

Formas de representación del transporte de nitrógeno atómico en el sistema Fe-N: Estudio del estado estacionario en un proceso de nitruración post-descarga

A Fraguela^{a,b}, F. Castillo^b, y J. Oseguera^b,

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

^b Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México.

Recibido el 25 de enero de 2010; aceptado el 19 de agosto de 2010

Se considera un modelo de difusión con frontera libre que describe el proceso de nitruración post-descarga en una muestra de hierro, bajo la suposición que el proceso no depende de las direcciones espaciales paralelas a la superficie de la muestra sino únicamente de la dirección ortogonal a la superficie. Suponiendo además que la profundidad de la muestra es finita, se proponen diferentes condiciones de contorno en la base y se analiza la existencia y unicidad de estados estacionarios para el modelo propuesto. El estudio de los posibles estados estacionarios bajo la suposición de que los coeficientes de difusión tienen “un cierto comportamiento cualitativo” como función de la concentración de nitrógeno en las respectivas capas, conduce a la obtención explícita de expresiones analíticas para los perfiles de concentración en cada capa. Estas diferentes expresiones pueden ser utilizadas junto con mediciones de la concentración de nitrógeno en las diferentes capas durante el estado estacionario para determinar cuál de ellas responde específicamente a una situación concreta dada y, posteriormente con una medición adicional de flujo es posible determinar la expresión explícita de los coeficientes de difusión como función de la concentración en cada capa. De esta forma se propone un método teóricamente fundamentado, que junto con mediciones de las concentraciones y flujo de nitrógeno a diferentes profundidades, nos permite obtener expresiones analíticas para los perfiles de concentración y los coeficientes de difusión como funciones de la concentración sin necesidad de asumir a priori un comportamiento prefijado.

Descriptor: Nitruración post-descarga; estado estacionario; coeficientes de difusión.

A moving boundary diffusion model for post-discharge nitriding is presented. This model assumes that the nitriding process does not depend on the parallel directions to the specimen surface, but only on the correspondent orthogonal direction. For a specimen of finite depth, different boundary conditions on its base are attached. Then, existence and uniqueness of the steady states of the considered models are studied. The examination of possible steady states under the assumption of certain qualitative behavior of the diffusion coefficients leads to analytic expressions for the nitrogen concentration profiles. The obtained analytic expressions, together with nitrogen concentration measurements at each phase and additional measurement of the nitrogen flux, allows to determine the diffusion coefficients as functions of the nitrogen concentration. It is therefore the object of the present work to provide a theoretically grounded method for obtaining analytic expressions of nitrogen concentration profiles and concentration-dependent diffusion coefficients. This method only uses measurements of the nitrogen concentration and the nitrogen fluxes and does not assume any “a priori” behavior of the layer growth.

Keywords: Post-discharge nitriding; steady state; diffusion coefficients.

PACS: 81.15.Aa; 81.65.Lp; 02.30.Zz

1. Introducción

Los tratamientos termoquímicos de nitruración permiten una mejora importante de diversos atributos en piezas de acero, hay un incremento en la resistencia a la fatiga, una mejora en la resistencia al desgaste, una disminución del coeficiente de fricción en diversos sistemas tribológicos, así como una mejora significativa en la resistencia a la corrosión. Estas características producen una relevancia tecnológica del proceso de nitruración de aceros.

Existen diversos procesos para generar el transporte de nitrógeno al interior de las piezas de acero; la nitruración por sales, el llamado proceso Tenefer, permite generar este flujo de nitrógeno cuando la pieza de acero está en un medio con sales que contienen cianuros y cianatos. También los equilibrios termoquímicos con atmósferas que contienen mezclas de amoníaco e hidrógeno permiten, durante la disociación del amoníaco, generar la concentración de nitrógeno atómico en la superficie que dará lugar al transporte de nitrógeno al interior de la pieza. Por otro lado, los procesos asistidos por plasmas permiten el transporte de nitrógeno en un ambiente

generado por un plasma débilmente ionizado con mezclas de nitrógeno e hidrógeno.

Las post-descargas con mezclas de nitrógeno e hidrógeno, generadas en un plasma producido por una descarga de microondas, permiten un ambiente con una concentración elevada de nitrógeno molecular; el transporte de nitrógeno al sólido depende fuertemente de la concentración de esta especie.

Para la simulación matemática del transporte de nitrógeno en el estado sólido, en todos los procesos citados, se ha considerado los flujos gobernados por las ecuaciones de Fick. El coeficiente de difusión intrínseco de nitrógeno generalmente se ha descrito en términos de una relación de Arrhenius independiente de la concentración. Esta característica ha simplificado notablemente el planteamiento matemático de las ecuaciones de transporte, no obstante no encuentra una justificación física en relación con las leyes de Fick. También se han considerado, en algunos casos, dependencias lineales de los coeficientes de difusión con la concentración. El propósito del artículo es mostrar el efecto de los siguientes casos en

el coeficiente de difusión: constante, -caso correspondiente a la relación de Arrhenius-, lineal y cuadrático.

2. Modelo matemático

2.1. Equilibrios químicos entre interfases

La nitruración de aceros es un tratamiento termoquímico que mejora sustancialmente las propiedades mecánicas y tribológicas de piezas de hierro o acero. El flujo de nitrógeno atómico desde la superficie, a temperaturas próximas a la de la transformación eutectoide, provoca la formación de gradientes de concentración y la transformación de fases en el estado sólido. En consecuencia, se forman capas compactas de nitruros desde la superficie. El crecimiento concomitante de las capas compactas de nitruros se produce por el transporte de masa gobernado por las leyes de Fick. La representación del flujo de nitrógeno atómico en las capas compactas de nitruros, ($\varepsilon - Fe_2N_{1-z}$, $\gamma' - Fe_4N_{1-x}$), así como en la ferrita se describe en términos de los potenciales químicos.

Los flujos que producen los equilibrios entre cada fase se representan en términos de los potenciales químicos:

$$J_N^\varphi = -L_N^\varphi \nabla (\mu_N^\varphi - \mu_N^{Va}), \quad (1)$$

en donde φ es la fase, para el caso del equilibrio correspondiente al crecimiento de capas compactas de nitruros y corresponde a ε o γ' , L_N^φ es el coeficiente de Onsager, μ_N^φ es el potencial químico del nitrógeno en la fase φ , μ_N^{Va} es el potencial químico correspondiente a los sitios vacantes. Se considera que la concentración de vacancias en la subestructura de espacios intersticiales se aproxima al equilibrio, por lo que $\mu_N^\varphi > \mu_N^{Va}$.

Para relacionar la Ec. (1) con la ley de Fick, el gradiente de potencial químico lo representamos en términos de la concentración:

$$\frac{\partial \mu_N^\varphi}{\partial x} = -\frac{RT}{C_N^\varphi} \frac{\partial \ln a_N^\varphi}{\partial \ln C_N^\varphi} \frac{\partial c_N^\varphi}{\partial x}. \quad (2)$$

El coeficiente de autodifusión se describe en términos de la relación de Einstein:

$$D_N^\varphi = \frac{RT}{C_N^\varphi} L_N^\varphi. \quad (3)$$

Con base en lo anterior, la primera ley de Fick se escribe de la siguiente manera:

$$J_N^\varphi = -D_N^\varphi \frac{\partial \ln a_N^\varphi}{\partial \ln C_N^\varphi} \frac{\partial c_N^\varphi}{\partial x}. \quad (4)$$

Considerando la actividad del nitrógeno en términos del coeficiente de actividad: $a_N^\varphi = \gamma_N^\varphi C_N^\varphi$, de la Ec. (4) tenemos

$$\frac{\partial \ln a_N^\varphi}{\partial \ln C_N^\varphi} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^\varphi}{\partial \ln C_N^\varphi}.$$

El factor termodinámico ϕ^φ se define como

$$\phi^\varphi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_N^\varphi}{\partial \ln C_N^\varphi}.$$

El coeficiente de difusión intrínseco en la primera ley de Fick se expresa como

$$J_N^\varphi = -\tilde{D}^\varphi \frac{\partial C_N^\varphi}{\partial x},$$

donde

$$\tilde{D}^\varphi = D_N^\varphi \phi^\varphi. \quad (5)$$

La dependencia del coeficiente de difusión intrínseco con la concentración se representa a través de la Ec. (5).

En este artículo se presentan situaciones para las cuales ϕ^φ puede ser constante, como en la mayoría de los casos reportados en la bibliografía o depender de forma lineal o cuadrática de la concentración de nitrógeno.

En el presente trabajo se estudia el estado estacionario correspondiente a un modelo matemático correctamente planteado que describe los elementos básicos observados experimentalmente de un proceso de nitruración post-descarga [1-6]. Tales elementos son: el proceso de difusión de los diferentes compuestos nitrurados en el metal, el movimiento de las fases, los saltos de concentración en las interfaces y el balance de masa en las mismas. Para construir el modelo hemos partido de la suposición que las fases no comienzan a formarse instantáneamente, sino a partir de un cierto instante t_0 en el cual ya se tiene un perfil inicial no nulo de nitrógeno disociado en la capa superficial del metal. La existencia del instante t_0 y del perfil inicial mencionado son realmente una consecuencia de los procesos de incubación y coalescencia de las fases en la etapa inicial de su gestación.

Sin embargo, dado que no tenemos información más detallada sobre la física de estos procesos que nos permita modelarlos matemáticamente, hemos propuesto un elemento novedoso que nos permite "imitar el resultado" de los procesos físicos reales, así como determinar teóricamente valores experimentalmente justificados tanto para el instante inicial t_0 como para el perfil inicial de concentración de nitrógeno disociado, mencionado más arriba.

Este argumento novedoso es congruente con la observación experimental de la existencia de un valor umbral de concentración superficial a partir del cual comienzan a generarse las capas de nitruros.

La consideración física con la cual pretendemos sustituir los complejos procesos subyacentes en la etapa inicial del proceso de nitruración, consiste en suponer que, desde el instante inicial $t = 0$ hasta el instante t_0 en que se alcanza el requerido umbral superficial de concentración, ocurre un proceso de transporte de nitrógeno en la ferrita sobresaturada desde la superficie mediante un mecanismo de difusión estándar que da lugar al perfil inicial de concentración requerido para que comiencen a distinguirse las fases de nitruros. De esta forma hemos llegado a un modelo de difusión con fronteras libres y con saltos de concentración en las interfaces.

