

33
20j

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

" DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN
CALORIMETRO DIFERENCIAL DE ALTA
SENSIBILIDAD".

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A

SILVIA ORLAINETA AGÜERO

Director: Dr. David Rios Jara

MEXICO, D.F.

1994



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A Gloria y Enrique.

AGRADECIMIENTOS

- A D.G.A.P.A. por el apoyo al proyecto IN-305392 "Aleaciones con Memoria de Forma".

- A la Universidad Nacional Autónoma de México.

- A la Facultad de Ciencias por su formación.

- Al Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo en la realización de la tesis.

- Al Dr. David Rios Jara por su paciencia, enseñanza, amistad y dirección de esta tesis.

- Al M. en C. Adrián Canales Pozos por su colaboración, apoyo y tiempo en la corrección y análisis del sistema en general.

CONTENIDO

RESUMEN	1
---------	---

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1 Introducción	3
1.2 Fases de la aleación TiNi	5
1.3 Definición de variables termodinámicas.	7
1.4 Termodinámica de las transformaciones de fase de primer orden.	12
1.5 Termodinámica de la transformación martensítica.	13
1.6 Técnicas calorimétricas.	17
1.7 Curvas calorimétricas.	21

CAPÍTULO II: DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN OPERACIÓN DEL CALORÍMETRO.

2.1 Introducción	25
2.2 Diseño del sistema	25
2.2.1 Celda calorimétrica y sensores	26
2.2.2 Cámara adiabática	30
2.2.3 Sistemas de medición, registro y análisis de datos.	31
2.3 Automatización.	32
2.3.1 Programa para la adquisición de datos	32
2.3.2 Programa para el cálculo de las variables termodinámicas	33
2.3.3 Programa de graficación.	39

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Calibración de la respuesta calorimétrica	41
3.2 Medidas de la señal intrínseca.	45
3.3 Medidas de las variables termodinámicas de la transformación R en aleaciones $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$.	48
CONCLUSIONES.	52
PROYECCIÓN.	56
APENDICE A	57
BIBLIOGRAFÍA.	61

RESUMEN

La tesis considera el diseño, la construcción, la automatización y la puesta en operación de un calorímetro diferencial de barrido de alta sensibilidad. Tal calorímetro representa un componente importante dentro del proyecto de investigación: "Estudio de las transformaciones martensíticas en aleaciones con memoria de forma", que desarrolla el Grupo de Metalurgia Física y Transformaciones de Fase del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Así mismo, se presentan medidas calorimétricas de la transformación de fase en estado sólido B2→R de aleaciones TiNi:Fe.

Las transformaciones de fase martensítica son transformaciones de primer orden termodinámico, con un calor latente asociado. Uno de los problemas físicos de mayor importancia en este tipo de estudios, es el que corresponde a la medición de las diferentes variables termodinámicas asociadas a estas transiciones de fase en estado sólido. Dichas determinaciones permiten, entre otras cosas, valorar el grado de termoelasticidad (equilibrio entre las energías térmica y elástica durante la transición) de las transiciones de una familia de aleaciones dada. En particular, ese grado de termoelasticidad define las posibilidades de uso de estas aleaciones relativo al efecto memoria de forma. Por otra parte, la caracterización termodinámica de las aleaciones proporciona elementos de gran interés en el estudio de la inestabilidad de la red, que resulta como consecuencia de la transición.

Tomando en cuenta que varias de estas transformaciones tienen un calor latente de transformación pequeño, y que las diferencias en entalpía de transformación para diferentes composiciones son mínimas, es importante que el

calorímetro sea diseñado y construido con una sensibilidad acorde a estas características. Todo esto fué tomado en cuenta en el diseño de este equipo.

El calorímetro utiliza dos elementos termoeléctricos (elementos Peltier), en un montaje diferencial, como sensores de la señal calorimétrica. El intervalo de operación en temperaturas comprende desde la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) hasta aproximadamente 100 °C. Las rapidezces típicas de barrido en temperatura son de 1°C/min.

La adquisición de la señal calorimétrica y de la temperatura se realizan por la tarjeta de interfase HP-IB de una computadora PC. El manejo de los datos, así como el cálculo de diferentes variables termodinámicas tales como la entropía, la entalpía, las temperaturas de transición, la fracción transformada, etc., se llevan a cabo mediante un software diseñado para este fin.

La medida de variables termodinámicas en una aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$, nos permitió, por una parte verificar la adecuada operación de nuestro sistema, y por otra la medición de la entropía, la entalpía, las temperaturas de transición, la histéresis y el porcentaje de fracción transformada de la transición tipo premartensítica $B2 \rightarrow R$, que resulta de gran interés.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 Introducción

La motivación principal de este trabajo de tesis es la medición de propiedades termodinámicas de la transformación martensítica en aleaciones con memoria de forma. Para esto se requirió el diseño de un calorímetro diferencial de barrido, lo suficientemente sensible para determinar el calor liberado o absorbido durante las transformaciones de fase de estos materiales.

El efecto memoria de forma es el resultado de una transformación martensítica del tipo termoelástico en la cual ocurre un equilibrio entre la energía térmica y la energía elástica involucradas. La transformación martensítica se presenta cuando los materiales se encuentran en estado sólido, e involucra un cambio estructural que ocurre por desplazamientos de corte (sin difusión). La fase martensítica se forma a partir de una fase de alta temperatura (fase austenita), la cual es retenida a temperaturas inferiores de las de equilibrio mediante un enfriamiento rápido, que evita la formación de las fases estables a esas bajas temperaturas. Dado que la transformación no se da por difusión, el movimiento de los átomos es a corta distancia, ocasionando que el ordenamiento atómico de la fase primaria se mantengan después de la transformación. Comúnmente la fase martensítica aparece en forma de plaquetas.

Otra característica de la transformación martensítica es la gran rapidez de crecimiento de las plaquetas. Esto implica que la energía de activación para el crecimiento de una plaqueta es muy baja y, por lo tanto, es la energía de

nucleación la que determina la cantidad de martensita formada bajo una condición determinada.

La figura 1,1 muestra una curva típica del porcentaje de material transformado en función de la temperatura en el intervalo de transformación.

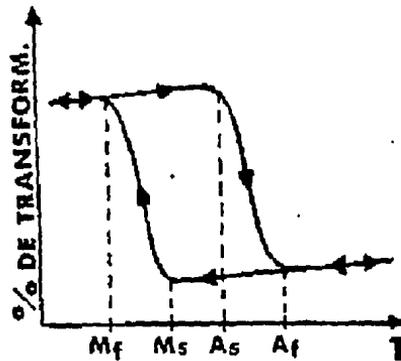


Fig. 1.1 Gráfica del porcentaje de transformación contra la temperatura. Se indica las temperaturas iniciales y finales de la transformación directa e inversa.

La martensita empieza a formarse (transformación directa) cuando la fase original se enfría abajo de una temperatura determinada Ms. Esta transformación ocurre en un intervalo de temperaturas que termina en Mf. La cantidad de martensita (fracción transformada) dependerá de la temperatura en ese intervalo.

La transformación inversa (martensita - austenita) comienza a una temperatura As y culmina a una temperatura Af. Sin embargo, existe una histeresis en temperatura que depende del tipo de material (aleación), de la homogeneidad en composición y de sus características cristalinas.

Se ha demostrado que los materiales con memoria de forma presentan una transformación martensítica, pero han sido pocos los desarrollados a nivel industrial, estos son aleaciones base -TiNi, CuAlNi, CuZnAl y FeMnSi. En esta tesis nos limitamos al estudio de la aleación TiNiFe.

1.2 Fases de la aleación TiNi

La fase primaria (austenita) de las aleaciones con memoria de forma TiNi presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo con un orden del tipo B2 (ver Fig. 1.2).

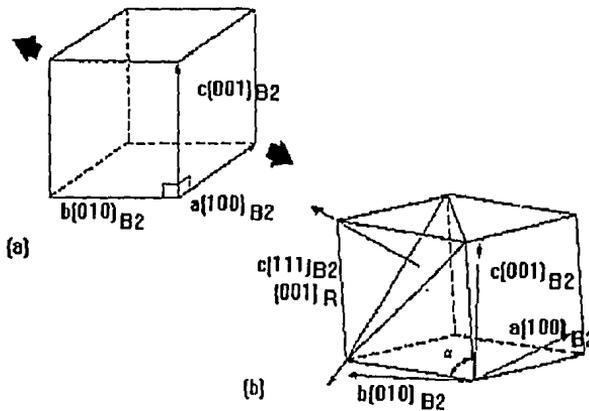


Fig. 1.2 Cambios de red asociados con la fase R: (a) Estructura B2 y (b) Fase R.

Estas aleaciones presentan, además, una fase intermedia, es decir, a partir de la fase de alta temperatura (B2), el material pasa a una fase intermedia y de ésta a una fase martensítica. Esta fase intermedia se llama fase R y tiene una estructura romboédrica. La red cúbica se distorsiona a partir de una temperatura R_s mediante un alargamiento a lo largo de la dirección $[111]$. Sin embargo la

distorsión de la red aumenta al disminuir la temperatura, hasta que se obtiene la estructura romboédrica, la cual pasa a partir de M_s a una estructura mas complicada (monoclínica) de la martensita.

El problema radica en que la temperatura R_s , a la que se presenta la fase R, es muy cercana a la temperatura M_s de formación de la martensita, y además estas temperaturas son muy cercanas a la temperatura ambiente, por lo que el estudio individual de estas transformaciones resulta ser muy complicado. Sin embargo, se ha visto que si se sustituye parcialmente el Níquel por Fierro, las transformaciones se separan, y esto facilita su estudio. Este es el caso de la aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$, donde la temperatura R_s es cercana a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y M_s se aproxima a los -200°C (ver Fig. 1.3).

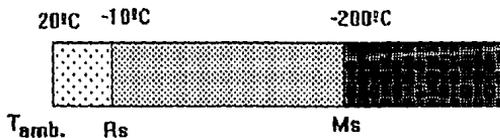


Fig. 1.3 Separación de las temperatura R_s y M_s en la aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$.

Nuestro interés se centra en la transformación R o premartensítica, que ha sido caracterizada por otras técnicas experimentales como son la resistividad eléctrica [1.1], la susceptibilidad magnética [1.1], espectroscopía Mossbauer [1.2] y Microscopía electrónica [1.3], entre otras, mostrando las siguientes características:

- Es una transformación debida a una deformación de corte, es decir del tipo martensítica.
- Es de primer orden termodinámico

- Se produce una distorsión en la red que origina un pequeño cambio en el volumen, lo que le da un carácter termoelástico.

En general, la sensibilidad de los calorímetros comerciales no es adecuado para el estudio de estas transformaciones, por lo que se requirió el diseño de un calorímetro diferencial de barrido de alta sensibilidad.

1.3 Definición de variables termodinámicas

El principio de conservación de la energía es uno de los conceptos más importantes de la Física.

En un sistema termodinámico, aceptaremos la existencia de una energía perfectamente definida. Esta energía, llamada energía interna (U), a nivel macroscópico debe cumplir el principio de conservación.

