

# Contenido

- 1. Introducción
  - 1.1. Antecedentes históricos del problema
  - 1.2. Justificación del problema y factibilidad de su solución
  - 1.3. Objetivos del estudio
  - 1.4. Aceros y lacas en estudio
  - 1.5. Contenido de la tesis
- 2. Fenómeno de degradación de la laca
  - 2.1. Polímeros
    - 2.1.1. Degradación y estabilización de polímeros
    - 2.1.2. Estabilizadores Fenólicos
    - 2.1.3. Compuestos de Organofósforo
    - 2.1.4. Lactona e Hidroxilamina
  - 2.2. Medición del color
    - 2.2.1. La luz
    - 2.2.2. Medición del cambio de color
    - 2.2.3. Fundamentos de la medición del color.
    - 2.2.4. Estudio de repetibilidad
    - 2.2.5. Falla de la laca
- 3. Modelo de Aceleración de Pruebas
  - 3.1. Tipos de respuesta
  - 3.2. El método de aceleración
    - 3.2.1. El modelo de aceleración
    - 3.2.2. Construcción del modelo predictivo
  - 3.3. Relación vida esfuerzo Arrhenius
  - 3.4. Fundamentos estadísticos para el análisis y supuestos del método
    - 3.4.1. Máxima verosimilitud
    - 3.4.2. Distribución lognormal
- 4. Planeación de las pruebas aceleradas de vida
  - 4.1. Tamaño de muestra con plan de Compromiso de Meeker y Hahn
  - 4.2. La prueba
  - 4.3. Determinación de temperaturas de diseño
    - 4.3.1. Pruebas extremas
    - 4.3.2. Hábitos de uso
  - 4.4. Ejecución de las pruebas
    - 4.4.1. Temperaturas de prueba
    - 4.4.2. Tamaños de muestra
- 5. Análisis de Datos a la Falla
  - 5.1. Espesor de la laca
  - 5.2. Datos a la falla

- 5.3. Ajuste de Modelos de aceleración
  - 5.3.1. Modelo de aceleración para lacas E
  - 5.3.2. Modelo de aceleración para lacas O
  - 5.3.3. Modelo de aceleración para lacas A
  - 5.3.4. Modelo de aceleración para lacas U
- 5.4. Síntesis
  - 5.4.1. Comportamiento de las logmedias
- 6. Análisis de sensibilidad y situaciones extremas
  - 6.1. Caso Murphy
  - 6.2. Caso con temperaturas extremas
    - 6.2.1. Modelo 3 para lacas E en caso crítico
    - 6.2.2. Modelo 3 para lacas O en caso crítico
    - 6.2.3. Modelo 3 para Lacas A en caso crítico
    - 6.2.4. Modelo 3 para lacas U en caso crítico
  - 6.3. Esfuerzos escalonados
    - 6.3.1. Lacas U
    - 6.3.2. Lacas E
    - 6.3.3. Lacas O
    - 6.3.4. Lacas A
- 7. Conclusiones Generales
  - 7.1. Desarrollo de modelos de predicción
  - 7.2. Vida en años
  - 7.3. Variabilidad de la temperatura y de las mediciones
  - 7.4. Desarrollo de un modelo general
  - 7.5. Procedimiento de prueba propuesto
- 8. Apéndices
  - 8.1. Apéndice A: Vicisitudes de una investigación
    - 8.1.1. Primera horneada
    - 8.1.2. Segunda horneada
    - 8.1.3. Tercera horneada
    - 8.1.4. Cuarta horneada
  - 8.2. Apéndice B: Informes de calibración de espectrofotómetro
  - 8.3. Apéndice C: Datos para el estudio de repetibilidad
  - 8.4. Apéndice D: Reporte de metrología de la cámara de prueba Despatch
  - 8.5. Apéndice E: Test Method Specification E9C10
  - 8.6. Apéndice F: "Extended surface temperature test"
- 9. Bibliografía

# 1 Introducción

# 1.1 Antecedentes históricos del problema

Una de las tendencias en los mercados mundiales de aparatos electrodomésticos es utilizar cada vez más partes de acero inoxidable que en el pasado. En Mabe se planea incrementar la utilización de estas partes de acero inoxidable con un recubrimiento de laca siguiendo esta tendencia del mercado. Sin embargo, el proceso de aplicación de la laca al acero que se estaba utilizando hasta el 2004 no era muy conveniente: primeramente se troquelaba la lámina de acero en instalaciones de Mabe, después se enviaban estas piezas a un proveedor que hacía la aplicación de la laca líquida de manera manual. Posteriormente se horneaban estas partes y se enviaban de regreso a Mabe. La inconveniencia del proceso radicaba en al menos dos aspectos: primeramente porque implicaba un exceso de transporte de las piezas, que traía como consecuencia: tanto el sobre costo del trasporte, como el de una complejidad logística; en problemas de calidad por los daños que podrían sufrir estas piezas durante su transportación y manipulación; así como en el elevado nivel de inventarios requeridos por este proceso. El segundo aspecto por el que se encontraba que el proceso era inconveniente, era que la aplicación manual de la laca tenía como resultado una capa de un espesor no uniforme de la misma. En un estudio anterior (Peña, 2003), habíamos encontrado que el espesor de la laca tenía una relación directa con el amarillamiento de la misma. Esto es, que el grado de degradación estaba en función del espesor en que se hiciera la aplicación manual de la laca.

En el 2004 surgieron varias posibilidades de proveeduría de acero inoxidable con laca ya aplicada de antemano. Estos productos tienen una gran ventaja sobre la aplicación manual de las lacas, ya que el proceso utilizado en estos nuevos productos es la colaminación. Este proceso implica aplicar con calor y presión una película de laca sólida sobre el acero inoxidable. Esta forma de aplicación asegura una gran uniformidad en el espesor de la misma, además los espesores de las lacas son muy reducidos, lo que trae como resultado que se amarillentan más lentamente. Una segunda ventaja es que se elimina la necesidad de enviar las partes fuera de Mabe para que se les aplique la laca y todos los inconvenientes de exceso de transporte mencionados arriba.

Aunado a lo anterior, y por una estrategia de proveeduría de Mabe en la que no se desea depender de un solo proveedor, se decidió evaluar a varios proveedores de acero inoxidable con laca. Consecuentemente con lo anterior, Mabe requirió evaluar la posibilidad de utilizar estos productos. Uno de los aspectos a evaluar fue el envejecimiento de las lacas debido a la termo degradación. En Mabe no se cuenta con un procedimiento general de prueba para recubrimientos orgánicos aplicados sobre aceros inoxidables. Existe un protocolo de prueba emitido por General Electric que pretende ser válido para todos los recubrimientos orgánicos sin importar la naturaleza específica de los mismos y sin importar el material sobre el que son aplicados. Además, los parámetros de predicción de dicho procedimiento de prueba no incluyen ni al espesor de la laca, ni al material sobre el que se aplica, ni la composición de la misma: variables que en un trabajo anterior habíamos observado como importantes en la predicción de la degradación (Peña, 2003). En ese trabajo anterior se desarrollaron dos modelos acelerados de prueba que predicen la degradación de lacas con base de dos componentes de poliuretano aplicados sobre acero inoxidable 304 del tipo austenítico. Sin embargo, dichos modelos son de tipo particular. Es decir, específicos para las características particulares de las lacas estudiadas. En síntesis, no se cuenta ni con un procedimiento de prueba general, ni con un modelo general de pruebas aceleradas que permita predecir el envejecimiento de varios tipos de lacas aplicadas sobre aceros inoxidables de diferentes tipos.

# 1.2 Justificación del problema y factibilidad de su solución

Antes de 2004 Mabe compraba el acero inoxidable a tres proveedores y la laca a sólo uno. En el trabajo anteriormente citado (Peña, 2003) se desarrollaron sólo dos modelos predictivos para dos diferentes aceros inoxidables, Mexinox y Hosum. Ambos con la misma laca provista por Dupont y aplicada por un mismo proveedor. Sin embargo, en el mercado se encuentra un gran número de proveedores de ambos.

En el 2004 Mabe inició tratos con diferentes proveedores de acero inoxidable con laca ya aplicada para evaluar si los productos que ofrecen estos proveedores cumplen con todos los requerimientos. En este trabajo sólo nos referiremos al requerimiento relativo al envejecimiento de las lacas por termo degradación. Como lo mencionamos antes, en Mabe no se cuenta con un procedimiento de prueba general que permita tomar decisiones en un corto plazo, para juzgar si una laca que recubra un acero inoxidable tendrá la vida requerida por el cliente. Al inicio de este estudio pensamos que podríamos desarrollar, casi sin lugar a dudas, un modelo predictivo particular para cada combinación de laca y acero. Sin embargo, teníamos muchas incertidumbres, no sabíamos en ese momento si podríamos desarrollar un modelo predictivo único. Esto porque desconocíamos las formulaciones químicas de cada laca que se estudiaría, los procesos de aplicación de la laca a los aceros y el comportamiento de la degradación térmica.

Este procedimiento de prueba sería de mucha utilidad porque permitiría hacer predicciones del comportamiento de las lacas a diferentes temperaturas bajo diferentes escenarios. Por lo tanto, permitiría hacer comparaciones entre aceros y lacas de diferentes proveedores y esto a su vez permitiría tomar una decisión que mejor conviniera tanto a los usuarios, como a Mabe.

# 1.3 Objetivos del estudio

Consecuentemente con la problemática anterior, los objetivos que nos propusimos inicialmente para esta tesis son los siguientes:

- Evaluar el envejecimiento de las lacas de proveedores de acero inoxidable con lacas ya aplicadas, para tomar la mejor decisión sobre cuál de los aceros inoxidables y lacas le conviene utilizar a Mabe en sus productos.
- Si el fenómeno de degradación particular de estas lacas lo permitiese, desarrollar un modelo de predicción del envejecimiento de diferentes tipos de lacas, aplicadas sobre diferentes aceros inoxidables. El envejecimiento que se estudiaría sería el debido a la termo degradación. Es decir, al efecto de las altas temperaturas que aceleran el proceso de oxidación y a su vez provocan el envejecimiento. De ser posible, este modelo deberá ser general para cualquier tipo de laca aplicado sobre cualquier tipo de superficie.
- De ser posible, desarrollar un procedimiento único de prueba acelerada que sea válido para todos los aceros y lacas propuestas.

# 1.4 Aceros y lacas en estudio

Los aceros inoxidables con laca que se estudiaron en este trabajo fueron los que a inicios del año 2005 se tenían como opciones para ser incluidos como partes de estufas. Algunos de ellos Mabe ya los utilizaba en algunas otras aplicaciones en las que no existe el problema de la degradación térmica y otros eran simplemente posibles opciones existentes en el mercado. Los aceros inoxidables con laca que se estudiaron en este trabajo fueron: E, A, U y O de la serie austenítica 304. En la Tabla 1.1 se muestran los componentes del acero inoxidable 304 estudiado.

Componente	Acero 304
Si	0.75%
Mn	2.0%
Cr	18-20%
Ni	8-10.5%

Tabla 1.1 Componentes del acero inoxidable 304

# 1.5 Contenido de la tesis

En el capítulo número dos presentamos una explicación de la producción de los polímeros y del mecanismo de amarillamiento a través de la oxidación por termo degradación. Así mismo, proporcionamos una explicación de cómo se evita la oxidación tanto durante el proceso de manufactura de los polímeros y de las partes plásticas, como durante la vida funcional de los mismos. En la segunda parte de este capítulo se presenta una explicación de la luz, el color y la medición de este último. En la tercera parte se presenta un estudio de la repetibilidad de la medición y los argumentos que sustentan la validez de la medición del cambio del color.

En el tercer capítulo se presenta una discusión acerca del método de aceleración de pruebas y del modelo de degradación acelerada y su construcción. Se discute la transformación de Arrhenius y los fundamentos estadísticos para el ajuste del modelo de degradación acelerada. En este último se incluyen los argumentos que fundamentan la utilización del principio de máxima verosimilitud, para la estimación de los parámetros de las distribuciones de probabilidad ajustadas a los datos a la falla observados. Así mismo, se argumenta para justificar la utilización de la razón de verosimilitud para inferir sobre el ajuste de los modelos predictivos.

En el cuarto capítulo se discuten los análisis que se realizaron previos a la ejecución de las pruebas donde se decidió acerca de los tamaños de las muestras y los niveles de aceleración. Así mismo, se discute acerca de las temperaturas superficiales a las cuales se diseñan las estufas en Mabe; se presentan termografías y mediciones de temperaturas en diferentes situaciones. Al final del capítulo de discute un estudio que se realizó sobre hábitos de uso de las estufas en los EE.UU. y las temperaturas de prueba reales a las que se sometieron las probetas.

En el quinto capítulo se discute acerca de la exclusión del análisis de los espesores de la laca y de la forma en que se obtuvieron los tiempos a la falla para cada uno de los niveles de aceleración. En seguida se presentan los análisis necesarios que se realizaron para el ajuste de modelos de regresión para cada una de las lacas. En estos análisis se incluyen estimaciones del número de horas para la falla de la laca a 67 y 78°C para diferentes probabilidades. Concluimos el capítulo con un análisis comparativo de las líneas de regresión de las logmedias para las cuatro diferentes lacas y un análisis de los intervalos del 95% de confianza para las pendientes y las ordenadas al origen de las cuatro líneas de regresión.

En el capítulo 6 se realizan diversos análisis de sensibilidad y de situaciones extremas. Los análisis de sensibilidad consistieron en realizar predicciones de tiempos a la falla, considerando las combinaciones más extremas en los intervalos del 95% de confianza, tanto de las pendientes como de las ordenadas al origen. Con esto recalculamos modelos de

regresión que brindan las estimaciones de vida más pesimistas. Otro de los análisis fue realizado con las temperaturas más extremas localizadas en la cámara de pruebas, de tal suerte que obtuviéramos las estimaciones más pesimistas de vida de las lacas. Un análisis de una situación extrema se presenta al final de ese capítulo. En éste se supone un cierto uso del horno alternado con ciclos de auto limpieza.

En el capítulo séptimo se incluyen las conclusiones del presente estudio. Se interpretan los tiempos a la falla estimados en función de la información proporcionada por el estudio de hábitos de uso de las estufas descrito en el capítulo 4. Con esta interpretación, se predicen años de vida de las lacas ante varios escenarios de uso. Se revisan los objetivos del estudio y se concluye en qué grado se cubrieron los mismos.

En los apéndices incluimos una descripción de las vicisitudes de esta investigación: que fueron muchas. Se incluyen informes de calibración del espectrofotómetro utilizado en esta investigación, así como informes de metrología sobre el perfil de temperaturas de la cámara de pruebas. Finalmente se incluye el protocolo de pruebas para materiales orgánicos aplicados sobre aceros y un nuevo protocolo de pruebas para estufas.

# 2. Fenómeno de Degradación de la Laca

#### 1.1 Polímeros

Las lacas que se estudiaron en este proyecto son compuestos formados por polímeros. Los polímeros son macromoléculas que contienen cientos de miles de átomos que forman estructuras complejas, tanto desde el punto de vista molecular, como de la disposición de las mismas (Morrison y Boyd, 1990, p. 1211). Adquieren su nombre por el hecho de que son la unión de muchísimas (poli) partes (meros). Estas partes son unidades simples llamadas monómeros. Los polímeros se generan a través de un proceso conocido como polimerización, que básicamente consiste en la unión de muchos monómeros para dar origen a macromoléculas. La polimerización se puede llevar a cabo por reacción en cadena o por etapas:

- (a) La polimerización por reacción en cadena ocurre a través de una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar. Dichas partículas reactivas pueden ser radicales libres: cationes o aniones.
- (b) La reacción de polimerización por etapas consta de una serie de reacciones, que son independientes entre sí, de monómeros que tienen más de un grupo funcional.

Los monómeros provienen de los grupos funcionales de los alquenos o dienos, cuya característica es que poseen un doble enlace entre los carbones. El doble enlace consiste en uno fuerte tipo  $\sigma$  y otro débil tipo  $\pi$ . Las reacciones de polimerización implican la ruptura del enlace débil formándose dos enlaces  $\sigma$  fuertes (*op. cit.,* p.293). Por ejemplo, la polimerización por reacción en cadena del etileno bajo calor, presión y en la presencia de oxígeno, forma una larga cadena de alcanos que se le denomina como polietileno.

n[ 
$$CH_2$$
= $CH_2$  ]  $\longrightarrow$   $CH_2$ — $CH_2$ 

Otro ejemplo es la del monómero llamado cloruro de vinilo que en la polimerización forma el policloruro de vinilo, mejor conocido como PVC. Simbólicamente se representa de la siguiente forma:

La polimerización debe contar con una pequeña cantidad de un iniciador de la reacción. Entre los iniciadores más comunes se encuentran los

peróxidos orgánicos. Estos son generalmente impurezas de sustancias orgánicas que tienen la forma R—O—O—<sup>1</sup>. La polimerización por reacción en cadena inicia con el rompimiento del peróxido para formar un radical libre que se une a una molécula de algún alqueno formando una molécula mayor con un nuevo radical. Esta a su vez se une a otra molécula de alqueno, y así se prolonga la reacción de manera sucesiva.



carbonos:

El proceso de polimerización determina el peso molecular, la composición y el grado en que se establecen ramificaciones en dichos polímeros.

#### 2.1.1 Degradación y estabilización de polímeros

La exposición de los polímeros a esfuerzos cortantes  $(\tau)$ , cargas mecánicas ( $\sigma$ ), radiación ultra violeta (D) y fuentes de calor ( $\Delta$ ) provocan el inicio de reacciones químicas que modifican el peso molecular y la composición guímica de los mismos. Estos cambios se conocen de manera genérica como fenómeno de degradación.

Una forma particular de degradación es cuando se generan radicales libres en los polímeros debido a la energía que éstos absorben en forma de calor o de radiaciones ultravioleta. Otra puede ser durante el proceso de polimerización: en esta etapa del proceso quedan residuos de los reactivos e inestabilidades químicas, lo que puede dar lugar a la formación de radicales libres. La oxidación de los radicales libres es la que causa el cambio de color (apariencia amarillenta) de la laca y es precisamente éste el que se pretende estudiar en este trabajo.

Después de la polimerización la mayoría de los plásticos son peletizados, para posteriormente ser procesados a través de la inyección, extrusión o termoformado para producir artículos plásticos para los usuarios. Durante estos procesos de transformación se provoca degradación como resultado del calor, esfuerzos y presencia de oxígeno.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La R representa un alguil, es decir un alcano sin un hidrógeno.

La mayoría de los polímeros cuentan con estabilizadores térmicos y de luz. Los estabilizadores por lo general son del tipo Antioxidante (AO) Fenol impedido que funciona como un "devorador" de radicales libres de oxígeno; otro tipo de estabilizador es el llamado antioxidante secundario a base de fosfitos que funciona descomponiendo el hidroperóxido. Un tercer tipo de estabilizadores tiene una base de lactonas que actúa como un "devorador" de radicales de carbón centrado y cuya función es inhibir la auto-oxidación tan pronto como ésta inicia. Los antioxidantes para los polímeros tienen estos tres compuestos en diferentes proporciones (Ciba, 2006).

## 2.1.2 Estabilizadores Fenólicos (Donador de H)

Los donadores de Hidrógeno reaccionan con radicales peróxido para formar hidroperóxidos y prevenir que el hidrógeno sea abstraído de la columna del polímero. Los estabilizadores fenólicos son los más ampliamente utilizados entre los donadores de hidrógeno (Ciba, 2006). La figura 2.1 nos muestra la reacción del radical alquílico con oxígeno para formar un radical peróxido. El estabilizador fenólico le dona un hidrógeno para transformarlo en un hidroperóxido. Este a su vez se transforma en un radical hidróxido.



Fig. 2.1 Diagrama de la reacción de los estabilizadores fenólicos

#### 2.1.3 Compuestos de Organofósforo

Los compuestos de organofósforo descomponen los hidroperóxidos evitando que se conviertan en radicales alcoxi o hidroxi los cuales son extremadamente reactivos (Ciba, 2006). En la figura 2.2 se muestra cómo un radical alquílico se oxida en presencia de oxígeno y se forma el radical peróxido que reacciona a su vez con algunas moléculas del polímero para formar el hidroperóxido. El compuesto de organofósforo descompone el

hidroperóxido formando alcohol y evitando la formación de los radicales alcoxi e hidroxi.



Fig. 2.2 Diagrama de la reacción de estabilizadores de compuestos organofósforos

#### 2.1.4 Lactona e Hidroxilamina

Las lactonas y la hidroxilamina son conocidos como devoradores de radicales libres porque actúan como antioxidantes inhibiendo los radicales alquílicos y provocando con esto que se interrumpa el ciclo de autooxidación en los polímeros. Bajo condiciones deficientes en oxígeno los devoradores de radicales alquílicos contribuyen de manera significativa para estabilizar los polímeros. Anular los radicales alquílicos e hidroxi es imposible en la práctica (Ciba, 2006). La Figura 2.3 nos muestra cómo actúan los antioxidantes a base de lactonas devorando radicales alquílicos y peróxido.



Figura 2.3 Diagrama de la reacción de las lactonas

Cualquier estabilizador que detiene el ciclo de auto oxidación se considera un antioxidante. Hay antioxidantes que actúan durante el proceso de transformación del polímero y hay otros que lo hacen a largo plazo, es decir, protegen contra la auto oxidación a largo plazo una vez que el polímero haya sido procesado y esté sometido a temperaturas más abajo del punto de fusión del polímero. Las lacas en estudio en este trabajo, aunque desconocemos su composición, suponemos deben tener compuestos antioxidantes a largo plazo. Aquí estudiaremos la oxidación de los polímeros aún cuando conozcamos la presencia de los antioxidantes y desconozcamos su composición y magnitud. Sabemos que éstos detendrán hasta cierto grado la oxidación por lo que en cierta medida estudiaremos la efectividad de los mismos.

# 2.2 Medición del Color

Dada la pertinencia, a continuación reproducimos la sección sobre Medición del Color que habíamos incluido en un trabajo anterior (Peña, 2003). La percepción del color por el ser humano puede ser conceptualizada en tres categorías: El *matiz* es la categoría que nos permite la clasificación del color en rojo, amarillo, azul, verde, etc. Los colores también pueden ser categorizados por su *luminosidad* en una escala que se mueve desde lo más brillante hasta lo más obscuro. La tercera categoría en que clasificaremos el color es la *saturación;* esta nos permite diferenciar entre colores vívidos o colores opacos.

En la gráfica que se muestra en la Figura 2.4 se observan los diferentes matices alrededor del aro de color. En la Figura 2.5 se observa una elipse con diferentes grados de saturación y luminosidad de los matices. Hacia arriba en la figura se observan matices luminosos y hacia abajo matices menos luminosos, es decir, obscuros. Hacia los extremos laterales se observan matices saturados, es decir, vívidos. Hacia al centro de la elipse esta saturación disminuye y se torna opaca (Minolta, 1998, p. 16).



Fig. 2.4. Matices del color

Fig. 2.5. Saturación y luminosidad

En el pasado se han realizado diferentes esfuerzos para comparar o medir los colores. Se desarrollaron y clasificaron muestras (patrones) de color con diferentes combinaciones de matiz, luminosidad y saturación que se comparan con los colores de manera visual y a través de estos de manera visual se clasifican los colores de los objetos. Posteriormente, la Comission Internationale de l'Eclairage (CIE), cuyo principal interés radica en la clasificación internacional de la luz y el color, desarrolló dos métodos de medición cuantitativa del color. El primero de estos métodos, el Triestimulus XYZ está basado en la teoría de tres componentes de la percepción del color que establece que el ojo humano posee tres receptores de color primario (rojo, verde y azul). Esta teoría sostiene que la percepción del color del ojo humano es una combinación de los tres colores primarios. Se definió un diagrama cromático en tres dimensiones donde en el plano xy se expresan las categorías de matiz y saturación y en la tercera dimensión, llamada Y, se expresa la luminosidad (op. cit., p.16). Consecuentemente, un color en particular se puede expresar de manera numérica a través de las coordenadas en este diagrama en las tres dimensiones Yxy.

El espacio de Color denominado como L\*a\*b\* o CIELa\*b\* es el más ampliamente utilizado en todos los campos en donde se mide el color. Además es el espacio de color que utiliza Mabe. En el espacio de color L\*a\*b\*, L\* representa el vector de luminosidad y a\* y b\* son las coordenadas en el espacio de cromaticidad. En la Figura 2.6 se muestra el espacio cromático en donde el lado positivo de la coordenada a\* tiende hacia el rojo y el lado negativo de a\* tiende hacia el verde. El positivo de la coordenada b\* tiende hacia el amarillo y el negativo de la coordenada b\* hacia el azul (*op.cit.*, p. 18). Conforme se aleja del centro del círculo el color aparece más saturado. Un esquema en tres dimensiones de este espacio de color, que incorpora la dimensión luminosidad L\*, se representa por la esfera de la Figura 2.7. Los colores tienen más luminosidad hacia el lado positivo de la escala L\* y más opacidad hacia el lado negativo.



Fig. 2.6 Matices de color

La diferencia de color puede expresarse con un valor numérico único  $\Delta E$  definido como la magnitud de la diferencia vectorial. Esta diferencia se expresa a manera de fórmula como:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\Delta L^*\right)^2 + \left(\Delta a^*\right)^2 + \left(\Delta b^*\right)^2}$$

Esta magnitud de la diferencia vectorial  $\Delta E$  será la medición del cambio de color que utilizaremos como variable Y para el estudio de la estabilidad de color de las lacas para el recubrimiento del acero inoxidable (Ver vector en Figura 2.7).

#### 2.2.1 La luz

Las ondas electromagnéticas en el rango de los 380 a 780 nanómetros de longitud de onda las conocemos como luz visible para el ser humano (ver Figura 2.8). Cuando la luz incide sobre un objeto algunas de estas ondas son absorbidas por el objeto y otras son reflejadas. Las ondas reflejadas son las que estimulan la retina del ojo humano. La retina envía datos eléctricos al cerebro y ahí los decodificamos, entre otras cosas, como el color del objeto.



Fig. 2.7 Esfera de Color en espacio CIEL\*a\*b\*



# 2.2.2 Medición del cambio de color

#### Preparación de la medición

Primeramente se prepararon las muestras en pequeñas probetas de aproximadamente 7X5 cms. Cada muestra se marcó con un círculo donde se efectuaría la medición de color. Además se le colocaron dos líneas discontinuas que nos permitieran alinear siempre en la misma dirección el espectrofotómetro. Esto porque el cepillado de la superficie del acero inoxidable tiene un efecto de tipo polarizante. Es decir, el ángulo de visión del observador respecto de la probeta tiene un efecto en la brillantez que refleja la superficie del acero. Debido a que quisimos aislar este efecto polarizante para no afectar la medición, es que colocamos las líneas que nos permitieron alinear siempre en la misma posición el espectrofotómetro. Adicionalmente colocamos una letra y un número para identificar el tipo de acero y el número de probeta (ver fotografías en Figuras 2.10 y 2.11).



