



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

**“DESARROLLO DE SISTEMAS FOTOACÚSTICOS SIMPLES Y  
DIFERENCIALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

ING. PROFIRIO ESAÚ MARTÍNEZ MUÑOZ

**TUTOR:**

MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

**COMITÉ TUTOR:**

DRA. MARÍA ANTONIETA MONDRAGÓN SOSA  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DR. JOSÉ LUIS RODRÍGUEZ LÓPEZ  
INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA



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.



# Agradecimientos

Dr. Mario Enrique Rodríguez García, le agradezco sus enseñanzas, su apoyo, los momentos amenos y la oportunidad que me brinda al pertenecer a un gran grupo de investigación.

Dra. María Antonieta Mondragón Sosa y Dr. José Luis Rodríguez López, gracias por su guía a lo largo del posgrado, por sus comentarios y críticas constructivas.

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada y a la UNAM, gracias por brindarme la oportunidad de formar parte de un centro de investigación de calidad internacional y por permitirme desarrollarme como investigador.

Compañeros de Posgrado, Fis. Harol David Martínez Hernández, Dra. Sandra Milena Londoño Restrepo, Ing. Omar Mauricio Gómez Vázquez, Ing. Brandon Alexis Correa Piña. Les agradezco lo que aprendí de ustedes y los momentos amenos y de ocio que enriquecieron mi estancia en el laboratorio. Por su compañerismo y ayuda.

Programa PNPC de CONACYT y Programa PAEP, por el apoyo económico para poder realizar este trabajo de investigación.

Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales. Dra. Beatriz Marcela Millán Malo y M. en C. Manuel Aguilar Franco, por la caracterización de Difracción de Rayos-X y obtención de imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido, empleadas en este proyecto.

A mi familia. Tíos, primos, hermanos y padres, por ser mi soporte y motivación.



# Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a:

*Ana Laura Martínez Muñoz*

*Ricardo Martínez Muñoz*

*Araceli Muñoz Preciado*

*Porfirio Martínez Guzmán*

# Tabla de contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
Objetivo .....	3
Objetivos específicos.....	3
Alcance .....	4
Justificación .....	4
Capítulo 2. Fundamentos de la fotoacústica.....	6
Celda fotoacústica.....	8
Teoría del efecto fotoacústico.....	10
Onda y propiedades térmicas de los materiales.....	11
Generación y propagación de una onda térmica.....	13
Termodifusión .....	16
Producción de una señal acústica .....	22
Capítulo 3. Calibración del sistema Fotoacústico .....	26
Metodología para calibración del sistema fotoacústico.....	30
Capítulo 4. Caracterización de propiedades térmicas empleando Fotoacústica.....	39
Método experimental.....	42
Análisis de XRD.....	43
Análisis morfológico .....	44
Difusividad térmica y capacidad calorífica volumétrica .....	44
Análisis de dureza.....	47
Análisis morfológico de aceros .....	47

Análisis estructural de aceros .....	49
Propiedades térmicas .....	51
Análisis de dureza.....	53
Correlación de las propiedades térmicas, estructurales y mecánicas .....	54
Capítulo 5. Desarrollo de sistema de Fotoacústica diferencial.....	56
Desarrollo e implementación de la celda fotoacústica diferencial. ....	58
Cálculo del coeficiente de permeabilidad empleando fotoacústica.....	60
Determinación del coeficiente de permeabilidad de papel y poliestireno .....	62
Capítulo 6. Conclusiones.....	69
Anexos .....	70
Anexo A.....	70
Powder Diffraction File of Fe.....	70
Anexo B.....	72
Programa para cálculo .....	72
Referencias .....	73

# Lista de figuras

FIG. 2.1. Diagrama del <i>Photophone</i> , propuesto por Alexander Bell, empleando el efecto fotoacústico .....	6
FIG. 2.2. Esquema del efecto fotoacústico, representado en una celda fotoacústica abierta .	9
FIG. 2.3. La distancia entre átomos incrementa en función de la temperatura y el radio de vibración también. V. Boháč [5] .....	12
FIG. 2.4. Comportamiento oscilatorio de la temperatura en el gas confinado de una celda fotoacústica. ....	20
FIG. 2.5. Perfil del comportamiento de la temperatura en un proceso termodifusivo. ....	20
FIG. 2.6. Comportamiento oscilatorio de la masa del gas confinado en una celda fotoacústica. ....	21
FIG. 2.7. Perfil de comportamiento de la fluctuación de masa por efecto del calentamiento del gas. ....	21
FIG. 2.8. Esquema de la atenuación de la fluctuación de temperatura en función de la distancia. Rosencwaig y Gersho [2] .....	23
FIG. 2.9. Casos especiales que se presentan en el efecto fotoacústico por la relación entre la longitud de difusión térmica y la longitud de difusión óptica. Rosencwaig y Gersho [2] ...	25
FIG 3.1. Respuesta de la señal fotoacústica en función de la frecuencia, para distintos valores de corriente de polarización.....	27
FIG. 3.2. Esquema del circuito pasa-bajos. ....	27
FIG. 3.3. curva de ganancia del circuito pasa-bajos. La línea roja indica el límite de frecuencias del circuito RC (Anexo B) .....	29
FIG. 3.4. Imagen del sistema fotoacústico montado en el laboratorio. ....	31
FIG. 3.5. Esquema del sistema fotoacústico simple para la caracterización térmica de los materiales. ....	31
FIG. 3.6. Respuesta de la señal fotoacústica en función de la frecuencia. ....	33
FIG. 3.7. Ajuste de la curva del régimen térmicamente delgado para el papel aluminio....	34
FIG. 3.8. Ajuste de la curva del régimen térmicamente grueso de una muestra de aluminio.	35

FIG. 3.9. Caracterización por XRD del papel aluminio empleado para la calibración del equipo PA.....	36
FIG. 3.10. Caracterización térmica de una oblea de Si tipo-p. Se observan distintos valores de difusividad debido a la distribución de portadores.....	37
FIG. 4.1 Determinación el tiempo de respuesta del micrófono (a) y cálculo de la difusividad térmica de la muestra QT200 (b). ....	45
FIG. 4.2. Esquema del sistema de relajación térmica para el cálculo de la capacidad calorífica volumétrica.....	46
FIG. 4.3. Ajuste de la curva para la caracterización de la capacidad calorífica volumétrica de la muestra QT200. ....	47
Fig. 4.4. Imágenes de SEM de las muestras 0Q (a), QT200 (b), QT400 (c), QT600 (d) y QT650 (e) (f), a 10 kX. ....	48
FIG. 4.5. Determinación de los planos cristalinos de la muestra 0Q empleando el Powder Diffraction Data del Hierro. ....	49
FIG. 4.6 Planos cristalinos de los aceros (a), plano (110) correspondiente al pico de mayor intensidad (b), FWHM de las muestras (c) y Corrimiento del plano (110) (d). ....	50
FIG. 4.7 Difusividad térmica en función de la temperatura de revenido. ....	51
FIG. 4.8 Conductividad térmica en función de la temperatura de revenido.....	52
FIG. 4.9. Capacidad calorífica volumétrica en función d la temperatura de revenido.....	52
Fig. 4.10. Dureza Martens en función de la temperatura de revenido.....	53
FIG. 4.11. Correlación de la calidad cristalina (FWHM) y la difusividad térmica.....	54
FIG. 4.12. Correlación de la dureza y la difusividad térmica.....	55
FIG. 5.1 Montaje experimental del sistema fotoacústico diferencial para el cálculo del coeficiente de permeabilidad. ....	58
FIG. 5.2 Diagrama experimental del sistema fotoacústico diferencial para el cálculo del coeficiente de permeabilidad. ....	59
FIG. 5.3. Celda fotoacústica diferencial.....	59
FIG. 5.4. Componentes de la Ec. 5.6, en la señal PA.....	61
FIG. 5.5. Comportamiento de la señal PA en función de la dirección de flujo de vapor de agua. ....	62

