



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Calibración, Prueba y Aplicaciones de un Dilatómetro con
Horno de Reflexión Esférico.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Físico

PRESENTA:

Ricardo Saúl García Jiménez

TUTOR

Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza

Ciudad Universitaria, CDMX, 2016





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 esta 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.

Hoja de Datos del Jurado

| | |
|-------------------------------|---|
| 1. Datos del alumno | 1. Datos del alumno |
| Apellido paterno | García |
| Apellido materno | Jiménez |
| Nombre(s) | Ricardo Saúl |
| Teléfono | 55 18 89 82 69 |
| Universidad | Universidad Nacional Autónoma de México |
| Facultad | Facultad de Ciencias |
| Carrera | Física |
| Número de cuenta | 307053745 |
| 2. Datos del tutor | 2. Datos del tutor |
| Grado | Dr |
| Nombre(s) | Eligio Alberto |
| Apellido paterno | Orozco |
| Apellido materno | Mendoza |
| 3. Datos del sinodal 1 | 3. Datos del sinodal 1 |
| Grado | Dr |
| Nombre(s) | Chumin |
| Apellido paterno | Wang |
| Apellido materno | Chen |
| 4. Datos del sinodal 2 | 4. Datos del sinodal 2 |
| Grado | Dra |
| Nombre(s) | Bertha |
| Apellido paterno | Molina |
| Apellido materno | Brito |
| 5. Datos del sinodal 3 | 5. Datos del sinodal 3 |
| Grado | Dr |
| Nombre(s) | Lauro |
| Apellido paterno | Bucio |
| Apellido materno | Galindo |
| 6. Datos del sinodal 4 | 6. Datos del sinodal 4 |
| Grado | Dra |
| Nombre(s) | Teresa |
| Apellido paterno | Pi |
| Apellido materno | Puig |
| 7. Datos del trabajo escrito. | 7. Datos del trabajo escrito |
| Título | Calibración, Prueba y Aplicaciones de un |
| Subtítulo | Dilatómetro con Horno de Reflexión Esférico |
| Número de páginas | 54p |
| Año | 2016 |

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Calibración, Prueba y Aplicaciones de un
Dilatómetro con Horno de Reflexión Esférico.**

por

Ricardo Saúl García Jiménez

Tesis presentada en cumplimiento parcial por el
grado de Licenciado en Ciencias Físicas

en la

Facultad de Ciencias
Departamento de Física

Declaración de Autoría

Yo, Ricardo Saúl García Jiménez, declaro que esta tesis titulada, 'Calibración, Prueba y Aplicaciones de un Dilatómetro con Horno de Reflexión Esférico.' y que el trabajo presentado son míos. Yo confirmo que:

- Este trabajo fue hecho completamente o principalmente mientras obtenía el grado de Licenciado en esta universidad.
- Donde he consultado el trabajo publicado de otros, esto es claramente atribuido.
- Donde he citado el trabajo de otros, la fuente es siempre dada. Con la excepción de tales citas, esta tesis es enteramente mi propio trabajo.
- He agradecido a las fuentes principales de ayuda.
- Donde la tesis está basada en trabajo hecho por mi en conjunto con otros, he hecho claro exactamente que fue hecho por otro y que fue mi contribución.

Firma:

Fecha:

“El principio de la ciencia, casi la definición, es el siguiente: «La prueba de todo conocimiento es el experimento». El experimento es el único juez de la verdad científica”

Richard Feynman

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Resumen

Facultad de Ciencias
Departamento de Física

Licenciado en Ciencias Físicas

por Ricardo Saúl García Jiménez

En esta tesis se describe el proceso de adaptación de un horno esférico a un dilatómetro previamente construido en el "Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales" del Instituto de Física de la UNAM.

Esta adaptación permite el estudio de propiedades térmicas tales como la dilatación y las transformaciones de fase de muestras materiales de dimensiones del orden de algunos milímetros.

Como una de las aplicaciones, se presenta el caso de la expansión térmica de mono cristales de yeso y su relación con el proceso de deshidratación con el aumento de la temperatura de este mineral, lo que da lugar a la transformación del yeso a basanita y finalmente a anhidrita.

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Eligio Alberto Orozco Mendoza, por permitirme desarrollarme en el ámbito experimental.

A mis compañeros del Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, particularmente a Ing. Germain Castro, I. Q. M. Erendira Martínez, Tec. Ángel Osornio; por sus consejos, recomendaciones, y ayuda brindada.

A los técnicos académicos del IFUNAM, M. en I. Gerardo Daniel Rayo López, Ing. María Cristina Zorrilla Cangas y M. en C. Jorge Barreto Rentería, cuya labor contribuyó a la realización del trabajo que se presenta.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM «IN101414» «Cambios Microestructurales Inducidos por Ondas de Choque en Materiales Naturales y Sintéticos». Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

Índice general

| | |
|---|-------------|
| Declaración de Autoría | I |
| Abstract | III |
| Agradecimientos | IV |
| Lista de Figuras | VII |
| Lista de Tablas | VIII |
| Abreviaciones | IX |
| Constantes Físicas | X |
| | |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Expansión Térmica | 1 |
| 1.1.1. Expansión Térmica Negativa | 3 |
| 1.1.1.1. Transiciones de Fase | 4 |
| 1.2. Yeso | 5 |
| 1.3. Técnicas Experimentales Adicionales que se Emplearon en el Presente Estudio. | 6 |
| 1.4. Difracción de Rayos X | 6 |
| 1.4.1. Dispersión Inelástica | 8 |
| 1.4.2. Dispersión Elástica | 8 |
| 1.5. Espectroscopía Raman | 8 |
| | |
| 2. Descripción de la Instrumentación | 11 |
| 2.1. Dilatómetro | 12 |
| 2.2. Horno de Reflexión Esférico | 13 |
| 2.2.1. Termopares | 14 |
| 2.2.2. Calibración del Horno | 15 |
| 2.2.3. Sistema de Enfriamiento | 15 |
| 2.3. LVDT: Transformador diferencial de variación lineal | 16 |
| 2.3.1. Funcionamiento | 16 |
| 2.4. Controlador de Temperatura | 17 |
| 2.5. Sistema de Adquisición de Datos | 17 |

| | |
|--|-----------|
| 3. Calibración | 19 |
| 3.1. Punto Focal del Horno | 19 |
| 3.2. Temperatura en la Zona de Calentamiento | 21 |
| 3.3. Calibración de LVDT | 23 |
| 3.4. Calibración de Dilatómetro | 24 |
| 4. Dilatación Térmica de Cristales de Yeso | 26 |
| 4.1. Condiciones del Experimento de Dilatación Térmica | 27 |
| 4.2. Resultados | 28 |
| 4.2.1. Análisis de la muestra de yeso mediante Difracción de Rayos X (XRD) | 29 |
| 4.2.1.1. Análisis de la muestra de Yeso por el método Difracción de Rayos X de polvos. | 29 |
| 4.2.2. Espectroscopía Raman | 31 |
| Conclusiones. | 35 |
| Mejoras y Futuras Aplicaciones. | 36 |
| Bibliografía | 38 |

Índice de figuras

| | | |
|------|---|----|
| 1.1. | La estructura de entramado en 2D muestra como se contrae la celda unitaria de una estructura ideal como consecuencia del movimiento rotacional [1]. | 3 |
| 1.2. | Cambio de los parámetros de red de $PbTiO_3$ en función de la temperatura [2]. . | 4 |
| 1.3. | Sistema monoclinico 2/m centrado en las caras [3]. | 5 |
| 1.4. | Estructura cristalina del yeso [4]. | 5 |
| 1.5. | Dispersión elástica de una onda monocromática en un cristal cúbico [5]. | 7 |
| 1.6. | Esquema de Sistema de Espectroscopía Raman [6] | 9 |
| 1.7. | Esquema de transición de niveles energéticos [6]. | 9 |
| 2.1. | Diagrama de conjunto del dilatómetro | 12 |
| 2.2. | Horno de Reflexión Esférico | 14 |
| 2.3. | Sección transversal de LVDT [7]. | 16 |
| 2.4. | Ejemplo de rampa de temperatura. | 17 |
| 3.1. | Fotoreistencia montada en soporte de teflón. | 19 |
| 3.2. | Curva para la calibración del horno: Punto Focal. | 20 |
| 3.3. | Curva para calibración del horno: temperatura en la zona de calentamiento. Las distancias corresponden a la separación entre los espejos medida desde su base, y $V_{max} = 127V$ | 22 |
| 3.4. | Curva de Calibración para LVDT DC-EC 050 | 23 |
| 3.5. | Curva de calibración con cobre electrolítico. | 24 |
| 3.6. | Curva de calibración con acero inoxidable 304. | 25 |
| 4.1. | Cristales de yeso obtenidos en la cueva de las espadas, mina de Naica, Chihuahua-México [8]. | 26 |
| 4.2. | Longitud relativa ($\Delta L/L$) en función de la temperatura(T). | 28 |
| 4.3. | Derivada de la curva $\Delta L/L$ vs T | 29 |
| 4.4. | Identificación con la fase de anhidrita de la muestra por difracción de rayos X. . | 30 |
| 4.5. | Identificación con la fase de sulfato de calcio dihidrato de la muestra por difracción de rayos X. | 31 |
| 4.6. | Espectro Raman característico del yeso, con los diferentes modos vibracionales identificados. | 32 |
| 4.7. | Modos Raman de extensión-contracción de la muestra de Yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2). | 33 |
| 4.8. | Posición del modo simétrico ν_1 de la muestra de yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2). | 34 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| 3.1. Comparativa de valores de coeficientes de expansión térmica. | 25 |
| 4.1. Valores encontrados del coeficiente de expansión térmica(α) del yeso para distintas regiones de temperatura. | 28 |
| 4.2. Índices de Miller correspondientes a los picos de mayor intensidad. | 30 |

Abreviaciones

LVDT Transformador **D**iferencial de **V**ariación **L**ineal

XRD Difracción de **R**ayos **X**

Constantes Físicas

| Nombre | Símbolo | Valor |
|------------------------|------------|---|
| Carga elemental | e | $1.60217662 \times 10^{-19}C$ |
| Constante de Boltzmann | κ_B | $1.38064852 \times 10^{-23} \frac{m^2 kg}{s^2 K}$ |

Dedicada a mis padres Araceli y José Juan, a mi hermano Rodrigo, a esa linda razón Montserrat, y a mis amigos y compañeros de batalla.

Capítulo 1

Introducción

En la Ciencia e Ingeniería de Materiales, y en consecuencia en la industria, es un requerimiento básico el tener un buen entendimiento de las propiedades mecánicas, térmicas, y eléctricas de todos los materiales posibles. Una de estas propiedades es la expansión térmica, que es de mayor interés para la industria metalmeccánica y de la construcción; considérese por ejemplo la industria aeroespacial, por sólo mencionar alguna.

La mayoría de los materiales tienden a expandirse cuando se les somete a temperaturas elevadas y presión constante, pero recientemente se han encontrado materiales que presentan un comportamiento contrario, es decir, que se contraen al calentarse, o dicho de otro modo, tienen un coeficiente de expansión térmica negativa, generalmente asociado a cambios de fase [1].

Lo anterior nos motivó a estudiar las propiedades térmicas de materiales, y por ello a desarrollar un instrumento que permita hacer esta labor con precisión en muestras de dimensiones del orden de *mm*. El objetivo de esta tesis es presentar la construcción, calibración y prueba de un dilatómetro capaz de medir la expansión térmica de materiales. Como ejemplo se muestran los resultados de la expansión térmica de cristales de yeso de la mina de Naica (Chihuahua-México) que se obtuvieron con este instrumento.

1.1. Expansión Térmica

El término de expansión térmica se usa para describir la dependencia con la temperatura de parámetros geométricos bajo ciertas condiciones. Esta puede ser positiva o negativa. En el caso de un material sólido, estos parámetros pueden ser su longitud o su volumen, cuando se trata de las propiedades intrínsecas del material, tales parámetros geométricos son independientes del tamaño de la muestra, y a nivel microscópico se relacionan con el parámetro de red de la celda cristalina [1].

El origen de la expansión térmica es la energía responsable de las vibraciones, traslaciones

y rotaciones presentes en cualquier material con temperatura mayor a $0K$. Para visualizar la expansión térmica se pueden considerar los modos vibracionales de cada átomo atrayéndose entre sí, lo que hace decrecer la distancia entre los átomos. También se puede considerar un pozo de potencial de una molécula diatómica, en el cual al incrementar la temperatura, la población de los niveles de mayor energía vibracional crece, provocando la elongación de las distancias interatómicas. Ambos mecanismos descritos tienen efectos opuestos, por lo que la expansión puede ser positiva o negativa, dependiendo de cual sea mayor.

En un principio se puede asumir que en un intervalo de temperatura amplio, el incremento relativo de la longitud ε_l es una función lineal de cambios de primer orden, es decir,

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica lineal.

Es sabido que el crecimiento directo de la longitud Δl de un cuerpo al calentarse es directamente proporcional a su longitud inicial l_0 , al aumento de temperatura ΔT , y del tipo de material. Tal dependencia se expresa a través del coeficiente característico de cada material. Este es el coeficiente de expansión térmica lineal α [9].

Reacomodando los términos en la ecuación (1.1), se tiene que las unidades de α son

$$[\alpha] = \frac{1}{^\circ C}, \quad (1.2)$$

en diversos estándares, en hojas de datos de materiales [10–13] se suele reportar a las unidades de α como

$$[\alpha] = \frac{\hat{L}}{\bar{L} \cdot ^\circ C}$$

donde \hat{L} y \bar{L} representan unidades de longitud, que pueden diferir en su orden de magnitud; por ejemplo \hat{L} puede estar en μm y \bar{L} en m .

