

8. Anexos

Anexo I. Simulaciones realizadas con el modelo cinético de crecimiento de NTCs

En este anexo se muestran los resultados de la influencia de los parámetros ψ_s y K'_s sobre el grado y la velocidad de carburización. Además, también se expone el efecto de la desactivación sobre el crecimiento de los NTCs; y, por último, se muestra el efecto de ψ_s sobre la masa de los NTCs crecidos y la velocidad de crecimiento de los mismos.

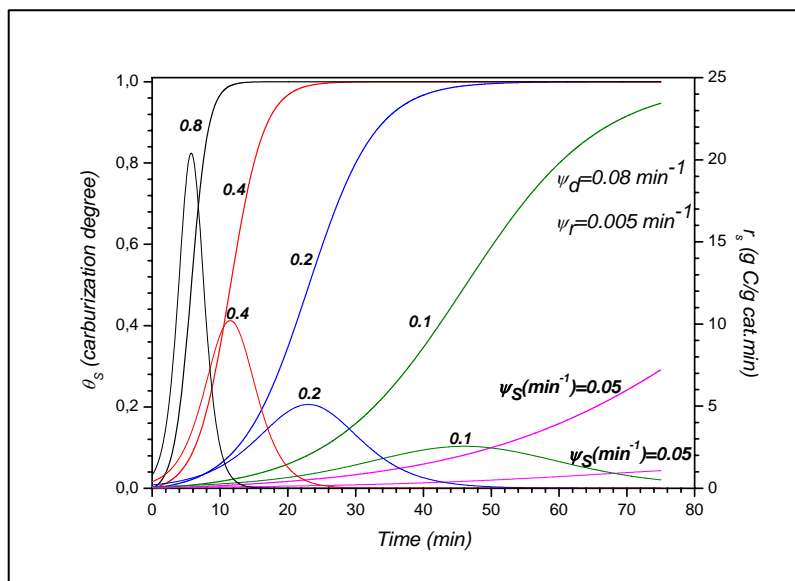


Figura I.1. Efecto del parámetro ψ_s sobre el grado de carburización, θ_s y sobre la velocidad de carburización, r_s

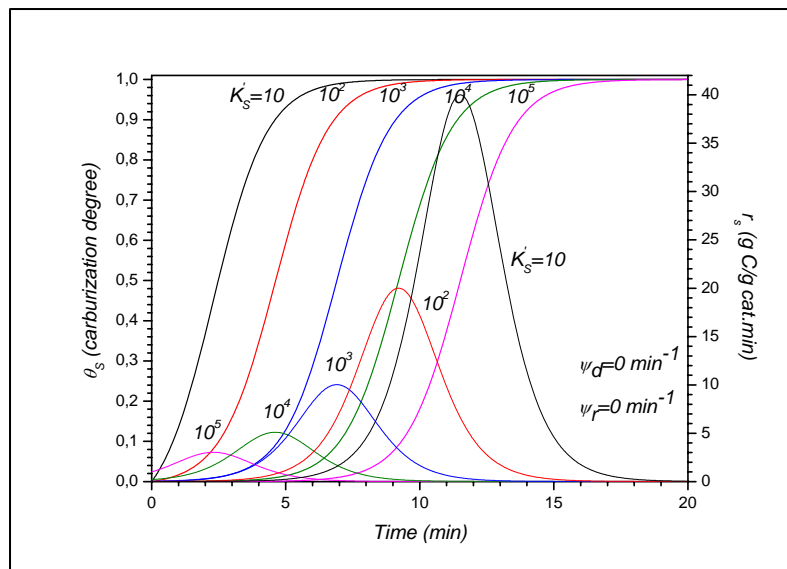


Figura I.2. Efecto del parámetro K'_s sobre el grado de carburización, θ_s y sobre la velocidad de carburización, r_s

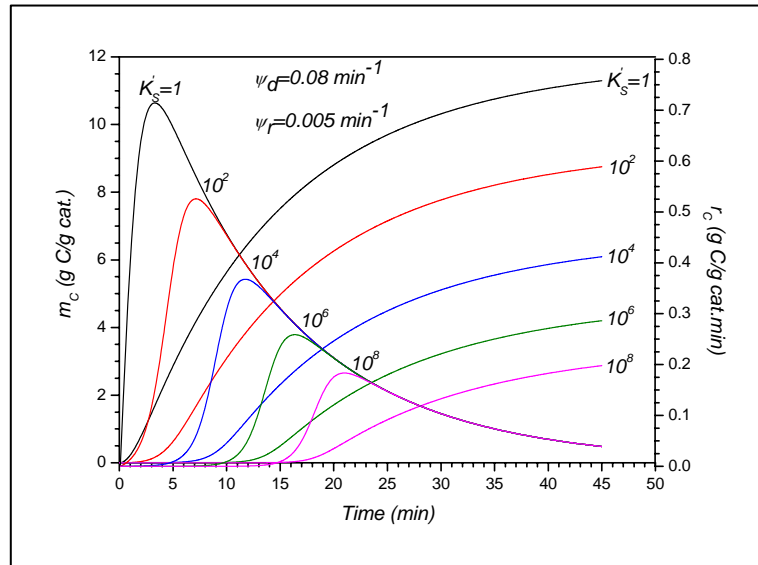


Figura I.3. Efecto del parámetro K'_s sobre la masa de NTCs, m_c y sobre la velocidad de formación de NTCs, r_c . Caso con desactivación.