FIG. 5.6. Determinación de coeficiente de permeabilidad de papel de uso de oficina empleando un sistema diferencial. ....	63
FIG. 5.7. Señal PA obtenida por Tomas et al., para el cálculo de coeficiente de permeabilidad de un material cerámico [27]. ....	64
FIG. 5.8. Comportamiento de la señal fotoacústica para la caracterización del coeficiente de permeabilidad de poliestireno.....	65
FIG. 5.9. Ajuste de la curva para la caracterización PA de la película estandarizada de PS a 90% de HR. ....	66
FIG. 5.10 Incremento de la HR y la temperatura en la primera hora de caracterización de la película de PS. ....	67
FIG.5.11 Ajuste de la curva para la caracterización PA de la película estandarizada de PS a 60% de HR. ....	68

# Resumen

La fotoacústica es un fenómeno físico que se ha desarrollado en años recientes para la caracterización de materiales. Los fenómenos físicos que lo gobiernan consisten en el transporte de calor y la conversión de una señal acústica a una electrónica con la cual es posible caracterizar térmicamente los materiales y determinar la permeabilidad de polímeros. Los sistemas fotoacústicos se componen de la celda fotoacústica, encargada de convertir una señal óptica, a un proceso térmico, posteriormente se convierte en una señal acústica y eventualmente en una señal electrónica. Además, se compone de circuitos electrónicos que gobiernan la adquisición de datos y cuya función es reducir el ruido electrónico generado por el ambiente y los propios componentes. La correcta calibración del equipo permite tener un sistema capaz de determinar valores de propiedades térmicas que se pueden correlacionar con las propiedades estructurales del material y con los valores reportados en la literatura. Para estudiar la precisión de los equipos desarrollados en este proyecto, se compararon los resultados con valores de la literatura y con los valores obtenidos por técnicas de caracterización complementarias.

# Capítulo 1. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales, debido al avance tecnológico en estos tiempos, ha requerido impulsar la innovación de las técnicas de caracterización, ya sea para profundizar los resultados obtenidos con cada técnica de estudio o para evitar dañar el material durante el proceso. Es bajo esta necesidad por la cual campos como la Radiometría (RM) han tenido una mayor visibilidad. De manera general, la caracterización de los materiales se basa en la respuesta de un material a un estímulo, ya sea mecánico, eléctrico, fotónico, etc.; es la forma de conocer esta respuesta del material al estímulo, lo que determina el nombre de la técnica. Por ejemplo, en el caso de Espectroscopia Infrarroja, se detecta la energía infrarroja emitida por los enlaces de la muestra después de absorber radiación en esta longitud de onda; pruebas mecánicas determinan los puntos de cedencia del material ante una fuerza aplicada. En el caso de Radiometría, detecta la energía emitida por un material después de ser calentado por un haz de luz modulado.

Dentro del campo de RM existen distintos arreglos que permiten que la técnica se aplique a varios campos de la ciencia de materiales. La versatilidad de esta técnica de caracterización se basa en los arreglos ópticos y el detector que se emplee. Como ejemplo básico se tiene la Radiometría Fototérmica Infrarroja (PTR, por sus siglas en inglés) y Radiometría de Foto portadores (PCR, por sus siglas en inglés), en esencia son similares, en ambos casos se detecta la emisión infrarroja del material, después de ser calentado por un láser. Sin embargo, en el caso de PCR se llegan a emplear hasta dos láseres y su punto de enfoque es el tiempo de vida de portadores, por lo cual es un arreglo usado principalmente en la caracterización de semiconductores. Hablando de PTR, su uso principal es obtener imágenes térmicas del material, que pueden ser superficiales o internas. Los ejemplos de radiometría planteado nos permiten tener un punto de vista breve sobre los múltiples arreglos experimentales que se pueden obtener bajo el mismo principio físico.



Entre el conjunto de técnicas radiométricas se encuentra la Fotoacústica (PA, por sus siglas en inglés). Esta técnica de caracterización, descubierta por Alexander Bell [1], pero estudiadas sus ecuaciones generales por Rosencwaig y Gersho [2], ha sido desarrollada a lo largo de los años, por lo cual sus aplicaciones se encuentran en los campos de la ciencia de materiales, física, ciencias médicas, por mencionar algunos. Como en el caso de PTR y PCR, este arreglo también se centra en la respuesta del material después de someterse a un calentamiento empleando una fuente de luz modulada. Sin embargo, lo que se detecta es el sonido generado por las fluctuaciones de presión del gas confinado en la celda Fotoacústica. Aunque en primera instancia se piense que el requisito de generar una onda de sonido a partir del calentamiento del material puede ser complicado, el efecto fotoacústico se considera accesible de realizar y por lo cual se permite diseñar distintos equipos de PA, para diversas aplicaciones en una gran variedad de campos de investigación.

En este trabajo se exponen dos aplicaciones de la técnica de PA. La primera consiste en la caracterización de propiedades térmicas de materiales, empleando una celda fotoacústica abierta (OPC, por sus siglas en inglés); este caso podría considerarse como el arreglo más sencillo de la técnica, debido a que su composición simplemente se centra por el gas confinado entre la muestra a caracterizar y el micrófono. El segundo arreglo experimental consiste en conocer el coeficiente de permeabilidad de materiales, empleando este sistema radiométrico. La esencia del trabajo se centra en el entendimiento del fenómeno fotoacústico aplicado a estos campos de la ciencia de materiales, por lo cual, es importante hablar de los fenómenos físicos involucrados dentro de esta técnica de caracterización; de los cuales podemos mencionar fenómenos como termodifusión y termoelectricidad.

De igual manera, se abordarán aspectos electrónicos del sistema, ya que como en cualquier otra técnica de caracterización, es importante la calibración del equipo. Referente al tema de la calibración, el estudio abarcará el diseño, entendimiento e implementación de los componentes electrónicos que conformar el arreglo de PA, a fin de reducir el error instrumental generado durante el desarrollo experimental. Por lo cual en el caso del cálculo del coeficiente de permeabilidad se empleará un arreglo diferencial, cuyo fin es eliminar la contribución instrumental al resultado. Este caso nos permitirá ver de una manera clara la

versatilidad de la técnica, debido que, al ser el mismo principio, los resultados son completamente distintos. En el caso del cálculo de propiedades térmicas de materiales con PA, para comparar la técnica se emplearán equipos complementarios como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y dureza Martens, lo que nos permitirá conocer la sensibilidad de los arreglos de PA, desarrollados en este trabajo, a las características y propiedades estructurales del material.

## **Objetivo**

- Desarrollar y estudiar el sistema de Fotoacústica simple y diferencial para conocer la sensibilidad y versatilidad de la técnica, caracterizando las propiedades térmicas de Si y aceros con distintos tratamientos térmicos, y determinando el coeficiente de permeabilidad de diversos materiales.