En una descripción más adecuada [9], se debe considerar que los cambios en la temperatura son lo suficientemente pequeños de modo que el coeficiente de expansión térmica lineal está dado por

$$\alpha = \frac{d\varepsilon_l}{dT} \quad (1.3)$$

por lo que la ecuación que determina la expansión térmica viene dada por

$$\varepsilon_l = \int \alpha(T) dT \quad (1.4)$$

Una vez obtenida la forma analítica de ε es posible obtener fácilmente a α como función de T . El coeficiente de expansión térmica se puede generalizar como un tensor [14] o campo tensorial. Sí se considera el tensor de deformaciones ε_{ij} y T la temperatura absoluta de un sólido

termoelástico, el campo tensorial o tensor de expansión térmica se define como

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial T} \right|_{\sigma}, \quad (1.5)$$

donde σ representa el tensor de esfuerzos. Note que hay cierta similitud entre esta ecuación y la ecuación (1.3), y recordando que el tensor de deformaciones se define en términos del vector de desplazamiento, se puede apreciar la relación entre el desplazamiento y la temperatura. Por lo que la ecuación (1.3) sería un caso particular del tensor de expansión térmica.

1.1.1. Expansión Térmica Negativa

Desde un punto de vista geométrico, la expansión térmica negativa puede resultar de un efecto geométrico en los poliedros de coordinación de los átomos de la red [1]. Los poliedros de coordinación se forman al entrelazarse un átomo central con N átomos que lo circundan, en este caso se dice que el átomo central está coordinado a los N átomos que lo circundan, y se define a N como su número de coordinación (NC). El conjunto de átomos circundantes al átomo central forma un poliedro de coordinación en torno al átomo central, que puede ser un tetraedro ($NC = 4$), un octaedro ($NC = 6$), etc., tales como tetrahedral AX_4 y/o octahedral AX_6 , en donde A es un metal y X puede ser oxígeno (O), azufre (S), nitrógeno (N), carbono (C) o algún otro átomo no metálico. Algunos ejemplos de estas estructuras son el β -cuarzo, ZrW_2O_8 y ZrV_2O_7 . Por ejemplo si se considera la rotación de las unidades rígidas o la flexión en vértice compartido por estas unidades, se puede obtener un efecto de contracción.

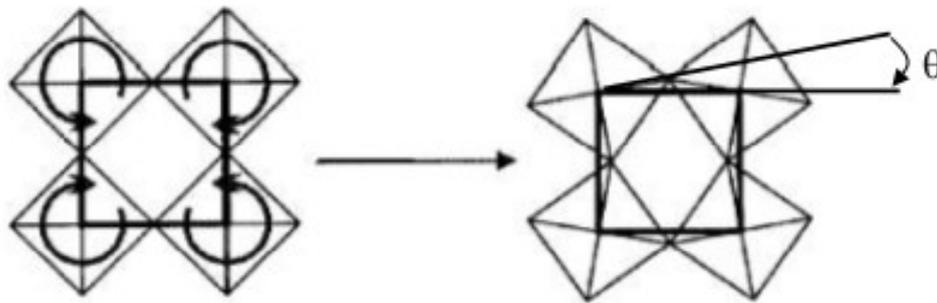


FIGURA 1.1: La estructura de entramado en 2D muestra como se contrae la celda unitaria de una estructura ideal como consecuencia del movimiento rotacional [1].

El área A de una celda unitaria en 2D para un ángulo θ está dado por

$$A(\theta) = A_0 \cos^2(\theta) \approx A_0(1 - \eta_A \theta^2) \quad (1.6)$$

donde η_A es una constante geométrica específica de algún modo de rotación. Las fluctuaciones angulares de estos poliedros rígidos se incrementan debido a la agitación térmica. Esto se ve reflejado en el aumento del valor esperado del ángulo de distorsión térmica $\langle \theta^2 \rangle_T$.

1.1.1.1. Transiciones de Fase

En estado sólido pueden ocurrir transiciones de fase sólido-sólido, es decir, un material en estado de agregación sólido mantiene este mismo estado, sin embargo, su estructura cristalina cambia. Por ejemplo, el hierro fundido se solidifica al llegar a 1538°C , a esta temperatura la estructura cristalina del hierro es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y se le llama δ -hierro, al continuar enfriándose el hierro, su estructura cristalina vuelve a cambiar, esto ocurre a 1394°C y su estructura cristalina se vuelve cúbica centrada en las caras (FCC); al continuar enfriándose el hierro regresa a la estructura BCC, esto ocurre a 912°C y se le llama α -hierro, a esta temperatura el hierro es paramagnético, y al llegar a 770°C el hierro conserva su estructura cristalina pero se vuelve ferromagnético [15].

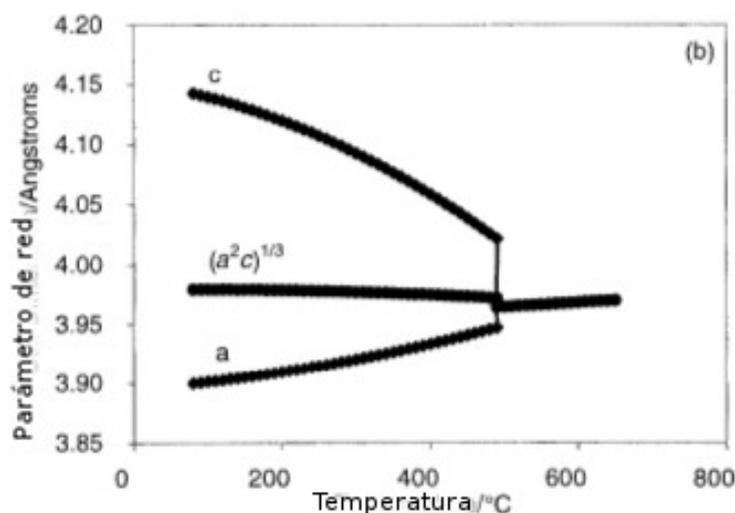


FIGURA 1.2: Cambio de los parámetros de red de $PbTiO_3$ en función de la temperatura [2].

En algunas circunstancias, la longitud de enlace promedio en sólidos puede decrecer con la temperatura, aunque sea en un intervalo estrecho de temperaturas. De una curva típica de fuerza de enlace-longitud de enlace, se puede inferir, por ejemplo, que la longitud de enlace de un octaedro de MO_6 siempre será más corta que la longitud de enlace promedio de un octaedro irregular [2]. El mecanismo responsable de que aparezca una expansión térmica negativa al acercarse a una transición de fase es la relación fuerza de enlace-longitud de enlace. Un ejemplo de ello se puede observar en la dependencia de la temperatura de los parámetros de red del $PbTiO_3$ al acercarse a su transición ferroeléctrica-paraeléctrica a 490°C .

1.2. Yeso

La forma más común de yeso es el sulfato de calcio dihidratado, cuya fórmula química es $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y se puede encontrar naturalmente en yacimientos en desiertos, cuevas, rocas sedimentarias, y en el fondo de cuerpos de agua. Algunas de sus formas cristalinas reciben el nombre alabastro (masas compactas microcristalinas), o selenita (cristales transparentes) [3].

El yeso es un ejemplo de mineral con estructura cristalina monoclinica. Los cristales con simetría monoclinica se caracterizan por la presencia de un eje binario de simetría (simetría puntual 2) o un plano de simetría (simetría puntual m); en caso de presentarse los dos, el eje binario es perpendicular al plano de simetría (simetría puntual $2/m$). Como consecuencia, uno de los ejes cristalográficos (colineal al eje binario o perpendicular al plano de simetría) es perpendicular a los otros dos, y forman entre sí un ángulo distinto a 90° (el ángulo monoclinico).

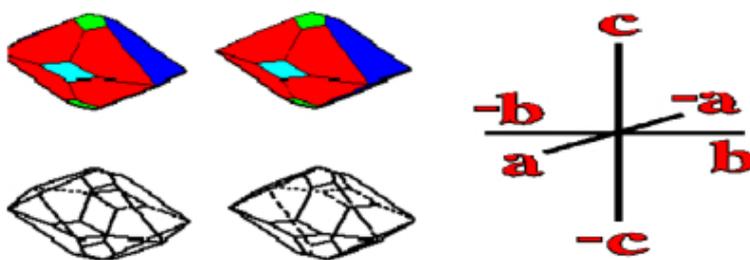


FIGURA 1.3: Sistema monoclinico $2/m$ centrado en las caras [3].

Existen variedades de yeso de las cuales resaltan el selítico, cristalizado, laminar, fibrosas, nodulares. En las exploraciones a la mina de Naica (Chihuahua, México) se han descubierto cavidades que contienen cristales gigantes de yeso facetados y transparentes de al rededor de 12 m de longitud y 1 m de ancho. El crecimiento cristalino evidencia que estos cristales gigantes se debieron formar en soluciones con valores de sobresaturación bajos. Otros análisis muestran que hubo fluidos de baja salinidad a una temperatura de 54°C , la cual es ligeramente menor a la temperatura en la que la anhidrita es igual de soluble que el yeso.

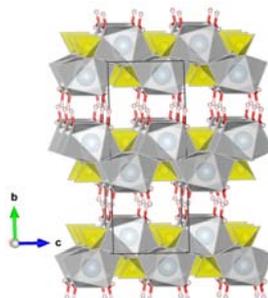


FIGURA 1.4: Estructura cristalina del yeso [4].

El yeso se emplea en la agricultura para neutralizar los suelos alcalinos y salinos, y también para mejorar la permeabilidad de los materiales arcillosos, además de aportar azufre a los suelos; con ello los suelos de cultivo tienen más nutrientes y en consecuencia son más productivos. Otro efecto del yeso es la estabilización de la materia orgánica al disminuir la toxicidad de los metales pesados.

En la construcción se utiliza en guarnecidos, enlucidos, prefabricados y relieves arquitectónicos, debido a sus propiedades de aislamiento y regulación higrométrica. También se emplea como agente retardante en la producción de cemento.

Otros usos incluyen tratamiento de aguas residuales, limpieza de vinos, refinación de azúcar, como fuente de calcio en fármacos, elaboración de vendas de yeso, fabricación de moldes quirúrgicos y la producción de pasta dentífrica [3].

1.3. Técnicas Experimentales Adicionales que se Emplearon en el Presente Estudio.

1.4. Difracción de Rayos X

La difracción es el fenómeno que determina si algo se comporta como una onda, y ya que la radiación electromagnética tiene este comportamiento se aprovecha para la identificación de fases cristalinas. Al tener un comportamiento ondulatorio, la radiación electromagnética sigue el principio de superposición, esto significa que en un punto del espacio donde dos o más ondas se superponen, la intensidad del campo eléctrico \vec{E} en ese punto es igual a la suma vectorial de las intensidades, por lo que se considera al fenómeno de interferencia como la interacción de dos o más ondas produciendo una irradiación resultante que se desvía de la suma de las irradiancias componentes [16].

No existe una distinción física significativa entre interferencia y difracción, sin embargo, se considera que la interferencia es un fenómeno ocasionado por la interacción de pocas ondas, mientras que la difracción es un fenómeno que involucra a un gran número de ondas [17]. En un sentido histórico, se puede entender a la difracción como la desviación de la luz de su propagación rectilínea al encontrar un obstáculo, lo cual tiene mayor sentido si se toma en cuenta el principio de Huygens-Fresnel, el cual establece que todo punto de un frente de ondas sin obstrucciones, en un instante dado, sirve como una fuente secundaria de *onduletes*; y la amplitud del campo es la superposición de las amplitudes de estos *onduletes* [16]. Por lo que el fenómeno de interferencia es parte del fenómeno de difracción.

Los rayos X [5] se descubrieron al impactar electrones acelerados con materia, lo que produce una radiación altamente penetrante, que provoca que un material fosforescente brillara. Posteriormente se encontró que esta radiación son ondas electromagnéticas que resultan de la pérdida

de energía de los electrones.

Un cristal consiste de un arreglo periódico de átomos, y cada uno de ellos puede dispersar ondas electromagnéticas. Al interactuar con las ondas electromagnéticas, los átomos comienzan a vibrar con la misma frecuencia característica, formando dipolos que radían en la misma frecuencia. En el caso de los rayos X, se tiene una onda monocromática que es dispersada por el cristal, debido al arreglo periódico del cristal, sólo en ciertas direcciones se podrá observar interferencia constructiva. Estas condiciones se pueden obtener de forma geométrica considerando un frente de ondas monocromático dispersado por un cristal cúbico.

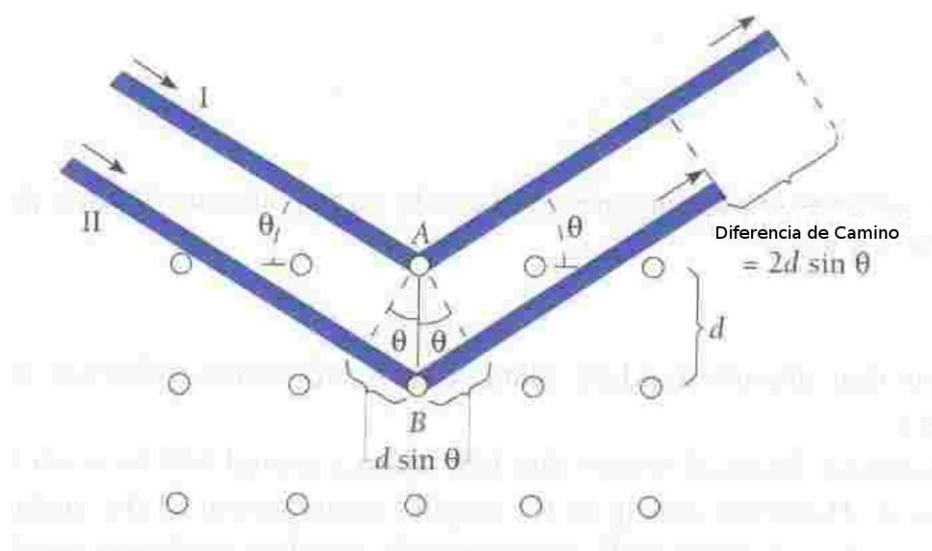


FIGURA 1.5: Dispersión elástica de una onda monocromática en un cristal cúbico [5].