Únicamente las diferencias de energía, y no los valores absolutos de la misma tienen significado físico. Por esto, se acostumbra adoptar un estado particular del sistema, como un estado de referencia, cuya energía se considera arbitrariamente nula. La energía interna es un parámetro extensivo, como el volumen y el número de moles.

Existen estados particulares de algunos sistemas (denominados estados de equilibrio) que, desde el punto de vista macroscópico, están caracterizados por su energía interna (U), el volumen (V) y el número de moles (N_1, N_2, \dots, N_n) de los componentes químicos. Consideraremos el caso en que el número de moles es constante.

Como se mencionó anteriormente, la energía interna cumple con el principio de conservación de la energía. En termodinámica, el principio de conservación esta contenido en su primera ley, la cual se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

donde dW es el trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores o viceversa y dQ es el calor intercambiado entre el sistema y los alrededores.

Por lo tanto, el aporte de calor a un sistema en cualquier proceso es, simplemente, la diferencia en la energía interna entre los estados inicial y final, menos el trabajo realizado en el proceso.

El proceso se considera cuasi estático cuando se lleva a un sistema de un estado inicial A a un estado final B, por una trayectoria de estados de equilibrio. Durante esta trayectoria, el sistema realiza trabajo. Si limitamos nuestra atención a sistemas termodinámicos simples*, el trabajo esta asociado a un cambio de volumen (V) y está dado por:

$$dW = - PdV \quad (1.2)$$

donde P es la presión.

* Sistema simple \equiv Sistema macroscópicamente homogéneo, isotrópico, desprovisto de carga, químicamente inerte, suficientemente grande como para que puedan despreciarse los efectos superficiales y que no está afectado por campos eléctricos, ni magnéticos, ni gravitacionales.

Sustituyendo la ec. (1.2) en la ec. (1.1) tenemos:

$$dU = \delta Q - PdV$$

donde dQ es una diferencial inexacta, es decir, depende de la trayectoria o del proceso.

Dado que el calor liberado o absorbido (dQ) es una diferencial inexacta, no es posible considerar al calor Q como una variable termodinámica, ya que estas variables deben depender únicamente del estado inicial y final del sistema. Por ello, se construye una función llamada entropía (S) que cumple con lo anterior y que se define como:

$$dS = \delta Q / T \quad (1.3)$$

Rescribiendo la ec. 1.1 en términos de esta variable tenemos que:

$$\begin{aligned} \delta Q &= TdS \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (1.4)$$

De la ec. 1.4 y del hecho que dU es una diferencial exacta, U es entonces una función de la entropía y el volumen (considerando el número de moles constante).

$$U = U(S, V)$$

Las variables S y V son las variables naturales de la energía interna. Cuando la energía interna se expresa en sus variables naturales, es posible obtener la ecuación de estado del sistema termodinámico, prescindiendo de las condiciones iniciales y/o de las condiciones a la frontera del sistema.

Dado que la entropía no es una variable termodinámica que se pueda medir directamente en un experimento, para conocer su valor deben considerarse

otras funciones que dependan de variables que se puedan obtener experimentalmente, tales como son la presión, la temperatura, y el volumen. Estas funciones deben conservar la misma información termodinámica que contiene la energía interna, y se conocen como potenciales termodinámicos.

Los potenciales termodinámicos se obtienen al aplicar una transformación de Legendre a la función de energía interna (U), y son los siguientes:

a) Entalpía $H = H(s, P)$ se define como:

$$H \equiv U + PV \quad (1.5)$$

de donde

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (1.6)$$

por lo que si $V = \text{cte.}$

$$dH = dU + VdP$$

y con

$$dU = TdS - PdV$$

se tiene

$$dH = TdS + VdP$$

y si además $P = \text{cte.}$

$$dH = TdS$$

b) Potencial de Helmholtz $F = F(T, V)$

$$F \equiv U - TS \quad (1.7)$$

$$dF = -PdV - SdT \quad (1.8)$$

c) Función de Gibbs $G = G(T, P)$

$$G \equiv U + PV - TS \quad (1.9)$$

$$dG = dU + PdV + VdP -TdS -SdT$$

y considerando la ec. (1.1):

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.10)$$

Cuando un sistema absorbe o libera calor puede o no tener un cambio en la temperatura, dependiendo de la naturaleza del proceso. Si un sistema experimenta un cambio de temperatura, de T_i a T_f , durante la transferencia de Q unidades de calor, se define como capacidad calorífica media del sistema a:

$$\langle C \rangle = Q / (T_f - T_i)$$

Tomando el límite cuando $T_f \rightarrow T_i$ se obtiene la capacidad calorífica instantánea.

$$C = dQ/ dT \quad (1.11)$$

La capacidad calorífica tiende a un valor único cuando se mantiene constante la presión; en estas condiciones:

$$C_p = (dQ/ dT)_p$$

donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante. Análogamente manteniendo el volumen constante se obtiene la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_v = (dQ/ dT)_v$$

1.4 Termodinámica de las transformaciones de fase de primer orden.

Las transformaciones de fase se clasifican de acuerdo a los procedimientos desarrollados por Ehrenfest. El sugiere que una transformación de primer orden, es aquella en la cual la energía libre de Gibbs es continua, mientras que su primera derivada respecto a sus variables naturales es discontinua

Por lo tanto de la ec. 1.10 tenemos que:

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

$$(\partial G / \partial P)_T = V$$

Existe una discontinuidad en la entropía y el volumen en la temperatura de transición. La variación de G contra T para dos fases A y B se muestra en la figura 1.4. Abajo de la temperatura de transición (T_c) la fase B es estable, mientras que por encima de ella la fase A es estable.

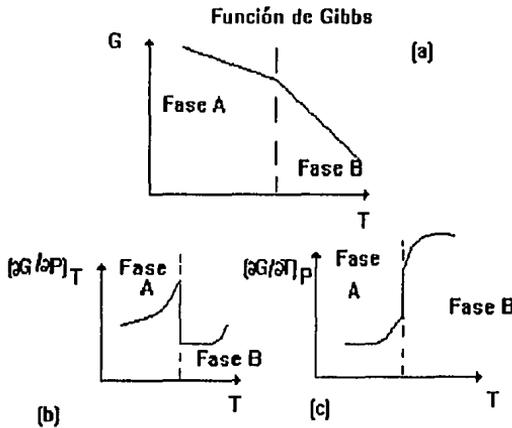


Fig. 1.4 Transiciones de primer orden termodinámico.

1.5 Termodinámica de la transformación martensítica

Un estudio completo de la termodinámica de una transformación martensítica debe tomar en consideración las características de la misma, como son:

- a) La contribución de la energía superficial, asociada con la separación interfacial entre la fase de alta temperatura(H) y la fase de baja temperatura(L).
- b) La contribución de la energía elástica relacionada con el reacomodo de dominios de la fase martensítica con la matriz de la fase H.
- c) Los efectos disipativos que son determinantes para entender las características del ciclo de histéresis.

Consideremos una transición martensítica inducida térmicamente y en ausencia de esfuerzos aplicados ($\sigma = 0$). La fase L se obtiene, a partir de la fase H, por medio de una deformación de corte homogénea, que está acompañada de un pequeño cambio en el volumen. Además, se ha observado que al mantener la temperatura constante en una región donde se presentan ambas fases, no hay una transformación adicional.

Las pérdidas de energía se pueden considerar como el trabajo mecánico que el sistema disipa sin producción de entropía. Esto concuerda con la idea de que la disipación se debe, principalmente, a la relajación de la energía elástica durante la transformación, ya que resultados experimentales de medidas calorimétricas sobre transformaciones por inducción térmica, han mostrado que la producción de entropía es muy pequeña y se puede despreciar como una contribución a la energía disipada. Supondremos, además, que las variables que describen el sistema en la región de coexistencia de la fase L y H son

independientes del tiempo [1.4]. Por último, experimentos previos en aleaciones base cobre confirman que la transformación (térmicamente inducida) no muestra cambios apreciables en la trayectoria de transformación (o fracción transformada) cuando la rapidez de calentamiento o enfriamiento está incluida en el intervalo de 0.01 K/min hasta 1K/min. [1.4]

A partir de lo anterior, la ecuación 1.1 de balance de energía se escribe como:

$$dU = TdS - T\delta S_i - dE_{el} + V\sigma_{ij}d\epsilon_{ij} - pdv - \delta w_i \quad (1.12)$$

donde U, S, y V son la energía interna, la entropía y el volumen molar de sistema de dos fases, T es la temperatura (que suponemos homogénea), y p es la presión hidrostática. $V\sigma_{ij}d\epsilon_{ij}$ es el trabajo realizado por fuerzas externas (supondremos uniaxial), dE_{el} es la energía elástica (donde se incluyen las contribuciones superficiales y volumétricas). δs_i es la producción de entropía y δw_i es el trabajo interno disipado de forma irreversible. Tanto δs_i , como δw_i se definen como positivas y son diferenciales inexactas, por lo que se consideran solamente como variaciones infinitesimales.

La ec (1.6) se convierte en:

$$dH = TdS - T\delta s_i - dE_{el} + V\sigma_{ij}d\epsilon_{ij} + vdp - \delta w_i \quad (1.13)$$

Para simplificar la ecuación anterior, supondremos que las diferencias en la capacidad calorífica y el módulo elástico de las dos fases es despreciable. Esto equivale a suponer que el cambio de estado en los potenciales termodinámicos en la transición son independientes de la temperatura y del esfuerzo aplicado.

Para una transformación ideal, en el estado de equilibrio se tiene que $\delta s_i = \delta w_i = 0$. Si además, despreciamos la interacción elástica entre las dos fases, es decir, $dE_{el} = 0$, entonces, a presión constante:

$$dH = TdS + V\sigma_{ij}de_{ij}$$

entonces:

$$Q = T_0(\sigma) \Delta S = \Delta H - V\sigma\Delta\varepsilon \quad (1.14)$$

donde Q es el intercambio de calor y $T_0(\sigma)$ es la temperatura de transición, bajo un esfuerzo aplicado.

En particular si $\sigma=0$ entonces:

$$\Delta H = T_0 \Delta S \quad (1.15)$$

donde $T_0 = T_0(0)$. En una situación de equilibrio ideal, la ec. 1.14 da la variación de la temperatura de equilibrio T_0 con un esfuerzo σ , es decir la ec. de Clausius-Clapeyron, que es:

$$dT_0(\sigma) / d\sigma = -V_0 [\Delta\varepsilon / \Delta S]$$

Si consideramos, ahora, una transición térmicamente inducida sin la aplicación de un esfuerzo ($\sigma=0$), pero $dE_{el} \neq 0$. Entonces, en el equilibrio ideal a presión constante:

$$Q = \int TdS = \Delta H + E_{el} \quad (1.16)$$

La integral debe ser a lo largo de la trayectoria de transformación, entre la hipotéticas temperaturas de equilibrio T_s y T_f . Es importante notar, la semejanza

entre las ec. (1.14) y (1.16). El intercambio de calor Q (medido en un calorímetro) no coincide con el cambio en la entalpía ΔH (calor latente de transformación), debido a la energía elástica del sistema.