## **Objetivos específicos**

- Estudiar las ecuaciones de termoelectricidad y termodifusión ajustando los parámetros de las ecuaciones de flujo para los casos de estudio.
- Estudiar las ecuaciones que rigen la técnica de Fotoacústica, para conocer su comportamiento ante los cambios de variables y establecer una metodología para el sistema.
- Calibrar el equipo de Fotoacústica simple, ajustando los componentes electrónicos con el fin de reducir el ruido instrumental.
- Estudiar las propiedades térmicas de silicio tipo p y aceros con distintos tratamientos térmicos, empleando Fotoacústica.
- Desarrollar y calibrar el sistema de Fotoacústica diferencial para el cálculo de coeficiente de permeabilidad.

- Caracterizar materiales permeables, como papel y poliestireno, con la técnica de Fotoacústica diferencial para obtener el coeficiente efectivo de permeabilidad.

## **Alcance**

Con este proyecto se busca estudiar el efecto PA y analizar la versatilidad de la técnica de Fotoacústica, en forma simple y diferencial, para establecer una metodología de caracterización aplicable a distintos campos de la ciencia de materiales. Se pretende estudiar los aspectos instrumentales en los casos planteados y determinar la sensibilidad de la técnica. Se espera que con lo estudiado se tenga una referencia para la aplicación de la técnica en futuros casos y para desarrollos de técnicas de caracterización empleando este fenómeno físico. El análisis de las ecuaciones, brindará un enfoque de la dinámica del sistema. El estudio se realizará simulando las ecuaciones y comparándolas con los resultados experimentales. Este ejercicio se realiza para establecer valores de trabajo al caracterizar materiales por medio de esta técnica radiométrica.

Este trabajo se centra en el estudio y la aplicación de la técnica de PA, aplicado a la caracterización térmica de metales y la permeabilidad de polímeros. Se emplearán técnicas de caracterización como Rayos-X, dureza Martens, microscopía SEM, por mencionar alguno, para comparar los resultados y discutir la funcionalidad del sistema PA desarrollado.

## **Justificación**

La motivación para realizar este proyecto consiste, en entender esta rama de la radiometría, y la versatilidad en campos distintos de la ciencia de los materiales. Con ello establecer una metodología que permita usar la técnica en diversos campos de la ciencia de materiales, ajustando sus componentes ópticas y electrónicas dependiendo el caso de interés. El estudio de las ecuaciones, correspondientes a la transferencia de calor y las que rigen el sistema

fotoacústico, brindará un mejor entendimiento del comportamiento del calor generado en el material y el gas dentro de la celda PA.

Los sistemas fotoacústicos empleados en este proyecto se aplicarán al estudio de propiedades térmicas en aceros y su correlación con la estructura y propiedades mecánicas del material. Además, se emplearán los sistemas fotoacústicos para la caracterización de permeabilidad de polímeros. Buscando que la técnica de fotoacústica brinde resultados coherentes con los encontrados en la literatura y con otras técnicas de caracterización.

# Capítulo 2. Fundamentos de la fotoacústica

El fenómeno fotoacústico se descubrió a la par del teléfono, debido a que, en 1873, Alexander Bell [1] se percató que al calentar una placa de selenio, por efecto del sol, se producía sonido. A pesar de observar este fenómeno, el crédito lo cedió a Brown de Londres, quien realizó la primera demostración de reproducción de un discurso por la acción de la luz sobre Se y un teléfono. Bajo esta demostración se comenzó el estudio de la comunicación empleando un *Photophone*, el cual consistía en que, por medio del sonido al hablar se provocaban fluctuaciones en un espejo flexible, el cual hacía rebotar la luz en su superficie (Fig. 2.1). La membrana al presentar fluctuaciones provocaba que la luz se reflejara con un comportamiento variante, los rayos viajaban hasta un espejo parabólico que concentraba la luz incidente en el selenio, el cual producía sonido. Este arreglo permitió el comienzo del estudio de la fotoacústica.

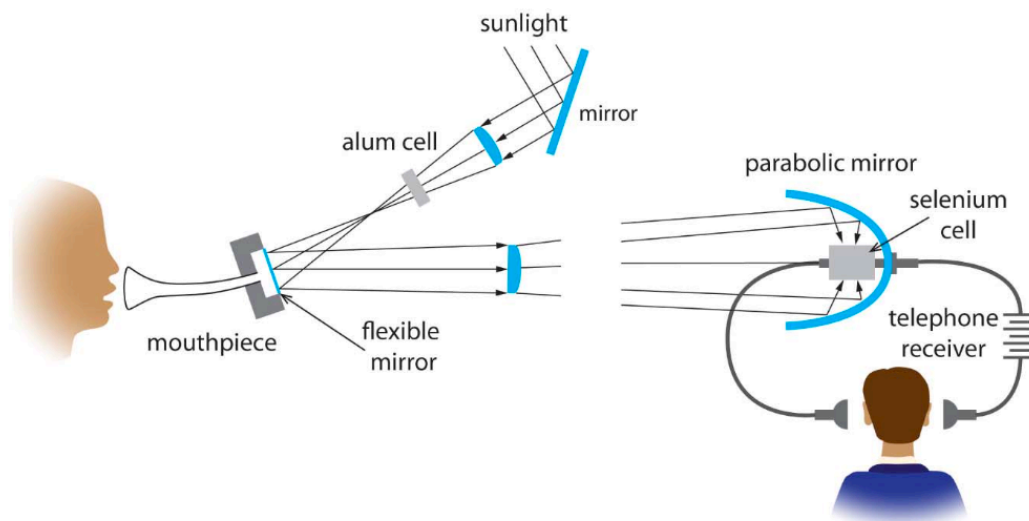


FIG. 2. 1. Diagrama del *Photophone*, propuesto por Alexander Bell, empleando el efecto fotoacústico.

En años posteriores Bell continuó con el diseño y aplicación de sistemas PA para la comunicación, sin embargo, aún no se conceptualizaban las ecuaciones que permitían el

estudio de este fenómeno. Fue hasta 1861, cuando se comenzó con el estudio de las ondas térmicas, dando comienzo en la fundamentación de las ecuaciones y el entendimiento físico del fenómeno PA.

Es importante definir el concepto de onda térmica, debido a que cae en controversia debido al significado de las palabras y el comportamiento real. En el campo de la RM, diversos autores emplean el término “*thermal wave*” para referirse a la propagación periódica del calor en el material, generado por un láser con una frecuencia de “*chopper*” modulada. La imagen que se usa para explicar una onda térmica es la de la propagación de una onda en un líquido, con esta idea quienes trabajan con las técnicas radiométricas explican el fenómeno. Sin embargo, investigadores como Mandelis [3], [4] han preferido introducir la corrección a “*onda de difusión*”, lo que permite mantener la imagen de la propagación del calor, pero sin caer en discrepancias matemáticas.

El gran aporte realizado al campo de la fotoacústica fue presentado en la década de 1970, por Rosencwaig y Gersho, quienes conceptualizaron el fenómeno fotoacústico [1]. De manera complementaria, en años recientes, se ha estudiado el fenómeno desde el punto de vista termodinámico. Este punto es importante, no solo para describir al efecto fotoacústico, sino para comprender los fenómenos ocurridos en el material al momento de ser excitado por la fuente de calor, como ejemplo sería el caracterizar semiconductores y excitarlos con una fuente de luz cuya longitud de onda coincida con la energía requerida para permitir la excitación de electrones de la banda de valencia a la de conducción. Los conceptos termodinámicos que se referirían a esta generación de cargas por calentamiento y a la fluctuación de presión dentro de la celda PA, por la misma causa, corresponden a termoelectricidad y termodifusión, respectivamente.