Fig. 2.10 Probetas de Acero Inoxidable con laca preparadas para medición de color



Fig. 2.11 Centrado y alineación de espectrofotómetro a probeta y medición

#### Calibración del espectrofotómetro

El equipo con el que se realizaron las mediciones es un espectrofotómetro Minolta de la serie 500, modelo CM508D. La periodicidad de la calibración de este equipo por parte de un laboratorio externo estaba normada para cada doce meses. Dado que la medición duró cerca de dos años, este equipo fue calibrado dos veces durante el periodo en que se llevaron a cabo las mediciones de este estudio (Ver informe de calibración en el apéndice B). En el último capítulo se describen dificultades que se vivieron por una descalibración de este instrumento durante el periodo de medición. Debido a esta dificultad, se cambió la periodicidad de la calibración a cada seis meses.

La vigencia de la calibración de este instrumento nos asegura la precisión de las mediciones de color. Incluso esta calibración certifica la repetibilidad de las mediciones, aunque nosotros realizamos un estudio de repetibilidad con el procedimiento de medición que se describe en el siguiente inciso.

Cada vez que se enciende el instrumento, éste tiene que calibrarse con un patrón de color blanco y un procedimiento para calibrar en color negro. El

instrumento lanza tres haces de luz hacia el patrón de color blanco y obtiene internamente un promedio. Posteriormente se retira el patrón de color blanco y se calibra en negro lanzando tres haces de luz hacia el vacío. No tiene que haber objeto alguno a menos de 60 cms. en dirección del instrumento, ni tiene que haber alguna fuente de luz en dirección del espectrofotómetro. Como una medida adicional precautoria, nosotros calibramos en negro con luces apagadas, para evitar cualquier variación en este patrón.

#### Procedimiento en las mediciones

Dado que el interés de este estudio está centrado en detectar los cambios de color de las lacas, primeramente tomamos una medición de color para cada probeta analizada. Esta medición inicial de color de la laca sobre el acero inoxidable, sin haber sido sometido a altas temperaturas, servirá como referencia contra la que comparamos las mediciones de color posteriores. De esta manera obtenemos una diferencia en la magnitud del vector de color. Para incrementar la confiabilidad de las mediciones, tanto para la referencia, como para cada una de las mediciones de la degradación del color, las realizamos tres veces y registramos el promedio de las mismas.

#### 2.2.4 Estudio de repetibilidad

Realizamos únicamente un estudio de la repetibilidad de las mediciones con el procedimiento descrito arriba. La explicación de porqué dejamos de hacer el estudio de reproducibilidad es porque únicamente el autor de este estudio fue el que realizó mediciones durante el mismo. Ninguna otra persona realizó medición de color alguna. En consecuencia no era necesario asegurar la reproducibilidad de las mediciones. Para el estudio de repetibilidad seleccionamos 19 probetas de dos aceros inoxidables y realizamos en una secuencia al azar cuatro mediciones de color de cada una de las mismas, los datos se encuentran en la Tabla 8.1 en el apéndice C. Los resultados del estudio de repetibilidad proporcionados por el programa Minitab se presentan a continuación:

#### Gage R&R - ANOVA Method

Gage R&R for DE

#### **One-Way ANOVA Table**

Source D	DF S	SS	MS	F	Р
Probeta 1 Repeatability 5 Total 7	.8 3 57 75 3	4731.0 420.5 35151.5	1929.50 7.38	261.550	0.00000

#### Gage R&R

Source VarComp StdDev 5.15\*Sigma

Total Gage R&R Repeatability Part-to-Part	7.38 7.38 480.53	2.7161 2.7161 21.9210	13.988 13.988 112.893
Total Variation	487.91	22.0886	113.757
Source	%Contrib	ution %St	cudy Var
Total Gage R&R	1.51	12	2.30
Repeatability	1.51	12	2.30
Part-to-Part	98.49	99	9.24
Total Variation	100.00	100	0.00

Number of Distinct Categories = 11

Observamos que el porcentaje de variación respecto de la variación total del proceso introducida por el procedimiento, el instrumento y el que realiza la medición es de sólo 12.3%. Dado que este porcentaje es menor que 20%, entonces consideramos que el sistema de medición es repetible. Además se pueden reconocer 11 categorías distintas en el proceso, lo que significa que se tiene la posibilidad de tener una buena discriminación en el mismo. Dado que la calibración del espectrofotómetro nos asegura la precisión y el resultado arrojado por el análisis de varianza nos asegura la repetibilidad concluimos que el sistema de medición es adecuado.

#### 2.2.5 Falla de la laca

Existe un Procedimiento de Prueba Ingenieril (E9C10) emitido por General Electric para el envejecimiento de recubrimientos orgánicos aplicados que establece que se considerará que hay estabilidad de color para estos recubrimientos si el cambio en la magnitud del vector de color  $\Delta E$  es menor a 3.5 (ver en Apéndice E el documento: "Test Method Specification E9C10"). Dado que la mayoría de la producción de estufas que llevan las lacas en estudio son comercializadas por General Electric, en Mabe se ha adoptado esta especificación. Consecuentemente, en este estudio también seguimos ésta como la especificación para determinar la estabilidad de las lacas. Es decir, cuando la magnitud del vector de cambio de color llega a 3.5 consideramos que la laca falla. En este trabajo nuestro enfoque será la determinación de los tiempos a la falla cuando las lacas lleguen a un cambio en la magnitud del vector de color de 3.5.

# 3. Modelo de Aceleración de Pruebas

Requerimos de un modelo de aceleración de pruebas debido a que no es práctico esperar que transcurran años bajo condiciones de uso normal para estudiar la degradación de los polímeros que constituyen las lacas en estudio. Consecuentemente, en este estudio decidimos utilizar métodos para la aceleración de la degradación para inferir su comportamiento en condiciones de uso normal, a partir del comportamiento de los polímeros bajo condiciones aceleradas.

# 3.1 Tipos de respuesta

El modelo de aceleración de pruebas que utilizamos en este estudio hace uso de una combinación de dos tipos de respuesta. Primeramente se realizan mediciones de degradación en pruebas de naturaleza acelerada. Es decir, se realizan Pruebas de Degradación Acelerada (PDA) y se efectúan mediciones de la degradación de los polímeros en varios puntos al transcurrir del tiempo. A este primer tipo de respuesta de degradación se ajusta una curva de degradación y con la ayuda de la curva se interpola para inferir los tiempos a la falla. Estos tiempos a la falla los utilizamos como un segundo tipo de respuesta para realizar análisis, como si hubiesen sido obtenidos a través de Pruebas de Vida Acelerada (PVA). Existen relaciones muy cercanas entre los dos modelos de pruebas aceleradas. Incluso comparten conceptos, prácticas y supuestos de comportamiento físico. Sin embargo, ambos modelos tienen diferentes métodos de análisis (Meeker, 1998, p. 468).

# 3.2 El Método de aceleración

El Método de aceleración de las pruebas que se siguió consistió en incrementar el nivel de esfuerzo al que se someten los aceros inoxidables y sus lacas que los recubren, como se ha explicado anteriormente. La pregunta inicial que nos hicimos es acerca de cuál deberá ser la variable que consideraremos como el esfuerzo. Muchas reacciones en cadena consisten en una serie de etapas elementales en las que hay uno o más intermediarios activos que se están regenerando continuamente. La primera etapa de una reacción en cadena es la formación de un intermediario activo, que puede ser un átomo o un radical libre. Puesto que este proceso requiere la ruptura de un enlace de una molécula estable, generalmente se necesita una energía considerable para ello. Como resultado, la energía de activación es alta y la velocidad en la etapa de iniciación es baja. Para incrementar la velocidad de iniciación se puede aumentar la temperatura o usar una fuente externa de energía, tal como la energía radiante. Para este estudio utilizaremos la temperatura como el esfuerzo de aceleración que nos permita generar los radicales libres en las lacas y con ello acelerar su oxidación.

En consonancia con lo anterior, la temperatura a la que están expuestas las lacas la consideramos como el esfuerzo. Es decir, al incrementar la temperatura a la que se exponen las piezas de acero inoxidable y sus lacas bajo un uso normal, se acelera la reacción química que provoca la oxidación de los polímeros. Como consecuencia de esta oxidación deviene el cambio acelerado de color de los mismos. En este trabajo de tesis las mediciones de degradación que se realizaron no fueron sobre el grado de oxidación de los polímeros, como se ha mencionado reiteradamente aquí, fueron los cambios de color de los mismos. De hecho esta medición es más directa respecto de lo que el cliente percibiría. Esto es, el cliente no podría percibir directamente la oxidación de la laca que recubre el acero inoxidable de su estufa, sin embargo sí podría percibir su efecto: el cambio de color de la misma.

#### 3.2.1 El modelo de aceleración

Para interpretar los datos que se obtienen de las mediciones de degradación bajo una condición acelerada es necesario contar con un modelo que relacione diferentes niveles de esfuerzo de la variable de aceleración, en este caso la temperatura, y los tiempos a la falla para cada nivel de esfuerzo. Con este modelo se pretende extrapolar la información para inferir los tiempos a la falla bajo esfuerzo de uso normal. La idea es someter la laca a temperaturas más altas que a las que se utiliza de manera normal y provocar fallas más tempranas. A partir del comportamiento de los tiempos a la falla de la laca a temperatura de uso normal<sup>2</sup>.

Por lo anterior, en este trabajo de tesis recurriremos a modelos de aceleración empíricos donde la variable de aceleración es la temperatura y la respuesta es el tiempo de vida; con ellos podremos predecir la vida o tiempos a la falla de las lacas a temperatura normal. Estos modelos serán semejantes a los que generamos en un trabajo anterior (Peña, 2003). El modelo de aceleración que desarrollamos tiene la forma mostrada en la gráfica de la Figura 3.1. En esta gráfica se muestran tres distribuciones de probabilidad que representan las distribuciones de los tiempos a la falla observados a tres diferentes temperaturas (esfuerzos de aceleración). A las distribuciones se les ajusta una curva para predecir los tiempos a la falla a una temperatura normal, o para la cuál fueron diseñados los electrodomésticos. Estos tiempos a la falla predichos se representan como una cuarta distribución de los mismos.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> En este capítulo nos referimos a temperatura de uso normal como si fuese aquella de uso común. Sin embargo, no hay un solo uso común o normal, ya que los hábitos de uso varían enormemente entre los diferentes usuarios. En el siguiente capítulo explicamos los niveles de temperatura que se tomarán como referencia para el análisis en este estudio.



Fig. 3.1 Modelo de predicción de vida-esfuerzo

Esta curva nos es práctica como modelo predictivo, por lo que se transforman los ejes para lograr que esta curva se transforme a su vez en una línea recta. Generalmente se transforma el eje de la vida, o tiempos a la falla, en una escala logarítmica y se busca una transformación adecuada del eje de la temperatura. Lo adecuado de la transformación radica en el modo de falla que se estudia, en el siguiente inciso argumentamos que la transformación apropiada para el caso de degradación estudiado en este trabajo será la transformación conocida como Arrhenius. Una vez hechas las transformaciones, el modelo que construiremos tendrá la apariencia mostrada en la Figura 3.2. Este modelo en línea recta es muy útil y sencillo para la predicción de tiempos a la falla, sin embargo, hay varias condiciones que deben cumplirse para que este modelo sea válido para predecir dichos tiempos.



Fig. 3.2 Modelo lineal log vida-Temperatura Arrhenius

La primera condición es que los tiempos a la falla observados tengan la misma distribución de probabilidad; la segunda es que los parámetros de forma de estas distribuciones sean iguales; y la tercera es que las transformaciones de los ejes generen un modelo lineal recto. Si se

cumplen estas tres condiciones se predecirán, para una temperatura determinada, tiempos a la falla con la misma distribución de probabilidad observada para las temperaturas de aceleración, con el mismo parámetro de forma, pero con diferente parámetro de localización.

## 3.2.2 Construcción del modelo predictivo

Para generar un modelo lineal el **primer paso** es ajustar una distribución de probabilidad a los tiempos a la falla observados para cada uno de los (tres o más) niveles de aceleración. La estimación de los parámetros de las distribuciones las haremos utilizando el principio de máxima verosimilitud, que será discutido en un inciso más adelante. Como argumentamos en otro inciso de este mismo capítulo, privilegiaremos el ajuste de la distribución lognormal debido a que al fenómeno de degradación estudiado se le suele ajustar este tipo de distribución.

El **segundo paso** en la generación del modelo lineal será el de comprobar que los parámetros de forma de las tres distribuciones sean iguales. Para ello recurriremos a la comparación de las log verosimilitudes de un modelo en el que se mantienen las distribuciones con los parámetros de forma estimados originalmente, versus las de otro modelo en el que se igualan dichos parámetros de forma. En un inciso más adelante se discute la técnica de comparación de log verosimilitudes a través de la razón de las mismas. Si la diferencia de log verosimilitudes entre ambos modelos es pequeña, no se rechaza la hipótesis nula de igualdad de parámetros de forma, por lo que procedemos al tercer paso para generar el modelo lineal.

En este tercer paso se transforman los dos ejes del modelo. Los tiempos a la falla se transforman a través del logaritmo para obtener la log-vida y el eje de temperatura se transforma de manera apropiada respecto de su modo de falla. Como mencionamos antes, la transformación apropiada en este estudio será la de tipo Arrhenius, como lo argumentaremos más adelante en este mismo capítulo. Una vez hechas las transformaciones correspondientes someteremos a prueba estadística si las tres (o más) distribuciones se localizan en línea recta. En este caso en particular, si las de probabilidad aiustadas lognormales. distribuciones fueron comprobaremos si las log-medias de las distribuciones se encuentran sobre una línea recta. Para ello recurriremos a la comparación de la log verosimilitud de un modelo con los parámetros de localización (log-medias) originales versus el de un modelo con parámetros de localización ubicados sobre una línea recta. Esta comparación la haremos a través de la razón de verosimilitudes. Si la diferencia de logverosimilitudes para ambos modelos es pequeña, entonces dejamos de rechazar la hipótesis en la que los parámetros de localización se ubican sobre una línea recta. Si esto es válido, generamos la ecuación de la línea recta a través de una regresión simple.

El **cuarto paso** es la confirmación final de la validez del modelo generado. Esta confirmación se realiza a través de la grafica de los residuales de los valores predichos por el modelo lineal versus los valores observados. Si los intervalos de confianza de estos residuales pueden contener una línea recta, entonces se confirma que el modelo es válido para la predicción de los tiempos a la falla.

# 3.3 Relación vida esfuerzo Arrhenius

La temperatura es una de las variables de aceleración del mecanismo de la falla más comúnmente utilizada, sobre todo cuando implícitamente está involucrada alguna reacción química. La relación vida-esfuerzo Arrhenius es la más ampliamente utilizada cuando el mecanismo de aceleración de la falla es la temperatura. Esta relación describe el efecto que tiene la temperatura en la tasa de una reacción química sencilla. La relación de Arrhenius está fundada en la Ley propuesta por el químico sueco Svandte Arrhenius en 1887.

Para describir su ley Arrhenius propone una ecuación simple, pero muy exacta. Esta ecuación establece la relación de la tasa de una reacción química y la temperatura. Aunque fue el químico J.H. van't Hoff quien primero propuso esta relación, fue Arrhenius quien proporcionó la justificación física y su interpretación. Arrhenius argumentó que para que los reactivos se pudiesen transformar en productos, era necesario que primeramente adquirieran suficiente energía para formar lo que él llamaba "un complejo activado". Este mínimo de energía fue lo que denominó como energía de activación (E) para la reacción. En una situación de equilibrio térmico, a una temperatura absoluta T, la fracción de moléculas que tienen una energía cinética mayor que E puede calcularse de la distribución de

Maxwell-Boltzmann de mecánica estadística y es proporcional a  $e^{-E/kT}$ . Esta expresión nos conduce a la ecuación propuesta por Arrhenius para la tasa de reacción

Tasa de reacción = 
$$\mathbf{A}$$
,  $e^{-E/kT}$  (3.1)

Donde:

- A' es una constante que depende del mecanismo de falla del producto y de las condiciones de prueba
- E es la energía de activación de la reacción expresada en electronvolts (eV) y depende de las características del producto o de los materiales.
- k es la constante de Boltzmann = 1/ 11605 en eV/°C
- T es la temperatura absoluta expresada en grados Kelvin:
   °K = °C + 273.16

Un elemento falla cuando una reacción química alcanza una cantidad crítica. Por lo tanto, cuando ha transcurrido un tiempo determinado (tiempo

a la falla) a una tasa de reacción determinada se alcanza un nivel de reacción que provoca la falla.

Es decir:

cantidad crítica = tiempo a la falla \* tasa de reacción

tiempo a la falla = cantidad crítica / tasa de reacción

Dado que la cantidad crítica de reacción química es una constante, substituimos la ecuación 3.1 en la expresión anterior y encontramos que el tiempo a la falla es

$$\tau = \mathbf{A} e^{E/kT}$$
(3.2)

La ecuación 3.2 nos indica que el tiempo a la falla dependerá de una constante relacionada con el mecanismo de falla del producto y las condiciones de prueba (**A**). Además dependerá de la energía de activación de la reacción de oxidación de la laca (**E**). A mayor energía de activación, mayor será el tiempo a la falla. Contrariamente, a una temperatura de prueba más alta, el tiempo a la falla se reducirá exponencialmente. Esta es la razón por la cuál se transforma de manera logarítmica la escala de vida del modelo de predicción acelerado.

Para el caso en estudio, la constante A dependerá del mecanismo de falla de la laca, es decir, de la oxidación que se provoque en las cadenas de monómeros. La energía de activación E dependerá de las características de los materiales involucrados. Como lo vimos en el capítulo anterior, esta constante estará determinada por la energía necesaria para lograr la ruptura de las cadenas de monómeros y con ello la generación de radicales libres. El oxígeno se enlaza a los radicales libres y se produce la oxidación. A un nivel determinado de oxidación se alcanza la falla de la laca.

Si aplicamos el logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 3.2 obtenemos lo siguiente:

Ln (tiempo a la falla) = Ln  $\tau$  = Ln A + E/kT = a + E (1/kT)

Definimos como Temperatura en escala Arrhenius a

$$1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}C)$$
 (3.3)

Ln (tiempo a la falla) = a + E \* Temperatura en escala Arrhenius (3.4)

La ecuación 3.4 es la representación matemática del modelo de predicción acelerado: esta ecuación establece una relación lineal entre el logaritmo

natural del tiempo a la falla y la temperatura en escala Arrhenius. La ordenada al origen de esta recta es una constante que depende de las condiciones de prueba y las características de los polímeros de las lacas. La pendiente de la recta corresponde a la energía de activación del mecanismo a la falla. La temperatura en escala Arrhenius no es más que la transformación del inverso de la temperatura en grados Kelvin multiplicada por la constante de Boltzmann, como se expresa en la ecuación 3.3. Uno de los objetivos de este estudio es la obtención de una ecuación de esta naturaleza para cada una de las lacas estudiadas.

# 3.4 Fundamentos estadísticos para el análisis y supuestos del método

#### 3.4.1 Máxima verosimilitud

El principio inferencial básico para la estimación de parámetros que se utilizará en este estudio será el de máxima verosimilitud. Esto debido a que se considera el método más versátil para ajustar modelos estadísticos a datos (Meeker, 1998, p. 153). La versatilidad de este método radica en que entre sus propiedades se encuentra la de poder utilizar diferentes tipos de datos, tales como censurados, truncados, discretos, continuos, etc. La teoría estadística muestra que bajo condiciones regulares<sup>3</sup> los estimadores de máxima verosimilitud son consistentes y su eficiencia es asintótica conforme el tamaño de muestra se incrementa (Meeker, 1998, p. 154). Esto lo hace óptimo para muestras relativamente grandes en comparación con otros métodos de estimación. Dado que en este estudio tenemos muestras relativamente grandes, entonces es conveniente utilizarlo como método de estimación de parámetros. Además, dado que utilizamos el programa para análisis estadístico Splida, éste utiliza como método de estimación el de máxima verosimilitud.

La función de verosimilitud para n observaciones independientes se expresa como la probabilidad conjunta siguiente:

$$L(\theta) = L(\theta; \mathbf{x}) = \prod_{i=1}^{n} L_i(\theta; \mathbf{x}_i)$$
(3.5)

- 1.  $\varphi(z) > 0$  para toda - $\infty < z < \infty$ ; 2. los límites  $\lim_{z \to \pm \infty} \left[ z^2 x \frac{\partial \phi(z)}{\partial z} \right] = 0$
- 3.  $\frac{\partial^2 \phi(z)}{\partial z^2}$  es continua 4. la matriz E =  $\left\{-\frac{\partial^2 \log[\phi(z)]}{\partial \theta \quad \partial \theta'}\right\}$  es positiva definida y

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> De acuerdo a Meeker (1998, p. 622), si la función de densidad de una variable Y = log (T) es de tipo localización-escala con función de densidad pdf =  $(1/\sigma)$  F[ $(y - \mu)/\sigma$ ] - $\infty < y < \infty$ ; - $\infty < \mu < \infty$ ;  $\sigma > 0$ , las condiciones de regularidad son:

todos sus elementos son finitos. Estas cuatro condiciones son satisfechas por las distribuciones normal y lognormal, entre otras.

Si la falla i se sabe que ocurrió en el tiempo t<sub>i</sub> la verosimilitud para esa observación específica se expresa de la manera siguiente:

$$L_{i}(\theta) = L_{i}(\theta; \mathbf{x}_{i}) = f(t_{i}; \theta)$$
(3.6)

Dado que en este estudio no tuvimos censura en los tiempos, ni estimaciones intervalo, entonces, la ecuación de verosimilitud es la siguiente:

$$L(\theta; \mathbf{x}) = \prod_{i=1}^{n} f(\mathbf{t}_{i}; \theta)$$
(3.7)

El estimador  $\theta$  de máxima verosimilitud será aquel que maximice la verosimilitud de los datos observados. Esto sería equivalente a maximizar el logaritmo de la función de verosimilitud, es decir, la log-verosimilitud:

$$I(\theta) = I(\theta; \mathbf{x}) = \log \left[\prod_{i=1}^{n} L_i(\theta; \mathbf{x}_i)\right] = \sum_{i=1}^{n} \log[f(\mathbf{t}_i; \theta)]$$
(3.8)

La función de verosimilitud nos es de utilidad para estimar los parámetros del modelo y probar hipótesis sobre los parámetros así como también comparar modelos anidados ajustados por máxima verosimilitud. Un modelo estadístico se dice que está anidado dentro de otro modelo si representa un caso particular del otro modelo. Por ejemplo, en el análisis de datos de pruebas de vida acelerada, el modelo dado por tres distribuciones Lognormal con parámetros de localización y escala posiblemente diferentes, tiene como caso particular al modelo dado por las tres distribuciones lognormal con los parámetros de forma iguales.

Si L<sub>1</sub> es la verosimilitud del modelo más general (por ejemplo, para las tres distribuciones Lognormal con parámetros posiblemente diferentes) y L<sub>0</sub> es la verosimilitud del modelo restringido (por ejemplo, las tres distribuciones Lognormal con parámetros de forma iguales) entonces debemos tener que L<sub>1</sub> > L<sub>0</sub> y por lo tanto Ln(L<sub>1</sub>) > Ln(L<sub>0</sub>). El estadístico de la prueba, llamada prueba de razón de verosimilitudes (LRT por sus siglas en inglés), es

$$-2Ln(L_0/L_1) = -2[Ln(L_0)-Ln(L_1)]$$
(3.9)

Bajo el supuesto de que el modelo restringido sea cierto, este estadístico tiene aproximadamente una distribución Ji-cuadrada (*NIST*, 2003, en su sección 4) con  $v=v_1-v_0$  grados de libertad, donde  $v_1$  es el número de parámetros a estimar en el modelo general y  $v_0$  es el número de parámetros a estimar en el modelo restringido. Esta aproximación es buena, aún con tamaños de muestra pequeños. Esta razón de verosimilitudes la utilizaremos ampliamente en la comparación de modelos para hacer las inferencias estadísticas correspondientes.

### 3.4.2 Distribución lognormal

La distribución lognormal de una variable puede explicarse para el caso en que ésta surja del producto de variables positivas, aleatorias, e independientes entre si. Se ha sugerido que esta distribución es un modelo común para representar tiempos a la falla provocados por procesos de degradación con la combinación de variables aleatorias de tasa constante que se combinan multiplicativamente (Meeker, 1998, p. 82). La lognormal explica fenómenos de degradación donde al paso del tiempo se acumulan impactos dañinos en la estructura de un material y como consecuencia éste se debilita paulatinamente. Este fenómeno describe precisamente el caso de la termo degradación de las lacas. Todas las lacas tienen presencia de estabilizadores térmicos de largo plazo, sin embargo, éstos pierden su acción estabilizadora al paso del tiempo. Consecuentemente, la distribución lognormal tendrá toda nuestra consideración durante los análisis de tiempos a la falla recabados para las lacas analizadas cuando se trate de ajustarles distribuciones de probabilidad.

Si una variable tiene una distribución de probabilidad lognormal, el logaritmo natural de la variable original tiene una distribución normal, por lo que la función de densidad de la variable lognormal de dos parámetros tiene la siguiente ecuación:

$$f(t) = \frac{1}{t\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\log(t)-\mu}{\sigma}\right)^2\right]}, \quad t > 0$$
(3.10)

Observamos que la ecuación es válida para tiempos mayores de cero. En tiempo cero, la función de densidad vale cero. Es decir, la probabilidad de ocurrencia de fallas también es cero. Con valores altos de  $\sigma$  la probabilidad de falla se incrementa rápidamente, llega a un máximo y después decrece para regresar a cero. Con valores bajos de  $\sigma$  la probabilidad de falla crece más lentamente y luego disminuye con relativa lentitud para terminar en cero de nuevo.

Para la estimación de máxima verosimilitud de los parámetros de la lognormal se recurre a los programas estadísticos, ya que se torna compleja la solución de las ecuaciones que maximizan la logverosimilitud.

# 4. Planeación de las Pruebas Aceleradas de Vida

Para la determinación de las características del plan de pruebas aceleradas de vida y los criterios que utilizamos para la configuración de dicho plan, seguimos las sugerencias de Meeker y Escobar, (1998, pp. 540-2):

Lo que se desea determinar en el plan son

- a. La región experimental
- b. Los niveles de la variable de aceleración
- c. El número de probetas de prueba que debieran ser asignadas a cada nivel
- d. El o los tiempos de censura, y
- e. Si se prueban o no probetas a condiciones de diseño

En un trabajo anterior (Peña, 2004) se llevó a cabo la determinación de dos modelos acelerados de vida. A partir de los aprendizajes logrados en ese trabajo especificamos algunos de los elementos de este plan.