En el presente trabajo aplicamos este modelo a una situación realista en que se nitrura una muestra de metal con profundidad finita L . Cuando L es “pequeño” imponemos una condición de flujo nulo en el fondo ($x = L$) de la muestra o una concentración nula si L se supone “suficientemente grande”. Bajo ambas condiciones estudiamos la existencia y unicidad del estado estacionario asociado al modelo propuesto.

La importancia de estudiar el modelo correspondiente al estado estacionario en el proceso de nitruración post-descarga radica básicamente en el hecho, observado experimentalmente, de que el movimiento de las capas se detiene al cabo de un tiempo relativamente corto después de iniciado el proceso. Es por ello que se supone que los coeficientes de difusión en cada capa son constantes o dependen a lo sumo de la concentración, pero no del tiempo, dichos coeficientes aparecen de la misma forma en el modelo del estado estacionario. Luego, si lo que se quiere es determinar los coeficientes de difusión a partir de mediciones de concentración a diferentes profundidades en cada una de las capas, resulta más conveniente utilizar el modelo del estado estacionario debido a su sencillez con respecto al modelo original y también al hecho de que sólo en el estado estacionario es posible estar seguro de que las mediciones de la concentración tomadas a una profundidad fija corresponden a una única fase.

Veremos que el análisis cualitativo del modelo estacionario se correlaciona con la información experimental observada en el proceso de nitruración post-descarga solamente en el caso de una muestra con profundidad L suficientemente grande, es decir, cuando se supone en el fondo de la muestra la condición de concentración nula. A partir del análisis de dicho modelo y bajo la suposición de un cierto comportamiento cualitativo de los coeficientes de difusión en las diferentes fases, como funciones de la concentración de nitrógeno, se llega a la obtención de expresiones analíticas explícitas para los perfiles de concentración en cada capa. Estas expresiones pueden ser validadas utilizando mediciones de concentración en cada capa y, una vez validadas, se pueden utilizar junto con una medición adicional de flujo, para determinar las expresiones de los coeficientes de difusión como funciones de la concentración.

De esta forma, se propone un método teóricamente fundamentado para determinar expresiones analíticas aproximadas para los perfiles de concentración en el estado estacionario, así como para los coeficientes de difusión en función de la concentración, sin necesidad de asumir un tipo de comportamiento prefijado a priori.

2.2. Formación de capas compactas de nitruros

El siguiente modelo matemático que describe la formación de capas y la cinética de crecimiento de las mismas mediante un problema de frontera móvil fue presentado en la Ref. 7 y ha sido usado en las Refs. 8 y 9.

Para construir el modelo matemático de crecimiento de capas se hicieron las siguientes suposiciones:

- Una vez alcanzado el valor umbral de la concentración de nitrógeno en la superficie, comienza la formación de capas en frentes planos.
- La formación de capas ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico.
- El balance de masa en las interfases considera volúmenes específicos iguales.
- El flujo es unidimensional.
- La temperatura en cada punto de la muestra es idéntica durante todo el proceso.

Nótese que en el presente artículo la suposición de crecimiento parabólico de las capas ha sido eliminada. De hecho, nuestro objetivo es caracterizar el crecimiento de las capas a partir de los datos del proceso y del modelo matemático.

Consideraremos solamente las cuatro primeras etapas de las cinco en el modelo matemático original. La primera etapa termina cuando en la superficie se alcanza la concentración de equilibrio C_S en el instante t_0 . Esta etapa se modela por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < +\infty, \quad t > 0, \quad (6)$$

$$C(x, 0) = C_0, \quad 0 < x < +\infty, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = \frac{\lambda}{D}(C - C_{eq})|_{x=0}, \quad t > 0, \quad (8)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} C(x, t) = C_0, \quad t > 0, \quad (9)$$

donde λ es el coeficiente de reacción cinética, D es el coeficiente de difusión, C_{eq} es la concentración de nitrógeno de equilibrio en la atmósfera remota a la superficie y $C(x, t)$ representa la concentración de nitrógeno en el tiempo t a la profundidad x . La solución de (6)-(9) está dada por

$$\begin{aligned} \frac{C - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} = & \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{\lambda}{D}x + \frac{\lambda^2}{D}t \right) \\ & \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} + \frac{\lambda}{D^{1/2}}t^{1/2} \right). \end{aligned}$$

Notemos que debe transcurrir cierto tiempo t_0 para que la concentración de nitrógeno en la superficie alcance el valor umbral C_S , que se sigue de

$$\frac{C - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} = \exp \left(\frac{\lambda^2}{D}t_0 \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{\lambda}{D^{1/2}}(t_0)^{1/2} \right).$$

Sea

$$\begin{aligned} f(x) \equiv C(x, t_0) = & C_{eq} + (C_0 - C_{eq}) \\ & \times \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} \right) + \exp \left(\frac{\lambda}{D}x + \frac{\lambda^2}{D}t_0 \right) \right. \\ & \left. \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt_0)^{1/2}} + \frac{\lambda}{D^{1/2}}(t_0)^{1/2} \right) \right\}, \end{aligned}$$

donde $f(x)$ denota el perfil de concentración inicial cuando comienza la formación de capas.

A partir del perfil inicial, dos capas de nitruros de hierro y una zona de difusión de nitrógeno comienzan a formarse y se extienden lentamente al interior del metal. En cada capa y en la zona de difusión, el coeficiente de difusión toma un posible valor no constante $D_i, i = 1, 2, 3$, que depende de la concentración de nitrógeno. Entre las capas adyacentes y la zona de difusión hay saltos en los valores de la concentración de nitrógeno. En cada una de las primeras dos capas se alcanza un valor constante mínimo de la concentración de nitrógeno $C_{min}^i, i = 1, 2$. Para cada $t > t_0$ definamos $\xi_i(t), i = 1, 2$, como la profundidad de la capa correspondiente. Si los coeficientes de difusión fueran constantes, se sigue que la concentración de nitrógeno en cada fase es una función decreciente de la profundidad, entonces ponemos $\xi_i(t)$ como la profundidad a la cual la concentración de nitrógeno alcanza el valor mínimo $C_{min}^i, i = 1, 2$ (ver Fig. 1). Como consecuencia de este proceso, existe un valor experimental de la concentración $C_{max}^{i+1} < C_{min}^i$ y un tiempo $t = t_i$ tal que $f(\xi_i(t_i)) = C_{max}^{i+1}, i = 1, 2$.

Para describir esta situación, decimos que la capa está completamente formada en el instante t_i , como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1. Supondremos que $t_1 < t_2$. Para $t \in [t_0, t_1)$ la concentración tiene un salto de $C_{min}^i - f(\xi_i(t_i)), i = 1, 2$. Además, para $t > t_i$ el salto de la concentración en $\xi_i(t_i)$ es constante igual a $C_{min}^i - C_{max}^{i+1}, i = 1, 2$. En la Fig. 1 denotamos $x_i = \xi_i(t_i), i = 1, 2$.

El modelo describe el proceso de nitruración post-descarga a partir del perfil inicial de concentración de nitrógeno $f(x)$, incluyendo el comienzo de la formación de las capas y las interfases. Consideremos tres etapas: $t \in [t_0, t_1), t \in [t_1, t_2), t \in [t_2, -\infty)$ y denotemos la concentración del nitrógeno en la i -ésima capa o zona de difusión en el instante t a la profundidad x mediante $C_i(x, t)$.

Definamos x_i^0 como el valor de la profundidad para el cual

$$f(x_i^0) = C_{min}^i, \quad i = 1, 2, \quad F_i(t) = \max\{C_{max}^{i+1}, f(\xi_i(t))\},$$

$$i = 1, 2, \quad x_0^0 \equiv 0, \quad \xi_0(t) \equiv 0.$$

Entonces, el modelo asume la forma

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i(C_i) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right), \quad t > t_0,$$

$$\xi_{i-1}(t) < x < \xi_i(t), \quad i = 1, 2, 3, \quad (10)$$

$$\xi_0(t) = 0, \quad \xi_3(t) = L$$

que representa la segunda ley de Fick para cada fase y donde hemos supuesto una expresión general de los coeficientes de difusión como funciones de la concentración de nitrógeno en cada capa.

$$C_i(x, t_0) = f(x), \quad x_{i-1}^0 < x_i^0, \quad i = 1, 2,$$

$$x_2^0 < x, \quad i = 3, \quad (11)$$

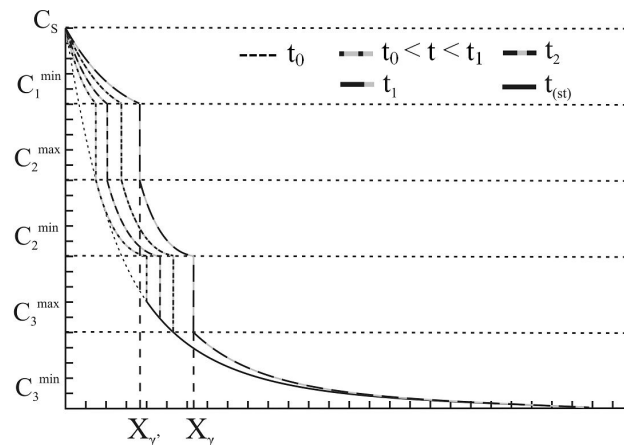


FIGURA 1. Representación esquemática de la concentración de nitrógeno como función de la profundidad en el caso de dos capas compactas de nitruros donde el nitrógeno está en solución en la ferrita.

representa el perfil inicial de concentración del nitrógeno.

$$C_i(\xi_{i-0}(t), t) = C_{min}^i, \quad t > t_0, \quad i = 1, 2, \quad (12)$$

indican la condición de salto en cada interfase.

$$C_1(0, t) = C_S, \quad t > t_0, \quad (13)$$

simboliza la condición de frontera en la superficie.

$$C_{i+1}(\xi_{i+0}(t), t) = F_i(t), \quad t > t_i \quad i = 1, 2, \quad (14)$$

$$(C_{min}^i - F_i(t)) \frac{d\xi_i}{dt} = -D_i(C_i) \frac{\partial C_i}{\partial x}(x, t)|_{x=\xi_{i-0}}$$

$$+ D_{i+1}(C_{i+1}) \frac{\partial C_{i+1}}{\partial x}(x, t)|_{x=\xi_{i+0}}, \quad i = 1, 2, \quad (15)$$

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

Consideraremos que en el fondo $x = L$ de la muestra se tiene una de las dos condiciones de contorno:

$$D_3 = (C_3) = \frac{\partial C_3}{\partial x}|_{x=L} = 0, \quad (16)$$

$$C_3(x, t)|_{x=L} = C_0 \geq 0, \quad (16')$$

que corresponden al caso de una muestra delgada o gruesa respectivamente.