Este capítulo se centra en comprender las ecuaciones que rigen el fenómeno PA, partiendo de la formulación presentada por Rosencwaig y Gersho, hasta el modelado y explicación de los fenómenos de termodifusión, considerando las condiciones de un experimento real. Como complemento, se presenta un estudio de las ecuaciones de onda presentadas por Mandelis, para aclarar el término de “*onda térmica*”. [3], [4]

## Celda fotoacústica

El efecto fotoacústico se describe, en términos generales, de la siguiente manera, como se ilustra en la Fig. 2.2.

- 1- El calentamiento del material se realiza por medio de una fuente láser modulada, enfocada sobre la superficie de la muestra. La modulación tiene una frecuencia de *chopper* característica, ( $f_c$ ). En el caso de este arreglo fotoacústico mostrado en la Fig. 2.2, el material debe ser delgado para permitir el transporte eficiente de calor de una superficie a otra. El haz incidente calentará la superficie superior de la muestra y generará una onda de difusión térmica por efecto del gradiente de temperatura entre superficies ( $T_1 > T_2$ ). Las características de esta onda térmica corresponderán al comportamiento de la onda electromagnética incidente, por ejemplo, el parámetro de la frecuencia de modulación ( $f_c$ ) está ligado con la longitud de difusión térmica ( $\mu$ ). La longitud de onda es otro punto que considerar para el efecto fotoacústico, debido a que es necesario emplear una longitud de onda que absorba el material y produzca un aumento de energía en la muestra.
- 2- Dada la propagación del calor en el material, eventualmente se presentará una transferencia de calor entre la superficie inferior de la muestra y el gas confinado en la celda fotoacústica. El gas confinado comúnmente es aire, sin embargo, se ha reportado el uso de otros gases como oxígeno o vapor de agua. El calentamiento del gas generará un proceso termodifusivo, produciendo una variación de presión en el interior de la celda, por las fluctuaciones del gas.
- 3- Los cambios de presión del gas confinado se traducen en ondas acústicas. Debido a que el proceso termodifusivo conserva las características de la onda térmica generada en el material, el sonido conservará este comportamiento. Los cambios de presión producen un comportamiento similar a un pistón, provocando en la membrana del

micrófono detector vibraciones que reconoce como ondas acústicas. Estas ondas se convierten en una señal electrónica, que eventualmente es visualizada para su análisis.

Es necesario que la muestra sea delgada, de modo que el calor transferido sea el suficiente para generar ondas acústicas detectables por el micrófono. Si la muestra es demasiado gruesa, se requerirá una fuente de calor lo bastante intensa para poder generar el efecto fotoacústico, pero con el riesgo que el calor afecte a los componentes electrónicos.

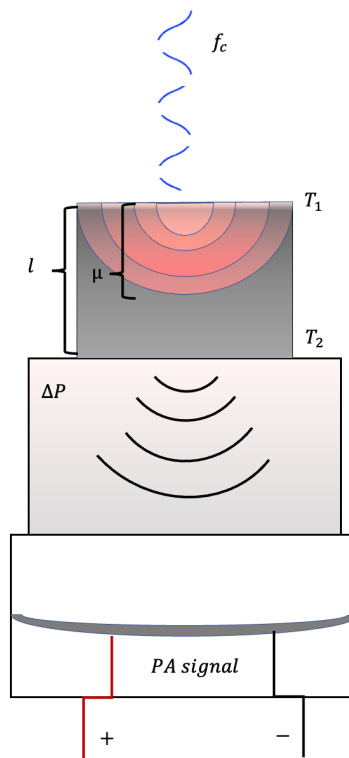


FIG. 2.2 Esquema del efecto fotoacústico, representado en una celda fotoacústica abierta

Como se puede comprender, la técnica PA requiere que se cumplan los tres puntos mencionados anteriormente. Por lo que es poco probable que se pueda tener esta técnica de caracterización en una configuración de gas no confinado, debido a que es primordial el generar fluctuaciones de presión en el gas y el dirigir la onda acústica al micrófono sensible. Cuando nos centramos en la caracterización de materiales, es importante aislar la onda



térmica y la acústica de las perturbaciones del exterior. Lo mencionado anteriormente, no debe ser comparado con el ejemplo del instrumento que diseño Bell para comunicaciones empleando el efecto fotoacústico.

De manera general, una celda PA puede presentarse en dos tipos de configuraciones, la celda fotoacústica abierta (OPC, por sus siglas en inglés) y celda fotoacústica cerrada (CPC, por sus siglas en inglés). La primera configuración está constituida de la siguiente manera: el gas es confinado entre el material a estudio y el micrófono, se le considera abierta debido a que el haz de luz incide sobre la muestra que se encuentra expuesta al exterior. En el caso de la celda cerrada, se encierra el gas entre la muestra y una ventana, el haz incide por la ventana y “atraviesa” el gas hasta llegar al material, el micrófono se ubica a un costado de la celda. Como principal diferencia podemos mencionar que, en el caso de la OPC, el material transfiere la energía al gas por su superficie posterior y en el caso de CPC, la transferencia se da por la sección frontal de la muestra.

## **Teoría del efecto fotoacústico**

Como se ha mencionado, quienes partieron con el desarrollo de las ecuaciones del efecto PA, fueron Rosencwaig y Gersho [2]. Ellos se basaron en solucionar las ecuaciones de difusión de calor y de variación de la temperatura para el caso del sistema OPC. En el desarrollo de la teoría fotoacústica el primer nombre que se le otorgó a este fenómeno fue optoacústica, sin embargo, se desechó esta denominación para reducir la confusión que generaba con el efecto óptico-acústico, que se refiere a la deflexión del haz del láser por ondas acústicas en un cristal.

Una ventaja principal de la técnica PA es la similitud con la espectroscopia, debido a que la generación de la onda térmica, y la subsecuente generación de la onda de sonido, está determinada por el coeficiente de absorción del material. Por lo tanto, es posible obtener espectros PA similares al espectro de absorción óptica de los materiales, lo que en la actualidad se denomina, espectroscopía fotoacústica.

## Onda y propiedades térmicas de los materiales.

El transporte de calor en el material, generado por la diferencia de temperatura que ejerce el láser en la superficie de este, se puede describir como una onda térmica. Si bien el concepto de “onda” no es muy aceptado por el hecho de que el calor no tiende a propagarse de esa manera, en el campo de la PA resulta ser un concepto que permite entender la dinámica del calor y la subsecuente generación de sonido. El calentamiento del material en una superficie produce un gradiente de temperatura, este es el primer paso para describir la onda térmica (OD). En sólidos, la energía térmica generada es transferida por las vibraciones de la red y en el caso de los metales, está presente la contribución de los electrones [4].

Antes de abordar el comportamiento de la propagación del calor en el material, es necesario priorizar en las expresiones básicas para la transferencia de calor. En una definición general, podemos definir a la transferencia de calor radiativa como una característica de la materia a una temperatura distinta del cero absoluto y ocurre por la emisión de energía electromagnética. Los procesos de transferencia de calor pueden ser cuantificados por una serie de ecuaciones. La conducción de calor, cuya ecuación de relación es conocida como la ley de Fourier describe el flujo de calor,  $q_{cd}$  ( $W m^{-2}$ ), en una dimensión [4], [5].

$$q_{cd} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.1)$$

Esta función de transporte de calor se define como la relación de calor transferido por unidad de área en la dirección  $x$ . El signo negativo de la ecuación corresponde al hecho que el calor es transferido en la dirección de mayor a menor temperatura. La constante de proporcionalidad,  $\kappa$ , es una propiedad térmica fundamental, llamada conductividad térmica.