Al suponer un cristal cúbico, se tiene que en el arreglo periódico los átomos están igualmente espaciados en todas direcciones (ver figura 1.5). Haciendo uso de la ley de reflexión, se tiene que el ángulo con el que incide la onda plana es igual al ángulo con el que es reflejada, por lo que la distancia recorrida por la onda incidente es igual a la que recorre la onda reflejada, esto es que la onda II viaja $d \sin(\theta)$ más al incidir y al ser reflejada, por lo que la diferencia de camino óptico es $2d \sin(\theta)$, y la condición de interferencia constructiva nos dice que la diferencia de camino óptico debe ser un número entero de veces la longitud de onda, esto es

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (1.7)$$

donde d es la separación entre átomos o distancia interplanar, θ el ángulo de incidencia, y λ es la longitud de onda. Gracias a esta ecuación se puede conocer el espacio entre planos de la red cristalina si se conoce la longitud de onda. Usualmente el blanco del difractómetro es cobre, el cual tiene una longitud de onda característica $K_{\alpha 1}$ de 1.54056 \AA . Esto hace de la difracción de rayos X, una técnica con la cual se puede hallar la estructura de un material. De forma más

general, esta ecuación se suele escribir como

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1.8)$$

donde hkl denotan a los índices de Miller, los cuales se utilizan para especificar planos en una red cristalina, tal que d_{hkl} es la distancia (interplanar) entre planos con índices (hkl) .

1.4.1. Dispersión Inelástica

La dispersión inelástica de rayos X ocurre cuando la energía de la onda es absorbida por la muestra que se estudia, lo cual excita a un electrón de las capas interiores a un nivel energético más alto. Este tipo de dispersión reduce la energía o incrementa la longitud de onda del rayo saliente. La dispersión inelástica resulta útil para conocer estas excitaciones en la materia, pero no para conocer la distribución de dispersores dentro de la materia o estructura cristalina.

1.4.2. Dispersión Elástica

En este tipo de dispersión el rayo que sale de la muestra tiene la misma energía o la misma longitud de onda que el rayo de entrada, sólo que con diferente dirección. Este tipo de dispersión es la que se utiliza para conocer la distribución de dispersores en la materia (estructura cristalina), es decir, cómo están acomodados los átomos o moléculas del material; usualmente los rayos X utilizados son del orden de 1\AA .

1.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica desarrollada después del descubrimiento hecho por C. V. Raman en 1928 [18], en la cual describe una nueva forma de radiación debido a la dispersión inelástica de la luz monocromática al incidir en la superficie de un material. La radiación dispersada por las moléculas del material contiene fotones de la misma frecuencia del haz incidente, pero una parte de esta radiación dispersada contiene fotones cuyas frecuencias presentan un cambio o corrimiento; estos fotones con frecuencias diferentes constituyen el espectro Raman, el cual sirve para caracterizar un material tanto cualitativa como cuantitativamente.

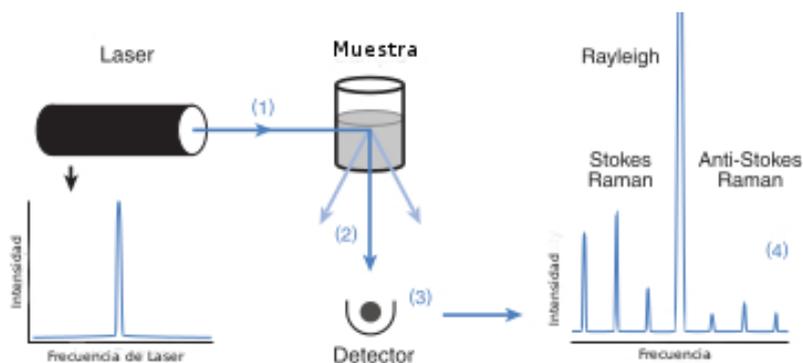


FIGURA 1.6: Esquema de Sistema de Espectroscopía Raman [6]

(1) El láser excita la muestra. (2) La luz es dispersada. (3) Parte de la luz dispersada es registrada por el detector. (4) El espectro muestra luz a la frecuencia original del láser, y las características espectrales Raman únicas de la muestra.

En la actualidad, los sistemas de espectroscopía Raman utilizan láseres como fuente de luz monocromática. Gran parte de la radiación incidente que es dispersada por el material, es de la misma frecuencia que del haz incidente, esta radiación recibe el nombre de dispersión Rayleigh o de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña porción de la luz dispersada tiene una frecuencia distinta, esto se debe a un cambio en los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas.

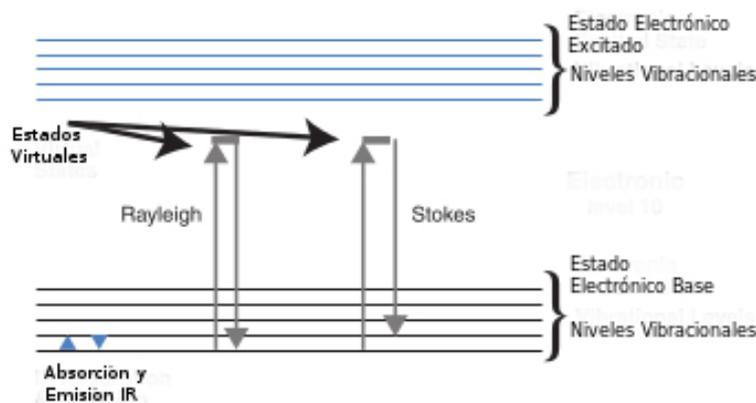


FIGURA 1.7: Esquema de transición de niveles energéticos [6].

El láser utilizado en espectroscopía Raman puede ser considerado como una onda electromagnética con un vector de campo eléctrico \vec{E} , al incidir sobre la superficie de la muestra, este campo induce un momento dipolar $\vec{P} = \alpha\vec{E}$, donde α representa la polarizabilidad molecular de la muestra. Este momento dipolar deforma la molécula de forma periódica, por lo que la molécula comienza a vibrar con una frecuencia característica ν_m , es decir, al excitarse las moléculas con el láser de frecuencia ν_0 estas se convierten en dipolos oscilantes. Como se muestra en la figura 1.7, el campo eléctrico del láser al inducir un momento dipolar en las moléculas de la muestra,

eleva la energía del sistema, el estado de polarización forma estados virtuales de energía, y la relajación del sistema es casi instantánea, el resultado de la relajación del sistema al pasar a esos estados virtuales de energía es la dispersión de la luz. La luz dispersada tiene una frecuencia con un corrimiento que se llama corrimiento Stokes-Raman si es de una frecuencia más corta que la del láser ($\nu_0 - \nu_m$), y anti-Stokes-Raman si es de una frecuencia mayor que la del láser ($\nu_0 + \nu_m$).

La espectroscopía Raman se suele utilizar en complemento con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), ya que las vibraciones que son activas en el infrarrojo frecuentemente son inactivas o débiles en el espectro Raman. Por ello la espectroscopía Raman provee información clave de la estructura molecular y de la muestra.

Capítulo 2

Descripción de la Instrumentación

Se entenderá por *instrumento* a un dispositivo cuya función primaria es la de registrar una respuesta (cantidad física medible) ante la aplicación de una excitación a un sistema durante un fenómeno natural. En el instrumento, se tiene la intervención humana, y puede tener un diseño y construcción complicado [19].

Se le llama *instrumentación* al diseño, construcción y provisión de instrumentos de medición y control; y al estado de estar equipado con o controlado por tales instrumentos de forma colectiva [20]. La instrumentación es parte de los procesos de medición y control de un laboratorio, línea de producción o manufactura. Por ello el desarrollo y calibración de instrumentos e instrumentación es necesario en la investigación, particularmente en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales.

Por otra parte, las propiedades térmicas de los materiales juegan un papel importante para el desarrollo de nuevas tecnologías, instrumentos y materiales, por ello es necesario conocer estas características físicas. Para estudiar la expansión térmica de materiales se emplean diferentes instrumentos, en particular los dilatómetros, que en general están constituidos por un horno para calentar la muestra a estudiar, un sensor de temperatura para monitoreo de la temperatura, y un sensor de deformación para rastrear la expansión térmica del material bajo estudio.

Como ya se mencionó anteriormente, en esta tesis se presenta la calibración, prueba, y aplicaciones de un dilatómetro para el estudio de la expansión térmica de materiales. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de conjunto del instrumento que se adaptó.

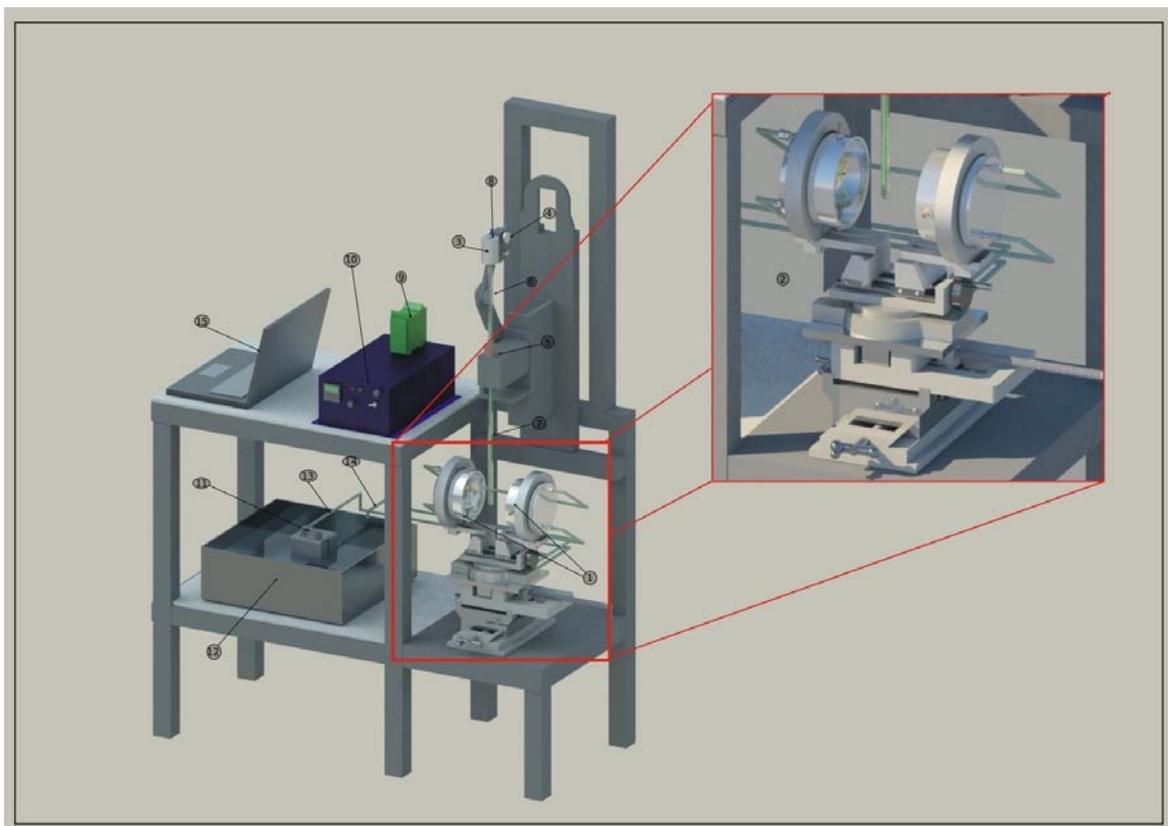


FIGURA 2.1: Diagrama de conjunto del dilatómetro

1: Horno de reflexión esférico. 2: Detalle horno. 3: LVDT. 4: Tornillo micrométrico. 5: Soporte para tubo de cuarzo. 6: Tubo de cuarzo de $\frac{1}{2}$ pulgada. 7: Tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ pulgada. 8: Varilla de cuarzo de $\frac{1}{8}$ pulgada. 9: Fuente para LVDT. 10: Controlador de temperatura. 11: Bomba para agua. 12: Contenedor de agua refrigerante. 13: Manguera de entrada de agua refrigerante. 14: Manguera de salida de agua refrigerante. 15: Computadora.

2.1. Dilatómetro

El sistema completo que integra al horno y al LVDT (del inglés Linear Variable Differential Transformer) se denomina Dilatómetro (Figura 2.1), este sistema es capaz de medir con gran precisión las variaciones en la longitud debidas al cambio de la temperatura del material que se tiene dentro del horno, y además es capaz de medir estas variaciones en el momento que se calienta una muestra en el horno, es decir, se pueden obtener medidas de la variación en la longitud de la muestra mientras está a una temperatura controlada, sin tener que sacarla del horno para medir y así minimizar el error en las mediciones por el cambio de temperatura que tendría la muestra al ser removida del horno.

Para poder calentar la muestra, el Dilatómetro tiene un tubo de cuarzo de 0.5 pulgadas de diámetro y 75cm de largo (Figura 2.1.6), este tubo está abierto de un extremo y en el otro extremo sólo tiene una pequeña abertura que permite colocar un termopar para medir la temperatura de

control. Dentro de este tubo se encuentra otro tubo de cuarzo de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro y 75cm de largo (Figura 2.1.7); este tubo se encuentra abierto en un extremo y cerrado en el otro. Es en este tubo donde se colocan las muestras y cuenta con un termopar para medir la temperatura de la muestra.

