, Issues 5-6, 2005, 1560-1565.
- [3] <http://www.ahtweb.com/services/ultraglowreg-ion-nitriding.aspx>.
- [4] E. Menthe; A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K-T Rie. **"Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding"**. Surf. Coat. Technol. 133 (2000): 259.
- [5] Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov, Adrian Long, **Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods**, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 2192–2207.
- [6] J. Crank **The mathematics of Diffusion, Second Edition**. ISBN 0198533446. Oxford University Press, 1975.
- [7] David Pye **Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing**. ASM International, December 2003. ISBN: 0-87170-791-8 TN752.C3P4 2003
- [8] J. D. Fast & M. B. Verjip, **Diffusion of Nitrogen in Iron** Journal of the Iron and Steel Institute. January 1954.
- [9] Michel Gantois, Jacky Dulcy, **Théories des traitements thermo-chimiques – Nitruration – Nitrocarburisation Systèmes binaire et ternaire fer-azote-carbone**. Editions T. I.
- [10] W.-D. Jentsch; S . Bohmer. **Investigations on Nitride Layer Formation at the Iron Surface during Gas Nitriding**. Krirrtallund Technik 14 5, pp. 617-624. 1979.
- [11] A, H. C. E. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, E. E. Colijn, and E J. Van Der Schaaf, **The Development of Nitrogen Concentration Profiles on Nitriding Iron**. Metallurgical Transactions Volume 14a, pp. 395-399, March 1983.
- [12] A. Marciniak, **Equilibrium And Non- Equilibrium Models Of Layer Formation During Plasma And Gas Nitriding**. Surface Engineering, Vol.1 No. 4,1985.
- [13] E. Metin, O. T. Inal, **Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding**. Journal of Materials Science. Volume 22, Issue 8, pp. 2783-2788, August 1987.
- [14] T. Lampe; S. Eisenberg; G. Laudien, **Compound Layer Formation During Plasma Nitriding And Plasma Nitrocarburising**. Surface Engineering. Volume 9, Issue 1, pp. 69-76, 01 January 1993.

- [15] Marcel A. J. Somers, Eric J. Mittemeijer, **Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides.** Transport Phenomena. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 26, Issue 1, pp 57-74, January 1995.
- [16] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard. **Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding.** Surface and Coatings Technology Volume 72, Issues 1–2, pp. 103–111, May 1995.
- [17] J. D'Haen, C. Quaeys, G. Knuyt, M. D'Oelieslaeger, L.M. Stals, **Structure analysis of plasma-nitrided pure iron.** Fourth International Conference on Plasma Surface Engineering. Surface and Coatings Technology Volumes 74–75, Part 1, pp. 405–411, September 1995.
- [18] G. Hancock. **Diagnostics of active species in plasmas.** Fourth International Conference on Plasma Surface Engineering. Surface and Coatings Technology. Volumes 74–75, Part 1, pp. 10–14, September 1995.
- [19] R. Wei, J.J. Vajo, J.N. Matossian, P.J. Wilbur, J.A. Davis, D.L. Williamson, G.A. Collins, **A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel.** 9th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams. Surface and Coatings Technology Volume 83, Issues 1–3, pp. 235–242, September 1996.
- [20] M. Palacios, O. Salas, M. Muñoz, J. Oseguera, P. Schabes Retchkiman. **Nitride nanophases in a plasma-assisted surface modified steel.** International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. Surface and Coatings Technology Volumes 76–77, Part 2, pp. 377–381, December 1995.
- [21] O. Salas, U. Figueroa, M. Palacios, J. Oseguera, **Mechanisms of phase formation during post-discharge nitriding.** Surface and Coatings Technology 86-87, pp. 332-337, 1996.
- [22] Bart J. Kooi, M. A. J. Somers, and E. J. Mittemeijer, **An Evaluation of the Fe-N Phase Diagram Considering Long-Range Order of N Atoms in γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z}.** Metallurgical And Materials Transactions A Volume 27A, pp. 1063-1071, April 1996.
- [23] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, and M. Gantois, **Control of Iron Nitride Layers Growth Kinetics. in the Binary Fe-N System.** Metallurgical And Materials Transactions A, Volume 27a, pp. 1823-1835, July 1996.
- [24] U. Figueroa, J. Oseguera, P.S. Schabes-Retchkiman, **Growth kinetics of concomitant nitride layers in post-discharge conditions: modeling and experiment.** Surface and Coatings Technology Volumes 86–87, Part 2, pp. 728–734, 15 December 1996.
- [25] V. Romero, L. Layeillon, J. Oseguera, **Modelling of concentration distributions of active species during plasma nitriding.** Surface and Coatings Technology 86-87, 338-344, 1996.
- [26] M.K. Lei, Z.L. Zhang, **Plasma source ion nitriding of pure iron: formation of an iron nitride layer and hardened diffusion layer at low temperature.** Surface and Coatings Technology Volume 91, Issues 1–2, pp. 25–31, 1 May 1997.