La transferencia de calor se basa, principalmente, en mecanismos de enlaces atómicos, fonones. Sin embargo, dependiendo el tipo de material, puede haber influencia de otros factores como el caso de los electrones en los metales. El flujo de calor descrito por la ley de

Fourier está basado por interacciones fonón-fonón e interacciones electrón-electrón, si corresponde el caso de los metales. Con respecto a gases o líquidos, la transferencia de calor es dada por efecto de las ondas electromagnéticas.

La definición de calor, temperatura, y transferencia de calor, están basados en la energía interna del sistema. La energía de los átomos, electrones y moléculas aumenta con respecto a la temperatura. Por lo tanto, el transporte de energía es dependiente de las propiedades de estas partículas y las distancias entre estos. Un ejemplo de esta dependencia se observa en la expansión térmica, a medida que la temperatura aumenta, incrementa la energía de vibración de los átomos. Como se muestra en el diagrama (Fig. 2.2) [5], la separación interatómica aumenta a medida que se incrementa la energía asociada a la vibración de los átomos.

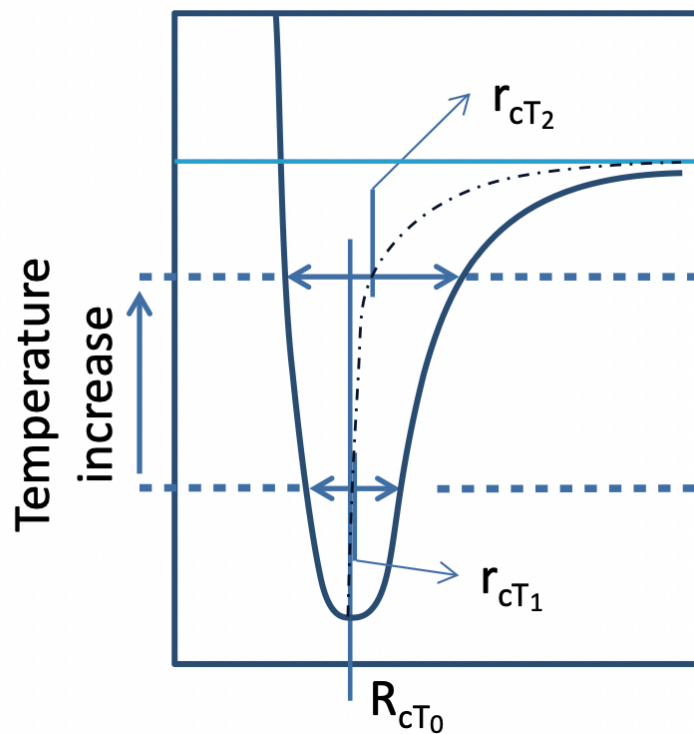


FIG. 2.3. La distancia entre átomos incrementa en función de la temperatura y el radio de vibración también. V. Boháč [5]

El calor se puede definir como la energía cinética del material. El estado termodinámico está definido como la razón de la energía cinética y potencial del sistema que está en equilibrio para una temperatura dada. La energía cinética representa el promedio de calor absorbido y está en función de la temperatura. Respecto a la temperatura se define como la medida de

contenido de calor. Por lo tanto, el cambio del estado termodinámico está caracterizado por cambios de valores de los parámetros termodinámicos: difusividad térmica, conductividad térmica y el calor específico.

La difusividad térmica ( $\alpha$ ), es la medida de la velocidad del transporte de calor. Esta propiedad está relacionada con el arreglo de los enlaces internos del material y los mecanismos de transferencia de calor del material. El calor específico ( $c$ ), se define como la cantidad de calor necesaria para el aumento de la temperatura en un grado Celsius, además está relacionado con el estado de la estructura y el número de estados libres para el movimiento y las vibraciones atómicas o moleculares en la estructura regular o con defectos. La conductividad térmica ( $\kappa$ ), caracteriza la cantidad de calor por unidad de superficie que el material debe transferir de la superficie caliente a la fría. La relación entre estas propiedades térmicas se da por la siguiente ecuación, donde  $\rho$  es la densidad.

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (2.2)$$

Una de las consecuencias de la segunda ley de la termodinámica, es la medida del ordenado de la estructura. Se refiere a que el cambio de los valores de las propiedades termo-físicas del material, refleja el cambio en su estado termodinámico. Un cristal perfectamente organizado debe estar en una energía mínima de estado termodinámico. Este estado se caracteriza por valores bajos en la capacidad calorífica y altos en los parámetros de transporte de calor (difusividad y conductividad térmica). En el caso de la presencia de defectos en el cristal, esto significa un desorden en la estructura y lo que conlleva a un aumento de la energía interna [5].

### Generación y propagación de una onda térmica

Antes de describir el efecto fotoacústico, se debe entender el origen, la propagación y la forma de las ecuaciones de una onda térmica. Para ello consideremos un medio isotrópico, homogéneo y semi-infinito, sujeto a un calentamiento armónico plano[4], de la forma:

$$\left(\frac{I_0}{2}\right)[1 + \cos(\omega t)] \quad (2.3)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad de la fuente,  $\omega$  es la frecuencia angular de modulación y  $t$  es tiempo. Considerando que el calentamiento se realiza en el plano  $y - z$  en  $x = 0$ , la distribución de temperatura entre el sólido puede ser obtenido resolviendo la ecuación unidimensional de la difusión de calor en  $x$  y  $t$ .

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0, t > 0 \quad (2.4)$$

Sujeto a la condición de frontera que la energía térmica periódica aplicada a la superficie es disipada por conducción en el sólido dado por la siguiente ecuación.

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{I_0}{2} [1 + \cos(\omega t)] \quad (2.5)$$

El calentamiento se divide en dos partes,  $\frac{I_0}{2}$  y  $\frac{I_0}{2} \exp(j\omega t)$ , lo que produce un incremento DC en la temperatura y una modulación ac térmica respectivamente.

Para resolver la ecuación (2.4), se asume que el componente periódico tiene una solución de la forma.

$$T(x, t) = \text{Re}[T(x) \exp(j\omega t)] \quad (2.6)$$

Realizando la sustitución de la ecuación 2.6 en 2.4, obtenemos

$$e^{j\omega t} \left( \frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right) = 0. \quad (2.7)$$

Si descartamos el factor temporal exponencial, la solución general para la temperatura dependiente del espacio puede ser escrito de la forma

$$T(x) = A \exp(-\sigma x) + B \exp(\sigma x) \quad \sigma = (1 + j) \left( \frac{\omega}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes arbitrarias. Para evaluar estas constantes notamos que cuando  $x$  tiende a infinito,  $T(x)$  debe ser finito y entonces la constante  $B$  es igual a cero. Con respecto a la expresión para  $A$ , esta es evaluada aplicando la condición de frontera de flujo continuo en la superficie de la muestra,  $x = 0$ .

$$\frac{I_0}{2} = -\kappa \frac{\partial T(x)}{\partial x} = (-\kappa)(-\sigma)A \exp(-\sigma x) \quad (2.9)$$

De la cual obtenemos  $A = I_0/2\kappa\sigma$ , y entonces la solución completa es de la forma

$$T(x, t) = \frac{I_0}{2\kappa\sigma} \exp(-\sigma x + j\omega t) \quad (2.10)$$

Con el análisis de las ecuaciones es posible identificar características ondulatorias de la solución de la temperatura.

- La onda térmica tiene una dependencia espacial oscilante de la forma  $\exp(j\kappa x)$

$$Re(\sigma) = \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.10)$$

En la cual, el parámetro  $\mu$  es denominada, longitud de difusión térmica.