Por último, consideremos el caso general para una transformación por inducción térmica en un sistema sujeto a un esfuerzo uniaxial, e incluyendo los efectos disipativos. Considerando una trayectoria cuasi estática se tiene:

$$Q = \int T (dS - \delta Si) = \Delta H + E_{el} + w_i \quad (1.17)$$

La integral anterior se calcula entre los límites $M_s(\sigma)$ y $M_f(\sigma)$ para una transformación directa (Austenítica \rightarrow Martensítica) y entre $A_s(\sigma)$ y $A_f(\sigma)$ para una transformación inversa. Las diferentes contribuciones (ΔH , E_{el} , w_i , s_j) a la ecuación de balance de energía se pueden evaluar a partir del calor Q , medido en el calorímetro.

Para un ciclo completo, se tiene:

$$\oint \delta Q = \int T (dS - \delta Si) = \oint \delta w_i \quad (1.18)$$

es decir, después de un ciclo completo, el sistema regresa al mismo estado termodinámico, a partir del cual inicio el ciclo. Si se divide el trabajo disipado w_i en partes iguales para la transformación directa y la inversa, entonces:

$$\oint \delta Q = 2 w_i$$

El método mas sencillo para calcular la energía elástica es suponer que:

$$\int T \delta si \ll w_i < Q$$

y la producción de energía es despreciable. De la ecuación (1.17), resulta:

$$E_{el} = Q - \Delta H - w_i$$

donde ΔH se obtiene de la ec. (1.15) como:

$$\Delta H = T_0 \int (\delta Q / T)$$

La figura 1.5 muestra esquemáticamente la importancia relativa con la diferentes contribuciones calculadas con el procedimiento anterior.

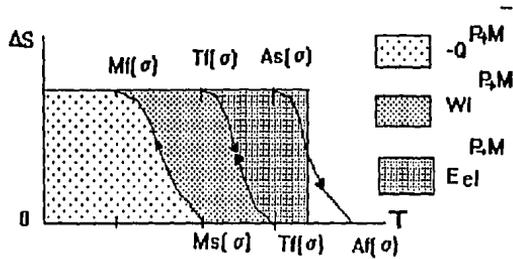


Fig. 1.5 Representación esquemática del ciclo de histéresis para una transformación bajo un esfuerzo constante.

1.6 Técnicas calorimétricas

La calorimetría es una de las técnicas básicas del análisis térmico, y se divide en el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis térmico diferencial es una técnica que permite medir la diferencia de temperaturas entre una muestra y un material de referencia, cuando ambas muestras se someten a un régimen de variación idéntico de temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite medir la diferencia de energía liberada o absorbida entre una muestra y un material de

referencia, mientras ambas muestras se mantienen a la misma temperatura o se someten a un régimen idéntico de variación de temperatura.

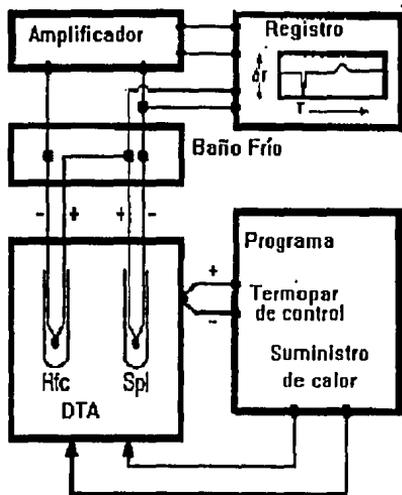


Fig. 1.6 Esquema de un calorímetro térmico diferencial

El principio general de un DTA clásico se muestra en la figura 1.6 donde se muestran sus cinco componentes básicos, estos son: un programa diseñado para que el incremento o decremento en temperatura sea lineal, un controlador de temperatura que compara la temperatura del aparato contra la programada. Si existe una diferencia considerable se envía una señal (corriente) a las resistencias calefactoras. La temperatura se mide comúnmente por medio de un termopar. La muestra y el material de referencia se colocan en forma simétrica en el aparato, para que el flujo de calor sea el mismo en ambas muestras.

Debido a que la temperatura diferencial entre la muestra y el material de referencia es muy pequeña, comparada con la temperatura absoluta, se usa un preamplificador antes de su registro. La temperatura diferencial ΔT y la

temperatura absoluta T se grafican, trazando una curva típica de un DTA. Estas curvas son cualitativas o semi-cuantitativas, ya que el punto máximo del pico no tiene un significado físico. Sin embargo, históricamente el desarrollo del análisis térmico comienza con un DTA clásico que se fue modificando hasta llegar a un calorímetro diferencial de barrido por compensación de potencia (vea la fig. 1.7).

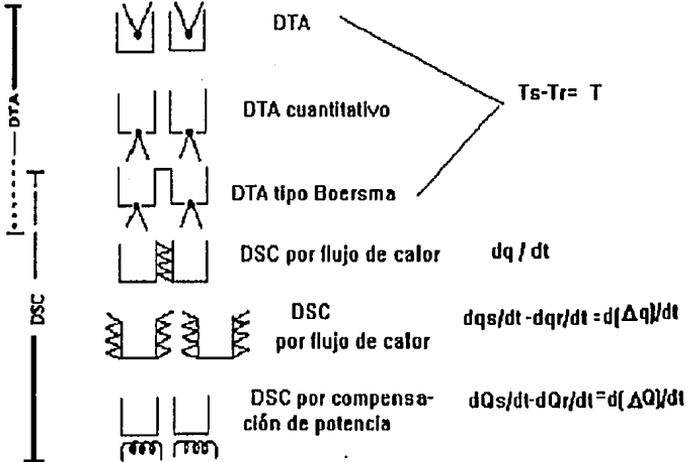


Fig. 1.7 Tipos de calorímetros

Un DSC por compensación de potencia (vea la Fig. 1.8), mantiene a la misma temperatura a la muestra y al material de referencia (en contenedores separados), por medio de un servosistema. Este sistema opera con una resistencia de platino que suministra una cantidad diferencial de calor a cada contenedor. El parámetro que se registra es la diferencia de potencia necesaria para mantener los contenedores a la misma temperatura. Esto da origen curvas calorimétricas, que tienen la característica de ser esencialmente cuantitativas para el calor específico, el calor de reacción, etc.

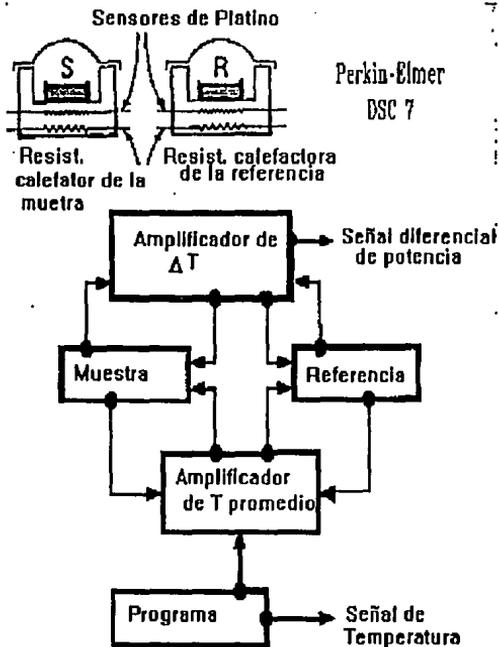


Fig. 1.8 Esquema de un calorímetro por compensación de potencia.

Como alternativa intermedia existe un calorímetro entre el DTA clásico y el DSC por compensación de potencia, conocido como calorímetro por flujo de calor (vea la fig. 1.9). Este tipo de calorímetros, están constituidos por una celda de alta inercia térmica donde se colocan la muestra y el material de referencia. La temperatura se mide, comúnmente, por un termopar (cromel-constantán), y para esto se emplea un disco de constantán que tiene dos finalidades, sirve como el principal medio de transferencia de calor y además es uno de los elementos del termopar.

Generalmente el control de la velocidad de barrido en temperatura se hace con un controlador clásico, es decir, la temperatura de la celda se controla por medio de una resistencia de calentamiento que está dentro del bloque de alta inercia térmica y un termopar de control (cromel-alumel). La temperatura del bloque se mide con el termopar antes mencionado y la potencia suministrada a la resistencia es regulada por la diferencia de señales entre el termopar de control y la temperatura programada previa al experimento. Las variables registradas son: la diferencia de flujos de calor generados por la muestra y la referencia (en las ordenadas) y la temperatura del sistema (en las abscisas), que se grafican como (Q vs T).

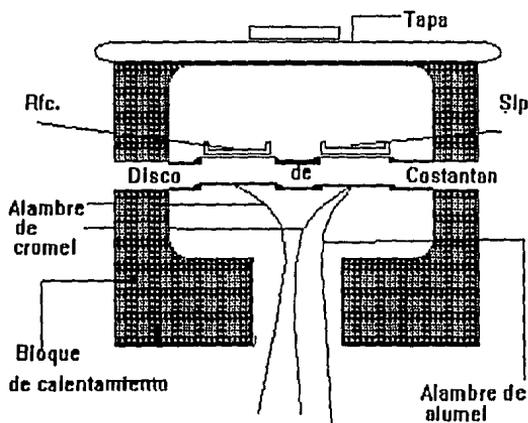


Fig. 1.9 Calorímetro diferencial por flujo de calor.

1.7 Curvas calorimétricas.

La figura 1.10 muestra una curva calorimétrica para un material en una reacción endotérmica. El flujo de calor se gráfica en las ordenadas y la temperatura del sistema en las abscisas. Entre los puntos A y B y entre los puntos D y E no existe ninguna reacción, es decir, el flujo de calor entre la muestra y la referencia es nulo. A los segmentos AB y DE se les conoce como línea de base y BCD forman el pico. El punto B y D marcan respectivamente el inicio y el fin de la transformación, y el punto C marca la temperatura pico. Por último, CF es la amplitud, BD es el ancho del pico y el área encerrada por BCD es el área del pico.

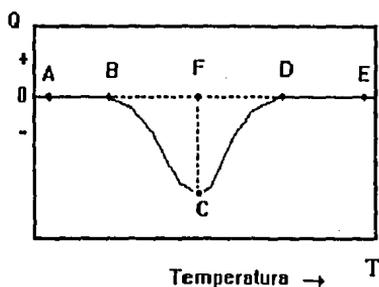


Fig. 1.10 Curva calorimétrica ideal.