- [27] T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, **Low-pressure, high-density plasma nitriding: mechanisms, technology and results**. Surface and Coatings Technology Volumes 108–109, pp. 182–190, 10 October 1998.
- [28] K.-T. Rie, **Recent advances in plasma diffusion processes**. Surface and Coatings Technology Volume 112, Issues 1–3, pp. 56–62, February 1999.
- [29] V.I. Dimitrov, J. D'Haen, G. Knuyt, C. Quaeys, L.M. Stals, **Modeling of nitride layer formation during plasma nitriding of iron**. Computational Materials Science. Volume 15, Issue 1, pp. 22–34, May 1999.
- [30] Mufu Yan, Jihong Yan and T Bell, **Numerical simulation of nitrated layer growth and nitrogen distribution in ϵ -Fe₂-3N, γ' -Fe₄N and α -Fe during pulse plasma nitriding of pure iron**. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Volume 8, Number 4, pp. 491–496, July 2000.
- [31] J Musil, J Vlček, M Růžička, **Recent progress in plasma nitriding**. Vacuum Volume 59, Issue 4, pp. 940–951, December 2000.
- [32] A. Sokolowska, J. Rudnicki, P. Beer, L. Maldzinski, J. Tacikowski, J. Baszkiewicz, **Nitrogen transport mechanisms in low temperature ion nitriding**. Proceedings of the 7th International Conference on Plasma Surface Engineering. Surface and Coatings Technology Volumes 142–144, pp. 1040–1045, July 2001.
- [33] F. Mosally, A.S. Wood, A. Al-Fhaid, **An exponential heat balance integral method**. Applied Mathematics and Computation 130, pp. 87–100, 2002.
- [34] O. Salas, U. Figueroa, J.L. Bernal, J. Oseguera, **Nitride nucleation and growth during plasma and post-discharge nitriding**. Surface and Coatings Technology 163 –164, pp. 339–346, 2003.
- [35] M Keddad, M. E. Djeghal, L. Barrallier, **A diffusion model for simulation of bilayer growth (ϵ/γ') of nitride pure iron**. Materials Science and Engineering A 378, pp. 475-478, 2004.
- [36] L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente, **Characterization of plasma-nitrated iron by XRD, SEM and XPS**. Surface and Coatings Technology Volume 183, Issue 1, Pages 10–17, 1 May 2004.
- [37] Tatiana Liapina. **Phase transformations in interstitial Fe-N alloys**. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart. April 2005.
- [38] J. Oseguera, F. Castillo, A. Gómez, A. Fraguera, **Analysis of the growth of concomitant nitride layers produced by a post-discharge assisted process**. Thin Solid Films 515, 1197–1202, 2006.
- [39] F. Castillo, J. Oseguera, A. Gómez, A. Fraguera, **Mathematical simulation of the layer growth kinetics during post-discharge nitriding: From early stage to quasi-steady stage**. Proceedings of the 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, Surface and Coatings Technology Volume 203, Issues 5–7, Pages 876–882, 25 December 2008.