- Una onda térmica es amortiguada con respecto a una constante de decaimiento similar a la longitud de difusión térmica. Las ondas térmicas se propagan a gran profundidad en un sólido, si el material tiene una alta difusividad térmica o si la frecuencia de la onda es baja. La longitud de difusión térmica es un parámetro clave en la fotoacústica,

porque proporciona una indicación de la profundidad a la que se presenta la onda térmica.

- La velocidad de fase de una onda térmica está definida de la forma

$$v = \omega\mu = \sqrt{2\alpha\omega} \quad (2.11)$$

Indicando que las ondas térmicas de alta frecuencia se propagan más rápido que las de baja frecuencia.

- Hay una variación de fase progresiva entre la temperatura en la superficie  $x = 0$  y en el punto  $x$

$$\varphi = -\frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \quad (2.12)$$

- La impedancia de la onda térmica es definida como la razón de la temperatura a la densidad de flujo de calor.

$$Z = \frac{1}{k\sigma} \quad (2.13)$$

La impedancia determina la magnitud de la onda térmica en la superficie de la muestra.

## Termodifusión

Antes de hacer mención del proceso de generación de la señal fotoacústica, es importante tener en cuenta el fenómeno de termodifusión, debido a que el gas confinado presenta oscilaciones dadas por el flujo de calor periódico provenientes de la muestra. En un fluido complejo, además de un proceso de conducción de calor, se debe considerar el flujo de masa

en el gas, inducido por la diferencia de temperatura. Por lo tanto, de las ecuaciones de difusión y conducción de calor, podemos obtener los campos de temperatura  $T(\vec{r}, t)$  y densidad de masa  $\rho(\vec{r}, t)$ . [6]

El problema de termo difusión resulta en el proceso de transferencia de calor entre la muestra hacia el gas confinado dentro de la celda. Con este cambio de temperatura interno, surge una diferencia de presión, cuyo comportamiento está asociado con los intervalos de calentamiento generados por el láser.

Para determinar el comportamiento fluctuante del gas se parte de las ecuaciones de termodifusión (flujo de calor y flujo de masa).

$$\bar{J}_{D\rho}^{aire} = -D_{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} - L_{\rho T}^{aire} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.14)$$

$$\bar{J}_q^{aire} = -\kappa_{aire} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{T\rho}^{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (2.15)$$

Las mismas ecuaciones las podemos escribir definiendo los coeficientes de Onsager. [6]

$$\bar{J}_{D\rho}^{aire} = -D_{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \rho D_T^{aire} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.16)$$

$$\bar{J}_q^{aire} = -\kappa_{aire} \frac{\partial T}{\partial x} - \rho D_d^{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (2.17)$$

Donde

$$\rho(x, t) = \text{densidad de masa}$$

$$T(x, t) = \text{temperatura}$$

$$\kappa = \text{conductividad térmica}$$



$D = \text{coeficiente de difusión}$

$D_T = \text{difusión térmica}$

$D_d = \text{coeficiente de Dufour}$

En el caso de la celda fotoacústica se considera un sistema cerrado y de fuerzas libres. Esto se refiere a que, como consecuencia de la perturbación externa, propia de la diferencia de temperaturas en las fronteras, se produce un flujo de calor y de masas. Con lo anterior aparece una fuerza interna asociada al gradiente de concentración, a la cual se le denomina fuerza libre, ya que no es controlable desde el exterior. Debido a que el sistema es cerrado, no se permite el flujo de materia hacia los exteriores, lo que lleva a que, en el caso estacionario, no esté presente un flujo de masa. Por lo cual las ecuaciones resultan de la siguiente manera.

$$\overline{J_{D\rho}}^{aire} = -D_{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} - \rho D_T^{aire} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (2.18)$$

$$\overline{J_q}^{aire} = -\kappa_{aire} \frac{\partial T}{\partial x} - \rho D_d^{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} = \dot{Q} \quad (2.19)$$

Donde  $\dot{Q}$  es el flujo de calor dentro del material. Para resolver las ecuaciones, las condiciones de frontera son las siguientes.

$$T(L, t) = T_1 \quad ; \quad T(L_2, t) = T_2$$

$$\left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{L_2} = 0$$

Tomamos la divergencia de las ecuaciones (2.16) y (2.17)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \overline{J_{D\rho}}^{aire} = D_{aire} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_T^{aire} \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_{aire} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + D_T^{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho D_T^{aire} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{J}_q^{aire} = \kappa_{aire} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho D_d^{aire} \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_{aire} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + D_d^{aire} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 + \rho D_d^{aire} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = 0 \quad (2.21)$$

Para resolver las ecuaciones dividimos la ecuación (220) por  $D$  y la ecuación (221) por  $\kappa$ .

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{D_T^{aire}}{D_{aire}} \frac{\partial \rho}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\rho D_T^{aire}}{D_{aire}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{D_d^{aire}}{\kappa_{aire}} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 + \frac{\rho D_d^{aire}}{\kappa_{aire}} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = 0$$

Con lo cual obtenemos el siguiente comportamiento de la temperatura y de la masa. En el flujo de calor tenemos el siguiente comportamiento, cuyos ejes determinan el tiempo en el cual se efectuó la simulación, de 0 a 130 s y suponiendo un espesor de 10 cm (Fig. 2.4 y 2.5). En él se aprecia como en los intervalos del láser, la temperatura aumenta. Es lo esperado, debido a que está en función del tiempo. En la gráfica del perfil, se aprecia de una mejor manera estos incrementos de calor y el comportamiento del enfriamiento en cada intervalo.

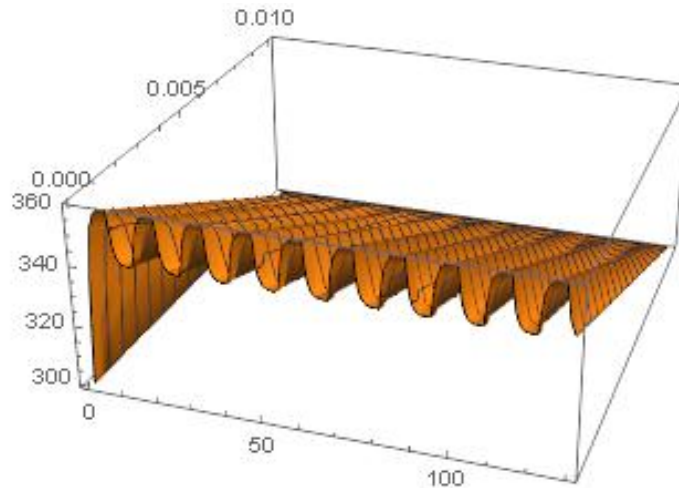


FIG. 2.4. Comportamiento oscilatorio de la temperatura en el gas confinado de una celda fotoacústica. La imagen representa las fluctuaciones de la amplitud de la temperatura en función del tiempo de simulación y la longitud de la celda.

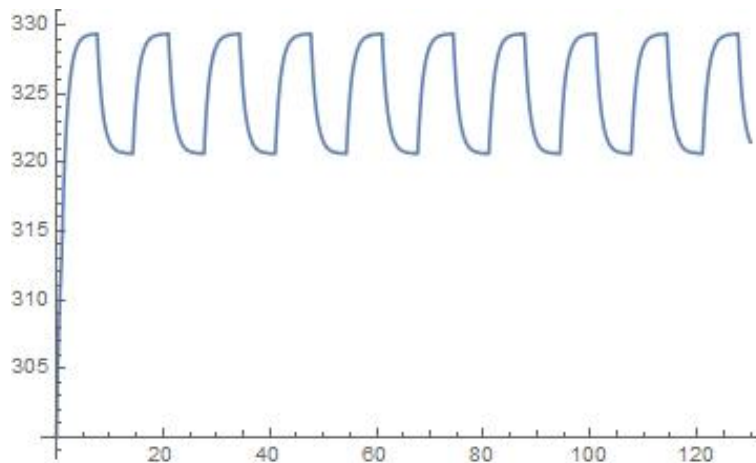


FIG. 2.5. Perfil del comportamiento de la temperatura en un proceso termodifusivo. Amplitud de la temperatura y su fluctuación en función del tiempo de simulación.