Para medir las variaciones en la longitud se cuenta con una varilla de cuarzo de $\frac{1}{8}$ de pulgada de diámetro (Figura 2.1.8), un extremo de la varilla está en contacto con la muestra, mientras que en el otro extremo de la varilla está colocado el núcleo del LVDT.

Adicionalmente el instrumento necesita un sistema de refrigeración para los espejos del horno (Figura 2.1.11, 2.1.12, 2.1.13, 2.1.14), un sistema de control de temperatura (Figura 2.1.10), y un sistema de adquisición de datos (Figura 2.1.15).

2.2. Horno de Reflexión Esférico

El horno está formado por dos hemisferios de "duraluminio" (Al 94 – 96 %, Cu 4 – 6 %, con trazas de Mg) de 12.33 cm de diámetro [21]. Para realizar el calentamiento se utilizan dos lámparas foto-ópticas de halógeno *OSRAM FAD54574* de 650W, las cuales están conectadas a un controlador de temperatura *West 6400*, y montadas en los espejos por dos electrodos de cobre aislados de los espejos con un par de pasamuros de teflón. Un pequeño resorte de compresión permite que los electrodos mantengan a las lámparas en su posición. Para evitar la deformación de los espejos por los efectos termoelásticos, los espejos cuentan cada uno con cavidades en su parte posterior por las cuales se hace circular agua. La entrada de agua refrigerante está en la parte inferior de los espejos y la salida en la parte superior con el fin de evitar la formación de burbujas en estas cavidades.

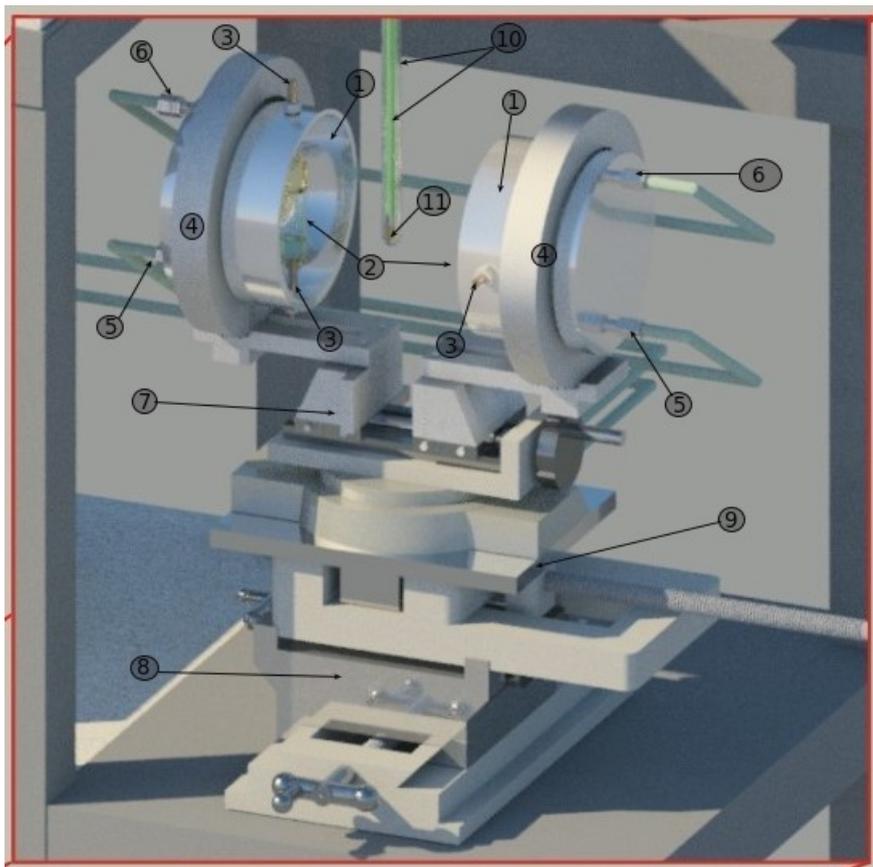


FIGURA 2.2: Horno de Reflexión Esférico

1: Espejos. 2: Bulbos. 3: Electrodo. 4: Anillos de acero. 5: Entrada de agua. 6: Salida de agua.
7: Base de desplazamiento. 8: Mesa XY. 9: Base de Aluminio. 10: Tubo de cuarzo. 11: Muestra.

Cada hemisferio está sujeto por un anillo de acero, por cada anillo pasan tres tornillos prisioneros que sirven para asegurar los espejos. Estos anillos se sujetan a las placas de desplazamiento horizontal de la base mediante otro tornillo prisionero, la base permite que los espejos tengan un desplazamiento horizontal o en arco. Los anillos y los tornillos prisioneros sirven para poder alinear los espejos de frente. Las piezas de latón están huecas y sirven para colocar termopares y evitar el sobrecalentamiento del horno. Para mantener la temperatura del horno y evitar el intercambio de calor con el ambiente se utiliza un forro de lana sintética que cubre ambos espejos.

2.2.1. Termopares

Una parte esencial del funcionamiento del Dilatómetro son los termopares. Los termopares son sensores de temperatura los cuales están formados por la unión de dos materiales conductores de electricidad, la diferencia de temperatura en la unión produce una diferencia de potencial (voltaje). A esto se le conoce como efecto Seebeck [22]. Este voltaje se puede medir e interpretar

como una medida de temperatura.

El Dilatómetro cuenta con dos termopares tipo K (cromel-alumel), los cuales se calibraron de acuerdo a las tablas que da el fabricante. Dichos termopares están muy cercanos entre si y están colocados en la zona de calentamiento. Uno de ellos sirve de referencia y esta conectado al controlador de temperatura (Figura 2.1(10)), este permite al controlador monitorear la temperatura y determinar la potencia que se suministra a las lámparas. La señal del segundo termopar pasa por una fase de amplificación para después ser recibida en la tarjeta adquisidora de datos y se registra en la computadora. Esta es la señal de medición.

2.2.2. Calibración del Horno

Se hicieron dos calibraciones, una para determinar el foco de cada espejo y otra para determinar la temperatura que puede alcanzar la zona de calentamiento con voltaje constante, y a diferentes distancias entre los espejos.

Para determinar el punto focal del espejo se utilizó una fotoresistencia, la cual fue montada en una pieza de teflón, plana de un lado y hueca del otro. El diámetro interior es de $\frac{1}{4}$ de pulgada, y el diámetro exterior es de $\frac{1}{2}$ de pulgada, la profundidad del lado hueco es de 2.00cm. Esta pieza de teflón sirvió para que se pudiera colocar la fotoresistencia de frente al espejo, para aislar las terminales de la fotoresistencia, y para que se pudiera colocar en una varilla de acero de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro. Esta varilla se introdujo por la parte posterior del espejo, donde se encuentra la pieza de latón. La fotoresistencia se desplazó 10.000cm desde el bulbo, en pasos de 0.200cm con sus terminales previamente conectadas a un multímetro *Amprobe 35XP-A*; las lámparas se encendieron con un variac de 120V_{AC} a 60Hz y 25A, al 10%. En la segunda calibración se obtuvo el comportamiento del horno a diferentes voltajes, y distintas distancias, esto permitió conocer cual es la temperatura que puede alcanzar en la zona de calentamiento. Para ello de nueva cuenta se utilizó un variac y un termopar conectado a un multímetro *Amprobe 35XP-A*.

El procedimiento y resultados utilizados para la calibración se explicaran en el capítulo 3.

2.2.3. Sistema de Enfriamiento

Debido a que el horno alcanza temperaturas por encima del punto de fusión del aluminio (660.3^{circ}C), en especial en el punto focal, es necesario que los espejos cuenten con un sistema de enfriamiento. El enfriamiento se logra haciendo circular agua por las cavidades posteriores de los espejos (Fig. 2.2(5,6)) utilizando una bomba de agua P-AAA 523500 que tiene un rendimiento de 7.57 litros por minuto. El agua es separada en dos vías para ser suministrada a ambos espejos, ésta entra desde la parte inferior del espejo desplazándose hacia la parte superior, haciendo que salga el aire que pudiera estar contenido dentro de las cavidades de los espejos y

evitar problemas como la cavitación, y más importante, evitar la fundición y deformación de los espejos.

2.3. LVDT: Transformador diferencial de variación lineal

El transformador diferencial de variación lineal, LVDT por sus siglas en inglés, es un transductor electromecánico que produce una salida eléctrica proporcional al desplazamiento de un núcleo móvil. El LVDT ofrece varias ventajas para la medición, tales como una medición sin fricción. Ya que el núcleo y el embobinado no están en contacto, esto también hace que la vida útil del LVDT sea más larga. Al obtenerse una señal eléctrica se puede tener una resolución tan alta como sea necesaria [23].

2.3.1. Funcionamiento

El LVDT consiste de una bobina primaria de alambre magnético enrollado al rededor de un carrete cilíndrico de un material no conductor y no ferromagnético. Dos bobinas secundarias están enrolladas simétricamente sobre la bobina primaria, separadas por un aislante eléctrico y conectadas en serie, opuestamente, es decir en modo diferencial [7].

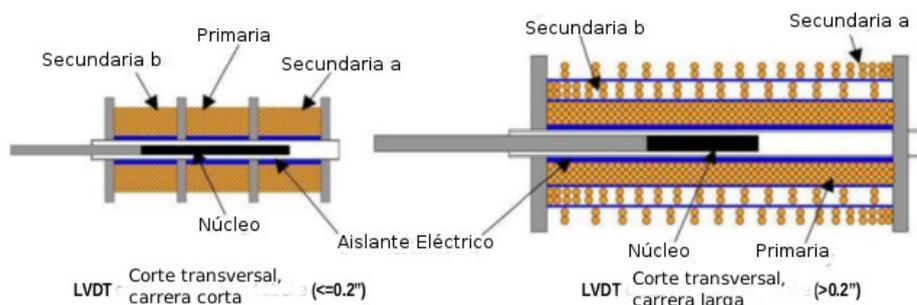


FIGURA 2.3: Sección transversal de LVDT [7].

Cuando se le suministra un voltaje a la bobina principal (V_0), este voltaje produce una corriente en la bobina primaria, función de la impedancia de entrada. Esta corriente genera un flujo magnético canalizado por el núcleo ferromagnético (Fe-Ni 50-50), el cual induce voltajes secundarios V_a y V_b . Las bobinas secundarias están colocadas de tal manera que la amplitud del voltaje diferencial de salida ($V_a - V_b$) sea proporcional a la posición del núcleo [7, 23], dicho de otro modo, la diferencia de fase de la señal de voltaje secundaria respecto de la señal de voltaje primaria es proporcional a la posición del núcleo, de esta manera se puede medir la posición con

este dispositivo.

Para obtener una medida de distancia se hace una calibración utilizando un micrómetro, con lo que se puede establecer una relación lineal entre voltaje y distancia de la forma

$$V = bd + c \quad (2.1)$$

donde b es la pendiente de la curva con unidades de V/mm , V es el voltaje registrado, d es la distancia que se desplazó el núcleo, y c es la ordenada al origen de la curva con unidades de V .

2.4. Controlador de Temperatura

El calentamiento tiene una forma de rampa a lo largo del tiempo; esto se logra utilizando un controlador de temperatura *West 6400*, el cual permite programar el aumento, la estabilidad y la disminución de la temperatura como función del tiempo.

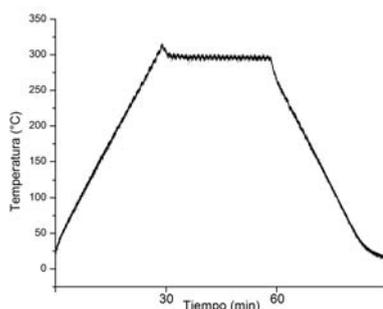


FIGURA 2.4: Ejemplo de rampa de temperatura.

El uso de este controlador permite subir, bajar o mantener la temperatura por el tiempo que sea necesario. Este controlador requiere de un termopar de referencia, que se coloca lo más cerca de la muestra para garantizar que esta llegue a la temperatura programada. Este termopar le sirve al controlador para determinar cuanta potencia debe entregar a las lámparas para calentar la muestra.

2.5. Sistema de Adquisición de Datos

Para registrar los datos de desplazamiento y temperatura durante un experimento de calentamiento de una muestra, se utilizó la tarjeta adquirente de datos (*DAQ NI USB-6009* de *National Instruments*), la cual cuenta con 8 canales de entrada analógica y una interfaz USB. Esta

tarjeta actúa como interfaz entre los sensores, en este caso termopar y LVDT. El termopar de medición pasa por una fase de amplificación y la señal amplificada es recibida por la DAQ, la cual transmite la señal a una computadora. El LVDT no requiere de una fase de amplificación, ya que es alimentado con $\pm 15V$, lo cual hace que la señal de salida sea del orden de Volts; la salida del LVDT es recibida por la DAQ y ésta la transmite a la computadora.

La tarjeta adquisidora de datos o dispositivo DAQ actúa como interfaz entre los sensores, termopar y LVDT, y en este caso convierte las señales analógicas en digitales y las transmite a la computadora gracias al acoplamiento USB que posee. Estas señales se interpretan mediante un programa previamente desarrollado en la plataforma de programación de *LabView* de *National Instruments*, el cual registra y muestra en pantalla las mediciones. Con esto se tiene un dispositivo capaz de medir en tiempo real temperatura y desplazamiento.