- a. La región experimental está determinada por la máxima temperatura a la que podemos trabajar de manera acelerada, y sin que aparezcan modos de falla diferentes a los de interés. En el estudio mencionado experimentamos con varias temperaturas máximas, en algunas de ellas aparecieron modos de falla diferentes al de cambio de color, que es el que estábamos estudiando en ese momento y ahora sigue siendo nuestro interés. La máxima temperatura con la que pudimos estudiar el cambio de color fue la de 180°C y es la que utilizamos inicialmente en el presente estudio.
- b. Los niveles de la variable de aceleración serán tres y los determinaremos siguiendo la propuesta de Meeker y Hahn (1985) que llaman la 421. En el plan Hahn y Meeker proponen que del número total de elementos de prueba se asignen 4/7 al nivel de esfuerzo más bajo, 2/7 al nivel de esfuerzo medio y 1/7 al nivel de esfuerzo máximo. Este plan lo denominan como plan de "Compromiso" y pretende que se asignen mayor número de elementos de prueba al nivel de esfuerzo más bajo para lograr un número relativamente alto de fallas, dado el tiempo de censura. En el nivel de esfuerzo alto se asignan pocas muestras ya que es de esperar que todas o casi todas ellas fallarán. Los niveles de esfuerzo y el número de muestras asignadas a cada uno de ellos se hará en el siguiente inciso.
- c. El o los tiempos de censura. El tiempo de censura lo determinamos basados en la disponibilidad de la cámara de prueba para este estudio. Creímos que podríamos dedicar 10 días a la prueba de esfuerzo bajo, y otros 10 días a las pruebas de esfuerzos medio y alto. Dado el estudio anterior, la totalidad de las probetas fallaron antes de los tres días para el esfuerzo alto y en siete días para el esfuerzo medio, en el momento de la planeación estimamos que

requeriríamos de un tiempo total de prueba de 20 días. Consecuentemente utilizamos 240 horas como tiempo de censura.

d. Pruebas a nivel de esfuerzo de diseño. No pensamos hacer pruebas a nivel de esfuerzo de diseño porque en el estudio anterior los tiempos estimados a la falla eran superiores a las nueve mil horas para alcanzar apenas el 10% de las fallas. No tenemos la oportunidad de utilizar por tanto tiempo la cámara de pruebas.

# 4.1 Tamaño de muestra con plan de Compromiso Meeker y Hahn

El plan Meeker y Hahn (1985) considera pruebas censuradas aplicables a modelos Arrhenius lognormal y Arrhenius Weibull. En nuestro caso, basados en el estudio anterior esperamos tener un modelo lognormal con una variable de aceleración que es la temperatura y con una covariable que es el espesor de la laca. Este plan considera tres niveles de esfuerzo siendo el nivel medio equidistante de los niveles alto y bajo. En este plan se selecciona el nivel de esfuerzo bajo, dado un nivel de censura, de tal suerte que permita reducir la estimación del error estándar del logaritmo de la estimación de la vida de las lacas a condiciones de diseño.

Del estudio anterior tomamos los datos del modelo que tiene la sigma mayor, por considerarlo la condición más crítica. Para este modelo la  $\beta_0$  = - 35.8669 y la  $\beta_1$  = 1.5434 y la  $\sigma$  = 0.1405. Con este modelo predecimos que a las 53,131 horas fallarán el 50% de las probetas a la temperatura de diseño (110°C).

Con estos parámetros utilizamos el programa Splida para estimar inicialmente los niveles para un plan tradicional. O sea, donde se asignan igual número de probetas en cada uno de los tres niveles de esfuerzo.

```
Accelerated test planning values

Distribution: Lognormal

Relationship: Arrhenius

Time units: horas

For a censoring time of 53131 horas

the failure probability at 110 DegreesC is: 0.5

Intercept is: -35.86591

Relationship coefficients = 1.5434

sigma = 0.1405

Use conditions: 110 DegreesC

Accelerated life test plan
```

Decidimos utilizar tres niveles de esfuerzo en nuestras pruebas, por lo que calculamos la temperatura media a partir del esfuerzo medio. Para una

temperatura máxima de 180°C y una mínima de 148°C calculamos sus esfuerzos correspondientes.

 $T_H = 180^{\circ}C \implies X_H = 1000 / (180+273.16) = 2.2067$  $T_L = 148^{\circ}C \implies X_L = 1000 / (148+273.16) = 2.3744$ 

Obtenemos la media de los esfuerzos anteriores y calculamos la temperatura correspondiente a este esfuerzo medio.  $X_M = (X_H + X_L)/2 = 2.29055$  $T_M = 1000 / X_M -273.16 = 163.4^{\circ}C$ 

Negociamos un incremento en el tiempo de uso de la cámara de pruebas, por lo que generamos un plan tradicional con un tiempo de censura de 30 días (720 horas), con igual número de probetas asignadas a cada nivel tenemos

	Temperatura	number.units	censor.times
1	180.0	40	720
2	163.4	40	720
3	148.0	40	720

Para un plan de compromiso del tipo 421 Splida nos arroja la siguiente salida:

421 test plan based on last.Lognormal.altpv Test plan summary:

	DegreesC	n	ctime	zeta	р	efail
1	148.4632	58	720	-0.26	0.3970981	23.03
2	163.6631	28	720	10.26	1.000000	28.00
3	180.0000	14	720	20.78	1.000000	14.00

Evaluation	at	use	condit	cions	110	DegreesC
Quantile		hor	as	Ase	9	R-Factor
0.1		443	876.17	3293	.747	1.156589

Para 30 días de prueba en el nivel más bajo de esfuerzo, 10 días para el esfuerzo medio y 4 para el esfuerzo más alto tendríamos los siguientes porcentajes de falla. Esto es considerando que someteremos 135 probetas a prueba. Este es el número de probetas con que contamos para el acero inoxidable con laca E:

Ad	ccelerated	d life	test	plan:	421	test	plan	based	on
lā	ast.Lognor	mal.alt	pv						
	DegreesC	number.	units	censor	.times				
1	148.0		58		720				
2	163.4		28		240				
3	180.0		14		160				

La gráfica de la Figura 4.1 nos muestra los tres niveles de aceleración y la extrapolación que se hará a la temperatura de diseño.



Fig. 4.1 Gráfica del plan de pruebas aceleradas y el nivel de falla del 10%.

La estimación de fallas en cada nivel de esfuerzo es la siguiente:

Test	plan summ	ary:				
	DegreesC	n	ctime	zeta	р	efail
1	148.0	58	720	-0.59	0.2764519	16.03
2	163.4	28	240	2.27	0.9882530	27.67
3	180.0	14	160	10.08	1.000000	14.00

Bajo las condiciones de prueba anteriores y de acuerdo a la gráfica de la Figura 4.2, tenemos un 50% de probabilidad de encontrar una precisión menor de 1.12 en la estimación del intervalo de confianza de 95% para el cuantil del 10% de fallas.



Fig. 4.2 Tamaño de muestra vs. factor de precisión para plan de prueba

Sin embargo, para estos mismos tiempos de censura, para un tamaño de muestra de 90 probetas, (las que tenemos actualmente para el acero inoxidable de A), a través de Splida estimamos los siguientes porcentajes de falla para cada condición de aceleración:

Test	plan summ	ary:				
	DegreesC	n	ctime	zeta	р	efail
1	148.0	51	720	-0.59	0.2764519	14.10
2	163.4	26	240	2.27	0.9882530	25.69
3	180.0	13	160	10.08	1.0000000	13.00

Bajo las condiciones anteriores de prueba y de acuerdo a las gráficas presentadas en la Figura 4.2, tenemos un 50% de probabilidad de encontrar una precisión menor de 1.16 en la estimación del cuantil 10%, con un intervalo de confianza de 95%. Es decir, en la estimación del percentil 10% el intervalo de confianza del 95% tiene 50% de probabilidad de encontrarse en límites más estrechos a los expresados a continuación:

 $\hat{\tau}_{0.10}(110^{\circ}C)/1.16 < quantil 10\% < \hat{\tau}_{0.10}(110^{\circ}C) * 1.16$ 

Nos parece que esta estimación es suficientemente buena ya que tendríamos estimaciones en un intervalo de confianza del 95% entre el 13.8% menores que el valor verdadero y 16% mayor que este valor.

# 4.2 La prueba

Este estudio se realizó con cuatro proveedores de aceros y sus respectivos recubrimientos. Los componentes de los recubrimientos son a base de polímeros sin embargo, desconocemos sus características y formulación específicas. Los proveedores guardan celosamente la información referente a la composición precisa de estos polímeros pues lo consideran como secreto industrial. Los proveedores y tipos de aceros inoxidables 304 son los siguientes:

- 1. O
- 2. E
- 3. A
- 4. U

La forma de aplicación de estos recubrimientos es a través de colaminación. Es decir, a la lámina de acero inoxidable se le aplica una delgada película de polímero. La adherencia se logra a través de la presión entre el acero y la película de polímero y la temperatura a la que se realiza este proceso. Es por esta razón que el espesor de la capa de polímero es muy uniforme para cada proveedor. Sin embargo, hay grandes variaciones de proveedor a proveedor.

Dado que conseguimos más probetas de prueba que las que inicialmente teníamos estimadas, aumentamos los tamaños de muestra para cada uno de los tres niveles de esfuerzo. La realización de la primera prueba la hicimos al mayor esfuerzo, a 182°C. Esto con el objeto de prevenirnos por si los nuevos recubrimientos de los aceros no resistían dicho esfuerzo, pudiéramos ajustar las temperaturas de prueba y los tamaños de muestra y correrla tantas veces como fuese necesario. Desafortunadamente ese fue el caso.

Los recubrimientos de los cuatro aceros inoxidables no resistieron la temperatura de 182°C, todas las probetas fallaron antes de 6 horas. Nuestro segundo intento fue a la temperatura de 175°C. Desafortunadamente sucedió algo semejante, todas las probetas fallaron antes de las 24 horas de prueba. De nuevo intentamos la prueba con una temperatura de 162°C como máximo esfuerzo. A este nivel los resultados fueron mucho mejores.

Estimamos de nueva cuenta los niveles de esfuerzo con 162°C como máxima temperatura y modificamos los niveles de censura de tal suerte que con los tamaños de muestra 15, 30 y 60, tengamos un número adecuado de probetas con falla. Después de varios intentos llegamos al siguiente diseño:

Accelerated life test plan 421 test plan based on last.Lognormal.altpv
	DegreesC	number.units	censor.times
1	144	60	930
2	153	30	400
3	162	15	160

Con estos niveles de esfuerzo, tamaños de muestras y tiempos de censura resulta la siguiente gráfica de fallas. Observamos que en cada nivel de esfuerzo tenemos un porcentaje de fallas aceptables.



Fig. 4.3 Representación gráfica de plan acelerado de prueba

Con estas condiciones de prueba corremos una simulación para la predicción del percentil 10% a condiciones de diseño. La gráfica de la Figura 4.4 muestra el resultado de dicha simulación. Observamos que bajo estas condiciones de prueba, tendríamos un intervalo de predicción de 70,000 a 23,000 horas de vida a 110°C.



Fig. 4.4 Simulación del plan de vida acelerada de prueba

# 4.3 Determinación de Temperaturas de Diseño

En el estudio previamente mencionado (Peña, 2003) se midieron las temperaturas en la superficie exterior de una estufa que había sido sometida a pruebas de vida equivalentes a diez años de uso con un desgaste evidente en el empaque de la puerta de horno. Bajo estas condiciones de desgaste y encendiendo las hornillas superiores y el horno a 270°C de manera simultánea, encontramos temperaturas de 110°C en la parte inferior del frente de perillas, justo encima de la puerta del horno. Un punto inaccesible tanto para la vista, como para el tacto cuando la estufa se encuentra con la puerta del horno cerrada.

Mientras se realizaba el presente estudio, General Electric emitió un nuevo Procedimiento Ingenieril de Pruebas que redujo las especificaciones de las temperaturas superficiales de las estufas en las áreas de contacto. Es decir, ahora los diseños deberán cumplir con especificaciones más estrictas de temperaturas superficiales, incluso 15% más estrictas que las especificadas por la ANSI ("American National Standards Institute"). Esta nueva especificación sólo aplica a las superficies de la estufa con las que el usuario puede entrar en contacto mientras la estufa opera en ciclo de cocinado u horneado.

En la tabla siguiente se presentan las especificaciones de temperaturas superficiales máximas para los diferentes materiales que componen una estufa, tanto la normada por la ANSI como por el procedimiento de prueba ETP 212D142 (ver Apéndice F). Cabe aclarar que para el ciclo de auto

limpieza General Electric propone que se cumpla con la especificación ANSI, no la emitida en su ETP.

ESPECIFICACIONES °C	ANSI	GE
Metal con pintura y sin recubrimiento	66.7	57.2
Con esmalte	71.1	60
Vidrio o cerámica	77.8	66.1
Plástico	83.3	71.1
Perillas y Jaladeras	75	

Para este trabajo se hizo un estudio de las temperaturas superficiales exteriores de tres modelos diferentes de estufas bajo condiciones de uso siguiente:

- 1. Temperatura ambiente de 25°C (77°F) y
- 2. Temperatura de horno de 246°C (475°F)

Para detectar los puntos en los que se encuentran las temperaturas más elevadas en diferentes partes de las estufas se realizaron termografías frontales y laterales. Además se colocaron 44 termopares para registrar las temperaturas puntuales. A continuación, en las Figuras 4.5 a la 4.10, se presentan tres termografías por cada modelo de estufa y un gráfico con las temperaturas registradas.



Fig. 4.5 Termografía de estufa modelo JGB S09



Fig. 4.6 Temperaturas superficiales puntuales en °F de estufa modelo JGB S09



Fig. 4.7 Termografía de estufa modelo JGB 918



Fig. 4.8 Temperaturas superficiales puntuales en °F de estufa modelo JGB 918



Fig. 4.9 Termografía de estufa modelo JGB S04



Fig. 4.10 Temperaturas superficiales puntuales en °F de estufa modelo JGB S04

Las temperaturas superficiales más altas encontradas en las termografías fueron en el frente de perillas y en los diferentes modelos fueron de 71.1°C a 78.3 °C. Consecuentemente, en este estudio consideraremos la

predicción del comportamiento de las lacas a la temperatura de 78°C, así como la temperatura de 67°C propuesta como máxima por ANSI para este tipo de recubrimientos.

Las fotografías de dos diferentes estufas con acero inoxidable se muestran en las Figuras 4.11 y 4.12. Se observa que las partes de acero inoxidable se encuentran tanto en los frentes de perillas como alrededor de las puertas de los hornos.



Fig. 4.11 Empotrable con acero inoxidable

Fig. 4.12 Estufa de pie con acero inoxidable

# 4.3.1 Pruebas extremas

Acudimos a los laboratorios de evaluación de mabe para encontrar las temperaturas máximas que pudiésemos encontrar en condiciones de prueba extrema. Encontramos una estufa como el modelo de la figura 4.12 que estaba siendo sometida a pruebas extremas: La estufa estaba empotrada, encendidas las cinco hornillas superiores y encendidos el horno eléctrico intermedio y el horno a gas inferior (ver Figura 4.13). Hicimos mediciones de temperatura con un termómetro de contacto en los lugares cercanos a las partes superiores de las puertas de horno, que es donde sabemos se encuentran las temperaturas más altas. Estos puntos se encuentran señalados en las fotografías de las Figuras 4.13 y 4.14. Encontramos las siguientes temperaturas:  $T_A = 60.1^{\circ}$ C;  $T_B=52^{\circ}$ C;  $T_C = 61^{\circ}$ C, todas por debajo de la norma establecida por la ANSI.



Fig. 4.13. Estufa sometida a prueba en laboratorio de evaluación



Fig. 4.14. Estufa sometida a prueba en laboratorio de evaluación

En una estufa semejante (ver Figura 4.14) encontramos una temperatura de 64°C en el punto D y como lo esperábamos, encontramos la máxima temperatura en la parte superior de la puerta del horno señalada en la figura como E. Ahí encontramos 100.3°C. Esta temperatura será una referencia para análisis de casos extremos.

#### 4.3.2 Hábitos de uso

El 21 de marzo del 2005 General Electric emitió una nueva norma de diseño (Standing Instruction 209062) basada en un estudio que se llevó a cabo de 1999 a 2004 (General Electric, 2005). En éste se estudiaron los hábitos de uso de las estufas de 8,393 familias representativas de la población de los Estados Unidos. El propósito del estudio fue el de proveer de modelos probabilísticos de uso y recomendaciones ingenieriles de diseño para estufas con relación a los parámetros clave de ruido. Un propósito adicional fue el de proveer información de apoyo para el diseño de evaluaciones y para la planeación de las pruebas de confiabilidad y desempeño.

El estudio arriba citado presenta información útil para realizar interpretaciones de nuestras extrapolaciones sobre la vida útil de las lacas. Por ejemplo, nos informa acerca de que la distribución de los eventos de uso del horno al año es lognormal con media de 133 y desviación estándar de 167 y que en el percentil 90% se encuentran de 0 a 296 eventos. Las horas de uso del horno al año tienen una media de 91 y el percentil 90% comprende de 0 a 215 horas al año y 1,550 horas en diez años. La temperatura promedio cuando se usa el horno es de 375°F (191°C).

Así mismo, este estudio nos informa que el número promedio de ciclos de auto limpieza que se utilizan es de 2.63 al año con una desviación estándar de 1.85 y un  $q_{0.90}$  = 4.8 ciclos al año. La temperatura al interior del horno a la que funciona este ciclo de auto limpieza es de 800°F (427°C) y tiene una duración de 5 horas. En este ciclo las estufas también tienen que cumplir con la norma de la ANSI para temperatura máxima en superficies de contacto. Esta información la utilizaremos para realizar análisis de situaciones extremas en el capítulo 6. Cabe señalar que sólo algunos modelos de estufas tienen este ciclo de auto limpieza y que fuera de los EE. UU. y Canadá no se venden estos modelos. Esto es afortunado, ya que el consumo de energía es extremadamente alto en este ciclo. En vez de realizar una limpieza a través de otros medios más convencionales, el ciclo de auto limpieza los residuos de alimentos y grasas en el horno.

# 4.4 Ejecución de las pruebas

## 4.4.1 Temperaturas de prueba

Las pruebas las iniciamos en enero del 2005. Primeramente tratamos de encontrar los niveles de temperatura de aceleración que debiéramos utilizar en nuestro estudio, basados en la experiencia de desarrollo de lacas descrito con anterioridad (Peña, 2003). Después de varias experiencias fallidas, por las diferencias en el comportamiento de las lacas en estudio con respecto a las lacas desarrolladas con anterioridad, llegamos a la conclusión que los niveles adecuados debieran ser 162°C, 153°C y 135°C.

El nivel máximo lo seleccionamos, como mencionamos antes, porque después de varios intentos fue la temperatura máxima con la que logramos observar el modo de falla esperado; es decir, la oxidación de la laca y el consecuente cambio de color. El nivel intermedio lo seleccionamos por su proximidad a lo que General Electric propone en su procedimiento ingenieril de pruebas E9C10, presentado en el apéndice D de este trabajo. En éste se propone que para este tipo de recubrimientos debieran probarse a 315°F (157°C) durante 360 horas en una cámara de pruebas a base de resistencias eléctricas. En ese entonces pensamos que ese nivel nos daría cierta información sobre el comportamiento de las lacas que pudiera permitirnos hacer ciertas comparaciones con experiencias anteriores. El nivel inferior lo seleccionamos basados en la recomendación general para pruebas de naturaleza acelerada, de seleccionar el nivel bajo lo más cercano a la temperatura de diseño. Pensamos al inicio de este trabajo que mil horas de prueba sería lo máximo que podríamos disponer de la cámara de prueba por lo que procedimos a estimar, con la información inicial de que disponíamos, la temperatura a la que fallarían las lacas en ese tiempo de prueba. Por lo anterior, decidimos utilizar 135°C como nuestro nivel más bajo de aceleración para este estudio. Posteriormente observaríamos que los tiempos de prueba rebasaron ampliamente las mil horas estimadas inicialmente para este nivel de aceleración.

En el apéndice A se describe con amplitud las vicisitudes por las que transcurrimos en este estudio. Baste decir que tuvimos que repetir las pruebas hasta en seis ocasiones debido a fallas en el equipo de prueba, en el instrumento de medición, a la descalibración tanto del equipo como del instrumento de medición, a la inexactitud de las temperaturas de la cámara de prueba respecto de las temperaturas nominales seleccionadas y a la variación de las mismas en los diferentes puntos en el interior de la cámara (consultar en el apéndice D los informes de metrología respecto de estas variaciones de las temperaturas). Aún cuando la cuarta repetición de las pruebas las realizamos en una nueva cámara con una gran reputación por su exactitud en la determinación de temperaturas (de marca Despatch), el reporte de metrología nos indica que hay variaciones relativamente importantes de las temperaturas observadas tanto al interior de la cámara, así como respecto de la temperatura nominal (ver apéndice D).

La cámara Despatch se programó respectivamente para los tres niveles de prueba a 162, 153 y 135°C, sin embargo, las temperaturas promedio observadas al interior de la cámara por metrología una vez que éstas se estabilizaron fueron respectivamente 160.98, 151.1 y 133.3°C. En consecuencia, los análisis llevados a cabo en este trabajo y presentados en el capítulo 5, en vez de utilizar las temperaturas nominales, utilizan las temperaturas promedio observadas.

Como mencionamos arriba, hay cierta variación de las temperaturas entre los 10 termopares colocados por metrología en la cámara de pruebas y conforme transcurre el tiempo. En las tablas 8.2, 8.3 y 8.4 en el apéndice D se presentan las temperaturas para cada termopar, medidas cada dos minutos, de los 30 a los 54 minutos. Esto es, una vez que la temperatura se hubo estabilizado en el interior de la cámara, 30 minutos después del inicio de la prueba. Además, en cada tabla se presentan los promedios de las temperaturas para cada termopar y la diferencia de éstas respecto de las temperaturas de análisis: 160.98, 151.1 y 133.3°C. Observamos que hay variaciones hasta de 1.6 grados centígrados, por lo que haremos un análisis de sensibilidad de los tiempos a la falla predichos, suponiendo que las probetas pudieron haber estado expuestas a temperaturas diferentes de la promedio utilizada para el análisis del capítulo 5. El análisis de sensibilidad se presenta en el capítulo 6.

### 4.4.2 Tamaños de muestra

En la planeación de pruebas supusimos que sólo un bajo porcentaje de las probetas fallarían durante la prueba y los tamaños de muestra sugeridos estaban en función de esta circunstancia. Los tamaños sugeridos fueron de 60, 30 y 15 probetas respectivamente para la temperatura de prueba más baja a la más alta. Cuando realizamos las pruebas iniciamos con los tamaños de muestra sugeridos. Sin embargo, como lo mencionamos antes, tuvimos que repetir las pruebas en varias ocasiones, por lo que nos faltaron probetas. Otra circunstancia que contribuyó a la escasez de probetas fue que durante el largo transcurso de las pruebas (de 21 meses), Mabe dejó de comprar al proveedor O de acero inoxidable con laca y cambió de acero U a aluminio del mismo proveedor. Lo anterior limitó aún más el número de probetas disponibles para efectuar las pruebas. Para compensar esta circunstancia, en todas las pruebas realizadas se dejó correr el tiempo de prueba hasta que todas las probetas fallaron. Es decir, hasta que sobrepasaron los 3.5 de magnitud del cambio de vector de color . ΔE).

# 5. Análisis de Datos a la Falla

# 5.1 Espesor de la laca

Primeramente medimos el espesor de laca de varias probetas, ya que en un estudio anterior habíamos detectado que el espesor de la laca estaba directamente relacionado con el amarillamiento de la misma. Encontramos grandes diferencias en los espesores de las lacas entre los diferentes proveedores. Sin embargo, en las probetas para el mismo proveedor no encontramos diferencias importantes. A continuación en la Tabla 5.1 se presentan algunos datos de espesor en milésimas de pulgada, los promedios y las desviaciones estándar y media respectivas. Se observa que éstas últimas son muy pequeñas. Tal vez con la excepción de la desviación media de las lacas de E. Sin embargo, el instrumento de medición (Elcómetro) no tiene la exactitud requerida para espesores tan pequeños como los de esta laca.

Proveedor	0	E	Α	U
1	1.64	0.25	3.4	1.55
2	1.65	0.30	3.4	1.56
3	1.63	0.30	3.42	1.84
4	1.66	0.34	3.47	1.87
5	1.63	0.3	3.48	1.5
6	1.69	0.29	3.34	1.49
7	1.62	0.30	3.42	1.47
8	1.65	0.29	3.45	1.72
9	1.51	0.37	3.4	1.56
10	1.69	0.34	3.38	1.58
11	1.69	0.34	3.45	1.55
12	1.65	0.39	3.38	1.54
13	1.64	0.43	3.41	1.66
14	1.63	0.34	3.4	1.57
15	1.66	0.39	3.4	1.59
16	1.68	0.27	3.1	1.59
17	1.68	0.30	3.37	1.59
18	1.75	0.35	3.27	1.6
19	1.56	0.35	3.31	1.61
20	1.63	0.30	3.42	1.57
21	1.66	0.25	3.35	1.56
22	1.64	0.4	3.44	1.58
23	1.63	0.35	3.42	1.58
24	1.67	0.35	3.36	1.58
25	1.65	0.25	3.4	1.55
26	1.62	0.25	3.38	1.54
Media	1.647	0.323	3.385	1.592
Desv.Estd.	0.044	0.050	0.075	0.091
Desv. media	2.7%	15.4%	2.2%	5.7%

Tabla 5.1 Espesores de laca

La Tabla 5.2 muestra diferentes correlaciones entre espesor de las lacas y degradación para tres diferentes tiempos de cámara de pruebas. Se observa que estas correlaciones son poco consistentes tanto en magnitud como en el sentido de la relación.

Tiempos	0	E	A	U
1	0.022	-0.245	-0.128	0.131
2	0.39	0.03	0.02	0.41
3	0.15	0.21	0.08	0.37

Tabla 5.2 Correlaciones entre espesor y cambio de color para diferentes tiempos

Fueron tres las razones por las que tomamos la decisión de excluir de este análisis al espesor de la laca:

(a) la pequeña variación en espesor entre probetas de un mismo proveedor, como lo muestran tanto las desviaciones estándar como las desviaciones medias;

(b) a que las correlaciones no son consistentes, como se muestra en la tabla 5.2, y

(c) a que como se verá abajo, en el resto del capítulo, el nivel de temperatura es suficiente para predecir el cambio de color de la misma.

# 5.2 Datos a la falla

Como se señaló antes en este trabajo, se sometieron a pruebas aceleradas en tres niveles las lacas de cuatro proveedores de aceros inoxidables. Las temperaturas promedio de aceleración fueron: 160.98, 151.45, 133.3°C. Los datos que se recabaron de manera directa fueron de degradación del color. Es decir, del cambio de color de las lacas con respecto del tiempo en que se sometieron a estas temperaturas. General Electric propone que se considere como falla de la laca cuando se alcance un cambio en la magnitud del vector de color de 3.5. Por lo tanto, de los datos de degradación que recabamos respecto del tiempo, interpolamos los tiempos a la falla correspondientes a la magnitud de 3.5 del vector de cambio de color. Con la intención de tener el mínimo error debido a la interpolación del tiempo a la falla realizamos mediciones más frecuentes cuando el cambio de color se acercaba a la magnitud de 3.5. En la Figura 5.1 se presenta un ejemplo de gráficas de degradación y la interpolación para encontrar los tiempos a la falla de una probeta.