Finalmente,

$$\xi_i(t_0) = x_i^0, \quad i = 1, 2, \quad (17)$$

simbolizan las profundidades iniciales de ambas capas.

Hay una diferencia entre el modelo original [7] y el modelo aquí presentado. La nueva condición (16), considera despreciable el flujo para valores relativamente grandes de x . Esta condición facilita la búsqueda de soluciones analíticas aproximadas del problema de frontera móvil. El valor L de la profundidad de la pieza está ligado al perfil inicial $f(x)$ y será establecido a partir de consideraciones teóricas.

Notemos que el modelo describe las tres diferentes etapas del proceso, caracterizadas por los siguientes momentos: cuando $t \in [t_0, t_1]$ se tiene que $F_i(t) = f(\xi_i(t))$, $i = 1, 2$. Para $t \in [t_1, t_2]$ de igual forma $F_i(t) = C_{max}^2$, $F_2(t) = f(\xi_2(t))$, y finalmente, para $t \geq t_2$ ponemos $F_i(t) = C_{max}^{i+1}$, $i = 1, 2$. En la última etapa señalada las dos capas y la zona de difusión están completamente formadas. En este caso el modelo describe el crecimiento de las capas y el movimiento de las interfases. Esta última etapa corresponde al periodo previo a la “estabilización” del crecimiento de las capas, durante el cual las capas y las interfases se comportan exactamente según el patrón descrito por un problema de frontera móvil de tipo Stefan.

2.3. Estados estacionarios y su congruencia con la información experimental

Según se ha observado experimentalmente [3,4], al transcurrir un tiempo del orden de una hora después de iniciado el proceso de nitruración post-descarga, de una muestra de ferrita con una profundidad L no despreciable, prácticamente se detiene el movimiento de las capas. Es por ello que podemos suponer que la dinámica del proceso se aproxima a su estado estacionario.

Por otra parte, es evidente que los estados estacionarios para los modelos (10)-(16), (17) y (10)-(16'), (17) deben satisfacer los sistemas de ecuaciones (I) y (II), donde el sistema (I) corresponde a:

$$\frac{d}{dx} \left(D_i(C_i) \frac{dC_i}{dx} \right) = 0, \quad \xi_{i-1} < x < \xi_i, \quad i=1, 2, 3, \quad (18)$$

$$C_i(\xi_{i-0}) = C_{min}^i, \quad i = 1, 2, \quad (19)$$

$$C_i(\xi_{i-1+0}) = C_{max}^i, \quad i = 1, 2, 3, \quad C_{max}^1 = C_S, \quad (20)$$

$$D_i(C_i(\xi_{i-0})) \frac{dC_i}{dx}(\xi_{i-0}) = D_{i+1}(C_{i+1}(\xi_{i+0})) \times \frac{dC_{i+1}}{dx}(\xi_{i+0}), \quad i = 1, 2, \quad (21)$$

$$D_3(C_3(\xi_{3-0})) \frac{dC_3}{dx}(\xi_{3-0}) = 0. \quad (22)$$

Y donde hemos utilizado la notación

$$\xi_0 = 0, \quad \xi_3 = L.$$

El sistema (II) se obtiene del sistema (I) sustituyendo la condición (17) por

$$C_3(\xi_{3-0}) = C_0. \quad (22')$$

Para arribar a los modelos (I) y (II) hemos supuesto que las funciones $C_i(x)$, $i = 1, 2, 3$ y los escalares ξ_i , $i = 1, 2$, desconocidos, se obtienen como límite cuando de las soluciones y de los modelos de difusión (10)-(16), $t \rightarrow \infty$ (17) y (10)-(16), (17') respectivamente. En este trabajo no nos dedicaremos a estudiar las correspondientes velocidades de convergencia ni tampoco la estabilidad de los estados estacionarios.

Nótese que cuando hablamos de un estado estacionario nos referimos a la determinación simultánea de los escalares ξ_i , $i = 1, 2$, que corresponden a las profundidades a las que las capas devienen estacionarias y de las funciones $C_i(x)$ que determinan los perfiles de concentración en cada capa y que son funciones positivas definidas en los intervalos $[\xi_{i-1}, \xi_i]$, $i = 1, 2, 3$. En lo que sigue, haremos la siguientes suposiciones.

SUPOSICIÓN 1: Las funciones $D_i(C_i)$ que aparecen en los sistemas (I) y (II) son funciones suaves que están definidas en los intervalos $[C_{min}^i, C_{max}^i]$, $i = 1, 2, 3$, donde $C_{max}^1 = C_S$ y $C_{min}^3 = C_0$ y además son estrictamente positivas en los intervalos abiertos $]C_{min}^i, C_{max}^i[$, $i = 1, 2, 3$.

Es fácil ver que, en caso de que exista un estado estacionario correspondiente a cualquiera de los sistemas (I) o (II), la Ec. (18) es equivalente a la existencia de constantes k_i tales que

$$D_i(C_i) \frac{dC_i}{dx} = k_i, \quad \xi_{i-1} < x < \xi_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (23)$$

y de la condición (16) se deduce que $k_1 = k_2 = k_3$. Si hacemos la siguiente:

SUPOSICIÓN 2: Los perfiles de concentración $C_i(x)$ del estado estacionario son funciones positivas y decrecientes definidas en los intervalos $[\xi_{i-1}, \xi_i]$, $i = 1, 2, 3$ donde $\xi_0 = 0$, $\xi_3 = L$.

Entonces del hecho que $(dC_i/dx) < 0$ se tendría que las constantes k_i son negativas.

Bajo las suposiciones 1 y 2, las Ecs. (18) y las condiciones (21), que aparecen en los sistemas (I) y (II), son equivalentes a la existencia de una constante $k \geq 0$ tal que

$$D_i(C_i) \frac{dC_i}{dx} = -k, \quad \xi_{i-1} < x < \xi_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (24)$$

De esta forma hemos probado que, bajo las suposiciones 1-2, si existen estados estacionarios $C_i(x)$, $i = 1, 2, 3$; ξ_i , $i = 1, 2$ de los problemas (10)-(16), (17) y (10)-(16'), (17), ellos deben satisfacer los sistemas (I') y (II') donde el sistema (I') corresponde a (24), (19), (20), (22) y el sistema (II') a (24), (19), (20), (22').

Veamos qué puede decirse del estado estacionario correspondiente a (I'). En este caso, de (22), (24) y la suposición 1 se concluye que $k = 0$ y, por lo tanto, todos los perfiles de concentración $C_i(x)$ deben ser constantes. Esto solamente es posible si se supone que $C_S = C_{min}^1$, $C_{máx}^2 = C_{min}^2$, $C_{máx}^3 = C_0$. Sin embargo, en este caso no podemos determinar los valores de ξ_1 y ξ_2 a partir del sistema (I') y es por ello que no podemos hablar de la existencia de un estado estacionario.

Pasemos ahora a estudiar el sistema (II'), pero antes hagamos la siguiente suposición:

SUPOSICIÓN 3: Para cada $i = 1, 2, 3$ se cumple $C_{max}^i > C_{min}^i$.

Bajo esta suposición no es posible que las constantes k_i en (23) se anulen. Por ello a partir de ahora estudiaremos el

sistema (II') correspondiente a (24), (19), (20), (22'), donde en (24) supondremos que $k > 0$.

Integrando las Ecs. (24) para $i = 1$ entre $C_i(x)$ y C_S , para $i = 2$ entre $C_2(x)$ y C_{max}^2 y para $i = 3$ entre $C_3(x)$ y C_{max}^3 y utilizando la condición (20) se obtiene:

$$\begin{aligned} \int_{C_1(x)}^{C_S} D_1(u)du &= kx, \\ \int_{C_2(x)}^{C_{max}^2} D_2(u)du &= k(x - \xi_1), \\ \int_{C_3(x)}^{C_{max}^3} D_3(u)du &= k(x - \xi_3) \end{aligned} \tag{25}$$

$0 < x < \xi_1, \xi_1 < x < \xi_2, \xi_2 < x < L$ con $k > 0$.

Utilizando las condiciones (19) y (22'), entonces de (25) se obtiene

$$\begin{aligned} \int_{C_{min}^1}^{C_S} D_1(u)du &= k\xi_1, \\ \int_{C_{min}^2}^{C_{max}^2} D_2(u)du &= k(\xi_2 - \xi_1), \\ \int_{C_0}^{C_{max}^3} D_3(u)du &= k(L - \xi_2). \end{aligned} \tag{26}$$

Asimismo, el sistema de ecuaciones integrales (25) con las condiciones (26) es equivalente, bajo las suposiciones 1-3, al sistema (II'). Es fácil ver que las Ecs. (24) se obtienen derivando las Ecs. (25) y del hecho que $D_i(u) > 0, i = 1, 2, 3$ se deduce que las integrales en (25) se pueden anular solamente en el valor de x donde $C_i(x) = C_{max}^i$, lo cual se logra cuando $x = \xi_{i-1}, i = 1, 2, 3$ teniendo en cuenta que $\xi_0 = 0$.