Capítulo 3

Calibración

La calibración es la acción de ajustar, con la mayor exactitud posible, las indicaciones de un instrumento de medida con los valores de la magnitud que ha de medir [24]. Esta parte es lo más importante para el uso y funcionamiento del dilatómetro, ya que sin la calibración los datos obtenidos con este instrumento serían erróneos e inútiles. Puesto que las partes principales del Dilatómetro son el horno y el LVDT, a continuación se hará la descripción del procedimiento seguido para calibrar estos elementos y del Dilatómetro en conjunto.

3.1. Punto Focal del Horno

Debido a que el horno está compuesto por dos espejos esféricos, la zona óptima de calentamiento está alrededor del punto focal conjunto, y ya que la fuente de luz no es una fuente puntual, la calibración del horno requirió que se encontrara el punto focal para determinar la distancia entre los espejos, y en donde se colocaría la muestra. Por lo tanto, como primer paso en el proceso de calibración del Dilatómetro se procedió a definir esta zona.



FIGURA 3.1: Fotoresistencia montada en soporte de teflón.

Para determinar el punto focal del espejo se utilizó una fotoresistencia cuya resistencia a temperatura ambiente es de $3.0k\Omega$, la cual fue montada en un soporte de teflón, tal como se muestra en la figura 3.1. El soporte es plano de un lado y hueco del otro, el diámetro interior es de $\frac{1}{4}$ de pulgada y el diámetro exterior es de $\frac{1}{2}$ de pulgada, la profundidad es de $2.00cm$. Este soporte de teflón sirvió para que se pudiera colocar la fotoresistencia de frente al espejo para aislar sus terminales, y para que se pudiera colocar en una varilla de acero de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro. Esta varilla se introdujo por la parte posterior del espejo, donde se encuentra la pieza de latón (Figura 2.2). La fotoresistencia se desplazó $10.000cm$ a lo largo del eje de los espejos desde el bulbo, en pasos de $0.200cm$ con sus terminales previamente conectadas a un multímetro *Amprobe 35XP-A*; las lámparas se encendieron con un variac de $120V_{AC}$ a $60Hz$ y $25A$, al 10% . Los puntos focales de los espejos se localizaron por separado con las lámparas respectivas encendidas a baja potencia para evitar el sobrecalentamiento del soporte de teflón y de la fotoresistencia

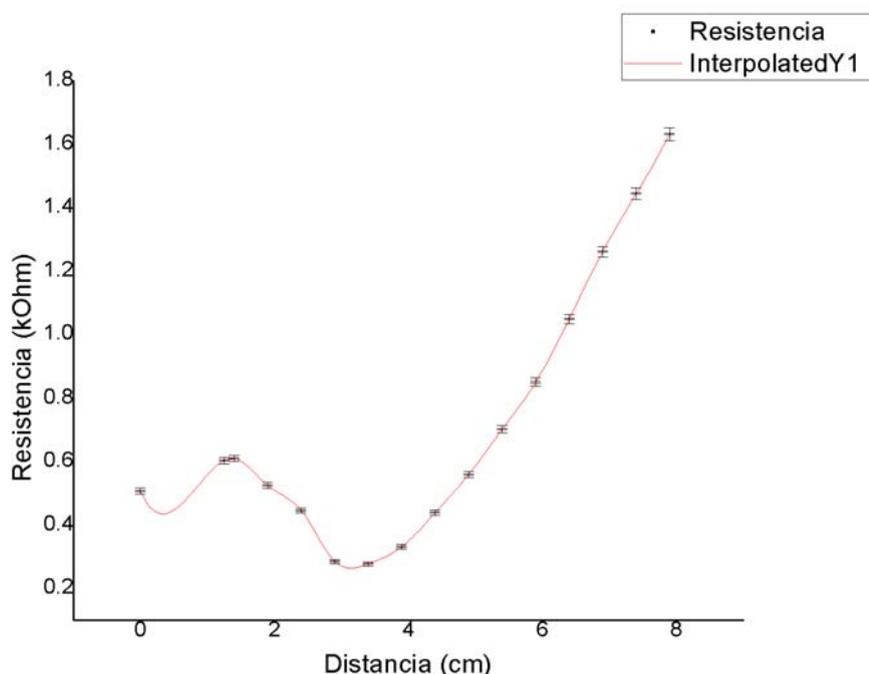


FIGURA 3.2: Curva para la calibración del horno: Punto Focal.

El primer mínimo corresponde a que la fotoresistencia está justo frente a la lámpara. El segundo mínimo corresponde al punto focal.

La fotoresistencia está hecha de un material que reacciona a la intensidad de la luz (usualmente semiconductor), es decir, es un material que presenta fotoconductividad, por lo que al aumentar la intensidad de la luz la resistencia disminuye [25]. Por ello en la gráfica 3.2 se pueden observar dos mínimos; el primero se debe a que la fotoresistencia se encuentra justo frente a la lámpara. Al irse alejando de la lámpara la resistencia empieza a aumentar hasta un punto en el que decrece más que al inicio y se puede notar una pequeña meseta, ya que la lámpara no es una fuente

puntual de luz. En esta meseta se encuentra la zona de calentamiento y el punto focal. De esta forma se determinó que el punto focal se encuentra a $(3.134 \pm 0.156)cm$ desde el bulbo y a una distancia de $2.334 \pm 0.312cm$ desde el borde del hemisferio.

Finalmente, se ajustó la distancia de separación de los espejos hasta hacer coincidir sus puntos focales para tener la iluminación óptima en la zona de calentamiento de las muestras a estudiar en el Dilatómetro (Figura 2.1).

3.2. Temperatura en la Zona de Calentamiento

Para conocer la temperatura que se puede alcanzar en la zona de calentamiento para diferentes tamaños de la mancha luminosa o "spot" se utilizó el siguiente procedimiento.

Se le suministró potencia a las lámparas con un variac de $120V_{AC}$ a $60Hz$ y $25A$; dejando valores fijos de potencia desde 0% que equivale a la temperatura ambiente, y aumentando en pasos de 10% hasta llegar a $120V$. Para modificar el tamaño del spot, se varió la distancia de separación entre los espejos con el tornillo de la base, esto cambia el enfoque de los rayos por lo que también fue importante para la calibración del horno. Esta distancia se tomó desde la base horizontal en la que están montados los espejos. La distancia máxima entre los espejos es de $5.624cm$. Las temperaturas se registraron con un termopar conectado a un multímetro *Amprobe 35XP-A*, fijado con una pinza de tres dedos, dejando en cada caso que el sistema alcanzara la temperatura de equilibrio para realizar la medición.

En la figura 3.3 aparecen graficadas las temperaturas que se alcanzan en función del voltaje aplicado para las diferentes distancias de separación, que van de 5.6 a $3cm$. Se eligieron estas distancias porque son las que dan lugar a un tamaño de mancha luminosa que permite calentar de manera homogénea muestras de dimensiones cilíndricas del orden de $3mm$ de ancho por $5mm$ de largo.

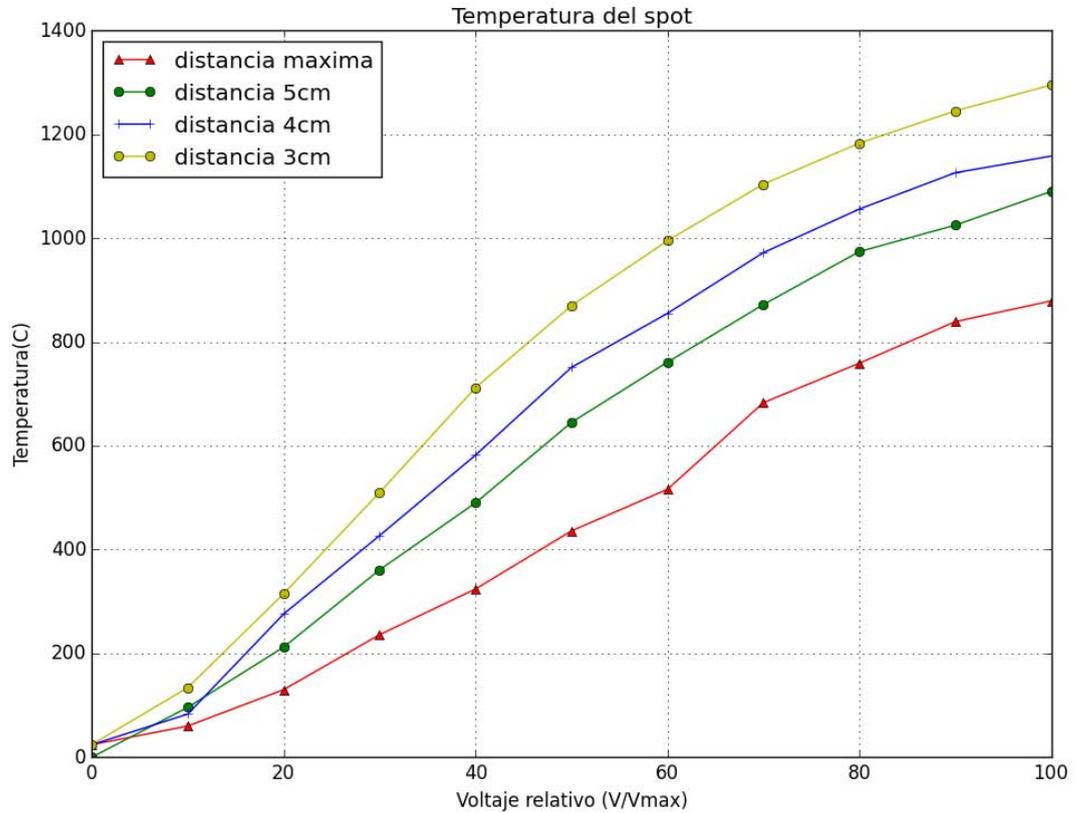


FIGURA 3.3: Curva para calibración del horno: temperatura en la zona de calentamiento. Las distancias corresponden a la separación entre los espejos medida desde su base, y $V_{max} = 127V$.

Es claro que entre más cercanos se encuentran los espejos la temperatura aumenta con mayor rapidez a los mismos valores de voltaje, e incluso el aumento en la temperatura presenta un comportamiento más suave. Esto se debe a que más rayos son enfocados en la zona de calentamiento, y los focos de los espejos se empiezan a acercar y al mismo tiempo la sección transversal de la zona de calentamiento se reduce. La relación que describe mejor el comportamiento de la temperatura en la zona de calentamiento es

$$T = \sum_{n=0}^5 \left(\frac{eV}{\kappa_B} \right)^n f_n(d), \quad (3.1)$$

donde e es la carga elemental, κ_B es la constante de Boltzmann, V es el voltaje aplicado a las lámparas y $f_n(d)$ son factores que dependen de la distancia entre los espejos, los cuales son adimensionales. La ecuación(3.1) se obtiene numéricamente a partir de los datos obtenidos y mediante análisis dimensional.

Con estas curvas se determinó qué temperatura puede alcanzar el horno en distintas configuraciones de espaciado entre los espejos y voltaje suministrado, y el punto focal, con lo que se pudo colocar los espejos en la posición más óptima para brindar un calentamiento más uniforme en

una zona pequeña, con el fin de analizar muestras de un tamaño de 0.312cm de diámetro y una longitud de 0.5cm .

3.3. Calibración de LVDT

Para poder medir la dilatación durante el calentamiento de la muestra se utilizó un LVDT de alta resolución modelo *DC-EC 050* de la marca *Meas-Spec*, cuyo intervalo de desplazamiento lineal es de $\pm 1.25\text{mm}$.

El núcleo del LVDT se atornilló a una varilla de latón, que a su vez se atornilló a un micrómetro. El LVDT se ajustó a la altura del micrómetro y se alineó de tal manera que el núcleo pudiera recorrer el canal sin rozar las paredes y sin desviarse. Para obtener la señal se suministraron $\pm 15V_{DC}$ y la señal de salida se registró con un multímetro *Amprobe 35XP-A*. Este voltaje de salida es de $\pm 10V$ en la zona lineal de desplazamiento. En la figura 3.4 aparece la curva de voltaje contra desplazamiento que se obtuvo para este LVDT.

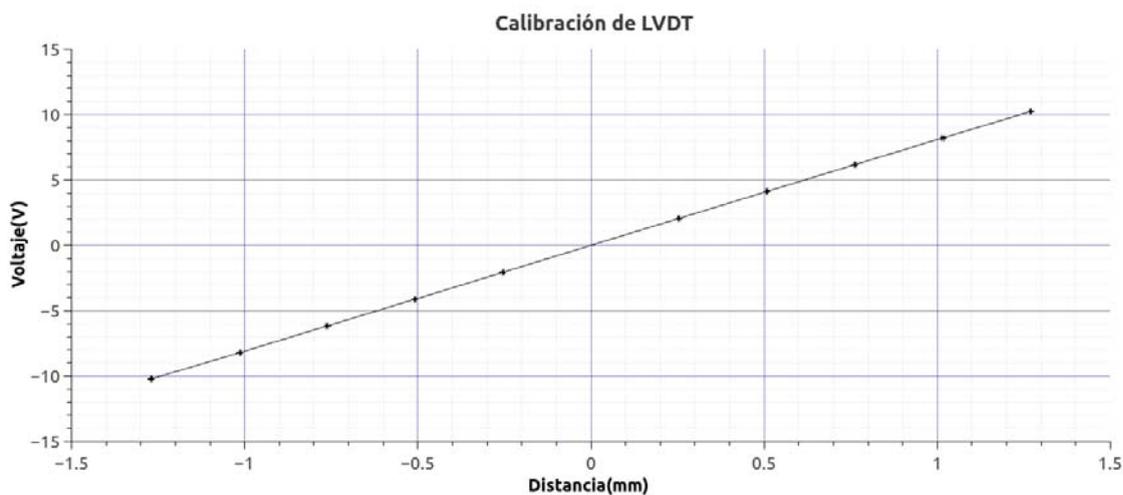


FIGURA 3.4: Curva de Calibración para LVDT DC-EC 050

Como se mencionó en el capítulo anterior, se puede establecer una relación lineal entre voltaje y distancia para el LVDT, cuya relación está dada por la ecuación 2.1. Para el LVDT modelo DC-EC 050 de Measurement Specialties los parámetros obtenidos son $b = (8.0939 \pm 0.0077) \frac{V}{mm}$ y $c = (0.0006 \pm 0.0036)V$. Con lo que la relación entre voltaje y desplazamiento está dada por la ecuación 3.2.

$$V = (8.0939 \pm 0.0077 \frac{V}{mm})L + (0.0006 \pm 0.0036V) \quad (3.2)$$

Esta relación es utilizada en el sistema de medición implementado mediante el programa *Lab View* de *National Instruments* ©.