Sin embargo, la línea de base mostrada en la figura 1.10 solo se obtiene si la muestra y la referencia están sujetas a un régimen idéntico de variación de la temperatura, y si la transferencia de calor es la misma para ambas. Además, debido a que es inevitable un cambio en la capacidad calorífica cuando ocurre una reacción, la línea DE comúnmente se desplace respecto a AB, esto ocasiona

Referencias:

- [1.1] M.B. Salomon, M.E Meichle ; "Premartensitic phases of $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ "; American Physical Society, **31**,7306(1985).
- [1.2] M. Jiménez, S. Aburto, R. Gómez, V. Marquina, M.L Marquina, D. Ríos-Jara; "Premartensitic phase transformation in a TiNi:Fe shape memory alloy studied by Mössbauer spectorscopy"; Hyperfine Interactions, **66**, 345(1991).
- [1.3] C.M. Hwang, M.B. Salomon, C.M. Wayman; " Transformation behaviour of a $Ti_{50} Ni_{47}Fe_3$ alloy "; Philosophical Magazine A, **47**,177 (1983).
- [1.4] J. Ortín, A. Planes; "Thermodynamics and hysteresis behaviour of thermoelastic martensitic transformations", Journal de physique ,Coloquio (C-4), Vol. 1,p.13,1991.

CAPITULO II

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN OPERACIÓN DEL CALORÍMETRO.

2.1 Introducción

Un calorímetro diferencial de barrido es un aparato que permite medir la diferencia de energía liberada o absorbida por una muestra y un material de referencia, en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambas son mantenidas a la misma temperatura, o a un régimen de variación idéntico de la temperatura.

Basados en esta definición, el calorímetro construido consta de las partes siguientes:

- Una celda calorimétrica, que funciona como reservoir de calor de alta inercia térmica, y que permite mantener a la muestra y a la referencia a la misma temperatura. Esta celda cuenta con sensores de la temperatura y de la energía liberada o absorbida por la muestra y la referencia.
- Una cámara adiabática que aísla al conjunto.
- Un sistema que mide, registra y permite el análisis de las diferentes señales.

2.2 Diseño del sistema

La Figura 2.1 muestra el sistema completo. A continuación describiremos con detalle el sistema construido durante el desarrollo de esta tesis.

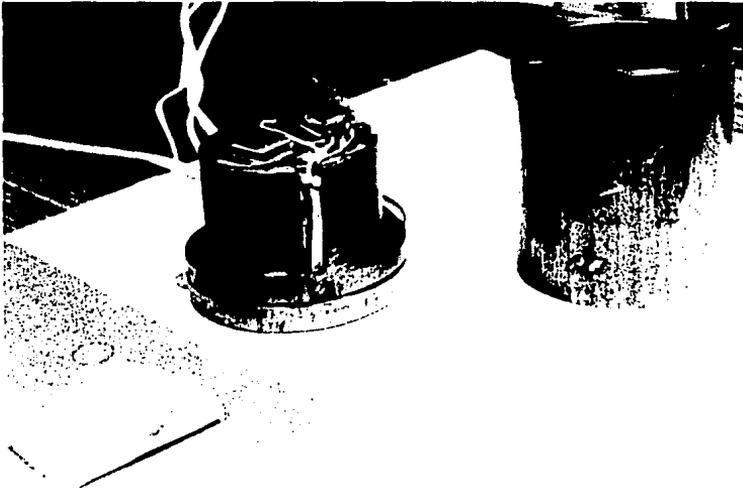


Fig 2.1 Muestra el diseño del calorímetro completo.

2.2.1 Celda calorimétrica y sensores

La celda calorimétrica, esta formada por un soporte de cobre que tiene tres secciones cilíndricas de distintos diámetros y una alta inercia térmica (vea la Fig. 2.2). El cilindro con diámetro mayor (5.1 cm) sirve como base del soporte, y facilita el manejo de los cables, evitando que se rompan. Tiene un espesor de 0.5 cm y se une a una placa circular del mismo diámetro y espesor, de tal manera que los cables quedan presos entre ambos. Le sigue otro cilindro de 4.1 cm de diámetro y 2.2 cm de largo que tiene cuatro canales de 0.5 cm de ancho a lo largo del cilindro. Dos de los canales opuestos se perforan lo suficiente como para fijar una resistencia de platino Pt-100 en uno de ellos, y en el otro, un termopar tipo T (Cobre-Costantán) que se fija con un barniz que es un aislante eléctrico, pero conductor térmico. En la superficie de este cilindro, se colocan los elementos Peltier (sin ningún pegamento) en un montaje

diferencial. Sobre la misma superficie se fijan dos postes aislados eléctricamente del soporte, que unen a los cables de los elementos Peltier con los cables de comunicación de la interfase de un voltímetro de medida. La muestra y la referencia se colocan sobre cada uno de los elementos Peltier. El funcionamiento de estos elementos se explican en el Apéndice I . _

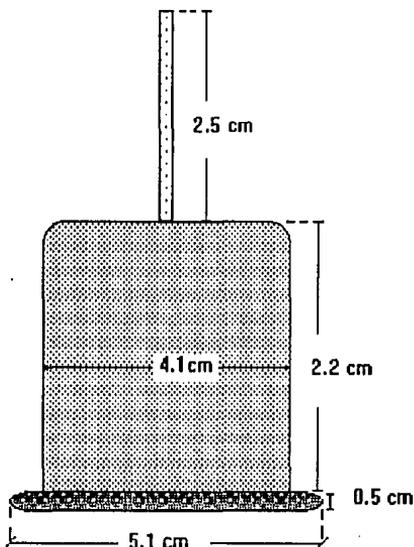


Fig 2.2 Muestra al soporte de cobre dividido en tres cilindro y su tapa.

El tercer cilindro queda en el centro del anterior con un diámetro de 0.5cm y una longitud de 2.5 cm y sirve para deslizar una tapa de plástico rectangular (vea la Fig 2.3), que presiona a las muestras (muestra a estudiar y material de referencia) sobre los Peltier de manera a obtener un buen contacto térmico.

El soporte se cubre con una tapa de cobre de 4.15 cm de diámetro interior, es decir ligeramente mayor que el segundo cilindro y un diámetro exterior igual al cilindro de la base

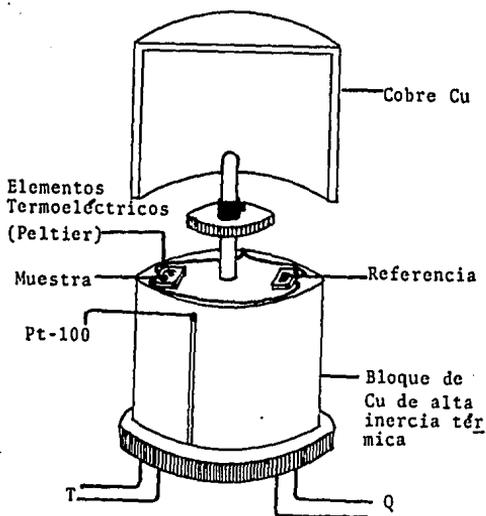


Fig 2.3 Esquema del calorímetro

El termopar se hizo con dos puntas, una de las cuales se usa como punta fría a 0°C (las tablas utilizadas usan esta temperatura como referencia), y la otra para medir la temperatura del calorímetro. También, empleamos otro sensor de temperatura, en este caso una resistencia de platino de 100 Ω (Pt-

100) con dos puntas y que funciona dentro del intervalo -250°C a 600°C , que excede con mucho al intervalo requerido. La señal de la Pt-100 se envía a un termómetro de resistencias (Omega 661) que tiene una incertidumbre 0.3°C . La medida de la temperatura con la resistencia Pt-100, permite un control adicional de esta variable.



Fig 2.4 Fotografía del calorímetro, voltímetro y sistemas de registro (computadora y graficadora)

Por otra parte, la tapa del soporte se rodea con una resistencia de Kantal . El kantal es muy resistente a los cambios bruscos de temperatura, y por esto se eligió. Tiene una resistencia de 13.2Ω y un diámetro de 0.4 mm , que facilita

su manejo. Se aísla con pequeñas cuentas cerámicas y se fija a la tapa con un cinturón de cobre. La resistencia externa (kantal) se emplea para calentar el calorímetro, es decir, se envía un voltaje entre 0 y 15 Vac. con un variac. El voltaje necesario depende de la rapidez con que se desea calentar el aparato, entre mas lento sea el cambio en la temperatura y sin importar si ésta aumenta o disminuye, el proceso podría considerarse, en forma mas real, como isotérmico.

2.2.2 Cámara adiabática

Para tener un control de la temperatura, se aísla el aparato en una cámara adiabática y se le somete a un ambiente frío o caliente; es decir, apartir de una cierta T_0 (temperatura inicial), el calorímetro se calienta mediante una resistencia externa de kantal de 13.2Ω , que rodea a toda la tapa del soporte, o bién se enfría bañandolo en Nitrógeno líquido. El intervalo de temperaturas a las que opera el calorímetro va desde la temperatura del Nitrógeno líquido (-196°C) hasta 100°C , y se barre con una rapidez aproximada de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para enfriar el calorímetro, se emplean dos métodos distintos. En ambos se coloca el calorímetro dentro de una bolsa de plástico, que evita la condensación de agua al enfriarse, y todo esto se mete en un recipiente de aluminio. El primer método consiste en colocar una base de cobre en el interior de la cámara adiabática (dewar) y se cubre con nitrógeno líquido. El uso de esta base de elevada inercia térmica ocasiona que la temperatura baje o suba muy lentamente al colocar el calorímetro sobre ella. La segunda técnica consiste en usar un sistema de sujeción. El calorímetro es suspendido hasta una cierta altura dentro de la cámara (con N líquido). La altura del recipiente de

aluminio con el calorímetro en su interior se controla manualmente, y al igual que el método anterior permite que la temperatura baje o suba apartir de una temperatura inicial pero en menos tiempo.

2.2.3 Sistema de medición, registro y análisis de datos

Finalmente, se envían las diferencias de voltaje en el termopar y en los Peltier a una tarjeta de interfase de un voltímetro (HW 3457A) de 6 1/2 dígitos y se registran los datos, en forma simultánea en una graficadora (GRAPHTEC WX 2300) y una computadora (PC).

La graficadora tiene dos canales, en uno de ellos, se registra el voltaje en los Peltier, y en el otro, el voltaje en el termopar, y se grafica la variación de voltaje en los Peltier, y el voltaje en el termopar contra el tiempo. La velocidad de graficación más común es de 0.2 mV/min y las escalas de graficación en el termopar y los Peltier pueden ser entre 0.5 y 1.0 mV/cm.

El uso de la graficadora no es en realidad indispensable, pero es una herramienta útil para observar directamente los cambios de voltaje y las variaciones de temperatura. También permite verificar que el sistema haya llegado al equilibrio, facilitando la calibración del calorímetro. Sin embargo, se puede prescindir de ella.

La computadora, a su vez, se conecta al voltímetro con una tarjeta de interfase HP-IB, y registra los cambios de voltaje diferencial en los Peltier y el termopar, por medio de un programa diseñado para la adquisición de estos

datos. A continuación se explicará la automatización de datos y el cálculo de las variables termodinámicas.

2.3 Automatización

Este sistema de medida se automatizó mediante tres programas diseñados en el lenguaje de programación Quick Basic. Cada programa tiene funciones independientes; el primer programa permite la adquisición de los datos, el segundo es el más importante, ya que realiza el cálculo de las variables termodinámicas y grafica las curvas calorimétricas en la pantalla de la computadora, y el último envía las curvas calorimétricas a una graficadora (Plotter) para su presentación final.