Observemos también que, de las Ecs. (25) y las condiciones (26), se deducen las condiciones (19) y (22'). En efecto de (25) se tiene que

$$\begin{aligned} \int_{C_1(\xi_1)}^{C_S} D_1(u)du &= k\xi_1, \\ \int_{C_2(\xi_2)}^{C_{max}^2} D_2(u)du &= k(\xi_2 - \xi_1), \\ \int_{C_3(L)}^{C_{max}^3} D_3(u)du &= k(L - \xi_2) \end{aligned}$$

y comparando con las condiciones (26), se arriba a

$$\int_{C_{min}^1}^{C_1(\xi_1)} D_1(u)du = \int_{C_{min}^2}^{C_2(\xi_2)} D_2(u)du = \int_{C_0}^{C_3(L)} D_3(u)du = 0.$$

Pero como las funciones $D_i(u)$ son positivas en sus respectivos intervalos de definición, estas integrales se pueden anular únicamente si los límites superior e inferior de integración coinciden, de donde se concluye la validez de las condiciones (19) y (22). De esta forma llegamos al teorema siguiente:

Teorema 1: *Bajo las condiciones 1-3, el sistema (II), para el estado estacionario correspondiente al modelo (10)-(16'), (17), es equivalente al sistema de ecuaciones integrales (25) con la condición (26) o equivalentemente las suposiciones $C_i(\xi_i) = C_{min}^i, i = 1, 2, 3$. Podemos despejar k, ξ_1, ξ_2 de las condiciones (26) y obtenemos*

$$k = \frac{1}{L} \left\{ \int_{C_{min}^1}^{C_S} D_1(u)du + \int_{C_{min}^{21}}^{C_{max}^2} D_2(u)du + \int_{C_0}^{C_{max}^3} D_3(u)du \right\}, \tag{27}$$

$$\xi_1 = \frac{1}{k} \int_{C_{min}^1}^{C_S} D_1(u)du, \tag{28}$$

$$\xi_2 = \frac{1}{k} \left\{ \int_{C_{min}^1}^{C_S} D_1(u)du + \int_{C_{min}^2}^{C_{max}^2} D_2(u)du \right\}. \tag{29}$$

De aquí se deduce

Teorema 2: *Bajo las suposiciones 1-3, en caso de existir un estado estacionario correspondiente a la solución del sistema (II), las capas se estacionarizan a profundidades ξ_1, ξ_2 que satisfacen $0 < \xi_1 < \xi_2 < L$, las cuales vienen dadas por las fórmulas (28) y (29) donde la constante k está definida en (27).*

Para demostrar la existencia y unicidad del estado estacionario basta demostrar la existencia y unicidad de la solución del sistema de ecuaciones integrales (25). Para ello definimos las funciones

$$F_i(y) = \frac{1}{k} \left\{ \int_y^{C_{max}^i} D_i(u) du + \xi_{i-1}, \quad i = 1, 2, 3 \right\}$$

donde $F_i : [C_{min}^i, C_{max}^i] \rightarrow \mathfrak{R}_+, \xi_0 = 0, C_{max}^1 = C_S$

Las funciones F_i son decrecientes, ya que $F_i'(y) = -(1/k)D_i(y) < 0$, luego existen las funciones inversas $F_i^{-1}(x)$ que son soluciones de las ecuaciones $F_i(y) = x$

y están definidas para x en los intervalos $[C_{\min}^i, C_{\max}^i]$ con $C_{\max}^i = C_S, C_{\min}^3 = C_0$.

Es obvio que el sistema de ecuaciones $F_i(y)=x, i=1, 2, 3$ es equivalente al sistema de ecuaciones integrales (25) con las condiciones (26) y $C_i(x) = F_i^{-1}(x)$. Así hemos probado el siguiente

Teorema 3: Si se satisfacen las suposiciones 1-3, entonces el modelo (10)-(16'), (17) tiene un único estado estacionario $\{C_i(x), i = 1, 2, 3; \xi_i, i = 1, 2\}$ donde $C_i(x)=F_i^{-1}(x), i = 1, 2, 3$ y $\xi_i, i = 1, 2$ vienen dados por (28) y (29) y la constante k está definida en (27).

Es fácil ver que, de la Ec. (24), se tiene que

$$\frac{d^2 C_i(x)}{dx^2} = \frac{k}{D_i^2(C_i(x))} D_i'(C_i(x)) \frac{dC_i(x)}{dx}, \quad (30)$$

y de aquí se tiene que si $D_i(y)$ es creciente entonces $C_i(x)$ es cóncava y si $D_i(y)$ es decreciente, entonces $C_i(x)$ es convexa.

En lo que sigue haremos la siguiente

SUPOSICIÓN 4: Las coeficientes de difusión $D_i(y)$ satisfacen que $D_i'(y) < 0, y \in]C_{\min}^i, C_{\max}^i], i = 1, 2, 3$.

Teniendo en cuenta las suposiciones 1-4, los perfiles de concentración son funciones estrictamente decrecientes y convexas.

Notemos que, del hecho que $D_i(C_i) = -(k/(dC_i/dx))$ se tiene que, si se conocieran el valor de k y el valor exacto de $C_i(x)$ para todo $x \in [\xi_{i-1}, \xi_i]$, entonces se podría obtener la expresión del respectivo coeficiente de difusión como función de la concentración. Pero como el proceso de formación de capas comienza cuando se alcanza el valor umbral de concentración C_S en la superficie $x = 0$, mismo que se mantiene constante durante todo el proceso y el flujo también se mantiene constante en todas las capas, entonces de la condición (8) se puede concluir que

$$k = -D \frac{\partial C}{\partial x}(0, t) = \lambda(C_{eq} - C_S), \quad (*)$$

donde los valores de λ, C_{eq}, C_S pueden ser obtenidos experimentalmente. De aquí concluimos que el coeficiente de difusión puede ser obtenido de manera única como función de la concentración si se conoce el perfil de concentración exacto en la respectiva capa en el estado estacionario.

Sin embargo, podemos aspirar a tener un número finito de mediciones de concentración en cada capa en el estado cuasi-estacionario, lo cual equivale a tener un número finito de mediciones con error en el estado estacionario y en este caso, el problema de identificar el coeficiente de difusión no tiene solución única salvo que a priori se imponga una restricción adicional a la dependencia del coeficiente de difusión como función de la concentración.

De ahora en adelante analizaremos el modelo del estado estacionario en los casos

- D_i constante
- $D_i(y)$ lineal con pendiente negativa

- $D_i(y)$ cuadrática y decreciente

Caso de coeficientes de difusión constantes

En este caso de (27)-(29) se obtiene que las capas se hacen estacionarias a las profundidades

$$\xi_1 = \frac{D_1}{k} (C_S - C_{\min}^1), \quad (31)$$

$$\xi_2 = \frac{1}{k} \{D_1 (C_S - C_{\min}^1) + D_2 (C_{\max}^2 - C_{\min}^2)\}, \quad (32)$$

donde

$$k = \frac{1}{L} \{D_1 (C_S - C_{\min}^1) + D_2 (C_{\max}^2 - C_{\min}^2) + D_3 (C_{\max}^3 - C_0)\} \quad (33)$$

Entonces de (19), (31) y (32) se obtiene

$$C_i(x) = \frac{k}{D_i} (\xi_i - x) + C_{\min}^i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (34)$$

donde $\xi_3 = L, C_{\min}^3 = 0$

Es fácil deducir de (31) y (32) que $C_i(\xi_{i-1})=C_{\max}^i, i = 1, 2, 3$ y que se tienen las expresiones:

$$C_i(x) = \frac{(C_{\max}^i - C_{\min}^i)}{\xi_i - \xi_{i-1}} (\xi_i - x) + C_{\min}^i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (35)$$

$$= C_{\max}^i - (C_{\max}^i - C_{\min}^i) \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}},$$

donde $\xi_0 = 0, \xi_3 = L, C_{\max}^1 = C_S, C_{\min}^3 = C_0$ y de (*) en la página anterior se obtienen las expresiones para los coeficientes de difusión

$$D_i = \lambda(C_{eq} - C_S) \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\max}^i - C_{\min}^i}. \quad (35')$$

Teorema 4: En el caso de coeficientes de difusión constantes, los perfiles de concentración vienen dados en la forma (35) y los respectivos coeficientes de difusión, mediante (35') los cuales, como se puede observar, solo dependen de los valores de las profundidades ξ_i y de C_{\max}^i, C_{\min}^i .

Caso de coeficientes de difusión que dependen linealmente de la concentración.

En esta sección supondremos que

$$D_i(C_i) = 2\beta_i (C_i - C_{\max}^i) + \gamma_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (36)$$

donde

$$C_{\max}^1 = C_S, \quad \beta_i < 0, \quad \gamma_i \geq 0. \quad (37)$$

En este caso, según (27)-(29) las capas devienen estacionarias a las profundidades:

$$\xi_1 = \frac{1}{k} (C_S - C_{\min}^1) [\gamma_1 - \beta_1 (C_S - C_{\min}^1)], \quad (38)$$

$$\xi_2 = \frac{1}{k} \{ (C_S - C_{\min}^1) [\gamma_1 - \beta_1 (C_S - C_{\min}^1)] + (C_{\max}^2 - C_{\min}^2) [\gamma_2 - \beta_2 (C_{\max}^2 - C_{\min}^2)] \} \quad (39)$$

$$k = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^3 (C_{\max}^i - C_{\min}^i) [\gamma_i - \beta_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i)].$$

Entonces, de (24) se deduce que

$$\frac{d}{dx} [\beta_i (C_i - C_{\max}^i)^2 + \gamma_i (C_i - C_{\max}^i)] = -k,$$

luego $C_i(x)$ satisface la relación

$$\beta_i (C_i - C_{\max}^i)^2 + \gamma_i (C_i - C_{\max}^i) = k (\xi_{i-1} - x) + b_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (40)$$

donde consideramos $\xi_0 = 0$.

Teniendo en cuenta que $C_i(\xi_{i-1}) = C_{\max}^i$, de la relación anterior se tiene que $b_i = 0$ y, por lo tanto, se obtiene la relación

$$\beta_i (C_i(x) - C_{\max}^i)^2 + \gamma_i (C_i(x) - C_{\max}^i) = k (\xi_{i-1} - x), \quad i = 1, 2, 3 \quad (41)$$

con $\xi_0 = 0$.