3.4. Calibración de Dilatómetro

Una vez caracterizado el horno de reflexión esférico y calibrado el LVDT, se procedió a calibrar todo el sistema. Para esto se midió el coeficiente de expansión térmica de metales de referencia, de muestras cilíndricas de cobre electrolítico y acero inoxidable 304, ambas con un diámetro de $\frac{1}{8}$ de pulgada y una longitud de 7.6mm . Se utilizó una rampa de calentamiento como la que se muestra en la Figura 2.4, iniciando a 20°C y llegando a una temperatura máxima de 250°C . En ambos casos el aumento de temperatura duró 30 minutos, después 30 minutos manteniéndose la temperatura máxima y seguido de 30 minutos de enfriamiento. Antes de calentar las muestras, se limpiaron con acetona. Posteriormente al calentamiento, se procedió a analizar los datos registrados de la temperatura y desplazamiento de la muestra. En la figura 3.5 se presenta la gráfica del desplazamiento relativo ($\Delta L/L_0$) contra temperatura (T) obtenida para la muestra de cobre electrolítico.

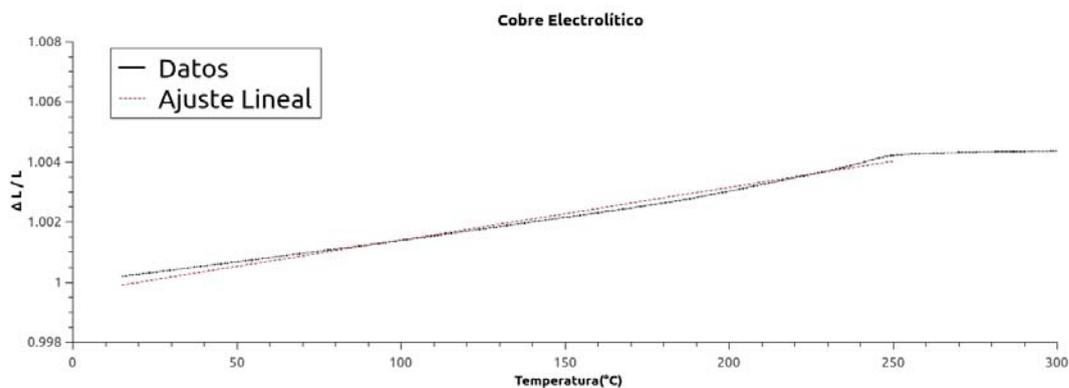


FIGURA 3.5: Curva de calibración con cobre electrolítico.

El coeficiente de dilatación térmica (α) corresponde a la pendiente de la gráfica. En el intervalo de 20 a 250°C se obtuvo el valor de $(17.5324 \times 10^{-6} \pm 0.007 \times 10^{-6}) \frac{1}{^\circ\text{C}}$. Este valor obtenido coincide razonablemente con los estándares de la ASTM [26–30] para el cobre electrolítico, en los cuales se declaran tres intervalos de temperatura, $(20 - 100)^\circ\text{C}$, $(20 - 200)^\circ\text{C}$, y $(20 - 300)^\circ\text{C}$; y con los valores de α de $16.9 \times 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$, $17.3 \times 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ y $17.6 \times 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ respectivamente. El intervalo en el que se trabajó corresponde a uno intermedio comparado con aquellos reportados en los estándares de la ASTM, tal que el valor obtenido para α del cobre electrolítico es un valor intermedio a los valores reportados por la ASTM.

| $\alpha_{\text{obtenido}} (\frac{1}{\text{°C}})$ | error ($\frac{1}{\text{°C}}$) | $\alpha_{\text{reportado}} (\frac{1}{\text{°C}})$ |
|--|---------------------------------|---|
| 17.0389×10^{-6} | 0.4730×10^{-6} | 16.9×10^{-6} |
| 17.2769×10^{-6} | 0.1149×10^{-6} | 17.3×10^{-6} |
| 17.5324×10^{-6} | 0.0070×10^{-6} | 17.6×10^{-6} |

TABLA 3.1: Comparativa de valores de coeficientes de expansión térmica.

En la Figura 3.6 aparece la rampa de calentamiento correspondiente al acero 304. En este caso el coeficiente de expansión térmica α que se obtiene a partir de la pendiente de la gráfica es de $(16.6720 \times 10^{-6} \pm 0.0157 \times 10^{-6}) \frac{1}{\text{°C}}$.

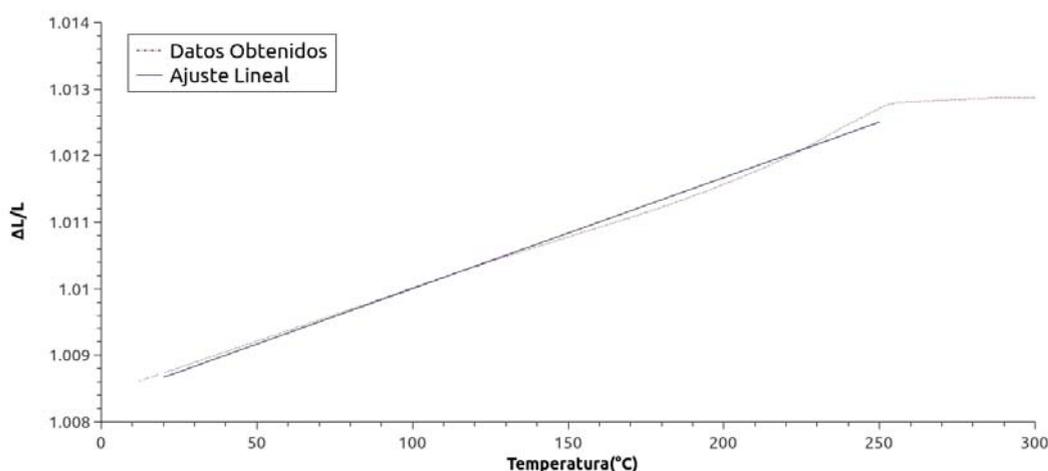


FIGURA 3.6: Curva de calibración con acero inoxidable 304.

El valor del coeficiente de expansión térmica α del acero inoxidable 304 en el intervalo de temperatura de 20 a 250 $^{\circ}\text{C}$ es de $(16.6720 \times 10^{-6} \pm 0.0157 \times 10^{-6}) \frac{1}{\text{°C}}$. El valor del coeficiente de expansión térmica del acero inoxidable 304 en el intervalo de 0 a 200 $^{\circ}\text{C}$ varía desde 16.6 a $17.3 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{°C}}$, de acuerdo a distintos fabricantes y estándares [10–13, 31–33], por lo que el valor obtenido por nosotros para el coeficiente de expansión térmica del acero se encuentra dentro del intervalo de valores reportados. Las diferencias pueden deberse a la composición química del acero y a los procesos utilizados para obtener la aleación.

Capítulo 4

Dilatación Térmica de Cristales de Yeso

Como una de las aplicaciones del Dilatómetro al estudio de la estabilidad térmica de materiales naturales y sintéticos, en este capítulo se presentan resultados experimentales relacionados con la expansión térmica de muestras de monocristales de yeso de origen natural. Las muestras se cortaron de un cristal propiedad del Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales del Instituto de Física, obtenido de la cueva de las Espadas de las Minas de Naica, Chihuahua-México (Figura 4.1).

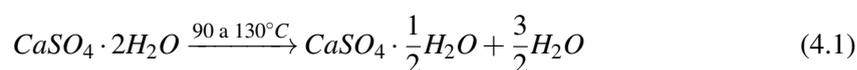


FIGURA 4.1: Cristales de yeso obtenidos en la cueva de las espadas, mina de Naica, Chihuahua-México [8].

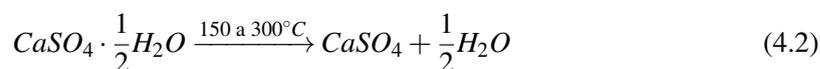
Desde hace mucho tiempo se ha realizando un estudio sistemático de las transformaciones de fase del yeso mediante técnicas de espectroscopía térmica, como el análisis calorimétrico diferencial (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA), dilatación térmica (TD) y otras. Esto se debe a la importancia que el yeso tiene en áreas como las ciencias de la tierra y planetarias, ciencia e ingeniería de materiales, ciencias médico-dentales, en procesos industriales como en la industria de la construcción y en la restauración del patrimonio cultural.

En general, estos estudios se realizan tanto en muestras sintéticas como de origen mineral en condiciones controladas de presión y temperatura y, para detectar las transiciones de fase, se aplican diferentes técnicas de caracterización como la difracción de rayos X, de neutrones, de electrones o la espectroscopía infrarroja y Raman.

Ahora se sabe que al aumentar la temperatura el yeso (sulfato de calcio di-hidratado) se transforma en basanita (sulfato de calcio hemi-hidratado), la cual a su vez se transforma en anhidrita (sulfato de calcio deshidratado). Estas transformaciones suceden en el intervalo de temperatura que va de 90°C a 300°C . En términos de sus reacciones químicas la secuencia en que ocurren las transformaciones sería la siguiente:



Yeso basanita agua



basanita Anhidrita agua

4.1. Condiciones del Experimento de Dilatación Térmica

El experimento de dilatación térmica se realizó con el dilatómetro descrito en el Capítulo 2, en el intervalo de temperatura de 20 a 300°C con una velocidad de calentamiento de $9 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$. Se eligió esta rampa por dos motivos, primero porque está por debajo del punto de fusión de la anhidrita (1450°C) [34]; y segundo, porque a temperaturas mayores el agua que sirve para enfriar los espejos del horno se acerca a su temperatura de ebullición, provocando un flujo turbulento y burbujas, las cuales pueden dañar seriamente el horno. Las dimensiones de las muestras de yeso fueron: 9mm de largo, 9mm^2 en su sección transversal.

En este caso, las fase inicial y final de las muestras de yeso estudiadas se identificaron por medio de micro-espectroscopía Raman con luz láser de longitud de onda de 632 nm , empleando para ello un espectrómetro de la marca Thermo Smart Raman.

4.2. Resultados

Como ejemplo de los resultados obtenidos, en la Figura 4.2 se muestra la variación relativa de la longitud de una muestra como función de la temperatura ($\Delta L/L$ vs T). En la gráfica, claramente se distinguen tres regiones con un régimen diferente de expansión. De 20 a 100°C la expansión es positiva, de 100°C a 250°C la expansión es negativa con una pendiente suave, finalmente, por arriba de 250°C, la pendiente que se observa en la expansión térmica es muy pronunciada y al parecer sucede en dos etapas (ver derivada de la curva en la Figura 4.3).

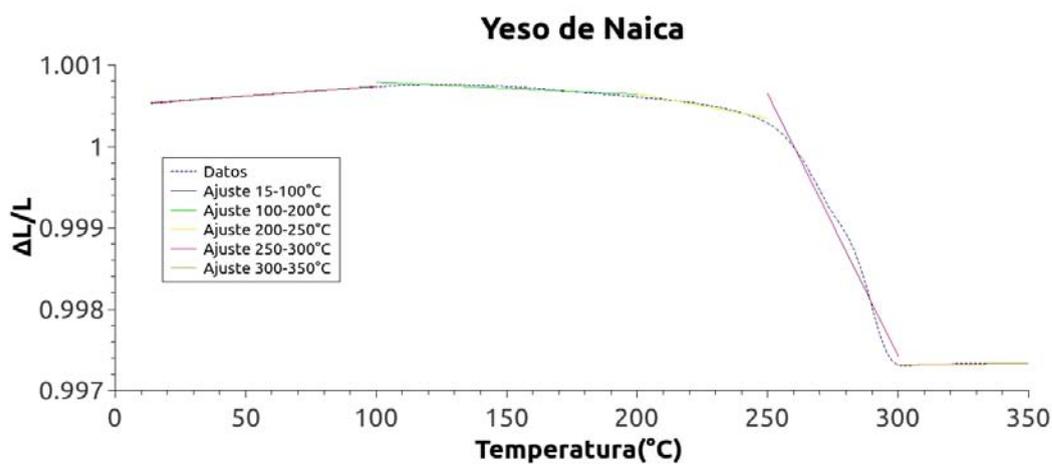


FIGURA 4.2: Longitud relativa ($\Delta L/L$) en función de la temperatura(T).

La longitud final de la muestra resulta ser un 3% inferior a la inicial, lo cual se puede atribuir al proceso de deshidratación de la muestra de yeso.