A partir de las gráficas de degradación de color para cada laca y para cada nivel de temperatura de aceleración se obtuvieron los tiempos a la falla correspondientes a un cambio en la magnitud del vector de color de 3.5.



Fig. 5.1. Ejemplo de degradación del color de lacas U a 151.45°C

# 5.3 Ajuste de Modelos de Aceleración

#### 5.3.1 Modelo de aceleración para lacas E

Caracterizamos con el programa Splida los tiempos a la falla de las lacas aplicadas en los aceros E recabados para los tres niveles de temperatura. Este programa nos arroja los siguientes resultados.

```
Summary of: E4 data
Number of rows in data matrix= 87
Response units: TiempoFalla
Response minimum: 11.7
Response maximum:
                   306
Number of cases in data set= 87
Number of exact failures in data set= 87
No censoring information
No truncation information
Summary of numeric columns in X matrix:
              min
                     max
                            mean
                                     sd
                                              CV
Temperatura 133.3 160.98 151.946 9.899548 0.06515176
List of unique X values (or combinations)
```

	Temperatura	min-time	max-time	#exact
1	133.30	202.0	306.00	16
2	151.45	26.7	47.00	36
3	160.98	11.7	18.92	35



Fig. 5.2 Ajuste de seis distribuciones a los datos fallas de lacas E

Posteriormente ajustamos seis diferentes distribuciones de probabilidad para identificar cuál es la que mejor ajuste tiene. Las gráficas que muestran estos ajustes se encuentran en la Figura 5.2.

En la Figura 5.2 observamos que la distribución lognormal aparenta tener el mejor ajuste a los datos. Como lo argumentamos en el capítulo 3 la distribución lognormal es la más apropiada para describir la distribución de tiempos a la falla de ciertos procesos de degradación, como es el caso presente.

#### 5.3.1.1 Modelo 1

Con ayuda del programa Splida ajustamos la distribución Lognormal a los datos a la falla observados. Podemos percibir visualmente que hay un buen ajuste entre los datos observados y las rectas que representan las distribuciones lognormal en las gráficas de probabilidad de la Figura 5.3.

Más adelante haremos una prueba con los residuales para comprobar si los datos observados tienen un buen ajuste a la distribución lognormal. Los parámetros de este primer modelo obtenidos a través de la técnica de máxima verosimilitud son los siguientes:

E4 data Maximum likelihood estimation results: Response units: TiempoFalla Lognormal Distribution Temperatura Log likelihood mu se\_mu sigma se\_sigma 1 133.3Temperatura -77.56 5.549 0.02998 0.1199 0.02120 2 151.4Temperatura -119.00 3.646 0.02870 0.1722 0.02029 3 161 Temperatura -70.19 2.688 0.02067 0.1223 0.01462

Total log likelihood= -266.7

#### 5.3.1.2 Modelo 2

A continuación se genera un segundo modelo en el que se ha forzado que las pendientes para las tres distribuciones sean iguales. Es decir, iguales parámetros de forma, o sea, iguales logdesviaciones en las distribuciones lognormales. En las gráficas de la Figura 5.3 la desviación estándar se representa como la pendiente de una recta, por lo que indirectamente estaremos sometiendo a prueba estadística si las tres pendientes son diferentes. Podemos observar que las estimaciones de la desviación estándar en la salida anterior de Splida son muy semejantes en magnitud, asimismo, en las gráficas anteriores se percibe que las pendientes son muy semejantes. Por lo anterior podemos anticipar que no encontraremos alguna diferencia estadística entre las desviaciones estándar. En seguida se presenta la salida de Splida del segundo modelo y una gráfica en la Figura 5.4.

```
E4 data subset Estimable Subsets
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g) 1 Temperatura: class
S-PLUS dummy variable coding method used for Class
variable(s):
contr.treatment,contr.poly
```

Model formula: Location ~ Temperatura

Log likelihood at maximum point: -269.4

Parameter		Ag	Approx Conf.		
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper	
(Intercept)	5.5492	0.03617	5.4783	5.6201	
Temperatura151.45Temperatura	-1.9036	0.04347	-1.9888	-1.8184	
Temperatura160.98Temperatura	-2.8615	0.04366	-2.9471	-2.7759	
sigma	0.1447	0.01097	0.1247	0.1679	



E4 Data With Individual Lognormal Distribution ML Estimates Lognormal Probability Plot

Fig. 5.3 Modelo 1: Gráfico de probabilidad lognormal de datos a la falla de lacas E



Fig. 5.4 Modelo 2: Distribución lognormal con igualdad de pendientes en lacas E

A continuación realizamos una prueba para determinar si estadísticamente hay alguna diferencia entre las tres desviaciones estándar para las distribuciones lognormales correspondientes. Para este propósito utilizaremos el estadístico de razón de verosimilitudes.

De acuerdo al NIST (2003, sección 4) el estadístico -2 Ln [Ver<sub>2</sub> / Ver<sub>1</sub>] se distribuye aproximadamente como una Ji-cuadrada con v grados de libertad. La aproximación es buena aún con tamaños de muestra pequeños. Donde v es la diferencia del número de parámetros del modelo 1 respecto del modelo 2.

Este estadístico lo podemos transformar en la siguiente expresión: -2 [ LnVer2 – LnVer1 ] = 2 (LnVer1 – LnVer2)

Sustituimos los valores de las logverosimilitudes que arroja el Splida para cada modelo en esta última expresión: 2 (LnVer1 – LnVer2) = 2 (-266.7 +269.4) = 2\*2.7 = 5.4

Dado que para cada distribución de probabilidad lognormal correspondiente a cada temperatura se estima una  $\sigma$  y una media, para el modelo 1 estimamos 6 parámetros. Para el segundo modelo estimamos tres medias y una sola  $\sigma$ . Por lo que la diferencia de grados de libertad será:

 $v = 3^{*}2 - (3+1) = 2.$ 

Consecuentemente, la razón de logverosimilitudes tendrá una distribución Ji cuadrada con dos grados de libertad. Dado que se observó una razón de logverosimilitudes de 5.4, obtenemos un valor p de 6.7%

```
> 1-pchisq(5.4, 2)
[1] 0.06720551
```

Por lo anterior, concluimos que no es estadísticamente significativa la diferencia de pendientes de las tres distribuciones de probabilidad ajustadas.

## 5.3.1.3 Modelo 3

En seguida generamos un tercer modelo que nos permita hacer predicciones del comportamiento del envejecimiento de las lacas a diferentes temperaturas. En este tercer modelo modificamos los esfuerzos de aceleración a través de la transformación de Arrhenius y ajustamos un modelo de regresión lineal. En el capítulo 3 se argumenta con mayor profundidad el porqué se realiza específicamente este tipo de transformación.

A continuación presentamos la salida de Splida con la estimación de máxima verosimilitud de los parámetros de la regresión lineal y la gráfica correspondiente en la Figura 5.5.

```
E4 data

Maximum likelihood estimation results:

Response units: TiempoFalla

Lognormal Distribution

Variable: Relationship (g)

1 Temperatura: Arrhenius eV

Model formula:

Location ~ g(Temperatura)

Log likelihood at maximum point: -269.5

Parameter Approx Conf. Interval
```

10110110001			TIPPION 00	
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	-39.3312	0.65599	-40.6169	-38.0455
g(Temperatura)	1.5721	0.02401	1.5251	1.6192
sigma	0.1449	0.01098	0.1249	0.1681

Procedemos a realizar la prueba de razón de verosimilitudes entre el tercer y segundo modelos. La pregunta subyacente en la hipótesis estadística es si una línea recta ajusta bien a las logmedias de las tres distribuciones de probabilidad lognormal. Primeramente calculamos el estadístico de razón de logverosimilitudes.

2 (LnVer3 – LnVer2) = 2 (269.5 - 269.4) = 2\*0.1= 0.2

Dado que el modelo de regresión tiene tres parámetros, esto es: la ordenada al origen, la pendiente y la desviación estándar, tenemos tres grados de libertad en el modelo 3. En el modelo 2 habíamos concluido arriba que tenemos 4 grados de libertad, por lo que la razón de logverosimilitudes se distribuye como una Ji cuadrada con v = 4 - 3 = 1grado de libertad.

Dado que observamos una razón de verosimilitudes de 0.2, la p asociada en la  $Ji^2$  con 1 grado de libertad es de 65%.

```
> 1-pchisq(.2,1)
                  [1] 0.6547208
```

Esta magnitud del valor p representa que no es estadísticamente significativa la diferencia entre los modelos 2 y 3. O sea, que se ajusta perfectamente el modelo lineal.

En la siguiente Gráfica (Fig. 5.5) podemos constatar visualmente este ajuste del modelo probabilístico lognormal con transformación Arrhenius. Las líneas rectas que representan las distribuciones lognormales Splida las localiza de tal suerte que sus logmedias se encuentren sobre una línea recta. La manera en que visualmente constatamos que la regresión lineal es un buen modelo es porque las observaciones de tiempos a la falla se siguen manteniendo sobre las rectas que representan las distribuciones lognormales.





Fig. 5.5. Modelo 3: Regresión lineal con distribución lognormal y transformación Arrhenius en lacas sobre aceros E.

De manera consecuente con nuestras conclusiones anteriores y de acuerdo a los parámetros que nos proporciona Splida en su salida y a la ecuación 3.4, el modelo de regresión lineal para la predicción de las logmedias de las distribuciones lognormales, es el siguiente:

LnTiempo en Horas = -39.3312 + 1.5721 \* Temperatura en escala Arrhenius

De acuerdo a la ecuación 3.3 la

Temperatura en escala Arrhenius =  $1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}C)$ 

De la salida de Splida observamos que los estimadores tanto de la intersección, como de la pendiente de la recta tienen errores estándar muy pequeños, por lo que sus intervalos correspondientes al 95% de confianza son estrechos. Respectivamente: [-40.6169 ; -38.0455] y [1.5251 ; 1.6192]. Esto nos permitirá hacer predicciones con un mayor grado de certidumbre.

En la Figura 5.6 se presentan gráficas de probabilidad con las predicciones a dos temperaturas diferentes. Como se concluyó antes en este mismo trabajo, las predicciones las haríamos a dos diferentes temperaturas: 78 y 67 grados centígrados.



Fig. 5.6. Gráfica de probabilidad que incluye las predicciones a 78 y 67°C para lacas de aceros E

En la gráfica de la Figura 5.7 se representan de una forma diferente las distribuciones de probabilidad predichas a 78 y 67°C. Las líneas oblicuas corresponden a los cuantiles 10, 50 y 90 por ciento. La línea del cuantil 50 está descrita por la ecuación de la página anterior.

57

E4 Data TemperaturaArrhenius, Dist:Lognormal



Fig. 5.7. Regresión lineal para predecir el comportamiento de los tiempos a la falla a 78 y 67°C de las lacas en aceros E

En la Figura. 5.8 se presenta una gráfica con los residuales estandarizados de lo observado y lo predicho por el modelo de regresión lineal. Dado que se puede pasar una línea recta sin cruzar las bandas de confianza del 95%, esto indica que el modelo lognormal con transformación Arrhenius es un modelo adecuado para describir el comportamiento de estas lacas.

A partir de la ecuación del modelo 3, obtenemos la Tabla 5.3 con los tiempos a la falla, expresados en horas, para diferentes percentiles y las dos temperaturas de predicción. Observamos que a 78°C tendríamos el 1% de las fallas a las 216,963 horas y a 67°C a las 1'164,338 horas. Si el horno se mantuviese encendido todo el tiempo, lo cuál sería en extremo improbable, el 1% de las fallas en una zona sometida a 78°C aparecería a los 25 años y a 67°C aparecería a los 132 años. Es decir, no esperamos que en la vida útil de la estufa aparezca la falla por cambio de color de la laca sobre un acero E.



Fig. 5.8 Gráfica de residuos de distribución lognormal e intervalo de confianza de 95%

		78°	Ċ		67°C				
р	Cuantil Estimado	Error Estándar	Interval 95	o Conf. %	Cuantil Estimado	Error Estándar	Interval 95	o Conf. %	
0.001	194,234	27,705	146,864	256,884	1,042,361	174,633	750,604	1,447,523	
0.005	209,262	29,589	158,610	276,089	1,123,007	186,962	810,347	1,556,302	
0.01	216,963	30,565	164,616	285,956	1,164,338	193,327	840,902	1,612,177	
0.05	239,477	33,458	182,113	314,910	1,285,156	212,121	929,954	1,776,030	
0.1	252,418	35,150	192,127	331,629	1,354,608	223,057	980,957	1,870,583	
0.2	269,029	37,354	204,933	353,173	1,443,751	237,241	1,046,214	1,992,343	
0.3	281,681	39,058	214,650	369,645	1,511,648	248,158	1,095,757	2,085,389	
0.4	292,962	40,595	223,287	384,380	1,572,187	257,974	1,139,813	2,168,577	
0.5	303,914	42,104	231,647	398,728	1,630,962	267,580	1,182,479	2,249,543	
0.6	315,276	43,687	240,294	413,656	1,691,934	277,623	1,226,628	2,333,748	
0.7	327,902	45,467	249,872	430,300	1,759,694	288,878	1,275,559	2,427,580	
0.8	343,323	47,670	261,527	450,703	1,842,449	302,757	1,335,130	2,542,537	
0.9	365,916	50,955	278,516	480,744	1,963,696	323,353	1,422,037	2,711,675	
0.99	425,081	52,067	325,290	524,952	2,284,593	379,334	1,649,967	3,163,315	

Tabla 5.3 Estimación de Tiempos a la Falla de lacas sobre aceros E

## 5.3.2 Modelo de Aceleración para lacas O

Primeramente caracterizamos con el programa Splida los tiempos a la falla de las lacas aplicadas en los aceros O recabados para los tres niveles de temperatura. Este programa nos arroja los siguientes resultados.



Fig. 5.9 Ajuste de seis distribuciones de probabilidad a los tiempos a la falla para lacas O

Posteriormente con la ayuda de Splida ajustamos seis diferentes distribuciones de probabilidad para identificar cuál es la que mejor ajuste tiene. Las gráficas que muestran estos ajustes se encuentran en la Figura 5.9. De esta figura observamos que la distribución lognormal aparenta tener el mejor ajuste a los datos. Como mencionamos anteriormente, en la literatura correspondiente se reporta que la distribución lognormal es apropiada para describir la distribución de tiempos a la falla de ciertos procesos de degradación, como es el caso de las lacas O.

#### 5.3.2.1 Modelo 1

Ajustamos la distribución de probabilidad lognormal a los tiempos a la falla de las lacas O y el programa Splida nos arroja la siguiente salida y la Figura 5.10 en donde se observa el buen ajuste de los datos a las distribuciones lognormales.

04 data Maximum likelihood estimation results: Response units: TiempoFalla Lognormal Distribution Temperatura Log likelihood se mu sigma se sigma mu 1 133.3Temperatura -94.94 5.517 0.02506 0.1121 0.01772 2 151.4Temperatura -49.52 3.742 0.05271 0.1972 0.03727 161Temperatura -34.07 2.769 0.03799 0.1471 0.02686 3 Total log likelihood= -178.5



Fig. 5.10. Ajuste de distribución de probabilidad lognormal a lacas O

61

#### 5.3.2.2 Modelo 2

Ahora ajustamos un segundo modelo donde forzamos que los parámetros de forma sean iguales para las distribuciones de los tres niveles de aceleración. A simple vista en la Figura 5.10 las pendientes de las tres distribuciones son muy semejantes, por lo que esperamos no rechazar la hipótesis estadística de nulidad. Con ayuda de Splida obtenemos este segundo modelo con pendientes iguales que se presenta en la gráfica de la Figura 5.11.

```
O4 data subset Estimable Subsets

Maximum likelihood estimation results:

Response units: TiempoFalla

Lognormal Distribution

Variable: Relationship (g)

1 Temperatura: class

S-PLUS dummy variable coding method used for Class

variable(s):

contr.treatment,contr.poly

Model formula:

Location ~ Temperatura

Log likelihood at maximum point: -181.2
```

Parameter		7	Approx Conf	E. Interval
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	5.5170	0.03381	5.451	5.5833
Temperatura151.45Temperatura	-1.7755	0.05269	-1.879	-1.6722
Temperatura160.98Temperatura	-2.7480	0.05165	-2.849	-2.6468
sigma	0.1512	0.01527	0.124	0.1843

A través de la razón de verosimilitudes hacemos la prueba estadística de la igualdad de las log desviaciones estándar. La hipótesis estadística subyacente es que:  $\sigma_{133} = \sigma_{151} = \sigma_{161}$ -2 [LnVer1 – LnVer2] = 2 (LnVer2 – LnVer1) 2 (LnVer2 – LnVer1) = 2 (181.2- 178.5) = 2\*2.7 = 5.4

Dado que para cada temperatura se calculan una  $\sigma$  y una media, para el modelo 1 calculamos 6 parámetros. Para el segundo modelo calculamos tres medias y una sola  $\sigma$ , Consecuentemente tenemos

 $v = 3^{2} - (3+1) = 2$  grados de libertad

Dado que la razón de logverosimilitudes se distribuye como una Ji cuadrada si la Ho es cierta, para la razón observada y los dos grados de libertad tenemos un p valor de:

> 1-pchisq(5.4, 2)
[1] 0.06720551



con igualdad de log desviaciones estándar.

Este p valor muestra que la diferencia no es estadísticamente significativa, por lo que dejamos de rechazar que las pendientes sean diferentes. Esta conclusión es de esperarse ya que en la Figura 5.11 se observa un excelente ajuste gráfico.

#### 5.3.2.3 Modelo 3

A continuación desarrollamos un modelo de regresión lineal que nos permita la extrapolación de los tiempos a la falla de las lacas O. En este modelo de regresión utilizaremos la transformación de Arrhenius de la temperatura como la única variable explicativa de dichos tiempos a la falla. La explicación de la justificante de esta transformación es proporcionada en el capítulo número tres. Con la ayuda de Splida realizamos la transformación mencionada de las temperaturas y ajustamos el modelo de regresión lineal. A continuación se presentan tanto la salida de Splida como la gráfica del ajuste del modelo 3 (Figura 5.12).

```
04 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temperatura: Arrhenius eV
Model formula: Location ~ g(Temperatura)
Log likelihood at maximum point: -182.1
```

Parameter			Approx	Conf. Inter	val
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper	
(Intercept)	-37.295	0.77324	-38.8108	-35.7797	
g(Temperatura)	1.500	0.02796	1.4450	1.5546	
sigma	0.154	0.01556	0.1263	0.1877	

2 (LnVer3 – LnVer2) = 2 (182.1-181.2) = 2\*0.9 = 1.8

1-pchisq(1.8,1)
[1] 0.1797125

Realizamos la prueba estadística del modelo de regresión lineal. La hipótesis subyacente es que el modelo es verdaderamente lineal recto, es decir, que las tres logmedias realmente se ajustan a una línea recta. Para esta prueba estadística recurrimos de nuevo a la comparación de las logverosimilitudes entre los modelos 2 y 3 a través de la razón de las mismas.

La razón de logverosimilitudes observada en este caso es:

2 (LnVer3 – LnVer2) = 2 (182.1-181.2) = 2\*0.9 = 1.8

Como lo hemos mencionado anteriormente, la razón de verosimilitudes se distribuye asintóticamente como una Ji cuadrada si la Ho es cierta. El



Fig. 5.12. Modelo 3 Regresión lineal para lacas O con distribución lognormal y Transformación Arrhenius número de grados de libertad de esta distribución la calculamos a través de la diferencia en los parámetros que se estiman en cada modelo. Dado que para el segundo modelo estimamos tres medias y una sola  $\sigma$  y en el tercer modelo estimamos una  $\sigma$ , la pendiente y la ordenada al origen de la recta, consecuentemente, tenemos.

v = (3+1)-3 = 1 grado de libertad

El p valor para la razón observada en una Ji cuadrada con un grado de libertad es de

1-pchisq(1.8,1) [1] 0.1797125

Este p valor muestra que no es estadísticamente significativa la diferencia entre los modelos 2 y 3, por lo que concluimos que las logmedias de las tres distribuciones se encuentran alineadas. Es decir, el modelo sí se comporta linealmente y la ecuación de regresión para las logmedias es la siguiente:

LnTiempo en Horas = -37.295 + 1.500 \* Temperatura en escala Arrhenius

De acuerdo a la ecuación 3.3 La Temperatura en escala Arrhenius =  $1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}C)$ 

De la salida de Splida mostrada más arriba observamos que los estimadores tanto de la intersección, como de la pendiente de la recta tienen errores estándar muy pequeños, por lo que sus intervalos correspondientes al 95% de confianza son estrechos. El intervalo de confianza para la ordenada al origen es de [-38.8108 ; -35.7797] y para la pendiente es de [1.4450 ; 1.5546]. Estos intervalos estrechos nos permitirán hacer predicciones con un mayor grado de certidumbre.

En la Figura 5.13 se presentan gráficas de probabilidad con las predicciones a dos temperaturas diferentes. Como se concluyó antes en este mismo trabajo, las predicciones las haríamos a dos diferentes temperaturas: 78 y 67 grados centígrados. En la Tabla 5.4 se muestran los tiempos a la falla para diferentes probabilidades y en estas dos temperaturas.

De la Tabla 5.4 y de la Figura 5.13 observamos que para que se alcance el 1% de probabilidad de falla tendrían que transcurrir 741 mil horas a 67°C y 149 mil horas a 78°C, es decir, un gran número de años. Posteriormente haremos un análisis más completo del número estimado de años en que se presentarían las fallas.

En la gráfica de la Figura 5.14 se representan de una forma diferente las distribuciones de probabilidad predichas a 78 y 67°C. Las líneas oblicuas corresponden a los cuantiles de las probabilidades de falla de 10, 50 y 90 por ciento. La línea del cuantil 50 está descrita por la ecuación de la página anterior.

		67°C			78°C				
р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	658,792	124,175	455,309	953,213	0.001	132,621	21,223	96,916	181,480
0.005	713,107	133,071	494,668	1,028,006	0.005	143,555	22,654	105,364	195,589
0.01	741,040	137,695	514,846	1,066,610	0.01	149,178	23,401	109,693	202,876
0.05	823,046	151,475	573,809	1,180,540	0.05	165,687	25,643	122,335	224,401
0.1	870,410	159,582	607,663	1,246,764	0.1	175,222	26,972	129,587	236,927
0.2	931,427	170,194	651,049	1,332,551	0.2	187,505	28,725	138,871	253,171
0.3	978,062	178,435	684,031	1,398,483	0.3	196,893	30,096	145,922	265,668
0.4	1,019,756	185,898	713,386	1,457,698	0.4	205,286	31,344	152,192	276,903
0.5	1,060,331	193,250	741,834	1,515,573	0.5	213,455	32,581	158,264	287,892
0.6	1,102,521	200,986	771,286	1,576,008	0.6	221,948	33,888	164,545	299,377
0.7	1,149,520	209,715	803,945	1,643,642	0.7	231,409	35,372	171,503	312,241
0.8	1,207,075	220,562	843,722	1,726,909	0.8	242,995	37,226	179,969	328,094
0.9	1,291,694	236,821	901,776	1,850,207	0.9	260,030	40,027	192,307	351,601
0.99	1,517,196	281,915	1,054,089	2,183,767	0.99	300,590	42,980	216,349	384,830

Tabla 5.4. Estimaciones de Cuantiles para diversos percentiles para lacas O

O4 data Model MLE TemperaturaArrhenius, Dist:Lognormal Lognormal Probability Plot



Fig. 5.13 Regresión lineal para lacas O con predicción a 67 y 78°C



O4 data TemperaturaArrhenius, Dist:Lognormal

Fig. 5.14 Regresión lineal para predecir los tiempos a la falla de las lacas de aceros O a 67 y 78°C



Fig. 5.15 Gráfica de residuos de distribución lognormal e intervalo de confianza de 95%

En la Figura 5.15 se presenta una gráfica con los residuales estandarizados de lo observado y lo predicho por el modelo de regresión lineal. Dado que se puede pasar una línea recta sin cruzar las bandas de confianza del 95%, esto indica que el modelo lognormal con transformación Arrhenius es un modelo adecuado para describir el comportamiento de estas lacas.

# 5.3.3 Modelo de Aceleración para lacas A

Primeramente caracterizamos con el programa Splida los tiempos a la falla de las lacas aplicadas en los aceros A recabados para los tres niveles de temperatura. Este programa nos arroja los siguientes resultados.

```
Summary of: A4 data
Number of rows in data matrix= 75
Response units: TiempoFalla
Response minimum: 12.65
Response maximum: 363.5
Number of cases in data set= 75
Number of exact failures in data set= 75
Summary of numeric columns in X matrix:
             min
                   max mean sd
                                                 CV
Temperatura 133.3 160.98 151.6684 11.1474 0.07349852
List of unique X values (or combinations)
  Temperatura min-time max-time #exact
      133.30 244.00 363.50
1
                                  18
      151.4533.8047.20160.9812.6518.75
2
                                   21
3
                                   36
```

### 5.3.3.1 Modelo 1

En seguida ajustamos seis distribuciones de probabilidad a los datos a la falla para las tres temperaturas de aceleración. La gráfica con estas distribuciones ajustadas se presenta en la Figura 5.16. Podemos observar en esta gráfica que la distribución de probabilidad lognormal es la que mejor ajusta a los datos. Procedemos a ajustar la distribución de probabilidad lognormal y Splida nos entrega la gráfica de la Figura 5.17 y la estimación de los parámetros de localización y escala para cada distribución a través del principio de máxima verosimilitud.



Fig. 5.16. Ajuste de seis distribuciones de probabilidad a los tiempos a la falla de las lacas A





Fig. 5.17. Ajuste lognormal a tiempos a la falla para lacas A

```
A4 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
```

Lognormal Distribution

	Temperatura	Log	likelihood	mu	se_mu	sigma	se_sigma
1	133.3Temperatura	a	-88.37	5.714	0.02553	0.10830	0.01805
2	151.4Temperatura	a	-57.08	3.700	0.01978	0.09064	0.01399
3	161Temperatura	a	-66.94	2.774	0.01616	0.09695	0.01143

Total log likelihood= -212.4

#### 5.3.3.2 Modelo 2

Se puede observar en la Figura 5.17 que los parámetros de forma de las tres distribuciones de probabilidad son muy similares. Esto se corrobora en la salida de Splida mostrada arriba, ya que las tres log desviaciones estándar son muy semejantes en magnitud. Por ello intentamos ajustar un segundo modelo forzando para que las tres distribuciones tengan la misma log desviación estándar. Splida nos entrega una gráfica que se muestra en la Figura 5.18 y una salida que se presenta a continuación:

```
A4 data subset Estimable Subsets

Maximum likelihood estimation results:

Response units: TiempoFalla

Lognormal Distribution

Variable: Relationship (g)

1 Temperatura: class

S-PLUS dummy variable coding method used for Class

variable(s):

contr.treatment,contr.poly

Model formula: Location ~ Temperatura

Log likelihood at maximum point: -212.7
```

```
        Parameter
        Approx
        Conf. Interval

        MLE
        Std.Err.
        95% Lower
        95% Upper

        (Intercept)
        5.71364
        0.023126
        5.66831
        5.7590

        Temperatural51.45Temperatura
        -2.01352
        0.031515
        -2.07529
        -1.9517

        Temperatural60.98Temperatura
        -2.93954
        0.028323
        -2.99506
        -2.8840

        sigma
        0.09811
        0.008011
        0.08361
        0.1151
```

Procedemos a hacer la comparación de los modelos 1 y 2 a través de la razón de verosimilitudes. La razón observada la comparamos con una Ji cuadrada de 2 grados de libertad, tal y como lo hicimos en la comparación de modelos en los casos de las lacas E y O. 2 (LnVer2 – LnVer1) = 2 (212.7-212.4) = 2\*0.3 = 0.6

> 1-pchisq(0.6,2)

[1] 0.7408182

El p valor de 74% indica que no podemos afirmar estadísticamente que los modelos 1 y 2 sean diferentes. Es decir, se puede asumir que las tres distribuciones de probabilidad tienen la misma log desviación estándar.