En el caso del comportamiento del calor, vemos que se presentan las fluctuaciones dadas por la influencia de la temperatura. Sin embargo, son apenas distinguibles por la condición de que es un sistema cerrado que no permite la salida de masa del sistema. La representación de la fluctuación de masa se muestra en la Fig. 2.6, en función de la longitud de la celda y el tiempo de simulación.

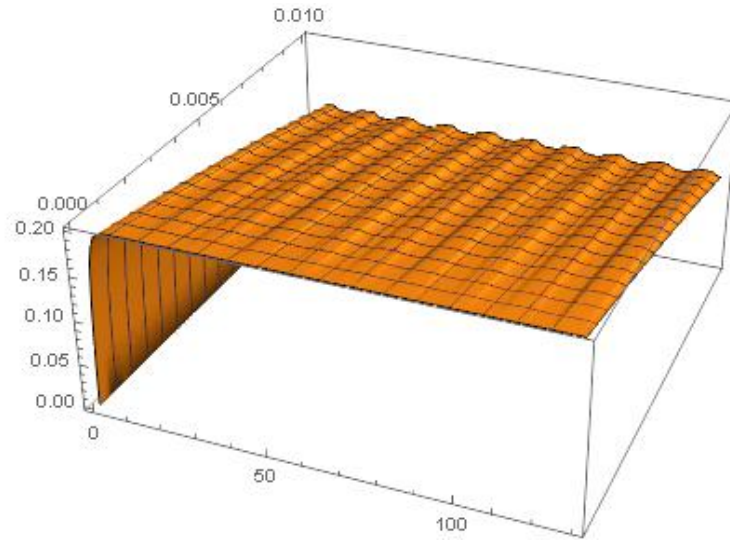


FIG. 2.6. Comportamiento oscilatorio de la masa del gas confinado en una celda fotoacústica. La imagen representa las fluctuaciones de la masa del gas confinado en función del tiempo de simulación y la longitud de la celda.

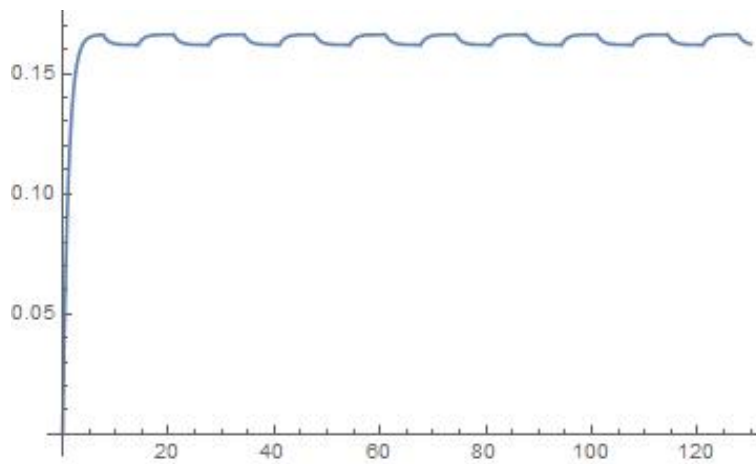


FIG. 2.7. Perfil de comportamiento de la fluctuación de masa por efecto del calentamiento del gas. Representación de las fluctuaciones de masa en función del tiempo de simulación.

## Producción de una señal acústica

Como Rosencwaig y Gersho mencionan, la principal fuente de la señal fotoacústica surge del flujo de calor periódico del sólido al gas confinado. El proceso de difusión periódico produce una variación de temperatura cuyo comportamiento periódico conserva las características de la fuente de la señal. Este comportamiento de la temperatura está dado por la siguiente ecuación sinusoidal (ac) [2].

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (2.23)$$

Donde  $\theta$  representa la amplitud compleja de la temperatura periódica en la frontera de muestra-gas.  $x$  es la distancia entre los componentes de la celda fotoacústica,  $\sigma_g$  es un parámetro que relaciona la difusividad térmica ( $\alpha$ ) con la frecuencia angular  $\sigma_g = (1 + j)a_g$ , donde  $a_g = \left(\frac{\omega}{2\alpha_g}\right)^{\frac{1}{2}}$ .

Tomando simplemente la parte real de la Ec. (2.23), la variación de la temperatura en el gas estará dada por

$$T_{ac}(x, t) = \exp(-a_g x) [\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x)] \quad (2.24)$$

Donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son la parte real e imaginaria de  $\theta$ , respectivamente.

Como se muestra en la Fig. 2.8, la componente dependiente del tiempo de la temperatura en el gas, atenúa rápidamente a cero con el incremento de la distancia de la superficie del sólido. A una distancia de solo  $\frac{2\pi}{a_g} = 2\pi\mu_g$ , donde  $\mu_g$  es la longitud de difusión térmica, la variación periódica de temperatura en el gas es efectivamente completamente amortiguado.

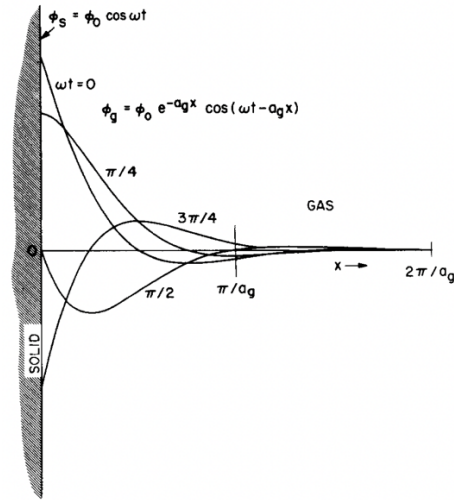


FIG. 2.8. Esquema de la atenuación de la fluctuación de temperatura en función de la distancia. Rosencwaig y Gersho [2]

Debido al calentamiento periódico de la frontera de capa, esta capa de gas presentará expansión y eventualmente se contraerá periódicamente, lo que se puede interpretar como un pistón acústico en el resto de la columna del gas, produciendo una señal de presión acústica que viaja entre la columna de gas. El desplazamiento de este pistón de gas debido al calentamiento periódico puede ser estimado usando la ley de gas ideal. Donde se ha establecido un promedio de temperaturas DC de esta capa límite de gas igual a la temperatura DC en la superficie del sólido.

Si se asume que el gas responde a la acción de este pistón adiabáticamente, entonces la presión en la celda debido al desplazamiento de este pistón gas es derivado de la ley de gas adiabático. Por lo tanto, la variación de presión física real,  $\Delta P(t)$ , estará dado por

$$\Delta P(t) = q \cos\left(\omega t - \psi - \frac{1}{4}\pi\right) \quad (2.25)$$

Donde  $q$  y  $-\psi$  son la magnitud y la fase de  $Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0}$  ( $P$  es la presión y  $\gamma$  es la relación de calores específicos.) es decir

$$Q = Q_1 + jQ_2 = q \exp(-i\psi) \quad (2.26)$$

Donde  $Q_1$  y  $Q_2$  son la parte real e imaginaria de  $Q$ .  $Q$  especifica la envolvente compleja de la variación de presión sinusoidal.