A continuación se presenta una explicación detallada de cada programa.

2.3.1 Programa para la adquisición de datos.

Este programa sirve para automatizar el registro de datos por medio de una tarjeta de interfase HP-IB que comunica a la computadora con el voltímetro.

En la figura 2.5 se muestra un diagrama de flujo del programa, donde el protocolo de comunicación entre la computadora y el voltímetro es la parte central, ya que permite seleccionar el tipo de señal a medir (en este caso voltaje) y el canal de medida. El voltímetro requiere dos canales distintos, uno para medir el voltaje diferencial en los Peltier, y el otro para medir el voltaje en el termopar. Con una rutina adicional se convierte el voltaje en el termopar a su correspondiente valor de temperatura.

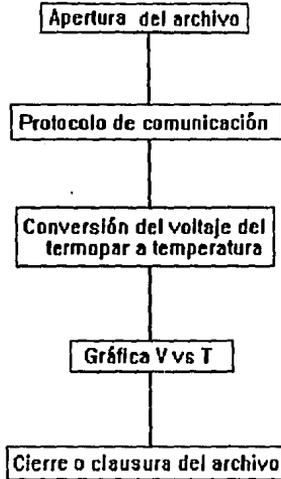


Fig 2.5 Diagrama de flujo del programa de adquisición.

Una vez sensados ambos voltajes se registran en un archivo, como una pareja de datos. Las medidas se repiten por intervalos de tiempo que pueden variar entre segundos y minutos dependiendo de la rapidéz de enfriamiento o calentamiento, y cada pareja de datos se envía al archivo antes mencionado. Este archivo puede almacenar un máximo de 5000 datos, lo que en general resulta suficiente para las curvas calorimétricas consideradas en este trabajo de tesis.

Por otra parte, el programa grafica en la pantalla de la computadora el voltaje diferencial de los Peltier contra la temperatura, permitiendo el control visual de las medidas calorimétricas que se están obteniendo.

2.3.2 Programa de calculo de variables termodinámicas.

Este programa utiliza los archivos creados con el anterior, y realiza el cálculo de las diferentes variables termodinámicas, como son: la entalpía, la entropía, las temperaturas de transición y la fracción transformada. El procedimiento seguido involucra un cálculo cuidadoso de la línea de base.

La figura 2.6 muestra el diagrama de flujo de este programa. Como se mencionó anteriormente, el programa no adquiere los datos, sino únicamente realiza la lectura de los archivos ya creados.

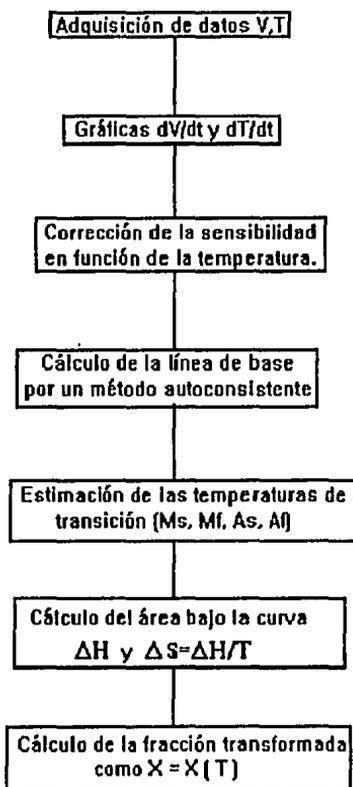


Fig. 2.6 Diagrama de flujo del programa de tratamiento de variables.

Dado que el calor liberado o absorbido es proporcional al voltaje en los Peltier, se puede graficar como una primera aproximación la curva de voltaje diferencial contra el tiempo, sin hacer ninguna otra corrección. Por otra parte, se grafica la curva de variación de temperatura contra el tiempo (T vs t).

Previo al análisis se deben convertir los datos de voltaje para obtener el calor liberado o absorbido. Esta corrección se hace considerando la sensibilidad del sistema (en particular de los elementos Peltier) para obtener la variación temporal del calor (dQ/dt). El cálculo de la sensibilidad requiere la calibración del aparato en el intervalo de temperaturas de operación, que se tratará en el Capítulo III.

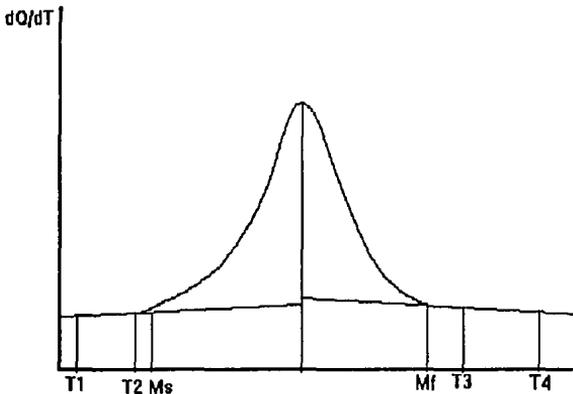
El siguiente paso, es obtener la derivada de la temperatura (dT/dt). Para esto se utiliza la curva T vs t , y se fija una vecindad constante para cada punto de la curva. Una vez fijado el valor de la vecindad, se hace una aproximación parabólica por mínimos cuadrados a la curva T vs t en esa vecindad centrados en un punto de la curva. Posteriormente se calcula la derivada de una parábola en la vecindad y se repite el procedimiento para todos los datos del archivo, guardando el valor de dT/dt para cada punto.

Con los valores de cada punto se obtienen el calor liberado o absorbido como función de la temperatura, al dividir dQ/dt entre su respectivo valor de dT/dt para cada valor de la temperatura.

Una primera rutina permite obtener la temperatura del pico de Transformación. Posteriormente, se realiza un cálculo de la línea de base. Para

explicar esto, consideremos el caso de la transformación inversa (martensita - austenita) durante un calentamiento. La reacción es, por tanto, exotérmica.

El primer paso consiste en una selección por parte del usuario de dos temperaturas en la región de la curva anterior al inicio de la transformación; es decir a temperaturas menores que M_s (T_1 y T_2 en la figura 2.7). De manera equivalente se seleccionan dos temperaturas (T_3 y T_4 en la fig 2.7) en la región posterior a la zona de transformación (superior a M_f).



2.7 Proceso para obtener la línea de base antes y después del pico de transformación.

Entre cada par de temperaturas (T_1 y T_2 ó T_3 y T_4) se realiza un ajuste lineal por mínimos cuadrados; las rectas resultantes corresponden a la línea de base antes y después de la transformación, respectivamente.

Considerando estas rectas, el programa selecciona las temperaturas de inicio y fin de la transformación, como aquéllas a partir de las cuales el valor del calor correspondiente al calor liberado se separa de la recta en cinco milésimas

del valor correspondiente al calor liberado en el pico de la transformación . Estas temperaturas corresponden con M_s y M_f respectivamente.

Una primera aproximación de la fracción transformada en función de la temperatura en la zona de transformación, se obtiene de la siguiente manera (ver Fig. 2.8). Se considera que el valor de la línea de base desde M_s hasta la temperatura del pico, coincide con el valor (Q_{Ms}) en M_s . Apartir del pico y hasta M_f se toma el valor de la línea de base en esta última temperatura (Q_{Mf}) como el correspondiente en ese intervalo.

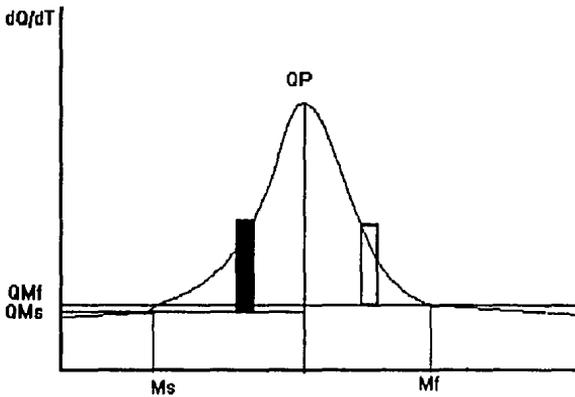


Fig 2.8 Primera aproximación de la línea de base y la fracción transformada

Con esta primera aproximación de la línea de base, en el intervalo de transformación se procede a calcular la integral bajo la curva. Para ello, se calcula el valor promedio del calor liberado entre dos temperaturas contiguas y se multiplica por el valor del intervalo correspondiente. La acumulación de estos valores de áreas nos dá el valor de la integral total. A partir de esta integral se calcula la fracción transformada (x) como:

$$x = 1 - (Q_n / Q_T)$$

donde Q_n es el área de cada intervalo y Q_T es la integral total.

A continuación, se corrige el valor de la línea de base para cada temperatura, considerando un promedio pesado por la fracción transformada, de los valores Q_{Ms} y Q_{Mf} ; es decir el valor de la línea de base en T estaría dado por:

$$Q(T) = xQ_{Ms} + (1-x)Q_{Mf}$$

Con esta nueva línea de base se recalcula la integral total y un nuevo valor de la fracción transformada siguiendo el procedimiento antes descrito.

El proceso se continua de manera autoconsistente, hasta que la diferencia en el cálculo de la integral no excede a un cierto valor pre-establecido (típicamente del orden de 0.001).

En forma análoga, se hace el cálculo de la línea de base y la fracción transformada para una transformación directa (Austenita a Martensita), cambiando únicamente las temperaturas M_s y M_f , por A_s y A_f , y tomando en consideración que la temperatura disminuye.

Los valores de la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS) se calculan entonces considerando las sumas:

$$\Delta H = \sum Q_n$$

$$\Delta S = \Sigma (Q_n / \Delta T_n)$$

Los resultados se presentan finalmente por unidad de masa y se muestran las curvas calorimétricas corregidas con la línea de base, además se presentan la gráfica de la línea de base en función de la temperatura y la fracción transformada en función de la misma (x vs T).

Por último se guardan los valores del calor, ya corregidos por la sensibilidad y la línea de base, y la temperatura en un archivo de registros como una pareja de datos. Para distinguir a este archivo del creado con el programa anterior donde los datos no han sido corregidos, cambia la extensión del archivo (*.dat) por una nueva (*.cor).

Si además se desean graficar en forma permanente, es decir en la graficadora (Plotter) se crea otro archivo con extensión (*.plt).

2.3.3 Programa de graficación

Este programa tiene la finalidad de dar a las curvas calorimétricas una presentación profesional.

El diagrama de flujo del programa se presenta en la figura 2.9. Al igual que el programa de adquisición, la parte fundamental de este programa es el protocolo de comunicación entre el Plotter y la computadora.