Evaluando las relaciones (41) en $x = \xi_i$ obtenemos

$$-\beta_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i)^2 + \gamma_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i) = k (\xi_i - \xi_{i-1}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (42)$$

de donde

$$k = \frac{1}{(\xi_i - \xi_{i-1})} \left[-\beta_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i)^2 + \gamma_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i) \right], \quad i = 1, 2, 3. \quad (43)$$

Sustituyendo la correspondiente expresión (43) de k en la relación (41) se llega a

$$\begin{aligned} & -\beta_i \left[(C_{\max}^i - C_i(x))^2 - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i)^2 \right] \\ & + \gamma_i \left[(C_{\max}^i - C_i(x)) - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i) \right] = 0 \end{aligned} \quad (44)$$

$i = 1, 2, 3.$

Pero de la suposición 4, se deduce la convexidad de $C_i(x)$ y por ello

$$C_i(x) < C_{\max}^i - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i), \quad (45)$$

ya que en la parte derecha de (45) se encuentra la ecuación de la cuerda que une los extremos de la función $C_i(x)$ en el intervalo $[\xi_{i-1}, \xi_i]$ y de aquí se sigue que el coeficiente de γ_i en (44) es estrictamente positivo en el intervalo abierto $]\xi_{i-1}, \xi_i[$. Pero si entonces el término que multiplica a $-\beta_i$ en (44) fuera estrictamente positivo en algún $x^* \in]\xi_{i-1}, \xi_i[$ tendría que ocurrir que $\gamma_i = \beta_i = 0$ y por lo tanto el coeficiente de difusión $D_i(C_i)$ sería idénticamente nulo, lo cual no puede ocurrir.

Esto significa que siempre debe ocurrir que

$$(C_{\max}^i - C_i(x))^2 - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i)^2 \leq 0$$

y de esta desigualdad y de (45) se obtiene que

$$\begin{aligned} C_{\max}^i - \sqrt{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i) & < C_i(x) < C_{\max}^i \\ & - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i) \end{aligned} \quad (46)$$

para todo $x \in]\xi_{i-1}, \xi_i[$, o equivalentemente

$$\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} < \frac{C_{\max}^i - C_i(x)}{C_{\max}^i - C_{\min}^i} \leq \sqrt{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}} \quad (46^*)$$

para todo $x \in]\xi_{i-1}, \xi_i[$.

Nótese que si la desigualdad de la izquierda en (46) se convirtiera en igualdad para algún $x^* \in]\xi_{i-1}, \xi_i[$, entonces de (44) se tendría necesariamente que $\gamma_i = 0$ y como $\beta_i < 0$, la igualdad tendría que cumplirse necesariamente para todo $x \in [\xi_{i-1}, \xi_i]$, es decir se tendría

$$C_i(x) = C_{\max}^i - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\max}^i - C_{\min}^i), \quad (47)$$

para todo $x \in [\xi_{i-1}, \xi_i]$.

Precisamente la expresión (47) sería la expresión para el perfil de concentración en el caso extremo que el coeficiente de difusión satisfaga

$$D_i(C_{\max}^i) = \gamma_i = 0.$$

En el caso general, como veremos a continuación, para determinar los perfiles de concentración se requiere de una medición de concentración a alguna profundidad fija x_i en cada capa $]\xi_{i-1}, \xi_i[$.

En efecto, si denotamos por $C_i^* = C_i(x_i)$ y denotamos

$$a_i = -\frac{\beta_i}{k}, \quad b_i = \frac{\gamma_i}{k},$$

entonces de (41) y (42) obtenemos el siguiente sistema lineal para a_i y b_i :

$$a_i (C_{\max}^i - C_i^*)^2 + b_i (C_{\max}^i - C_i^*) = (x_i^* - \xi_{i-1}),$$

$$a_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i)^2 + b_i (C_{\max}^i - C_{\min}^i) = (\xi_i - \xi_{i-1}),$$

cuya solución es

$$a_i = \frac{(\xi_i - \xi_{i-1})(C_{\text{máx}}^i - C_i^*) - (x_i^* - \xi_{i-1})(C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)}{(C_{\text{máx}}^i - C_i^*)(C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)(C_i^* - C_{\text{mín}}^i)}, \tag{48}$$

$$b_i = \frac{(x_i^* - \xi_{i-1})(C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^2 - (\xi_i - \xi_{i-1})(C_{\text{máx}}^i - C_i^*)^2}{(C_{\text{máx}}^i - C_i^*)(C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)(C_i^* - C_{\text{mín}}^i)}. \tag{49}$$

Una vez obtenidos a_i y b_i , de (41) se obtiene que el perfil de concentración $C_i(x)$ satisface la relación

$$a_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^2 + b_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x)) = (x - \xi_{i-1}),$$

de donde finalmente se obtiene la expresión

$$C_i(x) = C_{\text{máx}}^i + \frac{b_i}{2 a_i} - \sqrt{\left(\frac{b_i}{2 a_i}\right)^2 + \frac{x - \xi_{i-1}}{a_i}},$$

$$i = 1, 2, 3 \tag{50}$$

Así hemos obtenido el teorema siguiente:

Teorema 5. *En el caso en que los coeficientes de difusión dependan linealmente de la concentración en la forma (36) con la restricción (37) sobre los coeficientes, entonces el conocimiento de las profundidades ξ_i , los valores de $C_{\text{máx}}^i$, $C_{\text{mín}}^i$ y de una medición exacta de concentración C_i^* a una profundidad $x_i \in]\xi_{i-1}, \xi_i[$ permiten determinar la expresión (50) para los perfiles de concentración, donde a_i y b_i se obtienen en (48) y (49). Además con esta información es suficiente para expresar los coeficientes de difusión mediante las fórmulas (41) donde*

$$\beta_i = -\lambda (C_{\text{eq}} - C_S) a_i \quad \text{y} \quad \gamma_i = \lambda (C_{\text{eq}} - C_S) b_i.$$

En el caso particular cuando $D_i(C_{\text{máx}}^i) = 0$, entonces el perfil de concentración adopta la forma particular (47) y no se requiere de la medición C_i^* .

Caso de coeficientes de difusión que dependen en forma cuadrática de la concentración.

En el caso en que la aproximación lineal no sea correcta para el coeficiente de difusión podemos asumir que $D_i(C_i)$ tiene la forma siguiente:

$$D_i(C_i) = 3 \alpha_i (C_i - C_{\text{máx}}^i)^2 + 2\beta_i (C_i - C_{\text{máx}}^i) + \gamma_i,$$

$$i = 1, 2, 3 \tag{51}$$

para $C_i \in [C_{\text{mín}}^i, C_{\text{máx}}^i]$.

Del hecho que $D_i(C_{\text{máx}}^i) = \gamma_i$, debemos suponer que $\gamma_i \geq 0$.

Por otra parte $D_i'(C_i) = 6 \alpha_i (C_i - C_{\text{máx}}^i) + 2\beta_i$ y como por la suposición 4, $D_i(C_i)$ debe ser decreciente con respecto a C_i , entonces debe ocurrir que $6\alpha_i (C_i - C_{\text{máx}}^i) + 2\beta_i \leq 0$, para todo $C_i \in [C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i]$. Si $\alpha_i < 0$, esta desigualdad ocurre si y sólo si $6\alpha_i (C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i) + 2\beta_i \leq 0$, ya que en este caso

$$C_i - C_{\text{máx}}^i \geq C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i \Rightarrow$$

$$6\alpha_i (C_i - C_{\text{máx}}^i) \leq 6\alpha_i (C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i) \Rightarrow$$

$$D_i'(C_i) \leq 6\alpha_i (C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i) + 2\beta_i = D_i'(C_{\text{mín}}^i)$$

Del hecho que $D_i''(C_i) = 6 \alpha_i$ entonces el caso $\alpha_i < 0$ corresponde a la situación cuando D_i es una función cóncava de C_i . En el caso convexo, cuando $\alpha_i > 0$, para que se cumpla que $D_i'(C_i) \leq 0$ se debe tener que

$$2\beta_i \leq 6 \alpha_i (C_{\text{máx}}^i - C_i)$$

para todo $C_i \in [C_{\text{mín}}^i - C_{\text{máx}}^i]$ y esto ocurre si y sólo si $\beta_i \leq 0$. Luego, en cualquiera de los casos $\alpha_i > 0$ o $\alpha_i < 0$, debe ocurrir que $\beta_i \leq 0$.

En fin, llegamos a las siguientes restricciones para los coeficientes $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$:

$$\gamma_i \geq 0 \tag{52}$$

Y

$$\alpha_i < 0 \quad \text{con} \quad \beta_i \leq 3 \alpha_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)$$

(caso cóncavo) (53)

O

$$\alpha_i > 0 \quad \text{con} \quad \beta_i \leq 0$$

(caso convexo) (54)

Las condiciones (53) o (54) se visualizan en la Fig. 2. donde la zona sombreada, excepto el origen (0, 0), es el conjunto de los pares (α_i, β_i) que satisfacen alguna de las relaciones (53) o (54).

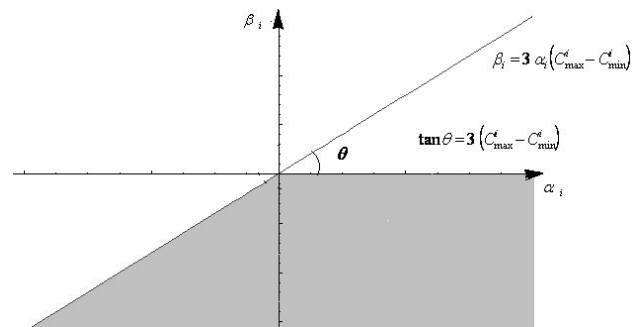


FIGURA 2. Esquema gráfico de las características de los coeficientes de difusión que dependen en forma cuadrática de la concentración.

En el caso en que $D_i(C_i)$ tiene la expresión (51), según (27)-(29), las capas se hacen estacionarias a las profundidades

$$\xi_1 = \frac{d_1}{k}, \quad \xi_2 = \frac{d_1 + d_2}{k}, \quad (55)$$

$$k = \frac{d_1 + d_2 + d_3}{L},$$

en donde

$$d_i = \alpha_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^3 - \beta_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^2 + \gamma_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i). \quad (56)$$

De (19) y teniendo que $C_i(\xi_{i-1}) = C_{\text{máx}}^i$, se obtiene la relación

$$\alpha_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^3 - \beta_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^2 + \gamma_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x)) = k(x - \xi_{i-1}),$$

$$i = 1, 2, 3, \quad (57)$$

Evaluando las relaciones (57) en $x = \xi_i$ obtenemos

$$k = \frac{1}{\xi_i - \xi_{i-1}} \left[\alpha_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^3 - \beta_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^2 + \gamma_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \right]. \quad (58)$$

Supongamos ahora que se tienen dos mediciones exactas de concentración

$$C_i^{(j)} = C_i(x_i^{(j)}), \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, 2,$$

a las profundidades $x_i^{(j)}$ en la capa i -ésima. Por comodidad supondremos que $x_i^{(2)} > x_i^{(1)}$ y por lo tanto $C_i^{(2)} < C_i^{(1)}$.