A4 data subset Estimable Subsets Model MLE Temperaturaclass, Dist:Lognormal Lognormal Probability Plot

Fig. 5.18 Modelo 2 para lacas A, distribuciones lognormal con igualdad de log desviaciones estándar

## Modelo 3

En este modelo, como para las lacas anteriormente analizadas se ajusta una regresión lineal habiendo transformado las temperaturas de aceleración a través de la transformación de Arrhenius. En la Figura 5.19 se presenta la gráfica del ajuste de la regresión. En esta gráfica se observa que las distribuciones se ajustan de manera aceptable a este modelo. Sin embargo, procederemos a hacer la prueba estadística de la linealidad del modelo de regresión de las logmedias de las tres distribuciones a través de la razón de verosimilitudes. La salida de Splida se presenta a continuación.

A4 data Maximum likelihood estimation results: Response units: TiempoFalla Lognormal Distribution Variable: Relationship (g)

```
1 Temperatura: Arrhenius eV
```

```
Model formula:
Location ~ g(Temperatura)
```

#### Log likelihood at maximum point: -214.1

Parameter		Approx Conf. Int			Interval
	MLE	Std.Err.	95% Low	ver 95%	Upper
(Intercept)	-40.40483	0.433529	-41.254	53 -3	9.5551
g(Temperatura)	1.61485	0.015854	1.583	378	1.6459
sigma	0.09998	0.008163	0.085	519	0.1173

#### Construimos la razón de verosimilitudes

2 (LnVer3 – LnVer2) = 2 (214.1-212.7) = 2\*1.4 = 2.8



Fig. 5.19 Modelo de regresión con distribución de probabilidad lognormal y con transformación Arrhenius para lacas A

Contrastamos con la distribución Ji cuadrada con un grado de libertad

> 1-pchisq(2.8,1)
[1] 0.09426431

Este p valor de 9.4% no nos permite afirmar estadísticamente que haya alguna diferencia entre los modelos 2 y 3. Por ello concluimos que la regresión lineal es un buen modelo explicativo, es decir, que las logmedias
de las tres distribuciones se encuentran sobre una línea recta. La siguiente es la ecuación del modelo de regresión de las logmedias:

LnTiempo en Horas = -40.40483 + 1.61485 \* Temperatura en escala Arrhenius

La Temperatura en escala Arrhenius =  $1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}C)$ 

Con este modelo de regresión lineal predecimos el comportamiento de los tiempos a la falla a dos diferentes temperaturas, 67 y 78 centígrados. Las gráficas de las Figuras 5.20 y 5.21 nos muestran dichas predicciones de manera visual y encontramos que los tiempos a la falla para 67°C están en el orden de los 2 millones de horas y a 78°C en el orden de las 300 mil. La Tabla 5.5 nos muestra los tiempos a la falla asociados a diferentes probabilidades.



Fig. 5.20 Gráfica de probabilidad lognormal con transformación Arrhenius con extrapolación a 67 y 78 °C para lacas A

73



A4 data TemperaturaArrhenius, Dist:Lognormal

Fig. 5.21 Distribución lognormal con transformación Arrhenius extrapolación a 67 y 78°C para lacas A

		67	°C		78°C			
р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	1,757,978	195,170	1,414,208	2,185,312	312,962	29,640	259,941	376,797
0.005	1,850,753	203,845	1,491,406	2,296,683	329,478	30,865	274,213	395,881
0.01	1,897,496	208,290	1,530,184	2,352,978	337,799	31,497	281,379	405,533
0.05	2,031,285	221,301	1,640,724	2,514,816	361,617	33,366	301,793	433,300
0.1	2,106,421	228,801	1,702,500	2,606,174	374,993	34,456	313,192	448,989
0.2	2,201,135	238,457	1,780,052	2,721,828	391,854	35,873	327,492	468,866
0.3	2,272,062	245,838	1,837,891	2,808,799	404,481	36,965	338,150	483,824
0.4	2,334,475	252,440	1,888,618	2,885,588	415,592	37,948	347,491	497,040
0.5	2,394,360	258,868	1,937,140	2,959,496	426,253	38,912	356,421	509,767
0.6	2,455,780	265,557	1,986,755	3,035,531	437,187	39,920	365,547	522,867
0.7	2,523,240	273,016	2,041,071	3,119,313	449,197	41,051	375,532	537,311
0.8	2,604,546	282,161	2,106,290	3,220,668	463,671	42,447	387,513	554,797
0.9	2,721,658	295,629	2,199,760	3,367,377	484,520	44,520	404,668	580,128
0.99	3,021,329	331,654	2,436,468	3,746,581	537,868	50,152	448,031	645,719

Tabla 5.5 Estimación de tiempos a la falla para 67 y 78°C para lacas A



Fig. 5.22 Gráfica de probabilidad de residuos estandarizados con bandas de confianza del 95% para lacas A

Arriba en la Figura 5.22 mostramos una gráfica de los residuales del modelo de regresión versus los datos a la falla observados. Dado que podemos pasar holgadamente una línea recta entre los límites de confianza del 95% de la misma, concluimos que el modelo lognormal con transformación Arrhenius tiene un ajuste adecuado.

#### 5.3.4 Modelo de aceleración para lacas U

Primeramente caracterizamos con el programa Splida los tiempos a la falla de las lacas aplicadas en los aceros U. En este caso sólo recabamos información de degradación y tiempos a la falla para dos niveles de temperatura. Como lo mencionamos anteriormente, mientras transcurrió este estudio, Mabe decidió dejar de utilizar el acero con recubrimiento de laca de U. Por lo anterior, ya no nos fue posible conseguir muestras de estas lacas y sólo pudimos llevar a cabo pruebas a dos temperaturas de aceleración y además con pocas probetas. Como consecuencia, la predicción del comportamiento de los tiempos a la falla predichos no será de gran precisión. Este programa nos arroja los siguientes resultados.

Summary of: U4 data

Number of rows in data matrix= 16 Response units: TiempoFalla Response minimum: 283 Response maximum: 2100 Number of cases in data set= 16

```
Number of exact failures in data set= 16
No censoring information
No truncation information
Summary of numeric columns in X matrix:
             min
                   max
                            mean
                                       sd
                                                   CV
Temperatura 133.3 151.5 141.2625 9.324725 0.06600991
List of unique X values (or combinations)
  Temperatura min-time max-time #exact
                                      9
1
        133.3
                  1620
                            2100
                                      7
2
        151.5
                   283
                             368
```

#### 5.3.4.1 Modelo 1

Primeramente buscamos el mejor ajuste a los tiempos a la falla observados. Visualmente encontramos en la Figura 5.23 que varias de las seis distribuciones de probabilidad tienen buen ajuste a los datos a la falla observados. Sin embargo, seleccionamos la distribución de probabilidad lognormal porque, como mencionamos anteriormente, las fallas de degradación son explicadas por distribuciones lognormales y porque los modelos probabilísticos ajustados para las lacas de los tres aceros analizados arriba tuvieron mejor ajuste con esta distribución. A continuación presentamos la salida de Splida con la estimación de los parámetros de las dos distribuciones lognormal ajustadas y la gráfica correspondiente en la Figura 5.24.



Fig. 5.23 Ajuste de seis distribuciones de probabilidad a los datos a la falla de lacas U

```
U4 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
```

Lognormal Distribution

 Temperatura Log likelihood
 mu
 se\_mu
 sigma se\_sigma

 1 133.3Temperatura
 -58.04
 7.517
 0.02771
 0.08312
 0.01959

 2 151.5Temperatura
 -32.84
 5.813
 0.02980
 0.07885
 0.02107

Total log likelihood= -90.88

#### 5.3.4.2 Modelo 2

A continuación generamos un modelo con igualdad de parámetros de forma para las dos distribuciones lognormales y hacemos la prueba estadística a través de la razón de verosimilitud, tal y como lo hemos hecho con anterioridad. Dado que los valores de las desviaciones estándar para las dos distribuciones son muy semejantes, como se percibe en las salidas de Splida, no es de extrañar que este modelo ajustará adecuadamente a lo observado. Presentamos la gráfica con igualdad de pendientes en la Figura 5.25 y a continuación reproducimos la salida de Splida con este segundo modelo.



Fig. 5.24 Modelo 1 Gráfica de probabilidad lognormal ajustada a los datos a la falla para lacas U



Fig. 5.25 Modelo 2 Gráfica de probabilidad con igualdad de parámetros de forma para lacas de acero U

```
U4 data subset Estimable Subsets
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temperatura: class
S-PLUS
        dummy
                variable
                           coding
                                    method
                                            used
                                                   for
                                                         Class
variable(s):
 contr.treatment,contr.poly
Model formula:
Location ~ Temperatura
Log likelihood at maximum point: -90.89
  Parameter
                               Approx Conf. Interval
```

MLE Std.Err. 95% Lower 95% Upper (Intercept) 7.51741 0.02709 7.46431 7.5705 Temperatura -1.70460 0.04096 -1.78488 -1.6243 sigma 0.08128 0.01437 0.05748 0.1149

Obsérvese que las máximas verosimilitudes de los modelos 1 y 2 sólo difieren en una centésima de punto, por lo que ni siquiera nos molestamos en calcular su p valor, ya que seguramente tendremos un resultado estadísticamente no significativo. Lo que equivaldrá a concluir que ambos modelos no difieren, lo que quiere decir que ambas distribuciones tienen igual parámetros de forma.

#### 5.3.4.3 Modelo 3

En seguida ajustamos un modelo de regresión lineal a las dos logmedias con una transformación de Arrhenius para las dos temperaturas de aceleración. Es obvio que entre dos puntos siempre pasará una línea recta, por lo que no tendremos necesidad de realizar una prueba estadística para inferir la linealidad de las logmedias. Esperamos por este motivo que la logverosimilitud sea exactamente la misma que la del modelo anterior.

```
U4 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temperatura: Arrhenius eV
```

Model formula:Location ~ g(Temperatura)

Log likelihood at maximum point: -90.89

Parameter			Approx Cor	nf. Interval
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	-32.25501	0.93805	-34.09355	-30.4165
g(Temperatura)	1.39300	0.03347	1.32739	1.4586
sigma	0.08128	0.01437	0.05748	0.1149

La ecuación de regresión de las logmedias será entonces:

LnTiempo en Horas = -32.255 + 1.393 \* Temperatura en escala Arrhenius

Donde la temperatura en escala Arrhenius =  $1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}C)$ 

Como lo habíamos predicho, la estimación de los parámetros de esta regresión tiene más incertidumbre que las predicciones anteriores, entre 18 y 116% más anchos los intervalos de confianza. La estimación de la ordenada al origen tiene un intervalo del 95% de confianza de [-34.094; - 30.417] y el de la pendiente de [1.3274; 1.4586].

Con esta ecuación se estiman los tiempos a la falla para las lacas U en las temperaturas de 67 y 78°C y se presentan en la Tabla 5.4. En las Figuras 5.26 y 5.27 se presentan las gráficas correspondientes a las extrapolaciones a estas mismas temperaturas.

	67°C				78°C			
р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	3,329,825	699,153	2,206,466	5,025,110	751,398	131,773	532,837	1,059,609
0.005	3,472,002	724,013	2,307,171	5,224,927	783,481	136,049	557,469	1,101,125
0.01	3,543,127	736,697	2,357,233	5,325,629	799,531	138,253	569,702	1,122,078
0.05	3,744,930	773,608	2,498,084	5,614,104	845,070	144,756	604,069	1,182,220
0.1	3,857,167	794,741	2,575,636	5,776,334	870,396	148,535	622,956	1,216,121
0.2	3,997,588	821,801	2,671,856	5,981,129	902,084	153,432	646,352	1,258,997
0.3	4,102,004	842,373	2,742,814	6,134,736	925,646	157,196	663,577	1,291,215
0.4	4,193,381	860,694	2,804,496	6,270,092	946,266	160,577	678,529	1,319,647
0.5	4,280,629	878,463	2,863,027	6,400,143	965,954	163,880	692,700	1,347,000
0.6	4,369,692	896,882	2,922,411	6,533,718	986,051	167,328	707,058	1,375,131
0.7	4,467,032	917,334	2,986,890	6,680,652	1,008,017	171,185	722,627	1,406,117
0.8	4,583,709	942,293	3,063,599	6,858,074	1,034,346	175,928	741,119	1,443,589
0.9	4,750,581	978,823	3,172,217	7,114,275	1,072,002	182,940	767,248	1,497,804
0.99	5,171,641	1,075,302	3,440,680	7,773,428	1,167,017	201,798	831,552	1,637,815

Tabla 5.4. Extrapolación de tiempos a la falla a 67 y 78°C para lacas U





Fig. 5.26 Modelo3. Regresión lineal lognormal con transformación Arrhenius extrapolado a 67 y 78°C para lacas U



Fig. 5.27 Distribuciones de probabilidad extrapoladas para 67 y 78°C para lacas U La Figura 5.28 muestra una gráfica de residuos estandarizados de los tiempos a la falla predichos con el modelo lognormal con transformación Arrhenius versus los observados. Notamos que se puede trazar una línea recta sin tocar las bandas de confianza del 95% por lo que concluimos que el modelo tiene buen ajuste.



Fig. 5.28. Gráfica de probabilidad de residuos con bandas de confianza del 95% para lacas U

81

U4 data TemperaturaArrhenius, Dist:Lognormal

## 5.4 Síntesis

El propósito inicial de este estudio fue el de generar un modelo único para la descripción de los datos a la falla de todas las lacas. Los datos a la falla es evidente que no son los mismos para las cuatro lacas, sin embargo realizamos varios análisis tendientes a generar un solo modelo de decisiones.

Este análisis tuvo el propósito de comparar las líneas de regresión de las log medias de los tiempos a la falla para cada una de las lacas. La Figura 5.29 muestra las líneas de las logmedias para cada laca. Se puede observar en esta figura que las líneas son muy semejantes; que se dispersan un poco cuando hacemos la extrapolación a temperaturas bajas, pero a temperaturas altas son muy semejantes, esto con excepción de la laca U que se ubica con tiempos a la falla muy por encima del resto. Procederemos a comparar las regresiones para la log media de las cuatro lacas.

Al comparar los intervalos del 95% de confianza de las pendientes para las regresiones de cada laca observamos que sólo hay tres pares de intervalos que se traslapan entre sí. El intervalo de la laca U [1.32739;1.4586] se traslapa con el de O [1.4450; 1.5546]; así mismo, el de E [1.5251; 1.6192] se traslapa por separado con el de la laca A [1.58378; 1.6459] y con el O [1.4450;1.5546], véase Figura 5.30. Al comparar los intervalos de confianza al 95% de las ordenadas al origen de las regresiones observamos que U está muy lejos del traslape, el intervalo de E se traslapa por separado con los de O y A.



Fig. 5.29 Líneas de regresión de las logmedias de las cuatro lacas



Fig 5.30 Intervalos de confianza de la estimación de los parámetros de las regresiones

Por lo anterior, rechazamos que las cuatro regresiones sean iguales. Tampoco podemos afirmar que las pendientes de las regresiones sean iguales. En consecuencia, no podemos seleccionar una regresión como representativa de las cuatro. En todo caso podríamos seleccionar la regresión correspondiente a las lacas O como la que predice tiempos a la falla más conservadores pero aún aceptables para los usuarios.

# 6. Análisis de sensibilidad y situaciones extremas

En este capítulo realizamos dos tipos de análisis de sensibilidad de los tiempos a la falla predichos. El primero aborda el caso en que tomamos la posición más pesimista dada la incertidumbre de nuestras predicciones. En el segundo caso hacemos consideraciones de las variaciones de las temperaturas al interior de la cámara de pruebas, tanto por los algoritmos de control de la temperatura de la misma, como por condiciones geométricas, de flujo de aire y de aislamiento térmico de la cámara. Incluimos un tercer análisis en el que hacemos estimaciones de la vida de las lacas considerando algo semejante a esfuerzos escalonados. Se consideran de manera alternada eventos de horneado y ciclos de auto limpieza. En estos últimos se eleva la temperatura interior del horno a 427°C.

## 6.1 Caso Murphy

En este primer análisis comparamos las estimaciones de los tiempos a la falla de las cuatro lacas, para una probabilidad de 1% de las fallas en las situaciones más extremas, dada la incertidumbre en la estimación de los parámetros de los modelos predictivos. La situación extrema consistió en tomar el valor más pesimista de los intervalos de confianza del 95% correspondientes a la estimación de los parámetros. Es decir, para cada modelo de regresión tomamos la ordenada al origen más baja, la



Fig. 6.1 Líneas de regresión para 1% de las fallas en situación más extrema

pendiente más pequeña y la desviación estándar más grande. De esta manera consideramos que tendríamos la situación más pesimista en la extrapolación de los tiempos a la falla en las temperaturas 67 y 78°C. Cabe reiterar que estas temperaturas también son las más extremas, ya que una de ellas es la exigencia de General Electric, que es 15% más baja que la norma emitida por la asociación ANSI.

El comportamiento de los tiempos a la falla predichos para esta situación de parámetros extrema la presentamos en la gráfica de la Figura 6.1. Los tiempos a la falla en horas predichos para estas situaciones extremas para 1% de las fallas tanto para 67 como para 78°C son los siguientes:

Temperatura °C	А	E	0	U
78	50,632	12,004	4,946	13,443
67	275,106	61,255	23,170	55,536

Observamos que las lacas O son las que menores tiempos a la falla predicen en esta situación extrema. Si se utilizase el horno durante dos horas todos los días, la falla de 1% de la laca aparecería a  $67^{\circ}$ C en 32 años y en 7 años a  $78^{\circ}$ C.

## 6.2 Caso con temperaturas extremas

Como mencionamos en un capítulo anterior, hay cierta variación de las temperaturas al interior de la cámara de pruebas Despatch y al transcurrir del tiempo. Esto es entendible porque es prácticamente imposible que cada punto del interior del horno tenga la misma temperatura. Algunos de los factores que pudieran estar contribuyendo a las variaciones de temperatura al interior de la cámara pudieran ser que la fuente de calor, las resistencias eléctricas, se encuentran en la parte izquierda-trasera y el flujo de aire es de derecha a izquierda. Los proveedores de la cámara arguyen que el flujo de aire es de tipo laminar, sin embargo, cuando se introducen las probetas este flujo se perturba y es probable que se convierta en flujo turbulento. Las masas de las probetas y parrillas para sostener las mismas, no puede balancearse de manera uniforme al interior de la cámara. Además, por la geometría de la misma pudiera haber diferencias en el aislamiento térmico en diferentes zonas. Por ejemplo existe un desfogue de aire caliente que permite bajar la temperatura cuando ésta se eleva por encima de lo requerido. El control de temperatura, aunque desconocemos su algoritmo matemático, debe ser del tipo de lazo cerrado, proporcional e integral derivativo. En todos los casos habrá picos y valles de temperatura respecto del tiempo, aunque éstos son de baja magnitud.

Las variaciones a las que se hace mención arriba son las que se observan en las tablas 8.2 a la 8.4 en el apéndice D. Ahí se presentan las temperaturas para cada uno de los diez termopares, cada dos minutos, una vez que la temperatura se hubo estabilizado en el interior de la cámara. Además, en cada tabla se presentan los promedios de las temperaturas para cada termopar y la diferencia de éstas respecto de las temperaturas promedio utilizadas para el análisis del capítulo 5: 160.98, 151.1 y 133.3°C. Observamos que hay diferencias de hasta 1.6 grados centígrados, por lo que haremos análisis de sensibilidad de los tiempos a la falla predichos, suponiendo que las probetas pudieron haber estado expuestas a temperaturas diferentes de la promedio utilizada para el análisis efectuado en el capítulo anterior.

Si la temperatura alta a la que se sometieron las probetas es mayor que la promedio utilizada en el análisis y la baja es menor que la que se utilizó para dicho análisis, la pendiente de la línea de regresión disminuirá y predecirá tiempos a la falla menores que los que predijimos en el capítulo anterior. En este capítulo estimaremos los tiempos a la falla en las condiciones críticas aquí descritas.

Los modelos 1 y 2 ajustados a las lacas en el capítulo 5 no deben variar, ya que el ajuste de una distribución de probabilidad y la comparación de sus parámetros de forma, no estarán afectados por el nivel de las temperaturas de aceleración. Los modelos 3 sí se ven afectados por las temperaturas de prueba. Por lo que en este inciso sólo se presentarán los modelos 3 y se compararán los tiempos a la falla predichos por estos nuevos modelos.

#### 6.2.1 Modelo 3 para lacas E en caso crítico

Con ayuda del programa Splida corremos el nuevo modelo de regresión lineal considerando las temperaturas críticas dadas las variaciones al interior de la cámara de pruebas. Las temperaturas críticas son la máxima encontrada a nivel más alto de esfuerzo y la más baja a nivel bajo de esfuerzo. De las tablas 8.2 y 8.4 del apéndice D seleccionamos las temperaturas 162.5 y 132.44°C. A continuación presentamos únicamente la salida de Splida para el modelo de regresión lineal, ya que como lo mencionamos arriba, los cambios de las temperaturas no varían los resultados de los dos primeros modelos ajustados en el análisis del capítulo 5.

```
Mex5 data Maximum likelihood estimation results:

Response units: TiempoFalla

Lognormal Distribution

Variable: Relationship (g)

1 Temperatura: Arrhenius eV

Model formula:

Location ~ g(Temperatura)

Log likelihood at maximum point: -147.7

Parameter

MLE Std.Err. 95% Lower 95% Upper

(Intercept) -35.9220 0.50678 -36.9152 -34.9287

g(Temperatura) 1.4494 0.01858 1.4130 1.4858
```

0.1001

0.1476

sigma 0.1216 0.01204

Dada la estimación anterior de los parámetros, la ecuación de regresión correspondiente a las lacas E con las temperaturas críticas es la siguiente:

#### LnTiempo en Horas = -35.9220 + 1.4494 \* Temperatura en escala Arrhenius

A partir de esta ecuación calculamos los tiempos a la falla en horas para las temperaturas 67 y 78°C y los comparamos con los predichos con las estimaciones anteriores. En la Tabla 6.1 observamos que los tiempos a la falla predichos para esta circunstancia crítica son considerablemente menores que los predichos con las temperaturas promedio al interior de la cámara de pruebas. Sin embargo, siguen estando dentro de lo aceptable. Por ejemplo, para el 1% de las fallas a 67°C se predice aquí 565 mil horas de vida cuando en el análisis con temperaturas promedio se predecían 1.164 millones de horas. Para una temperatura superficial de las lacas a 78°C se predice aquí 120 mil horas y con temperaturas promedio se predicen 217 mil horas. Si mantuviésemos en uso continuo las parrillas superiores y el horno, (caso extremadamente improbable) estos tiempos a la falla equivalen, en el primer caso, a 64 años y en el segundo caso a 14 años. Los tiempos de vida de las lacas bajo estas condiciones críticas serían muy aceptables para los clientes.

		67	7°C		78°C			
Р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	515,014	68,942	396,163	669,522	109,416	12,595	87,316	137,109
0.005	548,247	72,521	423,040	710,512	116,476	13,193	93,288	145,429
0.01	565,129	74,375	436,640	731,427	120,063	13,505	96,308	149,676
0.05	613,941	79,879	475,749	792,273	130,433	14,442	104,988	162,045
0.1	641,662	83,105	497,809	827,084	136,322	14,999	109,878	169,131
0.2	676,912	87,316	525,696	871,625	143,811	15,734	116,055	178,206
0.3	703,525	90,577	546,625	905,461	149,465	16,310	120,685	185,108
0.4	727,092	93,525	565,067	935,576	154,472	16,835	124,762	191,257
0.5	749,833	96,423	582,782	964,769	159,304	17,355	128,675	197,222
0.6	773,286	99,467	600,967	995,014	164,286	17,904	132,689	203,408
0.7	799,190	102,894	620,954	1,028,585	169,789	18,528	137,096	210,279
0.8	830,610	107,142	645,059	1,069,535	176,465	19,307	142,406	218,670
0.9	876,240	113,486	679,798	1,129,448	186,159	20,483	150,047	230,961
0.99	994,906	130,936	768,703	1,287,673	211,370	23,775	169,550	263,504

Tabla 6.1 Tiempos a la falla predichos por el modelo de regresión con temperaturas críticas para lacas E.

## 6.2.2 Modelo 3 para lacas O en caso crítico

Realizamos un análisis semejante al anterior para las lacas del proveedor O en una situación crítica de temperatura y lo comparamos contra el análisis realizado para temperaturas promedio en la cámara de pruebas efectuado en el capítulo 5. Corremos el análisis con ayuda del programa Splida y presentamos a continuación la salida correspondiente al ajuste del modelo de regresión lineal.

```
05 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temperatura: Arrhenius eV
Model formula:
Location ~ g(Temperatura)
Log likelihood at maximum point: -129.7
  Parameter
                                 Approx Conf. Interval
                   MLE Std.Err. 95% Lower 95% Upper
   (Intercept) -34.3093 0.61656 -35.5177 -33.1008
g(Temperatura) 1.3919 0.02219
                                   1.3484
                                             1.4354
         sigma 0.1283 0.01533
                                   0.1015
                                             0.1621
```

A partir de la estimación de máxima verosimilitud de los parámetros de la regresión generamos la ecuación para la predicción de los tiempos a la falla a otras temperaturas,

LnTiempo en Horas = -34.3093 + 1.3919 \* Temperatura en escala Arrhenius

En la siguiente página se presentan en la Tabla 6.2 las estimaciones de los tiempos a la falla en horas a 67 y 78°C. Como lo esperábamos, de nuevo observamos que los tiempos a la falla predichos en estas situaciones críticas de temperatura son menores que los predichos con temperaturas promedio. Por ejemplo, el tiempo a la falla predicho para llegar al 1% de fallas es de 393 mil horas para 67°C, cuando la predicción a temperatura promedio es de 741 mil horas y para 78°C respectivamente son 89 mil horas versus 149 mil horas. Transformamos estos tiempos a la falla a años de uso continuo con horno y hornillas superiores encendidas, sólo con propósitos analíticos, a sabiendas que no es probable que se den estos usos. El número de años correspondería a 45 años para el caso de los 67°C y 10 años para 78°C. De nuevo esta vida en años sería fácilmente aceptable para el usuario. Con mayor razón para usos mucho más moderados como es la costumbre.