La primera parte del programa se dedica a la lectura de los archivos con extensión plt . Una vez, que se han leído estos archivos presenta en la pantalla de la computadora las curvas calorimétricas (dQ/dT vs T), la gráfica de la

fracción transformada en función de la temperatura (x vs T) y la línea de base en función de la temperatura, esto tiene la finalidad de que el usuario seleccione las escalas de graficación y el intervalo de temperaturas a graficar. Posteriormente, envía al plotter cada una de las graficas, es decir, las curvas calorimétricas, la fracción transformada y la línea de base, El hecho de graficar las curvas en el plotter permite que en una misma grafica se presenten, por ejemplo, la fracción transformada de un mismo material para la reacción exotérmica y endotérmica, al igual que en otra grafica se presenten las curvas calorimétricas para ambas reacciones de un mismo material, y con esto se observa la histéresis en temperatura de la transformación que se tratará en el Capítulo III.



Fig 2.9 Diagrama de flujo del programa de graficación.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo presentamos los resultados de medidas calorimétricas de la aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$. Sin embargo, antes de ello, describimos el procedimiento de calibración, así como la determinación de la señal intrínseca (es decir sin muestra).

3.1 Calibración de la respuesta calorimétrica en función de la temperatura.

Para efectuar la calibración, se coloca una resistencia de platino de 49.570Ω sobre uno de los peltier, y en el otro, un material de referencia. Se envía corriente $i = 25.000 \pm 0.005$ mA por un tiempo aproximado de 15 min. y se mide la respuesta del calorímetro a distintas temperaturas (vea la Fig 3.1)

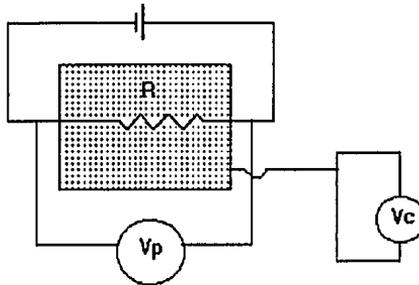


Fig 3.1 Circuito de calibración. R resistencia calefactora de 49.570Ω , V_p es el voltaje en la resistencia, V_c voltaje en los peltier

En forma mas explícita, se elige una temperatura T_0 , y se trata de estabilizar para que durante el procedimiento permanezca estable; la máxima variación permitida a T_0 es de $3\text{ }^\circ\text{C}$ en una hora. Para esto se emplea una resistencia de Kantal y el baño de nitrógeno mencionado en el Capítulo II. Una vez estabilizada la temperatura, se espera a que el calorímetro llegue al equilibrio; es decir, que la diferencia de voltaje en los elementos Peltier (elementos termoeléctricos) sea cercana a cero (menor que 10^{-5} V). Este procedimiento tarda alrededor de 15 min. Posteriormente, se aplica la corriente ($i = 25.000\text{ mA}$) y se estabiliza hasta que la diferencia de voltaje en los Peltier sea constante, lo que experimentalmente ocurre después de aproximadamente 15 min. Una vez estabilizado el sistema, se mide el voltaje V_c en los Peltier. A continuación, se suprime la corriente, y se espera nuevamente al equilibrio. En esta condición se mide el voltaje V_f en los Peltier. Este voltaje corresponde prácticamente al mismo valor que se tenía antes de aplicarle la corriente (vea Fig 3.2).

El procedimiento completo dura una hora para cada temperatura T_0 elegida, y debe cubrirse todo el intervalo desde $-196\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$, tomando un dato cada $15\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente.

Con la ayuda de la graficadora es mucho mas fácil determinar si el sistema ha estabilizado, porque la gráfica de la respuesta de voltaje en los Peltier en función del tiempo se hace con gran sensibilidad (0.2 mV/cm), lo que permite observar directamente cualquier anomalía en el sistema. Por otra parte, este procedimiento permite determinar adecuadamente el tiempo necesario para estabilizar.

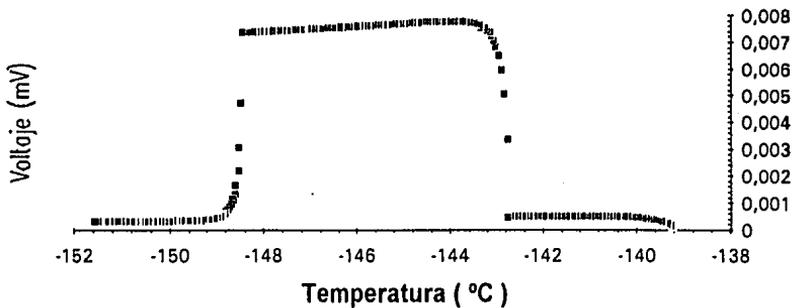


Fig 3.2 Curva típica de calibración .

Con los datos obtenidos se calcula la sensibilidad del sistema para cada T_0 , considerando que:

$$V = V_c - V_b$$

donde V_c es el voltaje en los Peltier con la corriente aplicada y V_b se obtiene de la interpolación entre los puntos inicial y final, es decir, el voltaje antes de aplicar la corriente V_i y el voltaje V_f después de suprimir la corriente, por medio de la siguiente fórmula:

$$V_b = (V_f - V_i / t_f - t_i) (t - t_i) + V_i$$

donde t_i es el tiempo inicial, t_f tiempo final, V_i y V_f son los voltajes antes y después de la corriente.

Finalmente la sensibilidad (S) se calcula como:

$$S = V / W = V / (i V_p) \quad (3.1)$$

donde V es la diferencia en los voltajes, i es la corriente y V_p es el voltaje en la resistencia a la temperatura T_0 .

Por último graficamos la sensibilidad contra la temperatura, obteniendo la curva mostrada en la fig 3.3.

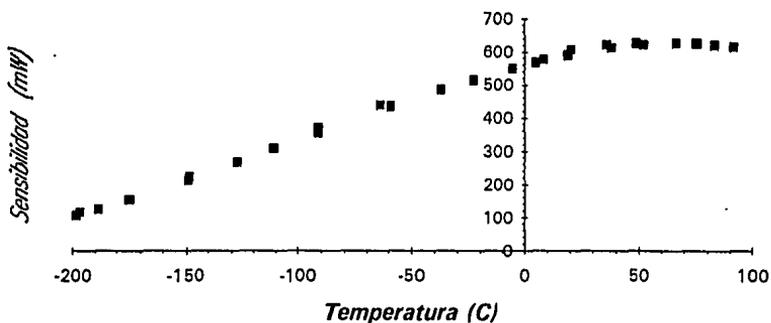


Fig 3.3 Curva de sensibilidad contra la temperatura

Algunos de los datos se midieron varias veces para mejorar la dispersión. Se ajustó un polinomio de tercer grado a la curva de sensibilidad con un error que no excede al 2%.

El polinomio es el siguiente:

$$P(T) \approx 563.25965 + 8.92 \times 10^{-3} T^2 - 2 \times 10^{-5} T^3$$

3.2 Medidas de la señal intrínseca del calorímetro.

Durante el diseño del calorímetro se cuidó que ninguno de los materiales utilizados tuviera una transformación de fase en el intervalo de temperaturas de operación (-196 °C a 100°C), sin embargo, materiales como son el pegamento, la tapa de plástico y los aislantes pueden tener una transformación en este intervalo, que pueden modificar las curvas calorimétricas dando valores erróneos, que podrían ser corregidos al considerarlos como parte de la línea de base. Considerando esto, se hizo una medida sin muestra, con ello se obtiene la curva calorimétrica debida únicamente a los materiales utilizados en el diseño del calorímetro. La curva calorimétrica de la señal intrínseca se muestra en las figuras 3.4 y 3.5 . Estas medidas fueron tomadas al disminuir la temperatura, es decir cuando se enfria (Fig 3.4) y al aumentar la temperatura, es decir cuando se calienta (Fig. 3.5) .

No se observa ningún pico en las curvas calorimétricas, esto implica que los materiales empleados en el diseño no sufren ninguna transformación de fase, ya que no hay absorción o liberación de calor, por lo que no es necesario considerarlos en la línea de base.

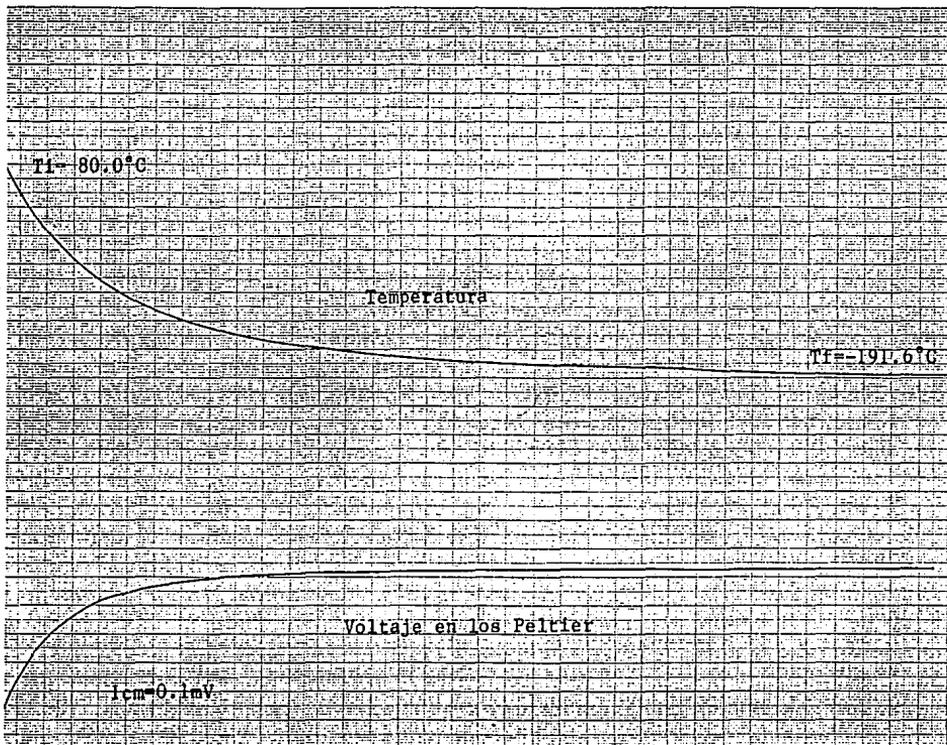


Fig 3.4 Curva calorimétrica de la señal intrínseca al disminuir la temperatura.