Se ajustaron rectas en cada uno de las regiones de expansión con la finalidad de estimar los coeficientes de expansión térmica en cada caso, obteniéndose los siguientes valores:

| Intervalo de temperatura(°C) | $\alpha(\times 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}})$ |
|------------------------------|---|
| 20 – 100 | 2.3353 |
| 100 – 200 | -1.5071 |
| 200 – 300 | -6.0271 |

TABLA 4.1: Valores encontrados del coeficiente de expansión térmica(α) del yeso para distintas regiones de temperatura.

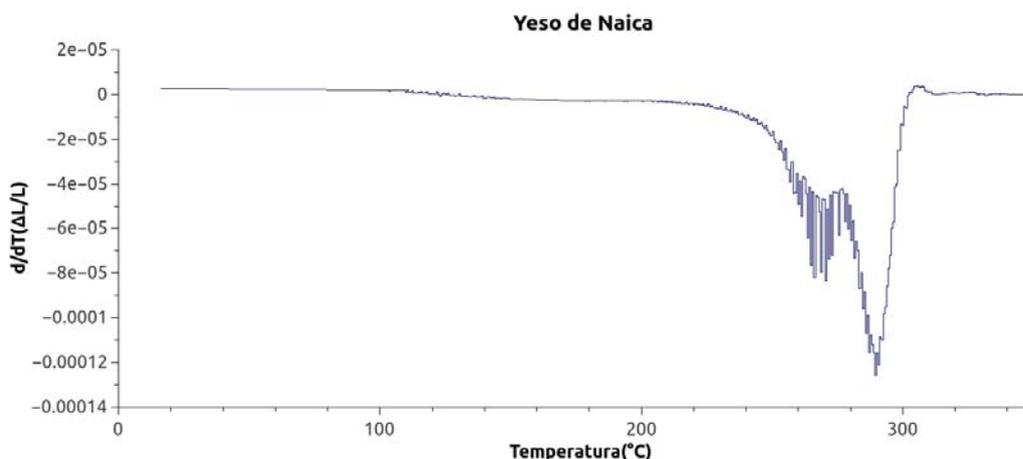


FIGURA 4.3: Derivada de la curva $\Delta L/L$ vs T .

En la gráfica de la derivada, se pueden apreciar dos picos en la zona entre 250 y 300°C, estos picos se encuentran en el intervalo al que se detecta deshidratación la prueba de análisis termogravimétrico (*TGA*) para una muestra del mismo cristal de yeso de Naica, lo cual confirma que hay una deshidratación, y los picos encontrados en la figura 4.3 parecen indicar un cambio en la estructura cristalina a consecuencia de esta deshidratación. Para encontrar que tanto cambió la estructura del cristal se llevó la muestra a difracción de rayos X (*XRD*), con esta técnica es posible conocer la estructura del cristal así como su composición; adicionalmente estas muestras se sometieron a pruebas de espectroscopía Raman, con el fin de conocer la estructura con la que quedaron las muestras de yeso.

4.2.1. Análisis de la muestra de yeso mediante Difracción de Rayos X (*XRD*)

El experimento realizado con el dilatómetro muestra claramente cambios dimensionales en la pieza mono-cristalina de yeso. Para averiguar si esto está relacionado con algún cambio de fase en el mono-cristal, se realizaron análisis adicionales mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman en las muestras de yeso antes y después del calentamiento en el dilatómetro.

4.2.1.1. Análisis de la muestra de Yeso por el método Difracción de Rayos X de polvos.

Para aplicar la técnica de *XRD* primero se pulverizan las muestras cristalinas en un mortero de ágata.

Los resultados obtenidos se compararon con las cartas del *Crystallography Open Database* (*COD*) mediante el programa *Match!3*. En la figura 4.4 aparece el ajuste que se obtiene, en

el se puede confirmar que el calentamiento por arriba de 300°C dio lugar a la transformación de yeso a anhidrita.

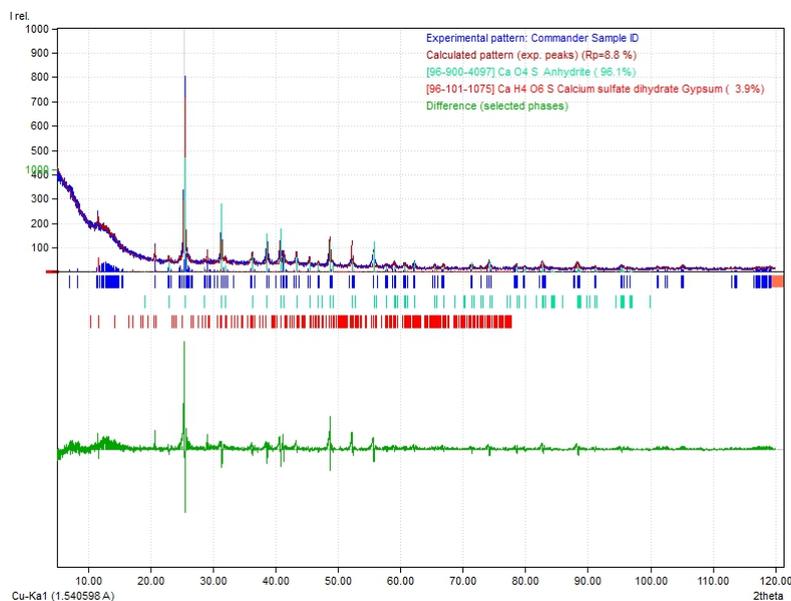


FIGURA 4.4: Identificación con la fase de anhidrita de la muestra por difracción de rayos X.

Las cartas con las que se identifica la muestra son 96-900-4097 y 96-500-0041 ambas de COD, las cuales corresponden a la fase de anhidrita, así mismo el difractograma se identificó con la base de datos RRUFF [35], coincidiendo con una tolerancia del 10%. Con esta comparación de datos, hemos comprobado que el yeso se ha deshidratado, convirtiéndose en anhidrita, y que ha pasado de un sistema cristalino monoclinico a un sistema cristalino ortorrómbico con parámetros de red $a = (6.9995 \pm 0.3312 \times 10^{-3})\text{\AA}$, $b = (6.9935 \pm 0.3397 \times 10^{-3})\text{\AA}$ y $c = (6.2399 \pm 0.2441 \times 10^{-3})\text{\AA}$, este cambio del sistema cristalino se puede apreciar en las imágenes obtenidas previas a realizar espectroscopía Raman.

| 2θ | h | k | l |
|-----------|-----|-----|-----|
| 25.41 | 0 | 2 | 0 |
| 25.51 | 2 | 0 | 0 |
| 31.49 | 1 | 0 | 2 |
| 36.43 | 2 | 2 | 0 |
| 38.8 | 2 | 0 | 2 |
| 40.96 | 1 | 2 | 2 |
| 41.48 | 0 | 3 | 1 |

TABLA 4.2: Indices de Miller correspondientes a los picos de mayor intensidad.

Este patrón de difracción nos permite conocer el porcentaje de muestra que corresponde a anhídrita, el cual resulta ser de 96 %. Una identificación más, muestra que los picos que no corresponden con las cartas son de yeso dihidratado, en particular al extremo izquierdo del difratograma.

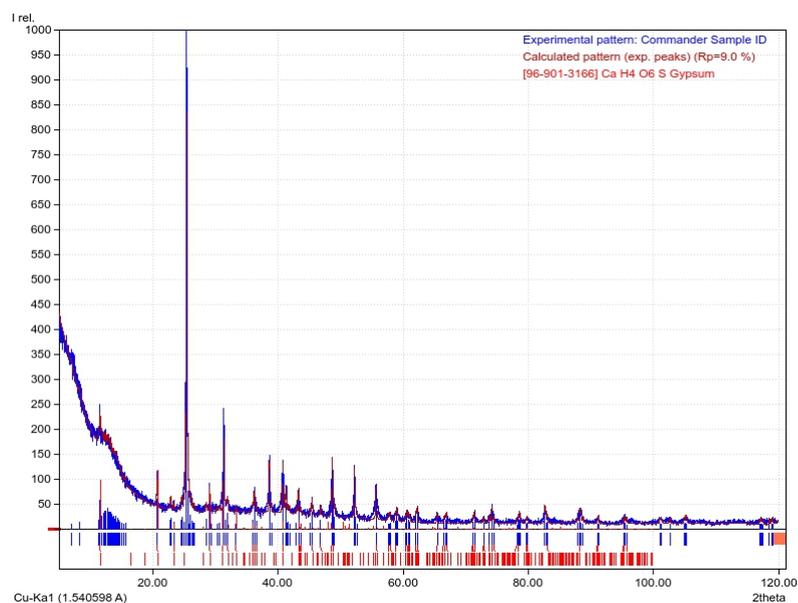


FIGURA 4.5: Identificación con la fase de sulfato de calcio dihidrato de la muestra por difracción de rayos X.

Este ruido en el difratograma que parece indicar impureza en la muestra, es decir el 4 % que corresponde a sulfato de calcio dihidratado (Fig. 4.5), lo cual puede deberse a alguna de las siguientes razones: una mala elección en la abertura del colimador, la ausencia de un colimador en el equipo de rayos X, que la muestra se hidrató mientras esperaba ser analizada o mientras se preparó para ser analizada. Es importante señalar esto ya que los resultados obtenidos con el Dilatómetro indican una deshidratación de la muestra, y se confirma con la espectroscopía Raman, como se verá más adelante.

4.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es ampliamente utilizada para la identificación de fases mineralógicas ya que las muestras se pueden analizar directamente sin necesidad de algún procesamiento previo [36]. Por ejemplo, desde hace mucho tiempo se conocen las bandas que caracterizan el espectro Raman del yeso. En la Figura 4.6 mostramos el espectro y los diferentes modos vibracionales identificados desde la década de los 70's por Sarma *et al.* [37].

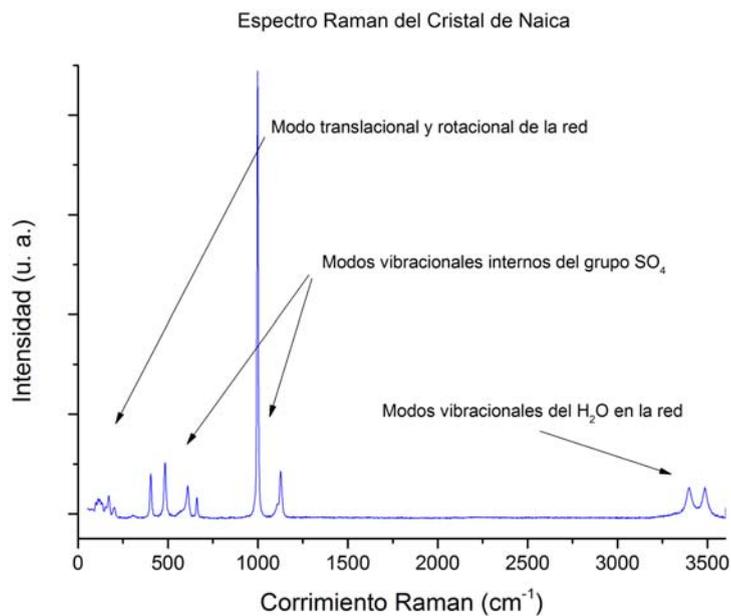


FIGURA 4.6: Espectro Raman característico del yeso, con los diferentes modos vibracionales identificados.

Además, la técnica resulta de mucha utilidad para la identificación de las fases hidratadas, hemi-hidratadas y des-hidratadas a partir del corrimiento en la frecuencia Raman de los modos vibracionales internos del grupo SO_4 y de los modos asociados a la molécula de H_2O incorporada en la red del yeso.

En la Figura 4.7 se graficaron los espectros Raman de la muestra de yeso antes del experimento de expansión térmica en el intervalo de 950 a 3600cm^{-1} y de la muestra recuperada al final del experimento.

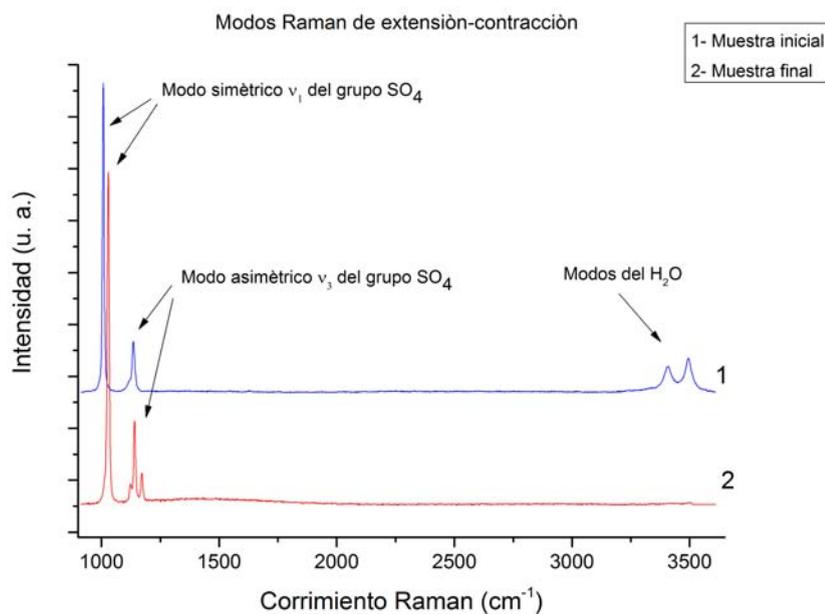


FIGURA 4.7: Modos Raman de extensión-contracción de la muestra de Yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).