- [40] Syed Sohail Akhtar, Abul Fazal M. Arif, Bekir Sami Yilbas, **Influence of multiple nitriding on the case hardening of H13 tool steel: Experimental and numerical investigation.** International Journal Of Advanced Manufacturing Technology 58, pp. 57-70. January 2012.
- [41] Mei Yang. **Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization.** WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, Faculty in Material Science and Engineering. April 2012.
- [42] Theodore R. Goodman, **Application of Integral Methods to Transient Nonlinear Heat Transfer.** Oceanics. Inc. Plainview. New York 1964.
- [43] Wolf Dieter Jentzsch, Fred Esser, Siegfried Boehmer, **Mathematical Model for the Nitriding of Soft Iron by Ammonia-Hydrogen Mixtures.** Neue Hutte Volume 26, Issue 1, pp. 19-23, January 1981.
- [44] Nacer Sadoun, El-Khider Si-Ahmed, Pierre Colinet and Jack Legrand, **On The Goodman Heat-Balance Integral Method For Stefan Like-Problems. Further Considerations and Refinements.** Thermal Science: Vol. 13, No. 2, pp. 81-96, 2009.
- [45] D. Ruan, **Mathematical modelling and computer simulation of nitriding.** Materials Science and Technology Volume 16, Issue 5, pp. 547-550, 01 May 2000.
- [46] G. Nhawu and G. Tapedzesa, **Hyperbolic Functions and the Heat Balance Integral Method.** Nonl. Analysis and Differential Equations, Vol. 1, no. 1, 23 – 27, 2013.
- [47] S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, **Microstructural evolution during nitriding, finite element simulation and experimental assessment.** Applied Surface Science Volume 271, Pages 156–163, 15 April 2013.
- [48] Triwiyanto, A. Zainuddin, K.A.Z Abidin, M.A Billah and P.Hussain, **Mathematical Modelling of Nitride Layer Growth of Low Temperature Gas and Plasma Nitriding of AISI 316L A.** MATEC Web of Conferences 13, 04022, published by EDP Sciences, 2014.
- [49] Erol Metin & Osman T. Inal, **Kinetics of Layer Growth and Multiphase Diffusion in Ion-Nitrided Titanium.** Metallurgical Transactions A Volume 20A pp. 1819-1832, September 1989.
- [50] T.M. Muraleedharan, E.I. Meletis, **Surface modification of pure titanium and Ti₆Al₄V by intensified plasma ion nitriding.** Thin Solid Films Volume 221, Issues 1–2, pp. 104–113, 10 December 1992.
- [51] F. León Cazáres, A. Jiménez Ceniceros, J. Oseguera Peña and F. Castillo Aranguren, **Modelling Surface processes and kinetics of compound layer formation during plasma nitriding of pure iron,** Revista Mexicana de Física 60, pp. 257-268 Mayo-Junio 214
- [52] E. M. Hernández Cooper, José Antonio Otero, Antonio Jiménez, Rubén Darío Santiago, Raúl Martínez, Francisco Castillo y Joaquín Esteban Oseguera, **Modeling of Compound Layer Growth During Nitriding of Pure Iron,** Scientific Research and Essays. Submitted, Manuscript number: SRE/18.04.16/6405

[53] T. J. Lardner and F. V. Pohle, **Application of the Heat Balance Integral to Problems of Cylindrical Symmetry**, Journal of Applied Mechanics, Transactions of the ASME, pp. 310, 312, Junio 1961.

[54] Richard J. Driscoll, **Convective and Radiative Heat Transfer in a Thick Cylinder Using the Heat Balance Integral Method**, 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. 25-28 July 2010, Nashville, TN

[55] [http://www.srim.org/SRIM%20Book%20\(Review%20Pages\).htm](http://www.srim.org/SRIM%20Book%20(Review%20Pages).htm)