		67	7°C		78°C			
Р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	355,997	53,491	265,184	477,908	80,425	10,316	62,546	103,413
0.005	380,279	56,266	284,550	508,212	85,910	10,788	67,167	109,884
0.01	392,645	57,713	294,365	523,737	88,704	11,037	69,507	113,202
0.05	428,512	62,051	322,631	569,143	96,807	11,795	76,242	122,919
0.1	448,954	64,622	338,595	595,283	101,425	12,253	80,040	128,523
0.2	475,017	68,010	358,789	628,897	107,313	12,867	84,838	135,741
0.3	494,744	70,659	373,950	654,557	111,769	13,354	88,435	141,261
0.4	512,247	73,069	387,311	677,484	115,724	13,802	91,601	146,199
0.5	529,167	75,455	400,146	699,790	119,546	14,251	94,638	151,009
0.6	546,646	77,976	413,320	722,979	123,495	14,729	97,752	156,016
0.7	565,986	80,833	427,798	748,812	127,864	15,277	101,170	161,602
0.8	589,491	84,400	445,253	780,454	133,174	15,968	105,283	168,453
0.9	623,712	89,777	470,395	827,000	140,905	17,023	111,196	178,551
0.99	713,159	104,823	534,654	951,261	161,112	20,047	126,246	205,608

Tabla 6.2 Tiempos a la falla predichos por el modelo de regresión con temperaturas críticas para lacas O.

#### 6.2.3 Modelo 3 para lacas A en caso crítico

Generamos en Splida el modelo de regresión lineal para las lacas del proveedor A para las temperaturas críticas encontradas en el interior de la cámara de pruebas. La salida de Splida se presenta a continuación.

```
A4 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla; Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temperatura: Arrhenius eV
Model formula: Location ~ g(Temperatura)
Log likelihood at maximum point: -155.5
                                 Approx Conf. Interval
  Parameter
                   MLE Std.Err. 95% Lower 95% Upper
   (Intercept) -36.8833 0.402885 -37.67292 -36.0936
g(Temperatura) 1.4888 0.014751 1.45984
                                            1.5177
                                 0.08354
         sigma
                 0.1009 0.009708
                                              0.1218
```

La ecuación de la línea de regresión se presenta a continuación

LnTiempo en Horas = -36.8833 + 1.4888 \* Temperatura en escala Arrhenius

A través de esta ecuación calculamos los tiempos a la falla estimados para las temperaturas 67 y 78°C para las temperaturas críticas. Estos tiempos se presentan en la Tabla 6.3.

	67°C					78	°C	
Р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
0.001	803,302	85,058	652,753	988,572	163,637	14,897	136,896	195,602
0.005	846,090	88,484	689,283	1,038,568	172,354	15,428	144,619	205,408
0.01	867,655	90,260	707,617	1,063,887	176,747	15,707	148,492	210,377
0.05	929,406	95,538	759,813	1,136,853	189,326	16,551	159,512	224,711
0.1	964,102	98,633	788,933	1,178,165	196,393	17,056	165,654	232,837
0.2	1,007,854	102,675	825,433	1,230,591	205,306	17,726	173,344	243,161
0.3	1,040,630	105,805	852,611	1,270,111	211,983	18,252	179,064	250,953
0.4	1,069,478	108,634	876,415	1,305,071	217,859	18,733	184,070	257,851
0.5	1,097,165	111,414	899,156	1,338,779	223,499	19,210	188,848	264,508
0.6	1,125,569	114,331	922,380	1,373,517	229,285	19,716	193,724	271,375
0.7	1,156,772	117,614	947,769	1,411,865	235,641	20,290	199,049	278,961
0.8	1,194,390	121,678	978,205	1,458,352	243,304	21,007	205,427	288,166
0.9	1,248,593	127,739	1,021,734	1,525,823	254,346	22,090	214,536	301,544
0.99	1,387,385	144,326	1,131,484	1,701,161	282,619	25,116	237,440	336,393

Tabla 6.3 Tiempos a la falla predichos por el modelo de regresión con temperaturas críticas para lacas A

Hacemos la misma comparación que hemos hecho con las lacas anteriores y observamos que los tiempos a la falla predichos bajo circunstancias críticas son menores que los tiempos a la falla predichos con las temperaturas promedio al interior de la cámara de prueba. Por ejemplo, el tiempo a la falla cuando aparece el 1% de las fallas en las lacas para 67°C bajo condiciones de temperatura señaladas en esta sección, es de 868 mil horas; con las estimaciones hechas con temperaturas promedio son 1.897 millones de horas. Para 78°C los tiempos son 177 mil versus 338 mil horas. Estos tiempos a la falla estimados con temperaturas críticas siguen siendo aceptables para los clientes, ya que equivalen, en el primer caso, a 99 años de funcionamiento continuo del horno y las hornillas superiores y para el segundo caso, equivale a 20 años de vida.

#### 6.2.4 Modelo 3 para Lacas U en caso crítico

Corremos el nuevo modelo de regresión lineal para los niveles de temperaturas críticos para las lacas U. En este caso se utilizaron las temperaturas: 152.7 y 132.44°C. Estas temperaturas se obtuvieron de las tablas 8.2 y 8.3 del apéndice D. Es la temperatura promedio mayor para el nivel más acelerado y la temperatura promedio menor para el nivel menor de aceleración.

```
U4 data
Maximum likelihood estimation results:
Response units: TiempoFalla
Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g)
1 Temp2: Arrhenius eV
```

Model formula: Location ~ g(Temp2) Log likelihood at maximum point: -90.89 Parameter Approx Conf. Interval MLE Std.Err. 95% Lower 95% Upper (Intercept) -28.31201 0.84332 -29.96489 -26.6591 g(Temp2) 1.25224 0.03009 1.19326 1.3112 sigma 0.08128 0.01437 0.05748 0.1149

La salida anterior de Splida nos proporciona los parámetros del modelo de regresión siguiente:

LnTiempo en Horas = -28.31201 + 1.25224 \* Temperatura en escala Arrhenius

Comparado con el modelo de regresión anterior, éste tiene una menor pendiente y los tiempos a la falla que predice para las temperaturas de 67 y 78°C se encuentran en la Tabla 6.4.

	67°C				78°C			
Р	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto	Est. Cuantil	Err. Estd.	I.C. 95% Bajo	I.C. 95% Alto
.001	1,410,279	267,881	971,898	2,046,396	369,900	58,845	270,815	505,240
.005	1,470,496	276,979	1,016,560	2,127,131	385,694	60,624	283,433	524,852
0.01	1,500,619	281,646	1,038,751	2,167,851	393,595	61,549	289,696	534,759
0.05	1,586,089	295,317	1,101,135	2,284,622	416,013	64,307	307,276	563,229
0.10	1,633,624	303,203	1,135,450	2,350,371	428,481	65,929	316,927	579,301
0.20	1,693,097	313,361	1,177,987	2,433,455	444,080	68,051	328,869	599,652
0.30	1,737,320	321,125	1,209,328	2,495,833	455,679	69,695	337,653	614,963
0.40	1,776,021	328,070	1,236,553	2,550,842	465,830	71,181	345,271	628,486
0.50	1,812,973	334,830	1,262,370	2,603,731	475,522	72,642	352,484	641,508
0.60	1,850,694	341,863	1,288,544	2,658,092	485,416	74,174	359,788	654,911
0.70	1,891,920	349,702	1,316,944	2,717,931	496,229	75,897	367,700	669,687
0.80	1,941,337	359,305	1,350,701	2,790,245	509,191	78,028	377,088	687,572
0.90	2,012,012	373,432	1,398,448	2,894,775	527,728	81,200	390,335	713,481
0.99	2,190,343	411,098	1,516,189	3,164,252	574,502	89,839	422,848	780,548

Tabla 6.4 Tiempos a la falla predichos por el modelo de regresión con temperaturas críticas para lacas U.

Aunque este nuevo modelo predice tiempos a la falla considerablemente menores, aún están dentro de lo aceptable en número de años de vida de la laca. Por ejemplo, este nuevo modelo predice 1.5 millones de horas de vida para que aparezca el 1% de las fallas a 67°C, cuando el modelo anterior predice 3.5 millones de horas para el mismo porcentaje de fallas. A 78°C este modelo predice casi 400 mil horas, mientras que el otro modelo predice 800 mil horas. En uso continuo de las parrillas superiores y el horno, estas equivalen, en el primer caso, a 171 años y en el segundo, a 78°C, a 46 años. Consecuentemente, para ambas temperaturas se exceden los requerimientos de las lacas.

A continuación se presenta en la Figura 6.2 las gráficas de las estimaciones de tiempos a la falla para temperaturas críticas en la cámara de pruebas. Observamos que la laca que tiene menores tiempos a la falla para estas condiciones de análisis es la laca A. Como vimos arriba los años de vida que se predicen en estas condiciones siguen siendo muy aceptables para los usuarios.



Fig. 6.2 Tiempos de falla para temperaturas críticas de cámara de pruebas

Esta situación de temperaturas extrema es poco probable ya que aunque hay pequeñas zonas en la cámara Despatch que tienen estas temperaturas o más altas o más bajas, son zonas pequeñas donde no cupieron todas las probetas analizadas. Lo que quiere decir es que la situación de baja temperatura a esfuerzos bajos y de alta temperatura a esfuerzos altos no pudiera ser válida para todas las probetas. El ancho de la cámara Despatch es de sólo 35 cm., obsérvese lo reducido de las zonas cubiertas por cada termopar en la Figura 6.3.



Fig. 6.3 Fotografía del interior de la cámara Despatch y esquema de colocación de termopares

## 6.3 Esfuerzos escalonados

Si consideramos, como señalamos en el capítulo 4 en el inciso de hábitos de uso, que el 90% de los usuarios utilizan su horno 1,550 horas en 10 años y 48 veces el ciclo de auto limpieza en este mismo periodo, entonces a través de una simple división estimamos que cada 32.3 horas de uso de horno realizan un ciclo de auto limpieza de 5 horas. Asumimos entonces que después de 32.3 horas de uso de horno le sigue un ciclo de auto limpieza de 5 horas de horneado y así sucesivamente hasta llegar a 1,790 horas que corresponderían a 10 años de uso, tal y como se observa en la Figura 6.4. Asumimos también que la estufa cumple con la norma de General Electric para temperaturas superficiales en ambos ciclos 57°C en el primer caso y 67°C en el segundo.



Fig. 6.4 Esfuerzos escalonados y probabilidad acumulada de fallas

El modelo de exposición acumulada asume la propiedad de Markov, que establece que la vida que le resta a un componente depende sólo de la proporción acumulada de fallas al momento del esfuerzo presente, sin importar cómo se acumuló dicha proporción de fallas. Así mismo, se asume que si se mantuviese el esfuerzo presente, los sobrevivientes fallarán de acuerdo a la distribución correspondiente a ese esfuerzo. También se asume que los cambios de esfuerzo no tienen repercusión en el tiempo de vida (Villa, 2003, p. 16). El gráfico de la derecha de la Figura 6.4 simboliza el paso de un esfuerzo de 57°C a uno de 67°C y de regreso a uno de 57°C y así sucesivamente. Obsérvese que al cambiar de esfuerzo los tiempos no corresponden al tiempo transcurrido (t<sub>i</sub>), si no a un tiempo equivalente correspondiente a las fallas observadas (s<sub>i</sub>).

Consideramos el modelo de exposición acumulada Arrhenius Lognormal para esfuerzos escalonados. Esto porque en el capítulo anterior se comprobó que los tiempos de vida se distribuyen como una lognormal con parámetros de forma iguales y los esfuerzos se transforman con la relación Arrhenius. Los tiempos equivalentes acumulados se calculan con la siguiente ecuación (Villa, 2003, p. 70)

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^{i} \frac{t_i - t_{i-1}}{\exp[E(11605/T_i)]} \text{ con } t_0 = 0 \text{ y } t_1 = t$$
(6.1)

#### 6.3.1 Lacas U

Como lo mencionamos en el capítulo 3, la pendiente de las rectas que representan los modelos de predicción acelerados es precisamente la energía de activación E. Para las lacas U observamos que la energía de activación es igual a E=1.393, por lo que los sumandos de la sumatoria de la ecuación 6.1 para los ciclos de Horneado y Auto limpieza son respectivamente:

$$\frac{32.3}{\exp[1.393(11605/(273.16+57)]]} = \frac{32.3}{\exp(48.96)} = 1.7565 \times 10^{-20}$$
$$\frac{5}{\exp[1.393(11605/(273.16+67)]]} = \frac{5}{\exp(47.52)} = 1.147 \times 10^{-20}$$

Sumaremos 48 ciclos correspondientes a diez años de vida de la laca. Cada ciclo considera los dos sumandos anteriores:

 $\mathcal{E}(t) = 48 (1.7565+1.147) * 10^{-20} = 139.368 * 10^{-20}$ Ln [ $\mathcal{E}(t)$ ] = Ln (139.368) – 20 \* Ln (10) = -41.114582

Con el logaritmo de los tiempos equivalentes acumulados calculamos el valor de la Z para la distribución normal.

$$Z = {Ln [E(t)] - \gamma_0} / \sigma = [-41.114582 - (-32.25501)] / 0.08128 = -109$$

La probabilidad asociada a este valor de Z es cero. Esto significa que a los diez años prácticamente no habrá falla alguna para las lacas U.

## 6.3.2 Lacas E

Para las lacas E hacemos un cálculo semejante al anterior, ahora considerando los valores correspondientes al modelo de regresión ajustado para estas lacas. Esto es: E= 1.5721 ;  $\gamma_0$  = -39.3312 y  $\sigma$  = 0.1449

Calculamos para esta laca los sumandos para la ecuación 6.1

$$\frac{32.3}{\exp[1.5721(11605/(273.16+57)]]} = \frac{32.3}{\exp(55.2587)} = 3.2407 \times 10^{-23}$$
$$\frac{5}{\exp[1.5721(11605/(273.16+67)]]} = \frac{5}{\exp(53.6342)} = 2.54635 \times 10^{-23}$$

Sumaremos 48 ciclos correspondientes a diez años de vida de la laca. Cada ciclo considera los dos sumandos anteriores:

$$\varepsilon$$
(t) = 48 (3.2407+2.54635) \* 10<sup>-23</sup> = 277.7784 \* 10<sup>-23</sup>  
Ln [ $\varepsilon$ (t)] = Ln (277.7784) – 23 \* Ln (10) = -47.3326

Con el logaritmo de los tiempos equivalentes acumulados calculamos el valor de la Z para la distribución normal.

 $Z = \{Ln [C(t)] - \gamma_0\} / \sigma = [-47.3326 - (-39.3312)] / 0.1449 = -55.22$ Para este valor de Z tampoco encontramos falla alguna en el transcurso de los diez años.

#### 6.3.3 Lacas O

Para las lacas O hacemos un cálculo semejante a los dos anteriores, ahora considerando los valores correspondientes al modelo de regresión ajustado para estas lacas. Esto es: E= 1.500;  $\gamma_0$  = -37.295 y  $\sigma$  = 0.154

$$\frac{32.3}{\exp[1.5(11605/(273.16+57)]]} = \frac{32.3}{\exp(52.7244)} = 4.08574 \times 10^{-22}$$
$$\frac{5}{\exp[1.5(11605/(273.16+67)]]} = \frac{5}{\exp(51.17444)} = 2.97982 \times 10^{-22}$$

Sumaremos 48 ciclos correspondientes a diez años de vida de la laca. Cada ciclo considera los dos sumandos anteriores:

$$\mathcal{E}(t) = 48 (4.08574+2.97982) * 10^{-22} = 339.14688 * 10^{-22}$$
  
Ln [ $\mathcal{E}(t)$ ] = Ln (339.14688) – 22 \* Ln (10) = -44.83042667

Con el logaritmo de los tiempos equivalentes acumulados calculamos el valor de la Z para la distribución normal.

$$Z = \{ Ln [\mathcal{E}(t)] - \gamma_0 \} / \sigma = [-44.83042667 - (-37.295)] / 0.1449 = -52$$

Para este valor de Z tampoco encontramos falla alguna en el transcurso de los diez años.

#### 6.3.4 Lacas A

Para las lacas A tampoco esperamos que haya alguna falla a los diez años, no obstante, realizamos un cálculo semejante a los dos anteriores. Ahora consideramos los valores correspondientes al modelo de regresión ajustado para estas lacas. Esto es: E= 1.61485;  $\gamma_0$  = -40.40483 y  $\sigma$  = 0.09998

$$\frac{32.3}{\exp[1.61485(11605/(273.16+57)]]} = \frac{32.3}{\exp(56.76137)} = 7.21195 \times 10^{-24}$$
$$\frac{5}{\exp[1.61485(11605/(273.16+67)]]} = \frac{5}{\exp(55.0927)} = 5.9226 \times 10^{-24}$$

Sumaremos 48 ciclos correspondientes a diez años de vida de la laca. Cada ciclo considera los dos sumandos anteriores:

 $C(t) = 48 (7.21195 + 5.9226) * 10^{-24} = 630.4584 * 10^{-24}$ Ln [C(t)] = Ln (630.4584) - 24 \* Ln (10) = -48.8156

Con el logaritmo de los tiempos equivalentes acumulados calculamos el valor de la Z para la distribución normal.

 $Z = {Ln [\mathcal{E}(t)] - \gamma_0}/\sigma = [-48.8156-(-40.40483)] / 0.1449 = -58.04$ Para este valor de Z tampoco corresponde falla alguna en una distribución de probabilidad normal en el transcurso de los diez años.

En conclusión, aún incluyendo los ciclos de auto limpieza, todas las lacas estudiadas tienen un buen comportamiento puesto que en diez años no estimamos falla alguna. Es decir, la probabilidad de falla para todas las lacas a los diez años es prácticamente nula.

## 7. Conclusiones Generales

## 7.1 Desarrollo de modelos de predicción

El primer objetivo de este trabajo fue el desarrollar modelos para la predicción de los tiempos a la falla para cuatro lacas colaminadas sobre aceros inoxidables de diferentes proveedores. Realizamos un estudio de degradación acelerada, transformamos las escalas de vida y nivel de esfuerzo para ajustar un modelo explicativo lineal para cada una de las lacas y posteriormente estimamos los tiempos a la falla para diferentes temperaturas críticas. Comparamos los cuatro modelos y aunque tres de ellos parecen muy semejantes, al realizar la comparación de los intervalos de confianza al 95%, tanto de las pendientes de las rectas como de las ordenadas al origen, resulta que no se pudo comprobar que fuesen iguales. Por lo tanto, concluimos que los modelos predictivos no son iguales. Dado que las pendientes de las cuatro líneas de regresión tampoco fueron iguales entre sí, tampoco pudimos emitir conclusión alguna al respecto.

Como lo mencionamos en el capítulo 3, la pendiente de las rectas que representan los modelos de predicción acelerados, y cuya ecuación reproducimos a continuación, es precisamente la energía de activación E.

Ln (tiempo a la falla) = a + E \* Temperatura en escala Arrhenius (3.4)

Recordamos que la energía de activación es la mínima energía que se necesita para producir una reacción. Esta energía se expresa en electrónvolts y depende de las características de los materiales o producto. En este caso nos referimos a las características de las lacas, las cuales, como hemos mencionado reiteradamente, desconocemos su formulación. Posiblemente la pendiente, o energía de activación para cada laca esté en función de la presencia de algunas propiedades de los polímeros: tanto de su fórmula, como de las características de su procesamiento. Nos atrevemos a sugerir que esta energía de activación está en función de la energía necesaria para romper los dobles enlaces en los carbonos involucrados en los polímeros y la generación de radicales libres. Al comparar las pendientes observamos (ver Tabla 7.1) que las energías de activación de las cuatro lacas son muy semejantes, sin embargo, la que requiere mayor energía de activación es la laca A.

El parámetro de localización de cada una de las distribuciones de probabilidad ajustadas a los datos observados en las pruebas está relacionado con el logaritmo de las ordenadas al origen respectivas. Éstos a su vez están relacionados con las constantes A, que dependen del mecanismo de falla de la laca y de las condiciones de prueba (ver ecuación 3.2). Observamos que las lacas E, O y A tienen gran semejanza en sus

ordenadas al origen, por lo tanto en sus constantes A. La que destaca es la laca U que tiene una mayor ordenada al origen, es decir, sus tiempos a la falla fueron considerablemente mayores.

	E eV	Ordenadas al origen
U	1.393	-32.255
Α	1.615	-40.4083
0	1.500	-37.295
E	1.572	-39.3312

Tabla 7.1 Energías de activación y ordenadas al origen.

En los dos capítulos anteriores se hicieron predicciones de tiempos a la falla a varias temperaturas relacionadas con el diseño y con normas preestablecidas y bajo circunstancias de temperaturas críticas. En la siguiente sección pretendemos interpretar la vida correspondiente a estos tiempos a la falla.

## 7.2 Vida en años

Es obvio que la vida de la laca estará en función de tres elementos: el porcentaje de falla, el tiempo a la falla y la intensidad de uso. Consideremos, sólo con propósitos analíticos, varios escenarios de uso de las estufas para estimar el número de años de vida de las lacas. Además para este análisis consideraremos que las estufas cumplen con el estándar impuesto por la ANSI referente a alcanzar un máximo de 67°C en las superficies con pintura o laca aplicada. En el análisis estimamos el número de años en que aparecerían el 1% de las fallas. Estas estimaciones se muestran en la Tabla 7.2.

- El primer escenario supone que se mantiene encendido de manera continua el horno a 191°C (375°F); Esta temperatura es la promedio encontrada en un estudio realizado para determinar los hábitos de uso de estufas en los EE.UU. de 8,393 familias representantes de la población de ese país, de 1999 a 2004 (GE, 2005, p. 9)
- 2. El **segundo escenario** es el promedio de uso del horno a esa misma temperatura por 91 horas al año. Este promedio fue encontrado en la misma investigación citada arriba (GE, 2005, p. 8)
- 3. El **tercer escenario** es utilizar el horno durante 215 horas al año. Esta cifra representa el cuantil correspondiente al percentil 90%. Es decir, el 90% de las personas estudiadas hornean al año de 0 a 215 horas.
- 4. El **cuarto escenario** es cuando se encienden simultáneamente el horno a 191°C y las hornillas superiores a 80% de su capacidad en una estufa empotrada. Esta es una condición crítica en la que se

alcanza la temperatura de 100.3°C en la parte superior de la puerta del horno.

Temperatura		67°C		100.3°C
	Continuo	91 hrs/año	215 hrs/año	215 hrs/año
Escenarios	1	2	3	4
U	404	38,935	16,480	238
Α	217	20,852	8,826	65
0	85	8,143	3,447	36
E	133	12,795	5,416	45

Tabla 7.2 Estimaciones del número de años para que aparezca el 1% de las fallas para diferentes escenarios

La temperatura máxima normada por la ANSI de 67°C es menos exigente en el diseño y comportamiento de las estufas, sin embargo tiene tiempos a la falla menores que los correspondientes a la temperatura de 57°C normada por General Electric. Mabe fabrica para mercados de exportación en países en los que comercializa General Electric estas estufas, por lo que nuestros diseños deben cumplir sus especificaciones más exigentes de 57°C. Es decir, las predicciones de los tiempos a la falla para 67°C mostrados en la Tabla 7.2 son más bajos que los tiempos a la falla que tendrán a 57°C. Por lo tanto, el número de años de vida que podríamos predecir es todavía mayor que el presentado en la Tabla 7.2. La condición de uso continuo del escenario 1 es muy extrema y poco probable ya que las estufas que Mabe diseña tienen como propósito servir como electrodoméstico para un uso familiar, no de tipo industrial. Aún así con esta exigencia el número de años para que aparezca el 1% de las fallas es muy grande para todos los casos.

En promedio la laca tendrá un 1% de fallas varios miles de años, para el caso de uso promedio del horno en el escenario 2. Para el escenario número 3, que comprende el 90% de los hábitos de uso de los hornos, seguimos con tiempos a la falla de varios miles de años, por lo que estamos seguros que las fallas no aparecerán en este caso durante la vida útil de la estufa. El escenario 4 nos presenta una situación crítica del horno encendido simultáneamente con las hornillas superiores y alcanzando una temperatura de 100.3°C. En este escenario el número de años de vida de las lacas es del orden de las decenas. Magnitudes mucho mayores que las esperadas como vida para los electrodomésticos. En todos los escenarios el número de años de vida de las lacas supera con creces la posible existencia de hidrocarburos fósiles. Según Shields (2004, p. 21) en todos los escenarios de consumo mundial de hidrocarburos las reservas actuales tendrán una corta duración. En unos 25 años la producción de hidrocarburos caerá a la mitad del nivel actual. Este autor menciona además que no hay muchas esperanzas de encontrar grandes yacimientos

de petróleo adicionales, por lo que no parece que tendremos hidrocarburos sino sólo para un, relativamente corto plazo (*op. cit.*, pag. 20).

## 7.3 Variabilidad de la temperatura y de las mediciones

La variabilidad de las temperaturas en los diferentes espacios de la cámara de pruebas provoca una variabilidad mayor que la esperada si esta temperatura realmente fuera constante. Además, los errores de medición, aunque representan el 12.3% respecto de la variación del proceso (ver estudio de repetibilidad en cap. 2) es una variación adicional a la que en realidad se presenta. Estos dos factores contribuyen a elevar la desviación estándar de las distribuciones de probabilidad ajustadas a los datos observados y consecuentemente el de los tiempos a la falla predichos. Es decir, el efecto de esta desviación estándar sobredimensionada es la predicción de una vida menor para un determinado porcentaje de las fallas.

Por otro lado, cabe mencionar que no tuvimos control de los lotes de producción de donde nos proporcionaron las probetas de acero para las pruebas, por lo que nos sospechamos que el proceso de producción de estos aceros con las lacas colaminadas no estuvo totalmente representado en las probetas analizadas. Lo anterior redunda en que posiblemente observamos menor varianza que la que debiera existir si se hubiese representado el proceso de fabricación de los aceros y sus lacas.

Con lo dicho hasta este punto consideramos que se cubrió con creces el objetivo número uno.

## 7.4 Desarrollo de un modelo general

El segundo objetivo que nos planteamos para este trabajo fue el desarrollar un modelo general predictivo para la vida de las lacas, si esta generalización fuese posible. Desconocemos, como lo hemos mencionado reiteradamente, la composición química de las lacas debido a que los proveedores consideran esta información como privilegiada. Así mismo, desconocemos con exactitud el proceso de colaminación de las lacas con el acero y el efecto que esto pudiera tener en el envejecimiento de las lacas. Por lo anterior, no creemos prudente proponer un modelo general del envejecimiento de las lacas con estas incertidumbres. Consideramos que lo más que pudiéramos hacer es representar las cuatro lacas estudiadas con el caso más extremo, es decir, los parámetros de la regresión que nos proporcione la estimación más conservadora de tiempos a la falla. Esta ecuación de regresión sería la que se encuentre justo debajo de la regresión con menor valor para 161°C y la menor pendiente entre las tres con menor ordenada al origen. A continuación se presenta la ecuación de la línea de regresión con estas características y la representación gráfica en la Figura 7.1:

#### LnTiempo en Horas = -37.405 + 1.500 \* Temperatura en escala Arrhenius



Fig. 7.1 Regresiones individuales para las cuatro lacas y una general conservadora

Se observa que la regresión general de la gráfica presentada en la Figura 7.1 es prácticamente la regresión de la laca O. Si se desea, se pudiera utilizar la ecuación de la regresión propuesta para representar conservadoramente a las cuatro lacas. Cabe destacar que esta regresión sólo será válida cuando las predicciones se quisieran hacer para temperaturas menores a 161°C.