Las diferencias entre ambos espectros son evidentes; de entrada, las bandas asociadas a los modos Raman de extensión-contracción del H_2O características del yeso han desaparecido completamente en la muestra recuperada del experimento de dilatación. Este resultado nos indica que el calentamiento genera en la muestra una fase deshidratada, que es la anhidrita. Por otro lado, las bandas correspondientes a los modos vibracionales internos (ν_1 , ν_3) del grupo SO_4 también son diferentes. El modo simétrico ν_1 de la muestra recuperada aparece desplazado hacia la izquierda y la banda asociada al modo asimétrico ν_3 aparece como un triplete, estructura que es característica de la anhidrita [38]. Más aún, la posición del modo ν_1 en 1008cm^{-1} de la muestra inicial coincide con la reportada para el yeso y la de la muestra recuperada (muestra final) en 1025cm^{-1} con la de la anhidrita [38], véase la Figura 4.8.

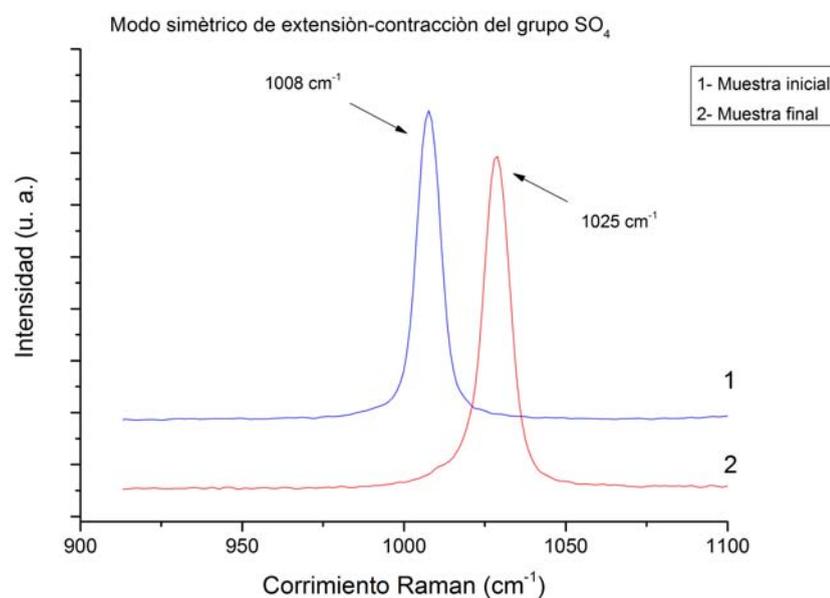


FIGURA 4.8: Posición del modo simétrico ν_1 de la muestra de yeso inicial (1) y de la muestra recuperada después del experimento de dilatación térmica (2).

Repetimos varias veces el experimento de expansión térmica en muestras de Yeso del mismo cristal y encontramos que el comportamiento de las muestras mono-cristalinas probadas en la misma dirección es completamente reproducible, es decir, las muestras se expanden positivamente en el intervalo de 20 a 100°C, después se contraen “suavemente” en el intervalo de 100 a 200°C para finalmente contraerse “abruptamente” en el intervalo de 200 a 300°C. Adicionalmente, en todos los casos, el análisis por espectroscopia Raman indica que se dio una transición de fase del yeso a la anhidrita como consecuencia del calentamiento de las muestras y su deshidratación.

Estos resultados indican que el dilatómetro que se construyó tiene un comportamiento reproducible y en principio podría usarse para el estudio de la estabilidad térmica de otros minerales o cerámicas sintéticas con fines de investigación o de aplicaciones tecnológicas.

Como parte de las primeras aplicaciones que se le piensa dar está el estudio detallado de las fases que se van generando a partir del yeso a lo largo de toda la curva de expansión. De interés particular son las zonas en las que se dan los cambios abruptos en la expansión, específicamente, la zona de las dos etapas que se aprecian en el intervalo de 200 a 300°C de la curva (ver Figura 4.2). Desde luego, en estos estudios la espectroscopia Raman seguirá siendo de gran utilidad.

Conclusiones

De la experiencia en la adaptación e instrumentación de un dilatómetro con horno de reflexión esférico reportada en esta tesis podemos concluir lo siguiente:

La calibración de los sensores y componentes principales del dilatómetro que se adaptó, permitió construir un instrumento con la precisión suficiente para detectar procesos de dilatación y contracción inducidos por temperaturas superiores a la ambiente en muestras de materiales metálicos y cerámicos.

En particular, durante la alineación y ajuste del punto focal de los espejos esféricos se detectó que en principio se pueden conseguir temperaturas superiores a los 1000°C , sin embargo, el dilatómetro se probó a temperaturas inferiores a los 500°C debido a la poca eficiencia del sistema de refrigeración de los espejos.

A partir de las pruebas realizadas con el mono-cristal de yeso de Naica se determinó que en la región de $15 - 200^{\circ}\text{C}$ la expansión térmica de este cristal es muy baja y positiva, después de esta temperatura el mineral se deshidrata, lo cual se vuelve muy notorio al pasar de un coeficiente de expansión térmica de $\approx -1 \times 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$ en el intervalo de 100 a 200°C a otro de $\approx -6 \times 10^{-6} \frac{1}{^{\circ}\text{C}}$ en el intervalo de 200 a 300°C . Con los análisis por rayos X y espectroscopía Raman practicados a las muestras de yeso al final del calentamiento, permitieron comprobar que este comportamiento de “dilatación-contracción” está relacionado con el proceso de deshidratación del yeso.

También observamos que algunos ajustes en la velocidad de calentamiento y en la velocidad de muestreo de la señal del LVDT permiten detectar cambios sutiles en la dilatación térmica del yeso (ver figura 4.3), esto parece indicar que la transformación del yeso a anhidrita se da en dos etapas durante el intervalo de temperaturas de 200 a 300°C .

Finalmente, tal como está, el instrumento permite el estudio de cambios de fase en materiales sólidos y la deshidratación de minerales desde temperatura ambiente hasta 500°C .

Mejoras y Futuras Aplicaciones

En el capítulo 2 se hizo la descripción de la instrumentación y el proceso de calibración fue descrito en el capítulo 3 donde también se mostraron los resultados obtenidos para realizar dicha calibración. Así mismo en las pruebas realizadas con el mineral de Naica, la sensibilidad del instrumento mostró que es capaz de detectar cambios de fase sólido-sólido.

Mejoras

Como ya se mencionó en el capítulo 2, el horno consiste principalmente de dos espejos esféricos de duraluminio, refrigerados con agua, lo cual evita la deformación y fundición de los espejos. Este sistema de refrigeración permite alcanzar temperaturas de hasta 500°C sin problemas. Sin embargo, a temperaturas superiores a los 500°C , a pesar de ser una masa grande de agua la que refrigera a los espejos, el agua empieza a elevar su temperatura, muy cercana a su punto de ebullición. Por lo que una mejora del instrumento sería el sistema de enfriamiento, lo que permitiría al sistema alcanzar temperaturas superiores a los 500°C .

Para mejorar el sistema de enfriamiento se propone cambiar el líquido refrigerante. El líquido que se propone es una mezcla al 50% de agua con propilenglicol. Utilizar este líquido refrigerante obliga a cambiar el recipiente contenedor, esto para evitar la evaporación de la mezcla y tener una mayor disipación de calor.

También para disipar el calor se propone incorporar dos serpentines, uno para la entrada de líquido refrigerante y otro para la salida del mismo. Esto para refrigerar el líquido sin la necesidad de mayores aditamentos.

Aplicaciones a Futuro

La calibración que se hizo muestra que la precisión del instrumento es adecuada para utilizarlo en pruebas de expansión térmica de materiales y minerales a bajas temperaturas ($\approx 500^{\circ}\text{C}$).

La sensibilidad lograda en el dispositivo será de gran ayuda para buscar cambios de fase sólido-sólido ya que esta es una forma relativamente sencilla de detectarlas como un paso previo al empleo de otras técnicas más sofisticadas que permitan profundizar en los fenómenos físico-químicos involucrados en esos procesos.

Bibliografía

- [1] Christy De Meyer. Perspectives in the Chemistry of Negative Thermal Expansion. *Thesis submitted to the Faculty of Sciences, Universiteit Gent in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Sciences: Chemistry*, 1(1), Noviembre 2004.
- [2] John S. O. Evans. Negative Thermal Expansion Materials. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 3317–3326, 1999. doi: 10.1039/A904297K.
- [3] Ingrid Garcés M. Yeso. *Minerales Industriales, Todo lo que mires está compuesto de ellos*, 1(1), Junio 2010.
- [4] R. Bennett. Electrically Conductive Building Material and Process for Producing It. *Google Patents*, 1(16), Febrero 2006.
- [5] Arthur Beiser. Concepts of Modern Physics. *McGraw Hill*, 1(6):564, 2003.
- [6] F. R. S. C. V. Raman. Introduction to Raman Spectroscopy. *Thermo Electron Corporation*, page 12, Diciembre 2003.
- [7] Measurement Specialties Inc. The lvdt: construction and principles of operation. *Measurement Specialties Inc.*, 1(1):1–3, April 2013. URL http://www.meas-spec.com/downloads/Principles_of_the_LVDT.pdf.
- [8] Jimena Orozco. *Foto colección*.
- [9] Tadeusz Hryniewicz Zdzisław Pluta. Thermal Expansion of Solids. *Thesis submitted to the Faculty of Sciences in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Sciences: Chemistry*, 3(3), Agosto 2012.
- [10] NAS. Flat products stainless steel grade sheet. 2010. URL <http://www.northamericanstainless.com/wp-content/uploads/2010/10/Grade-304-304L-304H.pdf>.
- [11] Lenntech. Stainles steel 304 (consultado 6/10). 2015. URL <http://www.lenntech.com/stainless-steel-304.htm>.

- [12] Donghao Stainless Steel. 304 tp304 aisi304 1.4301 stainless steel tube (consultado 6/10). 2015. URL <http://tubingchina.com/304-Stainless-Steel-Tube-Pipe-Tubing.htm>.
- [13] AK Steel Corporation. Product data sheet 304/304l stainless steel. 2007. URL http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/304_304l_data_bulletin.pdf.
- [14] Ryszard Wojnar. Thermodynamics of Solids with a State Equation. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 37(4), Abril 1999.
- [15] ASM International. Metallography, Structures and Phase Diagrams. *Metals Handbook*, 8 (1), 1973.
- [16] Eugene Hecht. Optics. *Addison Wesley*, 1(4):704, 2003.
- [17] Matthew Sands Richard P. Feynman, Robert B. Leighton. The Feynman Lectures on Physics. *Addison Wesley*, 1(4):513, 1964.
- [18] F. R. S. C. V. Raman. A New Radiation. *Indian Journal of Physics*, 2(2):9, Marzo 1928.
- [19] Oxford University Press. instrument, n. *Oxford English Dictionary*, Septiembre 2015. URL <http://www.oed.com/view/Entry/97158?rskey=DN3GDp&result=1&isAdvanced=false>.
- [20] Oxford University Press. instrumentation, n. *Oxford English Dictionary*, Septiembre 2015. URL <http://www.oed.com/view/Entry/97170?redirectedFrom=instrumentation>.
- [21] Gabriel Vicente Gamboa Espinosa. Fusión de Materiales por Técnicas de Radiofrecuencia y Reflectividad. *Tesis para obtener el título de Ingeniero Mecánico Electricista*, (1):55–66, 2003. URL <http://132.248.9.195/ppt2002/0317327/Index.html>.
- [22] H.B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985. ISBN 9780471862567.
- [23] Measurement Specialties Inc. Meas lvdt technology. *Measurement Specialties Inc.*, 1(1):1–4, March 2013. URL http://www.meas-spec.com/downloads/LVDT_Technology.pdf.
- [24] Real Academia Española. calibrar. *Diccionario de la Lengua Española*, Octubre 2014. URL <http://lema.rae.es/drae/?val=calibrar>.
- [25] R. Diffenderfer. *Electronic Devices: Systems and Applications*. Thomson/Delmar Learning, 2005. ISBN 9781401835149.

- [26] ASTM International. Astm b124 / b124m-15, standard specification for copper and copper alloy forging rod, bar, and shapes. 2015.
- [27] ASTM International. Astm b152 / b152m-13, standard specification for copper sheet, strip, plate, and rolled bar. 2013.
- [28] ASTM International. Astm b187 / b187m-15, standard specification for copper, bus bar, rod, and shapes and general purpose rod, bar, and shapes. 2015.
- [29] ASTM International. Astm b188-15, standard specification for seamless copper bus pipe and tube. 2015.
- [30] ASTM International. Astm b272-12, standard specification for copper flat products with finished (rolled or drawn) edges (flat wire and strip). 2012.
- [31] ASSDA. 304:the place to start(consultado 6/10). 2013. URL <https://www.assda.asn.au/technical-info/grade-selection/304-the-place-to-start>.
- [32] ASM Aerospace Specification Metals Inc. Asm material data sheet: Aisi type 304 stainless steel (consultado 6/10). 2015. URL <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A>.
- [33] Bal Seal Engineering. Coefficient of thermal expansion for various materials at different temperatures. 2004. URL http://www.balseal.com/sites/default/files/tr18_020707131421.pdf.
- [34] S. Gangolli. The dictionary of substances and their effects: C. *Royal Society of Chemistry*, 2:71, 1999.
- [35] Yang H Stone N Lafuente B, Downs R T. The power of databases: the rruff project. *Highlights in Mineralogical Crystallography*, pages 1–30, 2015. URL <http://rruff.info/about/downloads/HMC1-30.pdf>.
- [36] Sheri N. White. Laser raman spectroscopy as technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, 259(3):240–252, 2009.
- [37] LP Sarma, PSR Prasad, and N Ravikumar. Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum. *Journal of Raman spectroscopy*, 29(9):851–856, 1998.
- [38] PSR Prasad, A Pradhan, and TN Gowd. In situ micro-raman investigation of dehydration mechanism in natural gypsum. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-*, 80(9):1203–1207, 2001.