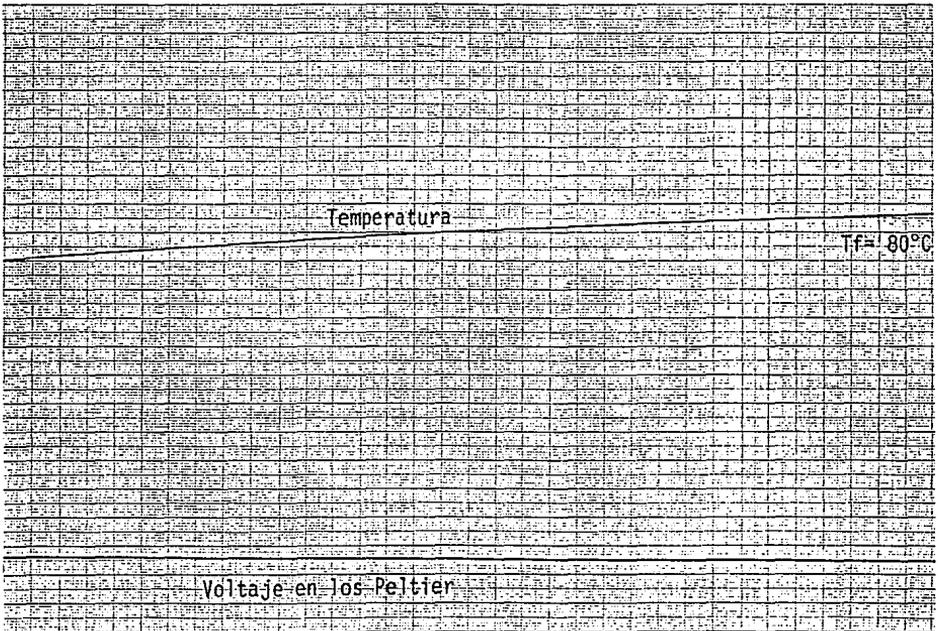
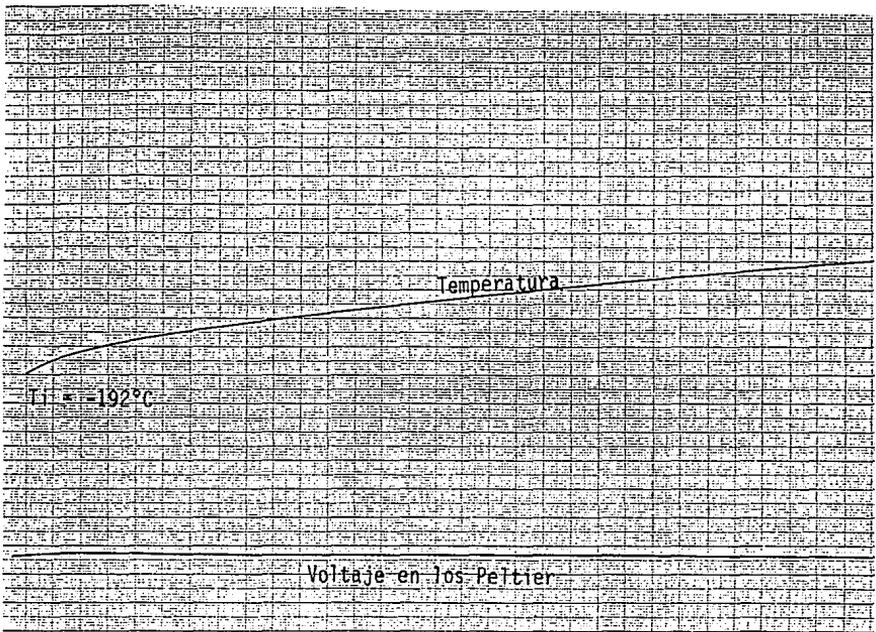


Fig 3.5 Curva calorimétrica de la señal intrínseca al aumentar la temperatura.

3.3 Medidas de las variables termodinámicas de la transformación R en aleaciones $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$.

Finalmente se efectuaron las medidas calorimétrica de la aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$. Basados en el diagrama de fase del Niquel, se encontró que este material no tiene una transformación de fase en el intervalo (-100°C a 25°C), que es el intervalo aproximado donde se da la transformación R o premartensítica para nuestra aleación, por lo tanto se selecciono al Niquel como material de referencia.

Previo al experimento, se hizo un tratamiento térmico de la aleación para asegurar que las celdas estuvieran ordenadas en una estructura cúbica B2. Esto se hizo calentando la muestra a una temperatura de 900°C por 10 mint, se enfrió rápidamente y se volvió a calentar manteniendo la temperatura a 500°C por una hora, dejando que la muestra se enfriara lentamente. Posteriormente ambos materiales fueron pesados.

Se colocaron las muestras en el calorímetro, verificando que el contacto con los Peltier fuera el adecuado, se trató de que la posición para la muestra y la referencia fuera simétrica dentro de la celda calorimétrica y además que el tamaño de las muestras no excediera el área de los Peltier.

Por último, se efectuaron las medidas calorimétricas de la aleación. Primero se elevó la temperatura de las muestras hasta 80°C , por medio de la resistencia de Kantal. La temperatura a la que las muestras se calentaron tiene la finalidad de proporcionar el tiempo suficiente para estabilizar el calorímetro antes de iniciar la transformación. Posteriormente se suprimió la alimentación

de corriente a la resistencia y se colocó el calorímetro en la cámara adiabática (con nitrógeno líquido) por medio del sistema de sujeción mencionado en el Capítulo II. El nitrógeno sólo tocaba la parte más baja de calorímetro y con esto se obtuvo una variación inicial en la temperatura de 2°C/min aproximadamente. Se tomaron los datos de voltaje en los Peltier cada 5 seg, hasta disminuir la temperatura a -100°C.

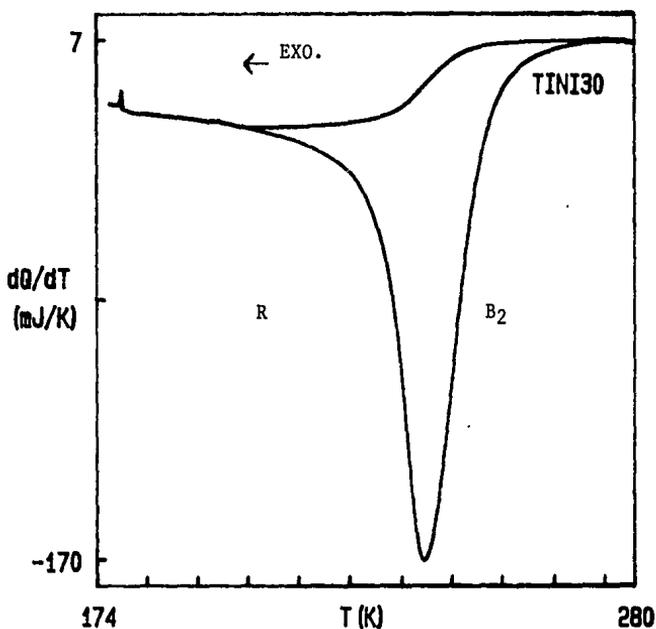


Fig 3.6 Curva calorimétrica de la aleación $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ para la reacción exotérmica.

La curva calorimétrica obtenida se muestra en la figura 3.6. Esta curva se obtuvo para una reacción exotérmica y se calcularon las variables termodinámicas (con el programa de análisis) dando los siguientes resultados:

<p>Reacción Exotérmica</p> <p>$M_s = 204.39 \text{ K}$</p> <p>$M_f = 269.74 \text{ K}$</p> <p>$\Delta H = -4.95 \text{ J/g}$</p> <p>$\Delta S = -0.021 \text{ J/gK}$</p>
--

Se hizo un tratamiento análogo para la reacción endotérmica, primero se enfriaron las muestras a una temperatura de $-110 \text{ }^\circ\text{C}$; por medio del baño de Nitrógeno líquido mencionado en el Capítulo II. Posteriormente, se sacó el calorímetro de la cámara adiabática y se colocó en otra cámara adiabática (Dewar) sin nitrógeno líquido, esto hizo que el calorímetro se calentara en forma natural a una rapidez aproximada de $0.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

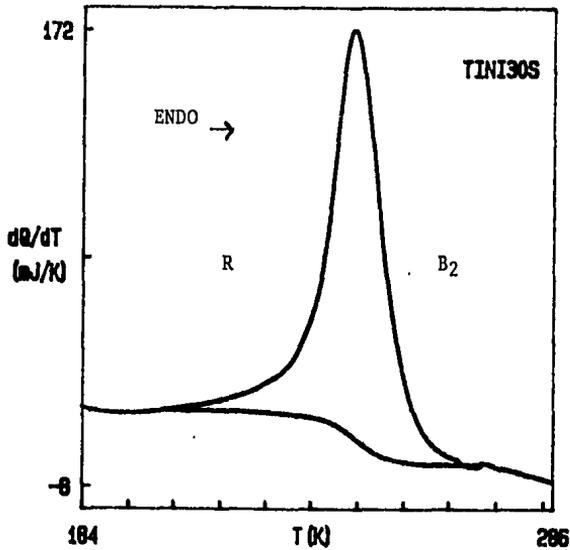


Fig 3.7 Curva calorimétrica de la aleación $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ para la reacción endotérmica.

La curva obtenida se muestra en la fig 3.7 y los resultados calculados por el programa de análisis son los siguientes:

Reacción Endotérmica
As = 201.13 K
Af = 270.78 K
 $\Delta H = 4.88 \text{ J/g}$
 $\Delta S = 0.020 \text{ J/gK}$

La figura 3.8 muestra las curvas de fracción transformada durante las transformaciones directa e inversa en función de la temperatura. De esta figura se puede deducir una histéresis de transformación de 2.5 K.

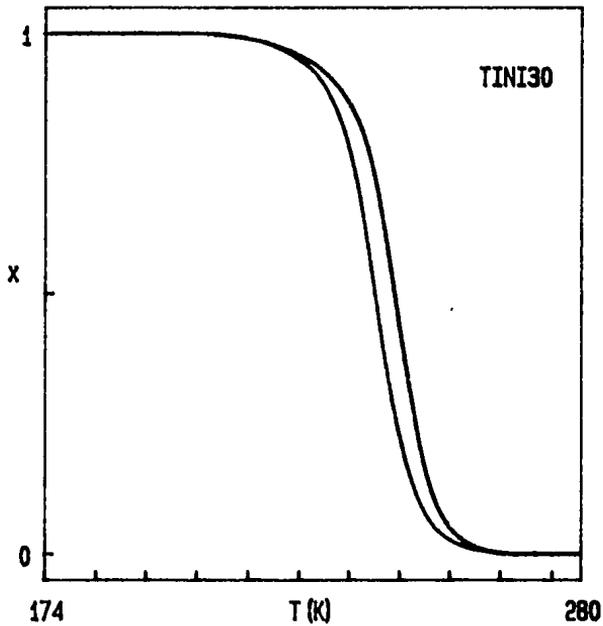


Fig. 3.8 Gráfica de la fracción transformada contra la temperatura

CONCLUSIONES

El calorímetro diferencial de barrido presentado es un nuevo equipo de apoyo a los proyectos de investigación que requieren de alta sensibilidad en las medidas calorimétricas, dentro de un intervalo de operación desde -196°C hasta 80°C .

El sistema completo se construye muy fácilmente y muy rápidamente, los materiales empleados son de bajo costo y se encuentran en el mercado nacional, a excepción de los elementos Peltier que son de importación (Compañía Melcor, USA).

Además, el mantenimiento del sistema no resulta complicado, ya que los elementos Peltier, que son fundamentales en el diseño de este calorímetro, se pueden reemplazar, al igual que cualquier otro componente, sin ninguna dificultad. Sin embargo, en caso de efectuar el remplazo de esos componentes, el sistema requeriría ser calibrado nuevamente; esto representa ajustar un polinomio de aproximación a la curva de sensibilidad, y modificar la corrección de la sensibilidad en el programa de cálculo de variables termodinámicas. Procedimiento que solamente retrasaría el experimento a corto plazo.