Si utilizamos las notaciones

$$p_i = \frac{\alpha_i}{k}, \quad q_i = -\frac{\beta_i}{k}, \quad r_i = \frac{\gamma_i}{k},$$

entonces evaluando (57) en $x_i^{(1)}$ y $x_i^{(2)}$, usando a continuación (58) se obtiene el siguiente sistema lineal para los coeficientes p_i, q_i, r_i :

$$\begin{cases} p_i (C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)})^2 + q_i (C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}) + r_i = \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}} \\ p_i (C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)})^2 + q_i (C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}) + r_i = \frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} \\ p_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^2 + q_i (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) + r_i = \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i} \end{cases} \quad (59)$$

Es fácil ver que la solución del sistema (59) está dada por los números:

$$p_i = \frac{1}{C_i^{(1)} - C_{\text{mín}}^i} \left[\frac{1}{C_i^{(2)} - C_{\text{mín}}^i} \left(\frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i} - \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} \right) - \frac{1}{C_i^{(1)} - C_i^{(2)}} \left(\frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} - \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}} \right) \right], \quad (60)$$

$$q_i = \frac{1}{C_i^{(1)} - C_{\text{mín}}^i} \left[\frac{2C_{\text{máx}}^i - (C_i^{(2)} + C_{\text{mín}}^i)}{C_i^{(1)} - C_i^{(2)}} \left(\frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} - \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}} \right) - \frac{2C_{\text{máx}}^i - (C_i^{(1)} + C_i^{(2)})}{C_i^{(2)} - C_{\text{mín}}^i} \left(\frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i} - \frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} \right) \right], \quad (61)$$

$$r_i = \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}} - \frac{(C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)})}{C_i^{(1)} - C_{\text{mín}}^i} \left[\frac{3C_{\text{máx}}^i - (C_i^{(1)} + C_i^{(2)} + C_{\text{mín}}^i)}{C_i^{(1)} - C_i^{(2)}} \left(\frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} - \frac{x_i^{(1)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(1)}} \right) - \frac{3C_{\text{máx}}^i - (2C_i^{(1)} + C_i^{(2)})}{C_i^{(2)} - C_{\text{mín}}^i} \left(\frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i} - \frac{x_i^{(2)} - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_i^{(2)}} \right) \right], \quad (62)$$

donde $\alpha_i = k p_i, \beta_i = -k q_i, \gamma_i = k r_i$ deben satisfacer las restricciones (52)-(54). Con estos valores de p_i, q_i, r_i y usando (57) podemos obtener una relación polinomial cúbica para determinar las expresiones de los perfiles de concentración $C_i(x)$:

$$p_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^3 - q_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^2 + r_i (C_{\text{máx}}^i - C_i(x)) = x - \xi_{i-1}. \quad (63)$$

Consideremos el polinomio $P_i(\lambda) = p_i \lambda^3 + q_i \lambda^2 + r_i \lambda - s_i$ donde $s_i \geq 0$.

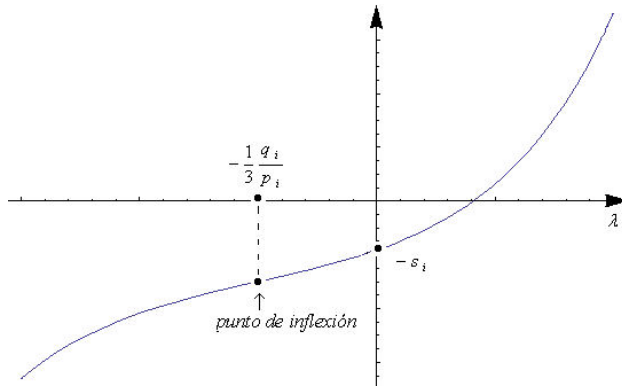


FIGURA 3. Esquema gráfico del polinomio cúbico $P_i(\lambda)$ asociado a los perfiles de concentración: caso de discriminante negativo de $P'_i(\lambda)$.

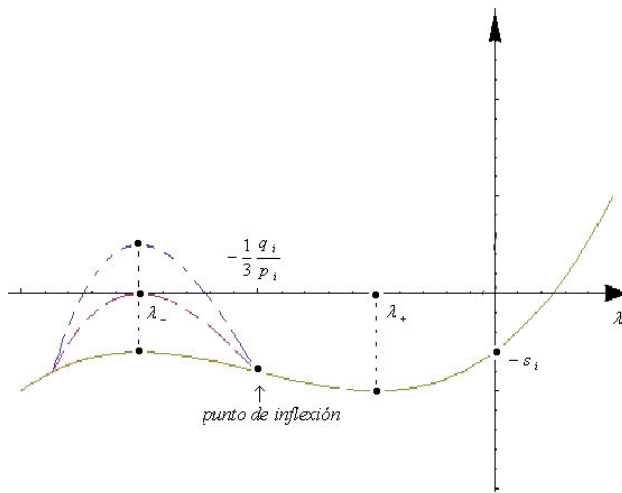


FIGURA 4. Esquema gráfico del polinomio cúbico $P_i(\lambda)$ asociado a los perfiles de concentración: caso de discriminante positivo de $P'_i(\lambda)$.

Es claro que $P'_i(\lambda)$ tiene raíces en los puntos

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{3} \left[-\left(\frac{q_i}{p_i}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{q_i}{p_i}\right)^2 - 3\left(\frac{r_i}{p_i}\right)} \right].$$

Si $(q_i/p_i)^2 - 3(r_i/p_i) < 0$, entonces λ_{\pm} son raíces complejas y en ese caso el polinomio es de la forma (ver Fig. 3)

Si $(q_i/p_i)^2 - 3(r_i/p_i) \geq 0$, entonces $\lambda_{\pm} \leq 0$ y el polinomio tiene una de las formas siguientes (ver Fig. 4)

Es decir en cualquiera de los casos posibles, el polinomio tiene una única raíz positiva, independientemente del valor de $s_i \geq 0$.

Entonces dados p_i, q_i, r_i fijos, la ecuación polinomial

$$p_i \lambda^3 + q_i \lambda^2 + r_i \lambda = x - \xi_{i-1} \tag{64}$$

tiene una única raíz positiva $\Lambda_i(x)$ para cada $\xi_{i-1} < x < \xi_i$, para la cual se cumple que

$$C_i(x) = C_{\text{máx}}^i - \Lambda_i(x). \tag{65}$$

En particular en el caso cuando

$$r_i^2 < 3p_i q_i, \tag{66}$$

se tiene, siguiendo las fórmulas de Cardano, que

$$\Lambda_i(x) = -\frac{P_i}{3\lambda_i(x)} + \lambda_i(x) - \frac{q_i}{3p_i}, \tag{67}$$

donde

$$P_i = \frac{1}{3p_i^2} [3p_i q_i - r_i^2],$$

$$Q_i(x) = -\frac{x - \xi_{i-1}}{p_i} + \frac{q_i}{27p_i^2} [2q_i^2 - q_i p_i r_i] \tag{68}$$

$$\lambda_i(x) = \sqrt[3]{-\frac{Q_i(x)}{2} + \sqrt{\left(\frac{Q_i(x)}{2}\right)^2 + \frac{P_i^3}{27}}}.$$

Finalmente llegamos al resultado siguiente

Teorema 6. *Supongamos que los coeficientes de difusión dependen cuadráticamente de la concentración en la forma (51) con las restricciones (52)-(54). Entonces el conocimiento de las profundidades ξ_i , los valores de $C_{\text{máx}}^i, C_{\text{mín}}^i$ y de dos mediciones exactas de concentración $C_i^{(j)}$, $i = 1, 2, 3; j = 1, 2$ a dos profundidades $x_i^{(j)} \in]\xi_{i-1}, \xi_i]$ diferentes es suficiente para obtener los perfiles de concentración $C_i(x)$ a partir de la solución de la ecuación cúbica (63) donde los coeficientes p_i, q_i, r_i vienen dados por las expresiones (59), (61) y (62).*

En efecto, si denotamos por $\Lambda_i(x)$ la única raíz positiva del polinomio (64), entonces $C_i(x)$ viene dada por la fórmula (65). Si en particular se cumplen las relaciones (66) para los coeficientes p_i, q_i, r_i , entonces $\Lambda_i(x)$ viene dada por las expresiones (67) y (68).

Además, en las expresiones (51) para los coeficientes de difusión, los valores de $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ se determinan por las fórmulas

$$\alpha_i = \lambda(C_{eq} - C_S) p_i, \beta_i = \lambda(C_{eq} - C_S) q_i,$$

$$\gamma_i = \lambda(C_{eq} - C_S) r_i$$

2.4. Determinación del coeficiente de difusión a partir de mediciones inexactas de concentración a diferentes profundidades

Hasta el momento hemos supuesto un cierto tipo de dependencia del coeficiente de difusión con respecto a la concentración: constante, lineal o cuadrática y hemos visto en los teoremas 4, 5 y 6 que con una mínima cantidad de mediciones exactas de concentraciones a diferentes profundidades, es posible obtener la expresión analítica explícita tanto para los perfiles de concentración como para los coeficientes de difusión en cada capa.

Supongamos ahora que no se cuenta con esa información *a priori* sobre la dependencia del coeficiente de difusión y

queremos obtener las expresiones aproximadas más convenientes para dichos coeficientes en forma constante, lineal o cuadrática, a partir de mediciones inexactas de concentraciones a diferentes profundidades.

Consideremos primero tres posibilidades, es decir, que para algún valor de x en la capa i -ésima se cumpla una de la tres estimaciones siguientes:

$$C_{\text{máx}}^i - (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \sqrt{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}} \leq C_i(x) < C_{\text{máx}}^i - (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}, \quad (69)$$

$$C_{\text{máx}}^i - (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \sqrt[3]{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}} \leq C_i(x) < C_{\text{máx}}^i - (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \sqrt{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}}, \quad (70)$$

$$C_i(x) < C_{\text{máx}}^i - (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \sqrt[3]{\frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}}}. \quad (71)$$

Las funciones que aparecen en los extremos de las desigualdades representan umbrales para los perfiles de concentración $C_i(x)$. Notemos que de (35) y (46) se tiene que con el caso de coeficientes de difusión constantes el correspondiente perfil de concentración en el estado estacionario es el valor umbral que aparece en el extremo derecho de (69), mientras que cuando el coeficiente de difusión depende linealmente de la concentración, dicho perfil debe encontrarse en el rango (69).