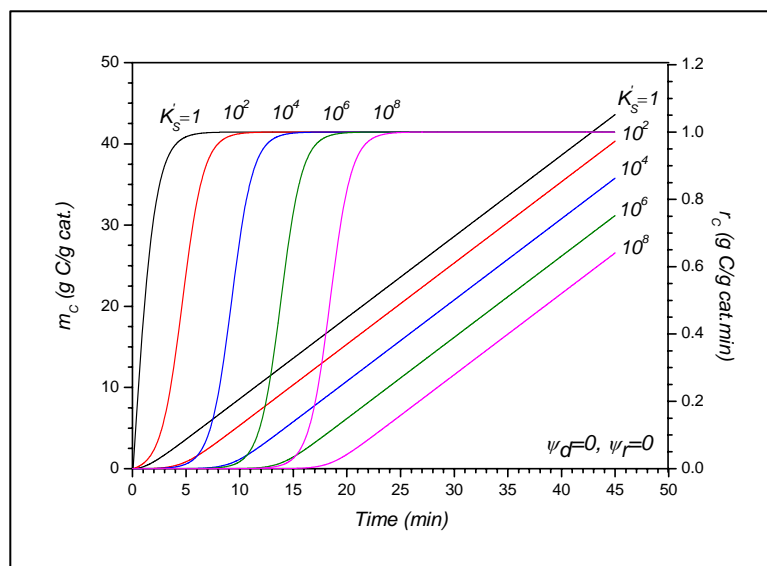


Figura I.4. Efecto del parámetro K'_s sobre la masa de NTCs, m_c y sobre la velocidad de formación de NTCs, r_c . Caso sin desactivación.

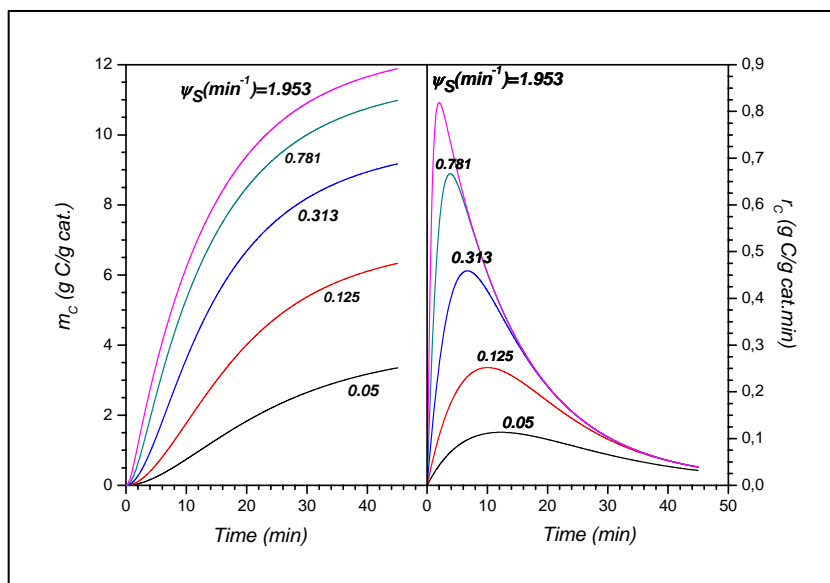


Figura I.5. Efecto del parámetro ψ_S sobre la masa de NTCs , m_C y sobre la velocidad de formación de NTCs, r_C .

Anexo II. Casos particulares del modelo cinético de crecimiento de NTCs

A continuación se describen los tres casos particulares que se han desarrollado a partir del modelo cinético general.

i) No hay efecto del impedimento estérico

Cuando el efecto estérico no está presente $\xi_{HC} = 0$, lo que implica que C_F sea mucho menor que C_S . Entonces, la ecuación 10 se reescribe como:

$$r_C = \frac{dm_C}{dt} = \frac{j_{C_0} \cdot (S_0 - \exp(-\psi_C \cdot t))}{(S_0 + K'_S \cdot \exp(-\psi_C \cdot t))} \cdot a \quad (\text{II.1})$$

ii) No hay efecto de la desactivación

Cuando no hay efecto de la desactivación durante el crecimiento de los NTCs se cumple que $a = 1$, lo que implica que la ecuación 10 queda:

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} \cdot m_C^p = \frac{j_{C_0} \cdot (S_0 - \exp(-\psi_C \cdot t))}{(S_0 + K'_S \cdot \exp(-\psi_C \cdot t))} \quad (\text{II.2})$$

Considerando el caso más simple, es decir, que $p = 1$, $K'_S \rightarrow 0$ y ψ_S tiene un valor muy alto, entonces $C_S = C_{S_m}$ y la ecuación II.2 queda:

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} \cdot m_C = j_{C_0} \quad (\text{II.3})$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene su solución analítica:

$$m_C = \frac{j_{C_0}}{\xi_{HC}} \cdot (1 - \exp(-\xi_{HC} \cdot t)) \quad \dots (\text{II.4})$$

iii) No hay efecto de la desactivación ni del impedimento estérico

Este caso corresponde con la situación más simple de las estudiadas. En él la ecuación 10 queda:

$$r_C = \frac{dm_C}{dt} = \frac{j_{C_0} \cdot (S_0 - \exp(-\psi_C \cdot t))}{(S_0 + K'_S \cdot \exp(-\psi_C \cdot t))} \quad (\text{II.5})$$

La solución analítica se obtiene integrando la ecuación anterior y se expresa a continuación:

$$m_C = j_{C_0} \cdot \left[t + \left(\frac{K'_S + 1}{\psi_C \cdot K'_S} \right) \cdot \ln \left(\frac{S_0 + K'_S \cdot \exp(-\psi_C \cdot t)}{S_0 + K'_S} \right) \right] \quad (\text{II.6})$$

Anexo III. Método de resolución del modelo cinético por diferencias finitas explícitas

Este método se basa en aproximar una derivada como un incremento finito, matemáticamente se expresa como:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \Rightarrow y_{i+1} = y_i + f(x, y)_{i-1} \cdot \Delta t \quad (\text{III.1})$$

Aplicando la ecuación anterior al modelo cinético propuesto; éste se reescribe como:

Etapa de carburización

$$\frac{dC_S}{dt} = \psi_S \cdot (1 + K_S \cdot C_S) \cdot (C_{S_m} - C_S) \Rightarrow (C_S)_i = (C_S)_{i-1} + f(C_S)_{i-1} \cdot \Delta t \quad (\text{III.2})$$

siendo

$$f(C_S)_{i-1} = \psi_S \cdot (1 + K_S \cdot (C_S)_{i-1}) \cdot (C_{S_m} - (C_S)_{i-1}) \quad (\text{III.3})$$

Etapa de crecimiento de NTCs

$$r_C = \frac{dm_C}{dt} = (r_C)_0 \cdot a = k_C \cdot (C_S - C_F) \cdot a \Rightarrow (m_C)_i = (m_C)_{i-1} + f(m_C)_{i-1} \cdot \Delta t \quad (\text{III.4})$$

siendo

$$f(m_C)_{i-1} = k_C \cdot ((C_S)_{i-1} - (C_F)_{i-1}) \cdot (a)_{i-1} \quad (\text{III.5})$$

Etapa de desactivación

$$r_a = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d - \psi_r \cdot (a^{d_m} - a) \Rightarrow (a)_i = (a)_{i-1} - f(a)_{i-1} \cdot \Delta t \quad (\text{III.6})$$

siendo

$$f(a)_{i-1} = \psi_d \cdot a_{i-1}^d - \psi_r \cdot (a_{i-1}^{d_m} - a_{i-1}) \quad (\text{III.7})$$

Anexo IV. Ajuste de datos experimentales mediante el método de regresión no lineal multivariable

Para resolver el modelo cinético planteado se va a utilizar la aplicación solver del programa informático EXCEL. Esta aplicación optimiza (hace cero, mínimo o máximo) una celda elegida por el usuario; en este caso la celda que contenga la suma de errores al cuadrado, cambiando las celdas elegidas; en este caso los parámetros de ajuste.

El procedimiento es el siguiente. En una columna se colocan los y experimentales y en otra los y calculados por la función o el modelo que queremos ajustar. Se calcula el error entre ambas elevado al cuadrado, de manera que en otra columna tenemos el residuo² o error² para cada punto. En la celda objetivo para optimizar se calcula la suma de los errores al cuadrado obtenidos anteriormente. En este caso, usando la aplicación solver se hace mínima el valor de la celda anterior variando los parámetros de ajuste. La función que hace mínima es la siguiente:

$$\overline{SRC} = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2}{y_{\text{exp}}} \quad (\text{IV.1})$$

Dado que se tienen varios experimentos y los parámetros a obtener son comunes a los mismos, lo que se hace mínimo es el SRC total de todos experimentos simultáneamente compartiendo los valores de los parámetros.

Por último notar que en este caso la suma de residuos al cuadrado se divide por la y experimental media para que así ningún experimento tenga mayor peso que otro a la otra de realizarse el ajuste.