El calorímetro presenta una alternativa al empleo de los elementos Peltier, además del tradicional que es en refrigeración. Al sustituir los termopares, que comúnmente se emplean para medir el intercambio de calor entre la muestra y el material de referencia por los elementos Peltier antes mencionados, aumentamos la sensibilidad del sistema.

Los programas de adquisición y cálculo de variables termodinámicas son muy sencillos de modificar, ya que se encuentran en un lenguaje de programación de fácil acceso (Quick-Basic). El programa de cálculo de las variables termodinámicas, proporciona un método menos arbitrario para encontrar las temperaturas de transición que los métodos típicos, que utilizan una "inspección visual" poco precisa.

Se muestra también, una alternativa para calcular la línea de base durante la transición, que puede ser empleada en otros calorímetros y que mejora el cálculo del área del pico, es decir, el valor de calor liberado o absorbido. Además, el programa tiene contemplado que la variación de temperatura puede ser no lineal, por lo que el sistema completo no requiere un controlador de temperatura; aunque este podría ser adaptado, repitiendo el proceso de calibración.

La temperatura del sistema se obtiene por un termopar a dos puntas, una de ellas es una punta fría. Esta punta fría representa un pequeño problema debido a que mantener la temperatura a 0°C durante algunos experimentos largos (3hrs o más), es muy complicado. Por esta razón se agregó una resistencia de platino (Pt-100), que permite corroborar los valores de temperatura medidos por el termopar. Aunque esta resistencia de platino pudo haber sido usada para obtener la señal de temperatura en el programa de adquisición de datos, esto no fue posible debido a que ello requería de una salida digital que por el momento no se tiene. Sin embargo las medidas que se obtienen en temperatura varían tan sólo en 1 ó 2°C, lo que por el momento no resulta un problema grave, debido a que los experimentos realizados tienen una duración de sólo 1 a 2 horas.

El calorímetro se diseñó pensando en transformaciones de sólido a sólido, pero podría ser utilizado con líquidos. Esto requiere de un procedimiento previo, para encerrar los líquidos muestra y referencia en cápsulas equivalentes, fabricadas con un material que no presente transformaciones de fase en el intervalo de operación.

Finalmente, a partir de las variables calorimétricas obtenidas para las aleaciones $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ mostradas en el Capítulo III, se concluye que presentan las siguientes características:

- a) El valor de la entalpía para las reacciones exotérmica y endotérmica es pequeño (aproximadamente 4.9 J/g en valor absoluto) comparada con el valor en la entalpía para una transformación martensítica (del orden de 20 J/g) [4.1]
- b) Un valor pequeño en la entalpía implica que el calor latente asociado con la misma es pequeño.
- c) Se tiene una transformación de primer orden termodinámico, con una histéresis en temperatura es aproximadamente de 2.5 K, que resulta ser pequeña comparada con la histéresis en temperatura de una transformación martensítica que es de aproximadamente 10 ó 20 K.
- d) La transformación medida es del tipo martensítica o al menos es una transformación debida a una deformación de corte, con un alto grado de termoelasticidad.

e) Debido a que la histéresis en temperatura es pequeña, esta aleación puede ser usada en distintas aplicaciones.

Referencias:

[4.1] D. Rios-Jara, Tesis doctoral, INSA-Lyon, Francia, 1984.

Proyección:

El calorímetro podría ser mejorado, con un sistema adicional que controle la variación de temperatura, es decir, que se pueda seleccionar la rapidez de calentamiento o enfriamiento y esta se mantenga constante durante el experimento.

La resistencia de platino puede sustituir a las medidas de temperatura del termopar con una salida digital, que reduciría el error en la temperatura.

Sin embargo, todo esto podría ser considerado en un nuevo diseño. Este calorímetro puede ser el prototipo de otros muchos y da la posibilidad de tener un sistema de alta sensibilidad y bajo costo, que podría ser construido en centros de investigación que cuentan con pocos recursos económicos.

APENDICE I

En nuestro caso los elementos termoeléctricos o Peltier se usan para medir el calor liberado o absorbido por la muestra y por la referencia al variar la temperatura del sistema. Sin embargo, comunmente este tipo de dispositivos son utilizados en refrigeración y basan su funcionamiento en el efecto Peltier. Fabricados por la compañía Melcor en USA, los Peltier utilizados son de la serie FCO. 45-66-05 L que están construidos con elementos semiconductores tipo N y P a base de Teluro y Bismuto en forma de lingotes orientados policristalinos, con un intervalo de temperatura de utilización entre -150°C y 80°C .

El efecto Peltier consiste en la evolución calorífica que acompaña al flujo de una corriente eléctrica a través de una unión isotérmica de dos materiales A y B. Es decir, si tenemos un material A con N_A electrones de conducción por unidad, de volumen, que poseen una energía media E_A y una velocidad de fuga Δu_A , y análogamente consideramos N_B , E_B , y Δu_B para el material B, tenemos que:

$$\Delta J_u = N_A E_A (\Delta u_A) - N_B E_B (\Delta u_B) \quad (\text{A.1})$$

donde ΔJ_u es la densidad de flujo de calor total. Además, la densidad de corriente I en los materiales A y B es igual, por lo tanto:

$$I = N_A e (\Delta u_A) = N_B e (\Delta u_B) \quad (\text{A.2})$$

sustituyendo la ec. A.2 en la ec. A.1 obtenemos:

$$\Delta J_u = I/e (E_A - E_B) \quad (\text{A.3})$$

Si $E_A \neq E_B$ entonces se da una absorción o una liberación de calor que es proporcional a la primera potencia del flujo de corriente I ; es decir, si medimos la corriente se puede encontrar el calor liberado o absorbido por la muestra, mientras se mantiene a la unión a la misma temperatura. Es interesante notar que el circuito solo se cierra con nuestro aparato de medida.

El efecto Peltier no es el único que se presenta en los elementos termoeléctricos, también se presenta el efecto Seebeck.

El efecto Seebeck se debe a que en el punto de unión de dos metales distintos se crea una diferencia de potencial, debida a que algunos de los electrones en el material con una función de trabajo menor tienden a irse al metal con una función de trabajo mayor. La Figura A.1 muestra el circuito de dos materiales distintos y el sistema de medida. Si las dos uniones mostradas en la Figura A.1 presentan una diferencia de temperaturas, se observa un voltaje o fuerza electromotriz entre ellas. El voltaje que se obtiene depende de la diferencia de temperaturas entre los puntos de unión.

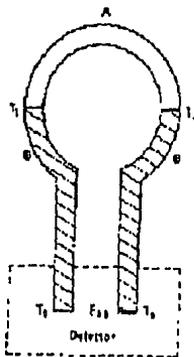


Fig. A.1 a) Circuito asimétrico construido por dos metales diferentes A y B. .

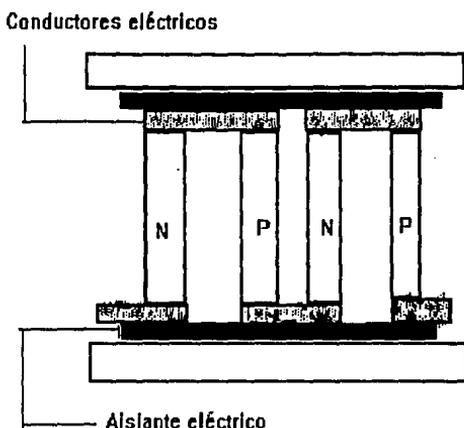


Fig A.2 Esquema del interior de los elementos Peltier.

En el caso de los elementos Peltier utilizados en nuestro calorímetro (Ver Fig. A.2) esta diferencia de temperaturas se crea entre las uniones superiores de cada uno de los semiconductores que los componen, y que están en contacto con la muestra, y las uniones inferiores, que se encuentran en contacto con el reservorio de calor (base de cobre). Este es el efecto predominante con el que medimos el calor liberado o absorbido, dado que el efecto Peltier se presenta únicamente, cuando se mide el voltaje por medio de un voltímetro, y la corriente que circula en este caso es muy pequeña.

Lo anterior se da en cada elemento Peltier. Nuestro calorímetro cuenta con dos elementos Peltier, en uno de ellos se coloca la muestra, lo que produce una diferencia de potencial V_m ; En el otro se coloca un material de referencia, resultando en una diferencia de potencial V_r . Tal referencia se puede cambiar dependiendo de la muestra a estudiar, pero necesariamente este material de referencia no debe sufrir una transformación de fase en el intervalo de operación.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

del calorímetro, que va de -196°C a 100°C . Como ambos Peltier se conectan en un montaje diferencial (ver la fig A.3) se obtiene la diferencia de voltajes V como:

$$V = V_m - V_r \tag{A.4}$$

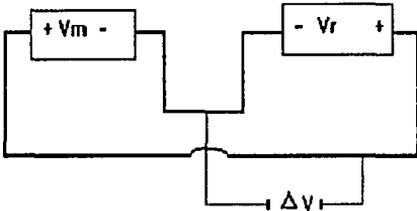


Fig A.3 Muestra los peltier en un montaje diferencial.

Dado que la respuesta en voltaje de los elementos Peltier es una función de la temperatura, se debe obtener la sensibilidad de los elementos termoeléctricos por calibración en función de la temperatura. Procedimiento que será descrito en el capítulo III.

Bibliografía General

- 1) R.D. Barnard, "Thermoelectricity in metals alloys", Taylor & Francis Ltd.,1972,
- 2) H.B. Callen, "Termodinamics and introduction to thermostatics", Wiley, 1985, segunda edición.
- 3) J.W. Christian, " The theory of transformation in metals and alloys", Pergamon Press,1968.
- 4) C.J. Keatch, " Differential Thermal Analysis and Differencial Scanning Calorimetry: Similarities and Diferences",Proceedings of the meeting of the thermal methods group on fundamental and quantitative applications of DTA and DSC, Stokes Poges, Noviembre 15-16,p.217.
- 5) R.C. Mackenzie, "Diferencial Thermal Analysis", Academic Press, 1970.
- 6) J. Ortín, A.Planes; "Thermodinamics and hysteresis behaviour of thermoelastic martensitic transformation",Journal de Physique, 1991,1,c4 -13.
- 7) E. Patoor, "Thermomechanical properties of shape memory alloys",Curso Tecnology & Processing of shape memory materials, Montreal, Canada, 1993.
- 8) D. Rios-Jara, Tesis doctoral, INSA-Lyon, Francia, 1984.
- 9) R. A. Swalin, "Thermodinamics of solids", Wiley, 1972, segunda edición.
- 10) F. Trochu, "Thermodynamics of martensitic transformation", Curso Tecnology & Processing of shape memory materials, Montreal, Canada, 1993.
- 11) B. Wunderlinch, "Thermal Analysis", Academic Press, 1991.
- 12) J. Wulff, H.W. Hayden, W.G. Moffatt, "Propiedades mecánicas", Limusa,1982.
- 13) M.V. Zemansky y R.H. Dittman," Calor y termodinámica", Mc. Graw Hill, 1985, sexta edición.