Cuando el coeficiente de difusión ya es una función cuadrática de la concentración se pueden dar las situaciones (69) y (71) que analizaremos a continuación.

Notemos que si se sustituye (58) en (57) llegamos a

$$\alpha_i \left[(C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^3 - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^3 \right] - \beta_i \times \left[(C_{\text{máx}}^i - C_i(x))^2 - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)^2 \right] \gamma_i \times \left[(C_{\text{máx}}^i - C_i(x)) - \frac{x - \xi_{i-1}}{\xi_i - \xi_{i-1}} (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \right] = 0. \quad (72)$$

De (72) se deduce que, si se realizara la posibilidad (70), entonces para un valor de x los coeficientes de $-\beta_i$ y γ_i serían estrictamente positivos. En este caso, si se tuviera $\alpha_i = 0$, no podría ocurrir la restricción (54), ya que entonces debido a (52) tendrían que ser $\beta_i = \gamma_i = 0$ y por lo tanto el coeficiente de difusión sería idénticamente nulo.

Obviamente, si se cumple (70), no es posible que los coeficientes α_i , β_i satisfagan la restricción (53), pues en este caso sólo es posible que se cumpla (72) con $\alpha_i = \beta_i = \gamma_i = 0$. Si por el contrario se realizara la posibilidad (71), entonces las expresiones que multiplican a α_i , $-\beta_i$, γ_i en (72) son todas estrictamente positivas para algún valor de x y si se

cumple las restricciones (52), (54) entonces (72) sería posible solamente en el caso cuando $\alpha_i = \beta_i = \gamma_i = 0$.

Con un razonamiento análogo es fácil ver que (71) es posible cuando los coeficientes α_i , β_i , γ_i satisfacen las relaciones (52) y (53).

El análisis realizado justifica la propuesta del siguiente algoritmo para determinar el mejor ajuste, ya sea constante, lineal o cuadrático, para el coeficiente de difusión como función de la concentración. En lo que sigue, utilizaremos mediciones de concentración en cada capa, las cuales suponemos que han sido efectuadas con un error $\delta > 0$.

1er paso. Supongamos que se tiene una medición de concentración $C_{i,\delta}^*$ a una profundidad x_i en la capa i -ésima, tal que $|C_{i,\delta}^* - C_i^{\text{exacta}}| \leq \delta$ y que $C_{i,\delta}^*$ se encuentra en el rango (69) para $x = x_i$. En este caso la aproximación constante o lineal es adecuada para el coeficiente de difusión. Para determinar si es suficiente con la aproximación constante procedemos de la manera siguiente:

1a.- Se obtienen los números $a_{i,\delta}$ y $b_{i,\delta}$ mediante las expresiones (48) y (49) utilizando los valores $C_{i,\delta}^*$. Si los valores obtenidos de $a_{i,\delta}$ y $b_{i,\delta}$ son ambos positivos, se expresa $C_i(x)$ mediante (50).

En caso de que $a_{i,\delta}$ y $b_{i,\delta}$ no sean ambos positivos se busca el vector $(\bar{a}_{i,\delta}, \bar{b}_{i,\delta})$ que esté a distancia mínima de $(a_{i,\delta}, b_{i,\delta})$ en el conjunto $\{(a, b) : a \geq 0, b \geq 0\}$.

Para evitar el análisis del caso singular cuando $a_{i,\delta} = b_{i,\delta} \leq 0$ en el cual se tendría $\bar{a}_{i,\delta} = \bar{b}_{i,\delta} = 0$, se requiere una regla de proyección regularizada similar a la propuesta en el artículo [9]. Denotemos mediante $(a_i^{(\delta)}, b_i^{(\delta)})$ al vector $(a_{i,\delta}, b_{i,\delta})$ o su proyección $(\bar{a}_{i,\delta}, \bar{b}_{i,\delta})$ según el caso.

1b.- Una vez obtenida la expresión (50) para $C_i(x)$ con los valores $a_i^{(\delta)}, b_i^{(\delta)}$, entonces si $a_i^{(\delta)} = 0$ nos encontramos en el caso en que el coeficiente de difusión es constante. Si $a_i^{(\delta)} > 0$, entonces la mayor distancia $d_i^{\text{máx}}$ entre los valores de esta función y la expresión lineal (35) la cual se alcanza en

$$x_i^* = \xi_{i-1} + \frac{1}{4a_i^{(\delta)}} \left[\left(\frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i} \right)^2 - (b_i^{(\delta)})^2 \right]$$

y es igual a

$$d_i^{\text{máx}} = \frac{1}{4} \frac{\xi_i - \xi_{i-1}}{a_i^{(\delta)} (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i)} - \frac{b_i^{(\delta)}}{2a_i^{(\delta)}} = \frac{1}{4} \left[(C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) - \frac{b_i^{(\delta)}}{a_i^{(\delta)}} \right].$$

Si $d_i^{\text{máx}} \leq \delta$, entonces teniendo en cuenta el error de medición resulta indistinto considerar la aproximación constante o lineal para el coeficiente de difusión y por

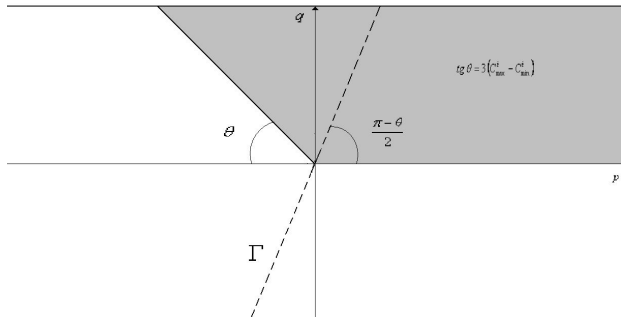


FIGURA 5. Región de factibilidad para el par (p, q) cuando $(p, q, r) \in \Omega$.

ello elegimos la aproximación constante por ser más simple.

Si por el contrario $d_{máx}^i > \delta$, se debe elegir la aproximación lineal obtenida en 1ª.

Es decir, si

$$\frac{b_i^{(\delta)}}{a_i^{(\delta)}} \geq (C_{máx}^i - C_{mín}^i) - 4 \delta, \quad (73)$$

entonces se elige la aproximación constante y la expresión para el perfil de concentración y el coeficiente de difusión vienen dados en el teorema 4.

Si se cumple

$$\frac{b_i^{(\delta)}}{a_i^{(\delta)}} < (C_{máx}^i - C_{mín}^i) - 4 \delta, \quad (74)$$

entonces se elige la aproximación lineal para el coeficiente de difusión y, en este caso, su expresión así como la del perfil de concentraciones vienen dadas en el teorema 5.

2do paso) En caso de que la medición de concentración $C_{i, \delta}^{(1)}$ tomada a la profundidad $x_i^{(1)}$ caiga en alguno de los intervalos (70) o (71) se toma una segunda medición $C_{i, \delta}^{(2)}$ a otra profundidad $x_i^{(2)} > x_i^{(1)}$ en la misma capa, la cual satisfice

$$\left| C_{i, \delta}^{(2)} - C_{i, \delta}^{(2), exact} \right| < \delta.$$

Por ser el perfil de concentración decreciente debe ocurrir que $C_{i, \delta}^{(2)} < C_{i, \delta}^{(1)}$ y, por lo tanto, $C_{i, \delta}^{(2)}$ también pertenece a alguno de los intervalos (70) o (71) para $x = x_i^{(2)}$.

A partir de los valores $C_{i, \delta}^{(1)}$, $C_{i, \delta}^{(2)}$ y las profundidades $x_i^{(1)}$, $x_i^{(2)}$ se construyen los números $p_{i, \delta}$, $q_{i, \delta}$, $r_{i, \delta}$ utilizando las fórmulas (60), (61) y (62).

Si se cumple que

$$r_{i, \delta} \geq 0 \quad (75)$$

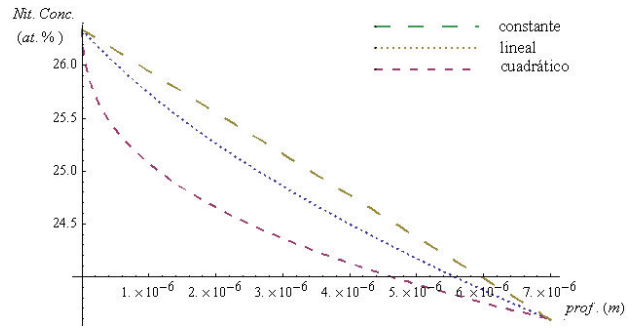


FIGURA 6. Perfiles de concentración de nitrógeno en at. % contra profundidad en m para la capa $\epsilon - Fe_4N_{1-x}$ con coeficientes de difusión: constante, lineal y cuadrático.

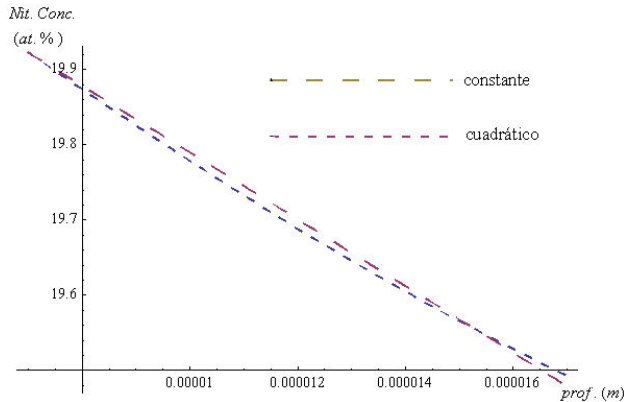


FIGURA 7. Perfil de concentración de nitrógeno en at. % contra profundidad en m para la capa $\gamma - Fe_4N_{1-x}$ con coeficientes de difusión: constante y cuadrático.