## 7.5 Procedimiento de prueba propuesto

Para cumplir con el objetivo de desarrollar un procedimiento de prueba único para cualquier tipo de lacas orgánicas aplicadas sobre aceros inoxidables sería necesario conocer las características químicas de las lacas estudiadas. Como ello no fue posible, entonces no nos atreveríamos a hacer alguna propuesta con este nivel de generalidad. Sin embargo, sí podemos hacer una propuesta de protocolo de pruebas para medir la degradación térmica de las lacas estudiadas en este trabajo. Sin la pretensión de que este protocolo sea válido para otro tipo de lacas.

Nuestra propuesta de protocolo es realizar la prueba de al menos 20 probetas de acero inoxidable con laca aplicada a una temperatura de

161°C. Hacer la medición de referencia inicial de cada probeta de acuerdo al procedimiento de medición. Realizar mediciones de cambio de color cada cuatro horas y efectuar la interpolación de los tiempos correspondiente a un cambio de color del 3.5. Con estos tiempos a la falla interpolados ajustarles una distribución de probabilidad lognormal estimando los parámetros por medio de máxima verosimilitud. Realizar la comparación de la log media con 14.7 horas y la log desviación estándar con 0.15. Estos valores corresponden al modelo "general" para 161°C. Si la log media es mayor que 14.7 horas y la log desviación es igual o menor a 0.15 entonces tenemos la confianza de que esta laca tendrá un desempeño aceptable. Es decir, la vida esperada será igual o mayor a las predichas en este trabajo. 8. Apéndices

## 8.1 Apéndice A: Vicisitudes de una investigación

En este apéndice describiremos las vicisitudes que transcurrieron durante la fase experimental de esta investigación. Esta fase de la investigación la iniciamos el 18 de enero del 2005 y la concluimos 21 meses después, el 10 de octubre del 2006. Realizamos más de 7,800 mediciones de cambio de color y utilizamos 8,233 horas de cámara de prueba.

## 8.1.1 Primera Horneada

La primera horneada fue fallida ya que las temperaturas de prueba que utilizamos inicialmente fueron tan elevadas que se alcanzaron las fallas muy rápidamente. Como lo mencionamos antes, las temperaturas iniciales estuvieron inspiradas en la investigación anterior (Peña, 2003). En apenas unas seis horas de prueba de esta primera horneada aparecieron más modos de falla que el que estábamos estudiando relativo al cambio de color.

## 8.1.2 Segunda Horneada

Modificamos las temperaturas de prueba y procedimos a la segunda horneada. Cerca de las cuatrocientas horas de prueba en temperatura baja las gráficas de degradación se empezaron a comportar de una manera que no esperábamos. Pensábamos que el comportamiento de la degradación del color seguiría una trayectoria ascendente y decremental hasta que se agotaran todos los hidrógenos de los polímeros y sólo quedara carbón. Es decir, con una apariencia negra y carbonizada. Sin embargo, las trayectorias cambiaron suavemente y su pendiente se aproximó a una asíntota: obsérvese la primera parte de las trayectorias en Fig. 8.1. Esto sucedió en diferente grado en los tres niveles de temperaturas de aceleración. Consultamos con los expertos en polímeros y nos afirmaron que este comportamiento podría tener una explicación química. Con esta información y junto con nuestro asesor de tesis tomamos la decisión de continuar con las mediciones hasta encontrar la estabilización de la oxidación de las lacas. Con ello predecir, ya no los tiempos a la falla, si no



Fig. 8.1. Trayectorias de degradación lacas E y A

la distribución de probabilidad de los tiempos de estabilización. Continuamos hasta llegar a 1,400 horas de cámaras de prueba en la temperatura más baja.

La pendiente de la degradación se aproximó a la horizontal, sin embargo, cerca de las quinientas horas detectamos que la pendiente creció de nuevo. Esto nos hizo sospechar que alguna variable de la prueba se había salido de control. Indagamos hasta encontrar que el espectrofotómetro había sido calibrado por un laboratorio externo cerca de la fecha en que los cambios de color crecieron en su pendiente. Esto nos sugirió que en un momento anterior el espectrofotómetro paulatinamente empezó a arrojar valores erróneos de cambio de color y la re-calibración fue la responsable del crecimiento de la pendiente de degradación. Dado que no pudimos establecer cuándo empezó el espectrofotómetro a arrojar mediciones de cambio de color menores que la realidad, ni de cuánto eran esas diferencias en la medición, esta segunda horneada la tuvimos que desechar, y las probetas dejaron de ser útiles.

## 8.1.3 Tercera horneada

La tercera horneada la iniciamos el 15 de enero del 2006. Un ejemplo de la degradación de dos lacas se presenta en la figura 8.2. En este se observa que alrededor de un ∆E de 4 la degradación disminuye considerablemente su pendiente. Algo inesperado y que levantó sospechas de que alguna variable se había vuelto a salir de control. Nos sospechamos de un corte de corriente eléctrica en el horno que hubiera pasado desapercibido, pero no encontramos evidencia al respecto. Nos habían dicho que el horno de prueba no se reestablecería autónomamente si hubiese un corte de energía. Hicimos la prueba desconectando la electricidad de la cámara de pruebas Tenney (la que usábamos en ese momento) y sí se restableció cuando instalamos de nuevo la energía. Buscamos evidencia de que las probetas hayan sido retiradas de la cámara por un tiempo y luego colocadas de nuevo en el interior, pero no había evidencia de ello. Entonces sospechamos que la temperatura nominal fijada en los controles no correspondía a la temperatura al interior de la cámara. Probamos con dos termómetros de mercurio y dos termopares y todos nos arrojaban mediciones de temperaturas diferentes de la nominal y diferentes entre sí. Probamos en otros aparatos de prueba y el que nos pareció más consistente nos arrojó diferencias de hasta 6 grados.

Discutimos esta situación con el encargado del laboratorio de pruebas y nos ofreció la posibilidad de utilizar una cámara de pruebas llamada Despatch con una reputación de gran exactitud. Introdujimos las mismas probetas de la tercera horneada bajo la hipótesis de que si la pendiente crecía, querría decir que la cámara Tenney había disminuido su temperatura de manera reciente. Obsérvese las tres últimas mediciones en la trayectoria de degradación en la Figura 8.2 y notarán que las pendientes crecieron considerablemente. Intentamos hacer proyecciones de las trayectorias finales con las iniciales a manera de las pruebas de degradación escalonadas y no obtuvimos resultados satisfactorios, por lo que decidimos desechar la información proporcionada por esta tercera horneada.



Fig. 8.2. Degradación lacas E y A a 135°C, 3ª Horneada

## 8.1.4 Cuarta Horneada

Realizamos una cuarta horneada ahora en la cámara de pruebas Despatch y solicitamos un perfil de temperaturas a metrología de Mabe. Dado que este servicio tardaron en realizarlo dos meses, procedimos a fijar las mismas temperaturas nominales con las que veníamos trabajando. Las trayectorias de degradación en este caso parecían razonables en casi todos los casos. Por lo que procedimos a calcular los tiempos a la falla. Encontramos que en algunos casos no podíamos probar la igualdad de escala entre las distribuciones de los tiempos a la falla. En esos casos era precisamente en los que las trayectorias de degradación no tenían un comportamiento razonable. Averiguamos de nuevo las posibles causas y encontramos que el espectrofotómetro había sido calibrado de nuevo por un laboratorio externo, por lo que para algunas lacas en algunas temperaturas realizamos una quinta y hasta una sexta horneada.

Realizamos los análisis correspondientes y ajustaron perfectamente las distribuciones lognormales y la igualdad de parámetros de forma, pero no pasaron las pruebas de hipótesis para probar linealidad. De nuevo iniciamos las indagaciones y encontramos que el reporte de metrología del perfil de temperaturas al interior de la cámara Despatch mostraba desviaciones considerables de las temperaturas nominales (ver apéndice D). Procedimos a obtener el promedio de temperaturas medidas en los minutos en los que las temperaturas se habían estabilizado. Las diferencias que se observan entre los promedios y las temperaturas nominales son de 1.7, 1.9 y 1.02 grados centígrados. Utilizamos las temperaturas promedio para los análisis y las pruebas estadísticas confirmaron la linealidad esperada con valores p muy elevados.

La serie de desafortunados sucesos que nos llevaron a repetir las pruebas, hasta en seis ocasiones en algunos casos, pudieron haber sido evitados si hubiésemos dudado del instrumental y del equipo o si hubiese un programa efectivo de calibración y de mantenimiento y ajuste de las cámaras. Pero ninguna de estas dos situaciones se presentó. Por ello es que tuvimos que invertir 21 meses, más de ocho mil horas de cámara, más de siete mil mediciones de cambio de color y muchísimas horas de nuestra parte en indagaciones y especulaciones. El aprendizaje de esta complicada situación es que debemos ser mucho más críticos del comportamiento de las personas, de los instrumentos y el equipo y del conocimiento que se supone probado.

Como resultado de esta situación se ha desechado la cámara Tenney (Figura 8.3) ya que en el estudio del perfil de temperaturas se encontró que tenía hasta 8.5°C de diferencia respecto de la temperatura nominal y una diferencia en el interior de la cámara de hasta 5°C. Estas grandes diferencias imposibilitan la utilización de esta cámara en casos en los que se precise tener un buen control del nivel de temperatura.



Fig. 8.3. Cámara Tenney desechada en almacén.

## 8.2 Apéndice B: Informes de calibración de espectrofotómetro



ICAL	-01
Pg.	1/2

Informe No.	MLIE06-1075
Fecha :	18-Ago-06
Vigencia Acoordada:	Feb-07

Autentificación Digital: FD&708118-A http://www.metrocal.net/informes Usuario: MetroUser Contraseña: mv520

## INFORME DE CALIBRACIÓN



Prueba Requerida: Calibración de Color.

Acceso B No. 406 Parque Ind. Jurica Qro, Qro C.P. 76120.

Condiciones Instrumentales :

DIRECCIÓN

d/8°
Incuido y Excluido
LAV
Cie L*a*b*
D65
10°

UBICACIÓN

Laboratorio

Parámetros Espectrales de la Calibración

Intervalo fotométrico	0 a 100 %
Intervalo de longitud de onda	400 a 700 nm
Velocidad de Barrido	Automatico
Resolución de Escala de Color	0.01
Ancho de Banda	20 nm

Calibrado por.

Oscar Tinoco Rivera

Revisado por.

Ing. Miguel Lujan Duran

Método de Calculo para la estimación y expresión de la incertidumbre Expandida; Guía BIPM/ISO con un factor de cobertura K=2 El Informe de Calibración no debe ser reproducido, excepto en forma completa sin la aprobación por escrito del Laboratorio de Calibración Este Informe cumple con las recomendaciones de la NMX-EC-17025-IMNC-2000.



Paseo de las Fuentes No. 5100B Col. Del Paseo Residencial Tels. (81) 8365-7188, 8365-7107, Fax 8365-7145 Monterrey, N.L. México C.P. 64920








#### Exactitud en mediciones de Color Antes

501									
Patron Valor Nomir			ninal	Va	lor An	ites	Error		
Ceramicos	L*	a*	b*	L*	a*	b*	∆L*	∆a*	Δb*
Blanco Nominal	95.96	-0.32	1.50	95.89	-0.28	1.42	0.07	0.04	0.08
Gris Claro Nominal	84.24	-0.39	-0.33	84.23	0.34	0.20	0.01	0.73	0.53
Gris Medio Nominal	60.26	0.07	0.42	60.28	0.20	0.16	0.02	0.13	0.26
Gris Obscuro Nominal	35.57	-0.67	0.66	35.84	-0.62	0.40	0.27	0.05	0.26

Error Promedio :								
	CIE L	а	b	ΔE				
	0.09	0.24	0.28	0.38				

SCE										
Patron	Valo	Valor Nominal			Valor Antes			Error		
Ceramicos	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	∆a*	∆b*	
Blanco Nominal	94.35	-0.23	1.74	93.96	-0.26	1.69	0.39	0.03	0.05	
Gris Claro Nominal	82.28	-0.34	0.46	81.95	-0.24	0.39	0.33	0.10	0.07	
Gris Medio Nominal	56.57	0.05	0.49	56.76	0.18	0.40	0.19	0.13	0.09	
Gris Obscuro Nominal	26.05	-0.81	0.92	27.86	-0.60	1.12	1.81	0.21	0.20	

Error Promedio :									
	CIE L	а	b	ΔE					
	0.68	0.12	0.10	0.70					

## Exactitud en mediciones de Color Despues

Patron	Valor Nominal		Valor Despues				Error			Incertidumbre		
Ceramicos	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	∆a*	Δ b*	L*	a*	b*
Blanco Nominal	95.96	-0.32	1.50	95.87	-0.34	1.55	0.09	0.02	0.04	0.49	0.14	0.15
Gris Claro Nominal	84.24	-0.39	-0.33	84.13	0.34	0.24	0.11	0.73	0.57	0.48	0.09	0.11
Gris Medio Nominal	60.26	0.07	0.42	59.85	0.15	0.17	0.40	0.08	0.25	0.49	0.10	0.10
Gris Obscuro Nominal	35.57	-0.67	0.66	34.66	-0.68	0.31	0.92	0.01	0.35	0.48	0.09	0.10

Error Promedio :		CIE L	а	b	ΔE		Repetibilidad :		CIE L	а	b	ΔE	
		0.38	0.21	0.30	0.53				0.006	0.012	0.058	0.062	
SCE													
Patron	Valo	or Nom	ninal	Valo	or Des	pues		Error		Incertidumbre			
Ceramicos	L*	a*	b*	L*	a*	b*	∆L*	∆a*	∆b*	L*	a*	b*	
Blanco Nominal	94.35	-0.23	1.74	93.92	-0.19	1.77	0.42	0.04	0.03	0.528	0.154	0.155	
Gris Claro Nominal	82.28	-0.34	0.46	81.85	-0.30	0.42	0.43	0.03	0.04	0.505	0.116	0.151	
Gris Medio Nominal	56.57	0.05	0.49	56.28	0.14	0.37	0.29	0.10	0.12	0.505	0.109	0.142	
Gris Obscuro Nominal	26.05	-0.81	0.92	26.07	-0.75	0.94	0.02	0.06	0.02	0.591	0.141	0.205	
Error Promedio :		CIE L	а	b	ΔE		Repetib	ilidad :	CIE L	а	b	ΔE	
		0.29	0.06	0.05	0.30				0.010	0.023	0.043	0.053	

Paseo de las Fuentes No. 5100B Col. Del Paseo Residencial Tels. (81) 8365-7188, 8365-7107, Fax 8365-7145 Monterrey, N.L. México C.P. 64920

E-Mail info@mli.com.mx



Orden de Servicio						
No.:						
Proyecto No.:						

#### Registro de Calibracion de Espectrocolorimetro de Esfera RCAL-01 Hoja 1 de 2

Compañía:	MABE TyP (C	Queretaro)		,		Fecha :	18-Ago-06
Atencion:	Ing. Gabriela	Rodríguez				Vigencia *:	Feb-07
Telefono:	(442) 211-480	)0	Fax:	(442) 211-488	8		
Direccion:	cion: Acceso B No. 406 Parque Ind. Jurica Qro, Qro C.P. 76120.						
							_
Descripcion		Marca		Modelo		No. De Serie	
Espectrofoto	metro	Minolta		CM-508d		22811024	
Ubicacion	Laboratorio					I.D.	LP-ESP-01

**Condiciones Ambientales** 

Femperatura	24.7	°C
Humedad	49	% HR

Condiciones Instrumentales

Geometria Optica	d/8°
Componente Especular	Incuido y Excluido
Area de Vision	LAV
Ecuacion de color	Cie L*a*b*
iluminante	D65
observador	10°

Parametros Espectrales de la Calibracion

Intervalo f	otometrico	0 a 100 %					
Intervalo de lo	ngitud de onda	400 a 700	nm				
Velocidad	de Barrido	Automatico					
Resolucion de Ecuacion de Color	L:	0.01					
	a:						
	b:	0.01					
Ancho c	le Banda	20	nm				

#### Patrones Utilizados para la Calibracion

 Descripcion :
 Escala de Grises
 Marca :
 Ceram Research

 No. De I.D.:
 MLI-083
 No. De Informe(s) :
 MET05 - 0141 al 0144

 Vigencia :
 Oct-06
 Oct-06
 Oct-06

\* Si la Vigencia se requiere favor de llenar este registro,

si se requiere mediante un documento anexese a este registro

Se solicito vigencia ?

Si <mark>x</mark>

Revisado por Ing. Miguel Lujan Duran Elaborado por Ing. Oscar Tinoco Rivera

### 8.3 Apéndice C: Datos para el estudio de repetibilidad

Primera	Medición	Segunda	Medición	Tercera	Medición	Cuarta M	1edición
Probeta	DE	Probeta	DE	Probeta	DE	Probeta	DE
1.55	2.59	1.55	2.58	1.55	2.59	1.55	2.57
1.56	2.64	1.56	2.64	1.56	2.6	1.56	2.64
1.57	2.49	1.57	2.54	1.57	2.48	1.57	2.51
1.58	2.65	1.58	2.65	1.58	2.77	1.58	2.68
1.6	2.63	1.6	2.64	1.6	2.65	1.6	2.58
1.61	2.69	1.61	2.66	1.61	2.64	1.61	2.62
1.62	2.57	1.62	2.64	1.62	2.59	1.62	2.59
1.63	2.59	1.63	2.64	1.63	2.65	1.63	2.65
1.64	2.66	1.64	2.62	1.64	2.68	1.64	2.69
1.65	2.43	1.65	2.46	1.65	2.45	1.65	2.44
1.66	2.4	1.66	2.4	1.66	2.4	1.66	2.39
1.67	2.4	1.67	2.36	1.67	2.44	1.67	2.37
1.68	2.49	1.68	2.43	1.68	2.51	1.68	2.46
1.69	2.36	1.69	2.36	1.69	2.37	1.69	2.36
1.7	2.43	1.7	2.45	1.7	2.46	1.7	2.41
1.71	2.39	1.71	2.38	1.71	2.42	1.71	2.4
1.72	2.53	1.72	2.53	1.72	2.5	1.72	2.5
1.73	2.48	1.73	2.47	1.73	2.52	1.73	2.46

Tabla 8.1 Datos crudos para el estudio de repetibilidad

# 8.4 Apéndice D: Reporte de Metrología de la cámara de prueba Despatch



		informe de medición en temperatu
fecha de emision: 2006-Ju	lio-19	Numero de Reg: LMMT-ID-302
TIEMPO DE ESTABILIZACION	RESULTADOS DE LA ME	DICION
Tempo en el cual, el medio ha alcanzad	ió el valor de temperatura	
PERIODO DE CARACTERIZACIÓN	1 br	
Periodo de tiempo en el cual se realizan	la caracterización	
GRADIENTE		
le obtiene de la diferencia de las lectura	as maxima y mínima de los termómetros consi	derados para cada medición de la caracterización
VER TABLA DE RESULTADOS)		
. ESTABILIDAD is la diferencia de temperature de mévir	and a la minimal data in taxa data data data da	
VER GRAFICA DE ESTABILIDAD)	ne y se ministre y de un terministre de lascado en	un punto igo en un periodo de 1 nr. continuos.
	/ 01	200-
ſ	- 5 -	
۲		2/1
Termoner Detree		58) -
remopar Parion	60	
	10	
	2 0 8 90	27-7
	1	
1	í	
Para la caracterización de este environ	se utilizaran 10 larmanarar tina 1 u como india	adar do ollar al Crafesdas de Temperatura
larca: Yokogawa, Modelo MV100.	eo enconor ro terrisperes noo si y carno sint	ann de ende el oralizador de reinperaturas
NOTAS:		
Las temperaturas especificadas han sic	to generadas de acuerdo a la escala internacio	onal de 1980 (EIT-90)
La incertidumbre fue estimada conform	e a la norma NMX-CH-140-IMNC:2002 "Guia (	para la expresión de la incertidumbre en las mediciones" y se
Es responsabilidad dal unuario v/o proc	un factor de cobentura K= 2, para un intervalo	de contanza de 95,45%
v programa de calibración establecido.	interio decentinaria vigencia de calbractori o	nacición de acuerdo a su necuencia de uso, mantenimiento
Este informe solo ampara las madicione	es reportadas en el momento en que se realiza	o esta calibración.
El uso de los resultados de esta medici	ón quedan a consideración del usuarlo.	
	( HIRE 10000 )	6
	TRAZABILIDAD	Baaladi (In Statistica)
	HADIGNALES ST	Realizo: (Ing. Eduardo A. Vazquez-Morales )
abe Mexico S. De R.L. De C.V.	COBIA THI THE ALBO	Ester420umento.aer5alido unicamente en original y con
abe Mexico S. De R.L. De C.V. cceso B Num. 406 Parque d. Jurica CP 76100	COLOGIA EN TEMPERATO	Erit+4 <u>pgumento.eerifaido unkaanente en ongenel y oor</u> Simas y selo oorrespondientes. No ee eutorig



laboratorio de metrologia en temperatura informe de medición en temperatura

5000-2010+13
--------------

Numero de Reg:

LMMT-ID-302

iempo Min.	71 °C	72 °C	13 *C	74 *C	T5 °C	76 °C	17	T8 °C	T9 %C	T10	IND.	Grad
2	134.0	133,5	133,3	132.3	131.8	133.7	133.7	133.3	132.0	132.2	135.0	22
4	134,4	133,8	133,6	132.5	132.0	134,1	134.0	133.7	132.4	132.6	135.0	2.4
6	134,3	133,7	133,5	132.6	132.0	134,1	133.8	133.7	132.4	132.5	135.0	2.3
8	134,1	133,7	133,4	132.5	131,9	133,9	133,7	133,5	132,2	132.5	135.0	2.2
10	134,1	133,6	133,4	132.5	132.0	133.9	133.6	133.5	132.3	132.5	135.0	21
12	134,1	133,6	133,4	132.5	131,9	133,8	133.5	133,4	132,2	132,4	135.0	22
14	134.0	133,5	133,3	132,5	131,9	133,7	133.4	133,4	132,1	132,3	135,0	2.1
16	134,0	133,5	133,3	132,5	132.0	133,7	133,4	133,3	132,2	132.3	135.0	2.0
18	134,0	133,5	133,3	132,5	132,0	133,7	133.4	133,3	132,2	132,3	135.0	2.0
20	134,1	133,6	133,4	132,5	132,0	133,7	133,5	133,3	132,3	132,4	135,0	2.1
22	134,1	133,6	133,4	132,7	132,1	133,9	133,6	133,4	132,6	132.5	135,0	2.0
24	134,1	133,6	133,4	132,7	132,2	133,8	133,5	133,4	132,5	132.6	135,0	1.9
26	134,3	133,7	133,6	132,7	132,3	133.9	133,7	133,6	132,5	132,7	135,0	2.0
28	134,4	133,8	133,7	132,9	132,5	134,1	133,8	133,7	132.7	132.8	135.0	1.9
30	134,5	133,9	133,8	133,0	132.5	134,2	133,9	133,9	132,8	132.9	135.0	2.0
32	134,6	134,1	134,1	133,2	132,7	134.3	134,1	134,1	133.0	133.1	135.0	1.9
34	134,8	134,3	134,1	133,3	132.8	134,4	134,1	134,1	133,0	133,2	135.0	2.0
36	134,6	134,1	133,9	133,2	132.7	134,4	134,0	133,9	132,9	133.0	135.0	1.9
38	134,4	133,9	133,7	132,9	132.5	134,1	133,7	133,7	132.6	132.7	135.0	1.9
40	134,3	133,8	133,5	132,8	132.3	134.0	133,5	133,5	132.5	132.7	135.0	2.0
42	134,3	133,8	133,5	132,8	132.3	133.9	133.5	133.5	132.5	132.6	135.0	2.0
44	134,1	133,8	133.5	132,8	132,2	133.9	133.5	133.5	132.3	132.5	135.0	1.9
46	134,1	133,7	133,4	132,7	132,2	133.8	133.4	133.4	132.3	132.5	135.0	1.9
48	134,3	133,8	133,5	132,8	132,3	133,8	133.5	133,4	132.3	132.6	135.0	2.0
50	134,2	133.8	133.5	132,8	132,4	134,0	133,6	133.6	132.5	132.7	135.0	1.8
52	134,3	133,9	133,5	133,0	132,4	134,0	133,6	133.8	132.5	132.8	135.0	1.9
54	136,0	136,0	135,6	135,0	134,1	135,7	135,8	135.8	134,3	134,7	135,0	1,9
			1			1						
stab.	2,0	2,5	2,3	2,7	2,3	2,0	2,4	2,5	2,3	2,5	L	
Prom	134.3	133.6	133.6	132.8	132.1	132.0	1127	122.2	1212	1927		
FIME	134,3	133,0	100,0	132,0	132,3	134,0	144,7	133,7	132,5	132,7		
Error Inc.	-0,69 0.318	-1,16	-1,39 0.318	-2,18	-2,70	-0,98	-1,27	-1,35	-2,48	-2,31		
ine.	0,010	0,010	0,016	0,310	0,310	0,310	0,318	0,318	0,318	0,318	1. C	
				_	-	~			$\bigcirc$			
				/ 11	nab	0	Dealini	/	Do K	Sumi	Panta	
				( 38 T	RAZABILIO	AD AD	Realizo:	-(-	- Constac	A Vazquez	morales	1
	S De RI	De C.V.		Bou	A PATRONAL	1000			Table documenta	Se valido unicar	nante en origina	il y con las
abe Mexic	0.0. DE M.L.				Charles and the second second	15000						
abe Mexic cceso B Ni d. Jurica C ueretaro, C	um. 408 Paro 2P 76100 Dro. Tel. (442	que 2) 2 11 48 00	6	200	ELA EN TEL	at have			ferrick y	reproduccion pai	diernteis. No ce a roiol o total sin e del la	sutoriza la el permiso aboratorio



#### laboratorio de metrologia en temperatura informe de medición en temperatura

#### 2006-Julio-19

Numero de Reg:

LMMT-ID-302

Tiempo Min.	11 *C	T2 *C	T3 °C	14 *C	15 °C	T6 °C	17 °C	T8 °C	19 *C	T10 °C	IND.	Grad
2	152,5	151,8	151,5	150,4	149,8	152.1	151,9	151.6	150.0	150.3	153.0	27
4	152,7	152,0	151,7	150,7	150,2	152,3	152,1	151,9	150.3	150,6	153.0	2.5
6	152,9	152,1	151,9	150,9	150.3	152,5	152,2	151,9	150,6	150,8	153,0	2,6
8	162,9	152,1	151,9	150,9	150,4	152,4	152,2	151,9	150,6	150,9	153,0	2,5
10	152,7	151,9	151,7	150,8	150,3	152.2	151,9	151,7	150,4	150,7	153,0	2,4
12	152.8	152,0	151,8	150,9	150,3	152,3	151,9	151,9	150,5	150,8	153.0	2,5
14	152,8	152,1	151,9	151,0	150,4	152,5	152,1	151,9	150,6	150,9	153,0	2.4
16	152,6	151,9	151,6	150,8	150,2	152,2	151,8	151,6	160,3	150,6	153,0	2,4
18	152,6	151,9	151,6	150,8	150,2	152,1	151,7	151,6	150,3	150,6	153,0	2,4
20	152,4	151,8	151,5	150,7	150,0	151,9	151,6	151,5	150,2	150,4	153,0	2,4
22	152,7	101,9	151,7	150.8	150,3	152,2	151,8	151,7	150,4	150,7	153,0	2,4
29	152,5	101,7	151,5	150,7	150,1	152,1	151,6	151,6	150,2	150,4	153,0	2.4
20	152,0	151,7	151,6	150,8	150,3	152,0	151.7	151,6	150,3	150,5	153,0	2,3
20	152,6	101,9	151,7	150,8	150,3	152,2	151,8	151,7	150,4	150,6	153,0	2,3
30	152,7	101,9	151,9	150,9	150,4	152,2	151,9	151,7	150,6	150,7	153,0	2,3
36	102,7	151,9	151,8	150,9	150,4	152,2	151,9	151,7	150,6	150,7	153,0	2,3
34	152,7	101,9	153,7	150,9	150,4	152,1	151,8	151,6	150,5	150,7	153,0	2,3
30	102,6	101,9	151,9	150,9	150,4	152,4	151,9	151,8	150,6	150,7	153,0	2.4
30	102,7	101,9	151,8	150,9	150,5	152,2	151,9	151,7	150,6	150,7	153,0	2,2
40	102,6	152,0	151,9	151,0	150,6	152.3	151,9	151,8	150,7	150,8	153,0	2,2
42	152,9	152.1	152.0	151,1	150,6	152,4	152,0	151,8	150,8	150,9	153,0	2,3
44	102,7	152,1	151,8	150,9	150,5	152,3	151,9	151,8	150,6	150,8	153,0	2,2
40	152,8	152,1	151,8	150,9	150,4	152,2	151,9	151,9	150,6	150,9	163,0	2,4
=0	102,0	101.9	101,7	150,9	150,3	152,2	151,8	151,7	150,4	150,7	153,0	2,3
50	102,7	152,0	101,7	150,9	150,4	152,2	151.7	151,6	150,4	150,7	153,0	2,3
54	152.7	102.1	351,9	151,0	150,4	152,2	151,8	151,8	150.5	150,8	163,0	2,3
stab.	0,5	0,4	0,5	0,7	0,8	0,8	0,6	0,4	0,8	0,6		
Prom	152,7	151,9	151,7	160,9	150,3	152,2	151,9	151,7	160,5	150,7		
Error	-0,31	-1.06	-1.26	-2.15	-2.68	-0.77	-1.13	-1.27	-2.54	-2.31		
Inc.	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318	0,318		
				(19	BERV HERV APA		Realiza		C Ing. Eduarda	A) Vazquez	Morales 3	$\rightarrow$
Tabe Mexic cceso B Ni od. Jurica C Jueretaro, C	o S. De R.L. um. 406 Pan 2P 76100 Qro. Tel. (44)	De C.V. que 2) 2 11 48 D0		4	ROLOGIA	EN TEMPE	MALE!		Este documento firmas. y	ds valido unican sello correspons reproducción per	write en origine Bentes. No se s tael o totel en e dof lo	l y con la utoriza la I permiso boratorii
	00110		_		_	EL C17 a						

laboratorio de metrologia en temperatura informe de medición en temperatura





#### 2006-Julio-19

Numero de Reg:

LMMT-ID-302

Tiempo	T1	T2	T3	T4	15	T6	17	T8	T9	T10	IND.	Gra
2	161.0	160.4	180.1		°G	-°C	*C	°C	°C	°C	°C	°C
4	162.1	161.2	181.0	156,9	100,0	160,9	100,4	100,2	158,4	158,9	162,0	3,0
6	162.3	161.3	161.2	160.1	159.6	161.0	161.4	161.5	100,4	159,0	102,0	6.1
8	162.3	161.5	181 2	160.2	169.7	161.0	181.5	101,0	109,7	100,0	162,0	2,1
10	162.3	161.5	161.2	160.3	169.6	161.0	101,0	101,0	160,7	100,1	102,0	2,0
12	162.4	161.6	161.3	160.4	159.8	162.0	161.5	161,3	100,1	160.1	102,0	2,1
14	162.4	161.5	161.3	160.3	159,0	161.0	161.3	101,4	109,9	160,3	162,0	2,0
16	162.2	161.3	161.1	160.0	160.6	101,5	101,0	101,0	100,0	100,1	102,0	41
18	162.1	161.3	160.9	160.4	150,0	101.7	101,2	101,1	109/0	100,0	102,0	2,0
20	162.0	161.2	161.0	160.1	159,0	161.6	101,2	101,1	109,0	160,0	162,0	2,0
22	162.1	161.2	160.9	160.1	150.5	161.6	161.1	181.4	109,0	100,0	162,0	2,0
24	162.2	161.3	161.0	160.2	150.6	161.7	161.2	181.9	109,0	100,0	102,0	2,0
26	162.3	161.4	161.3	160.2	160.8	161.0	101,2	101,2	109,7	100,1	162,0	2,0
28	162.5	161.6	161.3	160.4	150.0	161.0	101,4	101,3	108,8	100,2	162,0	2,0
30	162.5	161.6	161.3	160.4	160.0	101.0	101,0	101,0	160,0	100,5	102,0	2,0
32	162.5	161.6	161.6	180.4	100.0	102,0	101,0	101,4	100,0	100,5	102,0	2,5
34	162.6	161.7	161.5	180.8	100.1	102,1	101,0	101,0	100,1	160,3	162,0	2,4
38	162.6	161.7	161.5	180.8	100.2	102,2	101,7	105,0	100,2	160,5	162,0	2,4
38	182.8	161.6	161.5	180.6	100.2	102,2	101,0	103,0	100,2	160,6	162.0	2.4
40	182.5	161.6	101.0	180.8	100.6	106,1	101,0	101,0	100,2	160,5	182,0	2,3
40	182.8	161.6	101,4	100,0	100,1	106,6	101/0	101,0	100,1	160,4	162,0	2,4
44	162.5	161.5	161,5	180,5	160,1	10.6,1	101/0	101,0	160,2	160,4	162,0	2,4
46	182.5	101.5	464.9	160,5	160.0	102,1	101/0	101,5	100,2	160,4	162,0	2,4
48	182.5	161.6	101.0	100,4	100,0	101,2	101,0	101,5	160,0	160,3	162.0	2,5
50	162.5	161.7	101,0	160,6	160,1	102,1	101,0	101,5	160,2	160,6	162,0	2.4
62	162.5	161.6	161.4	100.0	100,0	102,0	101,5	101,5	100,1	100,4	162,0	6.5
64	162.5	161.6	181.4	160.6	160,0	161.8	101,0	101,5	160,1	160,4	162.0	2,5
of one												-
.5tal).	1,0	1,0	1,4	1,7	1,4	1,3	1,3	1,4	1,8	1,7		
Prom	162,3	161,5	165,2	160,3	159,8	161,9	161,4	161,3	159,9	160,2		
Error	0,34	-0,55	-0,77	-1,68	-2,19	-0,11	-0,59	-0,69	-2,14	-1,81	Í.	
						1			0			
				1	IND/C	00	<	- /	0	/	5	
				(	SERVICE		Realizó:		Ing. Eduarde	A. Varquez	Morales	-
				15	TRAZAB	ONES	2)			t		
labe Mexic cceso B Ni nd. Jurica C	o S. De R.L. um. 406 Parc P 76100	De C.V. Jue		No.	PLUGIA EN	TEMPERIO	1		fine apólimento firmas y	es valido unican sello correspond reproduccion par	tento en origina Sentes. No se a tolal o total sin e	l y son k storiza i l permia

Pag. 7 De : 10

FLC17-e

Rev. 1



#### laboratorio de metrologia en temperatura informe de medición en temperatura

#### 2006-Julio-19

Numero de Reg:

LMMT-ID-302

Tiempo Min.	71 °C	T2 *C	13 *C	74 °C	TS °C	T6 *C	17 °C	18 °C	179 *C	T10	IND.	Grad
2	306,0	301,2	300.8	298.8	298.7	305.7	301.8	303.0	299.5	299.5	300.0	73
4	306,0	301,3	300.9	298,9	298,8	305,8	301.8	302.9	299.6	299.5	300.0	7.2
6	305,2	301,3	301,0	298,9	298,9	305,8	302.0	303.2	299,7	299.6	300.0	7.3
8	306,2	301,4	301.0	299,0	298,9	305,8	301.9	303,1	299,6	299.6	300.0	7.3
to	306,1	301,3	301,2	298,9	299,0	305,8	302.0	302,9	299,6	299.6	300,0	7.2
12	305,2	301,4	301,1	298,9	298,9	305,8	302.0	303.2	299,8	299.8	300.0	7.3
14	306,0	301,3	301,0	298,9	298,9	305,9	301,8	303.2	299,7	299.5	300.0	7.1
16	306,1	301,4	301.2	299,1	299,1	305,9	302,0	303.3	299.8	299.8	300.0	7.0
18	306,2	301,4	301,2	299,1	299,1	306,0	302.0	303,2	299,8	299.8	300,0	7.1
20	306,2	301,4	301,1	299,0	299,1	306,0	302.0	303,3	299,7	299.6	300,0	7,2
22	306,1	301,3	301,1	299,0	298,9	306,0	301,9	303,3	299,7	299,7	300,0	7.2
24	305,1	301,4	301,2	299,1	299,1	306,0	302.0	303.2	299,8	299.8	300.0	7.0
26	306,3	301,4	301,1	299,1	299,1	305,9	302.0	303.2	299.9	299.8	300.0	7.2
28	306,2	301,4	301,2	299,2	299,1	305,8	302,0	303,3	299.8	299.8	300.0	7.1
30	306,2	301,4	301.2	299.1	299,2	305.8	302.1	303.5	299.9	299.9	300.0	7.1
32	306,2	301,4	301,2	299,2	289,1	306.0	302,0	303,4	299.9	299.8	300.0	7.1
34	306,1	301,4	301.3	299.2	289.1	305.8	302.0	303.4	299.9	299.9	300.0	7.0
38	306,3	301,4	301.3	299.2	299.1	306.3	302.0	303.2	299.9	299.9	300.0	72
38	306,2	301,4	301,3	299.1	299.2	305.9	302.0	303.4	299.9	299.9	300.0	71
40	306,2	301.4	301.2	299.1	299.1	305.9	302.0	303.3	299.8	299.8	300.0	71
42	305.9	301.2	301.0	298.9	299.0	305.7	301.9	303.0	296.7	299.6	300.0	70
44	305.9	301.0	300.9	208.8	298.9	305.5	301.6	302.9	200.8	200.5	300.0	7.4
46	306.2	301.2	301.1	298.9	299.1	305.9	302.0	303.2	299.8	200.0	300.0	73
48	306.0	301.1	300.9	268.6	208.0	305.4	301.7	303.0	200.6	200.6	300,0	7.0
50	305.7	301.0	300.8	298.7	298.7	305.2	301.6	303.0	200.5	200.5	200.0	20
52	305.7	301.1	303,8	208 7	208.0	\$ 305	301,0	303,0	200.0	200,0	300,0	7.0
54	305,7	301,0	300,8	298,8	298,9	305,6	301,6	302,9	299,5	299,5	300,0	6,9
Estab.	0.6	0,4	0,5	0,5	0,5	1,1	0,5	0,8	0,4	0,4	i i	
Prom	1 306 1			205.0	388.7	205.8						
Prom	300,1	301,3	301,1	1 499/N	239,0	303,0	301,8	303,2	299,7	299,7		
Error Inc.	6,08 0.375	1,29	1,07	+1,02	-1,01 0.375	5,80 0.375	1,90	3,17	-0,27	-0,31	1	
11101	0,010	0,010	0,070	0,070	0,010	0.010	0,070	0,010	0,010	0,370		
				_					100	-	ei	_
				m	abe	>	Realizó:	-(	Ing. Eduardo	A. Vazquez	Mocales	
Mabe Mexic	o S. De R.L.	De C.V.		19AX	ABILIDAD	$\rightarrow$			Este documento	es valido unican	tente en ariain	al y con la
Acceso B N Ind. Jurica ( Queretaro, (	um. 406 Par CP 76100 Qro. Tel. (44)	que 2) 2 11 48 00	1	BOLDBIA	EN TEMPE	RATURA			times y	selo correspon reproducción pa	dientes. No se rolal o total sin diel i	autoriza la al permisio aboratorio
Pag 9	De : 10	2				EL C17-0			_			Pay 1



Minutos	T1	T2	Т3	T4	T5	Т6	T7	T8	Т9	T10
30	134.5	133.9	133.8	133.0	132.5	134.2	133.9	133.9	132.8	132.9
32	134.6	134.1	134.1	133.2	132.7	134.3	134.1	134.1	133.0	133.1
34	134.8	134.3	134.1	133.3	132.8	134.4	134.1	134.1	133.0	133.2
36	134.6	134.1	133.9	133.2	132.7	134.4	134.0	133.9	132.9	133.0
38	134.4	133.9	133.7	132.9	132.5	134.1	133.7	133.7	132.6	132.7
40	134.3	133.8	133.5	132.8	132.3	134.0	133.5	133.5	132.5	132.7
42	134.3	133.8	133.5	132.8	132.3	133.9	133.5	133.5	132.5	132.6
44	134.3	133.8	133.5	132.8	132.2	133.9	133.5	133.5	132.3	132.5
46	134.1	133.7	133.5	132.8	132.2	133.8	133.4	133.4	132.3	132.5
48	134.1	133.8	133.5	132.8	132.3	134.8	133.5	133.4	132.3	132.6
50	134.2	133.8	133.4	132.7	132.4	134.0	133.6	133.5	132.5	132.7
52	134.3	133.9	133.5	133.0	132.4	134.0	133.6	133.8	132.5	132.8
Promedio	134.38	133.91	133.67	132.94	<mark>132.44</mark>	134.15	133.70	133.69	132.60	132.78
Prom- 133.3°C	1.07	0.61	0.37	-0.36	<mark>-0.86</mark>	0.85	0.40	0.39	-0.70	-0.53

Tabla 8.2. Promedios de las temperaturas de los últimos 30 minutos para los 135°C

#### Tabla 8.3. Promedios de las temperaturas de los últimos 30 minutos para los 153°C

Minutos	T1	T2	Т3	T4	T5	Т6	T7	T8	Т9	T10
30	152.7	151.9	151.9	150.9	150.4	152.2	151.9	151.7	150.6	150.7
32	152.7	151.9	151.8	150.9	150.4	152.2	151.9	151.7	150.6	150.7
34	152.7	151.9	151.7	150.9	150.4	152.1	151.8	151.6	150.5	150.7
36	152.8	151.9	151.9	150.9	150.4	152.4	151.9	151.8	150.6	150.7
38	152.7	151.9	151.8	150.9	150.5	152.2	151.9	151.7	150.7	150.7
40	152.8	152.0	151.9	151.0	150.6	152.3	151.9	151.8	150.8	150.8
42	152.9	152.1	152.9	151.1	150.6	152.4	150.9	151.8	150.6	150.9
44	152.7	152.1	151.8	150.9	150.5	152.3	151.9	151.8	150.6	150.8
46	152.8	152.1	151.8	150.9	150.4	152.2	151.9	151.9	150.4	150.9
48	152.6	151.9	151.7	150.9	150.3	152.2	151.8	151.7	150.4	150.7
50	152.7	152	151.7	150.9	150.4	152.2	151.7	151.6	150.5	150.7
52	152.7	152.1	151.9	151	150.4	152.2	151.8	151.8	150.4	150.8
54	152.8	151.9	151.6	150.8	150.3	152.2	151.7	151.6	150.4	150.7
Promedio	152.7	152	151.9	150.9	<mark>150.4</mark>	152.2	151.8	151.7	150.5	150.8
Prom- 151.1°C	1.638	0.877	0.777	-0.18	<mark>-0.67</mark>	1.138	0.669	0.631	-0.55	-0.35

Minutos	T1	T2	Т3	T4	T5	Т6	T7	Т8	Т9	T10
30	162.5	161.6	161.3	160.4	160.0	162	161.5	161.4	160.0	160.3
32	162.5	161.6	161.5	160.6	160.1	162.1	161.6	161.5	160.1	160.3
34	162.6	161.7	161.5	160.6	160.2	162.2	161.7	161.6	160.2	160.5
36	162.6	161.7	161.5	160.6	160.2	162.2	161.7	161.6	160.2	160.6
38	162.5	161.6	161.5	160.6	160.2	162.1	161.6	161.5	160.2	160.5
40	162.5	161.6	161.4	160.6	160.1	162.2	161.6	161.6	160.1	160.4
42	162.5	161.6	161.5	160.5	160.1	162.1	161.6	161.5	160.2	160.4
44	162.5	161.5	161.4	160.5	160.1	162.1	161.6	161.5	160.2	160.4
46	162.5	161.5	161.3	160.4	160.0	161.9	161.5	161.3	160.0	160.3
48	162.5	161.6	161.5	160.6	160.1	162.1	161.6	161.5	160.2	160.5
50	162.5	161.7	161.3	160.6	160.0	162.0	161.5	161.5	160.1	160.4
52	162.5	161.6	161.4	160.5	160.0	161.9	161.5	161.5	160.1	160.4
54	162.5	161.6	161.4	160.6	160.0	161.9	161.5	161.3	160.1	160.3
Promedio	162.5	161.6	161.4	160.5	<mark>160.1</mark>	162.1	161.6	161.5	<mark>160.1</mark>	160.4
Prom- 160.98°C	1.5	0.6	0.4	-0.4	<mark>-0.9</mark>	1.1	0.6	0.5	<mark>-0.8</mark>	-0.6

### Tabla 8.4. Promedios de las temperaturas de los últimos 30 minutos para los 162°C

#### 8.5 Apéndice E Test Method Specification E9C10

Test Method Specification

Document No. E9C10 Issue No. S4

1.1

General Electric Company

#### Orders and Correspondence Must Specify Complete Material Number

#### Heat Aging Of Applied Organic Finishes

GE Test Method E9C10 governs the determination of the effect of heat aging of applied organic finishes.

#### APPARATUS:

Constant temperature electric oven

#### TEST SPECIMENS:

When testing organic finishing materials, prepare and age two test panels according to GE Test Method E9A2A. When testing applied organic finishes, make the test on two representative surfaces or test panels.

#### PROCEDURE:

Place one of the panels in the constant temperature oven heated to the specified temperature. Maintain this temperature for

the specified time. Remove the panel from the oven and allow to cool to room temperature. Compare the finish to the finish of the second panel, which has been protected from exposure that might affect its color. Examine the panel for color change either visually or instrumentally by GE Test Method E9F1, and test for change in flexibility by GE Test Method E9B1, for change in adhesion by GE Test Method E9B5 and for gloss change by GE Test Method E9F2.

#### REPORT:

The report shall include the purchase order number, the manufacturer's name, the designation of the material or linish tested and the effect of heat aging as requested by change in color, appearance, flexibility, adhesion and gloss. When the color change is determined instrumentally, the report should include the change in NBS units.

CAGE IDENT NO. 09172



GE Appliances

SPI	ECIFICATION		NO F50LC101	PAGE 9 of 10	REV.		
TITLE	APPLIED ORGANIC	C FINISHES		1.00110	1 47		
	Test	Method	1	Results			
BM.	Film Thickness	E9B7A	Primary surface = 5.0 mils, min.				
BN.	Stain Resistance	E9C6E; 24 hours @ 120 °F lemon juice, grape juice, coffee, tea, milk, salt water, finger prints, Joy, Fantastic, Windex, Mr. Clean, Top Job	No appreciable co	blor or gloss c	hange.		
BO.	Heat Resistance	E9C10 at 160 °F for 168 Hours	No appreciable co	olor or gloss c	hange.		
BP.	Elevated Temperature Color Stability	E9C10 @ 250 °F, 360 hours	ΔE E 3.5 units, m	aximum			
BQ.	Abrasion Resistance	E9C10 @ 250 °F, 360 hours	No wear-thru to s cycles, minimum,	ubstrate at 25			
BR.	Film Thickness	E9B7A	Primary surface =	3.0 mils, min			

CAD-2020 (5-14-98)

### 8.6 Apéndice F: "Extended surface temperature test"

1.ETF	P: 211D111 ETP: 212D142	ETP Title:	EXTENDED SU	JRFACE TEMPE	ERATURE TEST
	ETP Type: F	Performance			
Marty	Revision: 1 Vink (See section 14 for revision	Revision C	<b>)ate:</b> 1/21/05	Revision Aut	hor: Bobby Bale /
	Superseded ET ETF	P: 211D110 P: 212D141			
	Applicable Proc	luct Line(s):	Range		
	inches above t	Platform: he floor.	All Cooking F	Products Structur	es less than 36
		Subsystem:	Structure		
	(	Component:	All surfaces a	and gaps below (	36 inches
		Keywords:	Baking Drawe gaps	er	Door & Drawe
			Surface Tem	perature	Warming
			Drawer		
			Side surfaces	3	Front
			surfaces		

#### 2. ETP Objective

I

I

I

Purpose: (Overview of parameter(s) to be measured as well as scope of conclusions test is expected to facilitate)

The purpose of this ETP is to determine whether surface and gap temperatures comply with GE internal specifications. The requirements apply to cooking products front surfaces, consumer accessible <u>side</u> surfaces, and gaps (less than 36 inches above the floor). This ETP supersedes ETP 211D110 and 212D141 (135 Degree Door and Drawer Surface Temperature Test). This ETP has been written to address the testing of units at the agency-specified bake setting of 475 F instead of 400 F and to address areas such as "surfaces within gaps" that are not covered in the UL or ANSI specifications.
Limitations: (Any qualifications that apply to this test procedure or its results)

This requirement applies to front, and consumer accessible side surfaces that are 36 inches or less from the floor, when the product is installed. It also applies to openings (gaps) larger than 8mm. For floor-supported products, the gap between the product and the floor is also included in the requirement. Areas protected by the door handle, such as the gap above the top of door and front surfaces above the door handle, are exempt from these limits. (Refer to UL 858 Section 35, Figure 35.1 for additional areas protected by the door handle).

Handles and knobs are not within the scope of this specification.

7. Test Procedure (Detailed, step-by-step directions for running test including photos/diagrams as appropriate)

Run one of the following tests on the product being evaluated.

UL/ANSI probe are to be measured with the agency probe.

**Test No. 1** (Products with no drawer, or products with only a storage drawer)

The oven is to be operated at 475 F+/- 5F (246 C +/- 3 C) bake, mean center oven temperature with the oven empty, except for the racks.

Pre-scan all front and side surfaces and gaps\_with the infrared or other suitable temperature measuring devices, before the final temperature measurement to determine the highest temperature areas. All surfaces that are flat and can be fully contacted with the

Follow the test procedures in UL 858 or ANSI Z21.1 for the agency surface temperature tests.

The gaps around the edge of the door and drawer are to be measured with the appropriate modified agency probe at the hottest areas in the gaps on each type of material used in this area. One of these probes is also to be used to measure the surface areas (noted above) that could not be measured with the UL or ANSI probe.

Record the surface temperatures approximately one hour after the oven/drawer cycles off for the first time or when the surface temperatures have stabilized.

Test No. 2 (Products with baking drawers)

Set the large oven and the baking drawer at 475 F/- 5F (246 C +/- 3 C) bake. If the baking drawer will not reach 475 F, set to maximum temperature.

Use the same procedure as test no. 1

**Test No. 3** (Products with warming drawers)

Set the large oven at 475 F+/- 5F (246 C +/- 3 C) bake, and the warming drawer at the maximum temperature setting.

Use the same procedure as test no. 1

9. Acceptance Criteria (Includes any pertinent guidelines, limitations or insights needed for interpreting results)

Surface Temperatures on all front and side vertical surfaces and gaps\_must meet the GE limits for the type surface tested.

	Agency Limit	<u>GE Limit</u>
Bare or painted metal	67 C (152F)	57 C (135 F)
Porcelain enamel	71 C (160 F)	60 C (140F)

Glass or ceramic	78 C (172 F)	66 C	(151 F)
Plastic	83 C (182 F)	71 C	(160 F)

14. Revision History (Includes reasoning for release of current revision, with date and name of person releasing revision)

This ETP originated 211D110 / 212D141 and was rewritten 11/1/04 as 211D111 & 212D142.

**Rev. 0** by Bobby Bale / Marty Vink **Rev. 1** ETP updated and added probe drawing 1/18/05 by Bobby Bale / Marty Vink

### 9. Bibliografía

Ciba. Basics on degradation,

http://www.specialchem4polymers.com/tc/Antioxidants/index.aspx?id=2117, 7-04-2006

Flores de Labardini, Teresita y Arcelia Ramirez de Delgado (2002), *Química Orgánica*, Ed. Esfinge, S.A. de C.V., Naucalpan, Edo. De México, México.

General Electric (2005), Range Key Noise Parameters, Standing Instruction 209062, marzo 2005.

Minolta (1998). *Precise Color Communication. Color control from perception to instrumentation,* Minolta Co., Ltd., Japón.

Meeker, William Q., y Hahn, G.J. (1985), *"How to plan accelerated life tests: Some practical guidelines"*, Vol. 10 de la American Society for Quality Control Basic References in Quality Control: Statistical Techniques, Milwaukee, EE.UU.

Meeker, William Q., y Escobar, Luis A. (1998), "Statistical methods for reliability data", john Wiley & sons, Inc., EE.UU.

Morrison, Robert T. y Robert N. Boyd (1990), *Química Orgánica*, Adison Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, EE.UU.

*NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/aprsection4/apr412.htm, 12-09-2003

Peña, Eduardo (2003), *"Desarrollo de una laca para recubrir acero inoxidable"*, Tesina para obtener el grado de Especialista en Ingeniería de la Calidad, Centro de Investigación en Matemáticas, A.C., Diciembre 2003.

Ramos Quiroga, Rogelio (2001), *"Métodos estadísticos"*, apuntes de la Especialidad en Ingeniería de la Calidad, CIMAT, Enero-Febrero, 2001.

Shields, David (2003), "Pemex, un futuro incierto", Ed. Planeta Mexicana, S.A. de C.V., México, D.F.

Villa Diharce, Enrique (2001), "*Confiabilidad Avanzada*", apuntes de la Especialidad en Ingeniería de la Calidad, CIMAT, Noviembre 2001 – Enero 2002.

Villa Diharce, Enrique (2003), "Temas selectos de c*onfiabilidad"*, apuntes de la Especialidad en Ingeniería de la Calidad, CIMAT, Septiembre-Diciembre del 2003.