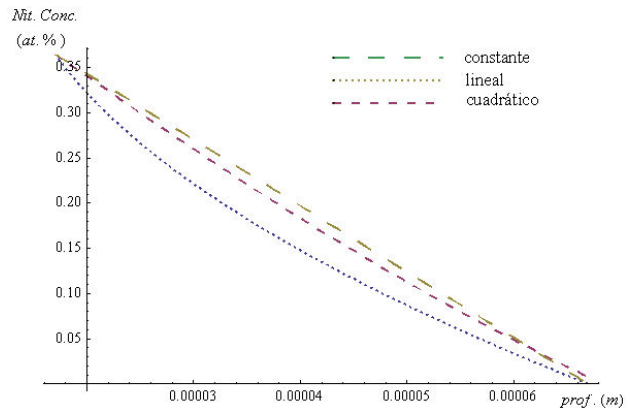


FIGURA 8. Perfiles de concentración de nitrógeno en at. % contra profundidad en m para la zona de difusión con coeficientes de difusión: constante, lineal y cuadrático.

y

$$p_{i, \delta} \leq 0, \quad -q_{i, \delta} \leq p_{i, \delta} (C_{máx}^i - C_{mín}^i) \quad (76)$$

o

$$p_{i, \delta} \geq 0, \quad q_{i, \delta} \geq 0, \quad (77)$$

entonces se construyen los perfiles de concentración y los coeficientes de difusión como se indica en el teorema 6.

En el caso en que los números $p_{i, \delta}, q_{i, \delta}, r_{i, \delta}$ no satisfagan las restricciones (75)-(77), se busca el vector $(\overline{p_{i, \delta}}, \overline{q_{i, \delta}}, \overline{r_{i, \delta}})$ en el conjunto

$$\Omega = \left\{ (p, q, r) : r \geq 0, p \leq 0, -q \leq 3p (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i) \right\} \cup \left\{ (p, q, r) : r \geq 0, p \geq 0, q \geq 0 \right\}$$

que se encuentra a distancia mínima de $(p_{i, \delta}, q_{i, \delta}, r_{i, \delta})$, es decir se busca la proyección de $(p_{i, \delta}, q_{i, \delta}, r_{i, \delta})$ sobre el conjunto Ω (ver Fig. 5).

La zona sombreada corresponde al conjunto de los pares (p, q) tales que $(p, q, r) \in \Omega$. En este caso se necesita también una regla de proyección regularizada para evitar el caso cuando el vector $(p_{i, \delta}, q_{i, \delta}, r_{i, \delta})$ pertenece a la región plana

$$\Gamma = \left\{ (p, q, r) : r \leq 0, p \leq 0, q = 3p (C_{\text{máx}}^i - C_{\text{mín}}^i), r \leq 0 \right\},$$

en cuyo caso la proyección sobre Ω sería el vector $(0, 0, 0)$ que correspondería a un coeficiente de difusión idénticamente nulo.

A continuación se construyen los valores aproximados para los perfiles de concentración y los coeficientes de difusión como se indica en el teorema 6, utilizando los números $\overline{p_{i, \delta}}, \overline{q_{i, \delta}}, \overline{r_{i, \delta}}$.

3. Ejemplos numéricos

Se consideran valores experimentales para $C_S, C_{\text{máx}}^i, C_{\text{mín}}^i, C_{eq}, \lambda, \xi_i$. Estos valores han sido reportados en la Ref. 10 o fueron obtenidos en el laboratorio:

$$\begin{aligned} C_S &= 26.34, C_{\text{mín}}^1 = 23.59, C_{\text{máx}}^2 = 19.923, \\ C_{\text{mín}}^2 &= 19.479, C_{\text{máx}}^3 = 0.365, C_{\text{mín}}^3 = 0 \\ C_{eq} &= 55.25, \lambda = 1.06943 \times 10^{-6}, \\ \xi_1 &= 7 \times 10^{-6}, \xi_2 = 17 \times 10^{-6}, \xi_3 = 67 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Los cálculos fueron realizados en una PC a 2.00 GHz usando Wolfram Mathematica 7.0. Los resultados de los experimentos numéricos se presentan en las Figs. 6-8.

Para construir las gráficas de la Fig. 6 se usaron los valores $C_1(1.8881 \times 10^{-6}) = 25.31$ en el caso lineal y $C_1(1.76254 \times 10^{-8} = 26.15, C_1(6.28375 \times 10^{-6}) = 23.7$ en el cuadrático.

Para construir las gráficas de la Fig. 7 se usaron los valores $C_2(0.00001) = 19.75$ y $C_2(16.98 \times 10^{-6}) = 19.48$

En el caso de la fase $\gamma' - Fe_4 N_{1-x}$, los datos experimentales no arrojan soluciones factibles para el caso de coeficiente de difusión dependiente linealmente de la concentración y en consecuencia no se presenta la curva de concentración correspondiente a este caso en cuestión.

Finalmente, para construir las gráficas de la Fig. 8 se utilizaron los valores $C_3(56 \times 10^{-6}) = 0.0629$ en el caso lineal y $C_3(30.8 \times 10^{-6}) = 0.25, C_3(50.9 \times 10^{-6}) = 0.1$ en el cuadrático.

4. Conclusiones

Utilizando un modelo para el estado estacionario del proceso de nitruración post-descarga se han obtenido fórmulas analíticas explícitas para los perfiles de concentración y los coeficientes de difusión a partir de una o dos mediciones exactas de concentración de nitrógeno en cada capa en el estado estacionario, bajo la suposición de que el coeficiente de difusión es constante o que depende de forma lineal o cuadrática de la concentración.

Posteriormente sin asumir una dependencia específica del coeficiente de difusión con respecto a la concentración y utilizando una o dos mediciones de concentración, dadas con error, en cada capa, se propone un algoritmo que permite sugerir la aproximación más conveniente para el coeficiente de difusión como función de la concentración (constante, lineal o cuadrática) y posteriormente permite obtener fórmulas aproximadas para los perfiles de concentración y los coeficientes de difusión.

El mal planteamiento en la solución de este problema de identificación se refleja en la necesidad de introducir reglas de proyección regularizadas en el algoritmo propuesto, tal y como se hizo en el trabajo [8].

Apéndice. Glosario de símbolos frecuentes

J_N^φ	Potencial químico.
L_N^φ	Coefficiente de Onsager.
μ_N^φ	Potencial químico del nitrógeno en la fase φ .
$\mu_N^{V^a}$	Potencial químico correspondiente a los sitios vacantes.
R	8.314472 J / K mol, constante de gases ideales.
T	Temperatura absoluta (Kelvin).
a_N^φ	Actividad de nitrógeno en la fase φ .
C_N^φ	Concentración de nitrógeno en la fase φ .
γ_N^φ	Coefficiente de actividad de nitrógeno en la fase φ .

C_N	Concentración del nitrógeno en la fase φ .
\tilde{D}^φ	Coefficiente de difusión.
J_N^φ	Flujo de nitrógeno en la fase φ .
D_N^φ	Coefficiente de autodifusión del nitrógeno en la fase φ .
ϕ^φ	Factor termodinámico asociado con la actividad del nitrógeno en la fase φ .
$C(x, t)$	Concentración de nitrógeno en función de la profundidad y el tiempo.
D	Coefficiente de difusión.
C_S	Concentración de nitrógeno en la superficie.
C_{eq}	Concentración de nitrógeno de equilibrio en la atmósfera remota.
λ	Coefficiente de reacción cinética.
$C_{\min}^i, i = 1, 2, 3$	Concentración mínima del nitrógeno en cada capa y la zona de difusión.
$C_{\max}^i, i = 1, 2, 3$	Concentración máxima del nitrógeno en cada capa y la zona de difusión.
$\xi_i(t), i = 1, 2, 3$	Profundidad de cada capa y la zona de difusión.
$C_i(x, t), i = 1, 2, 3$	Concentración del nitrógeno en cada capa y zona de difusión en función de la profundidad x y el tiempo t .
$D_i(C_i), i = 1, 2, 3$	Coefficientes de difusión dependientes de la concentración
$C_i(x), i = 1, 2, 3$	Perfiles de concentración del nitrógeno en el estado estacionario.
L	Profundidad o grosor de la muestra.
$C_i^* = C_i(x_i), i = 1, 2, 3$	Medición de la concentración $C_i(x)$ a la profundidad $x_i, i = 1, 2, 3$.
$C_i^{(j)} = C_i(x_i), i = 1, 2, 3, j = 1, 2$	Mediciones de la concentración $C_i(x)$ a diferentes profundidades $x_i^{(j)}, i = 1, 2, 3, j = 1, 2$.
$C_{i, \delta}^*, i = 1, 2, 3$	Medición con error δ de la concentración $C_i(x), i = 1, 2, 3$ a la profundidad $x_i, i = 1, 2, 3$.
$C_{i, \delta}^{(j)}, i = 1, 2, 3, j = 1, 2$	Mediciones con error δ de la concentración $C_i(x), i = 1, 2, 3$ a diferentes profundidades $x_i^{(j)}, i = 1, 2, 3, j = 1, 2$.

1. T. Belmonte, C. Jaoul y J.N. Borges, *Surf. Coat. Technol.* **188** (2004) 201.
2. A. Ricard, C. Jaoul, F. Gaboriau, N. Gherardi y S. Villegier, *Surf. Coat. Technol.* **188** (2004) 287.
3. A. Medina-Flores, J. Oseguera, P. Santiago y J.A. Ascencio, *Surf. Coat. Technol.* **188** (2004) 7.
4. U. Figueroa, J. Oseguera y P.S. Shabab-Retchkiman, *Surf. Coat. Technol.* **86** (1996) 728.
5. I. Campos, J. Oseguera, U. Figueroa, y E. Melendez, *Surf. Coat. Technol.* **102** (1998) 127.
6. A. Ricard, J. Oseguera, L. Falk, H. Michel, y M. Gantois, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **18** (1990) 940.
7. J. Bernal-Ponce, A. Fraguera-Collar, J. Oseguera-Peña y F. Castillo-Aranguren en: D. Lesnic (Ed.), *Proceedings of the 5th international Conference in Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice* Vol. 1 (Leeds University Press, Cambridge UK, 2005), p.B05.
8. A. Fraguera, J.A. Gómez, F. Castillo y J. Oseguera, *Inverse Problems Sci. Eng.* **16** (2008) 69.
9. F. Castillo, J. Oseguera, A. Fraguera y A. Gómez, *Surface Coat. Technol.* **203** (2008) 876.
10. M. Somers y E. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans.* **26A** (1995) 57.