El desarrollo de la variación compleja de la presión sinusoidal resulta en la formulación de una ecuación que engloba las propiedades térmicas y las fluctuaciones de presión del sistema. Dando como resultado una relación de casos que se resumen entre la relación del coeficiente de difusión térmica (Ec. 2.27) y el coeficiente de difusión óptica (Ec. 2.28).

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.27)$$

$$\mu_\beta = \frac{1}{\beta} \quad (2.28)$$

En la Fig. 2.9 se describen los casos que se generan bajo la relación de los parámetros descritos por las Ecs. 2.27 y 2.28. Estas relaciones se definen los materiales térmicamente finos o gruesos. El primer caso se refiere cuando la luz incidente no es absorbida por el material en su totalidad, por lo cual el calor se puede generar en la superficie inferior del material, atravesando la muestra. En el caso de los materiales térmicamente gruesos, la absorción de la radiación es eficiente por lo cual el calor se genera en la superficie del material, restringiéndose a una longitud de penetración térmica corta. [2]

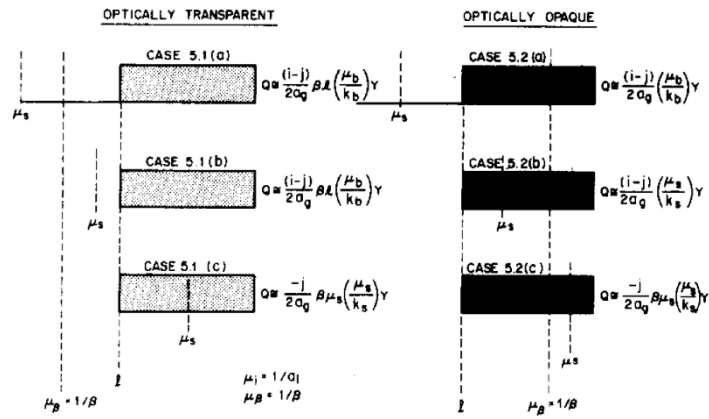


FIG. 2.9. Casos especiales que se presentan en el efecto fotoacústico por la relación entre la longitud de difusión térmica y la longitud de difusión óptica. Rosencwaig y Gersho [2]



# Capítulo 3. Calibración del sistema

## Fotoacústico

En un sistema de caracterización fotoacústico, debe considerarse el arreglo óptico, la fuente de radiación y el diseño de la celda fotoacústica y además los componentes electrónicos, con el fin de obtener una señal limpia, filtrada y coherente con lo que se está caracterizando. Por tal motivo es importante realizar una calibración de los componentes electrónicos del sistema, así como determinar los valores de los componentes electrónicos usados. Tal es el caso del micrófono, del filtro electrónico de la señal fotoacústica y el sistema de adquisición de datos.

Un primer punto de influencia del sistema electrónico es el voltaje aplicado al micrófono. El tiempo de respuesta del micrófono varía en función a los voltajes de polarización empleados, estos valores rigen el comportamiento de la señal electrónica que el micrófono envía al sistema adquirente de datos. El voltaje de entrada al micrófono tiene como función polarizar el dispositivo y a su vez tensar la membrana del micrófono, que se encarga de percibir las variaciones de presión. En la figura 3.1, se muestra el comportamiento de la señal PA en función de la frecuencia de modulación del láser. El mismo barrido de frecuencias se aplicó variando los voltajes aplicados al micrófono, con el fin de determinar el voltaje de entrada de trabajo óptimo.

Considerando la respuesta de la amplitud de la señal fotoacústica en función del voltaje aplicado al filtro pasa bajos, para el caso de los trabajos desarrollados en este proyecto, se empleó el voltaje de 9V que corresponde a la señal de mayor amplitud.

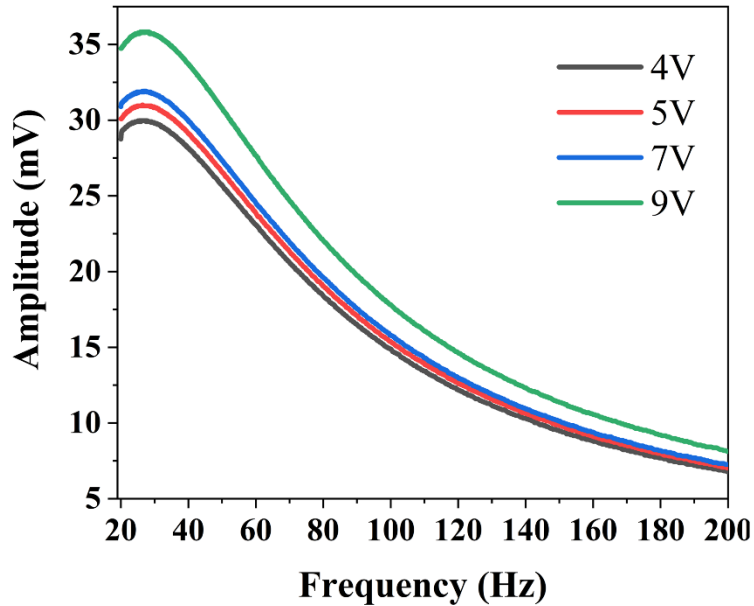


FIG 3.1. Respuesta de la señal fotoacústica en función de la frecuencia, para distintos valores de corriente de polarización

El filtro electrónico tiene como función el control de las señales que detecta el micrófono, y restringe cierto rango de frecuencias obtenidas por el sistema PA, produciendo señales limpias. Un filtro pasa-bajos está construido bajo el diagrama mostrado en la Fig. 3.2, el cual está compuesto por una resistencia ( $R$ ) y un condensador ( $C$ ), el cual conecta el micrófono y el sistema de adquisición de datos. La entrada de tensión de este circuito, tensión  $\bar{V}$ , corresponde a la salida del micrófono y equivale a un generador de tensión sinusoidal de amplitud constante y frecuencia variable.

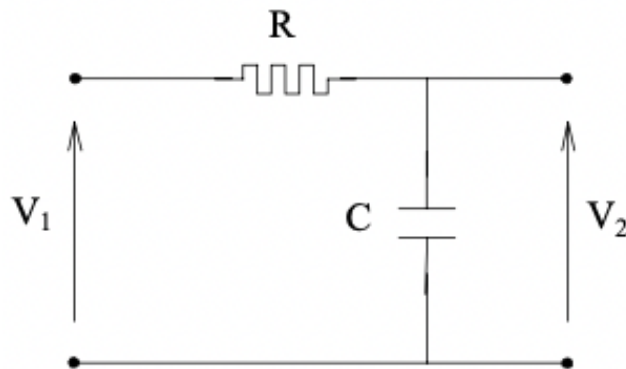


FIG. 3.2. Esquema del circuito pasa-bajos.

La entrada del siguiente circuito (sistema de adquisición de señal), corresponde a la salida del circuito  $RC$  y que se refiere a la tensión del condensador ( $\bar{V}_2$ ).

$$\bar{V}_2 = \bar{I}_1 \left( -j \frac{1}{\omega C} \right) \quad (3.1)$$

Y por lo tanto la ecuación de entrada es de la siguiente manera

$$\bar{V}_1 = \bar{I}_1 \left( R - j \frac{1}{\omega C} \right) \quad (3.2)$$

La función de transferencia ( $\bar{H}(j\omega)$ ) se define como la relación de tensión de salida-entrada y recibe el nombre de ganancia de tensión del circuito la cual está dada por

$$\bar{H}(j\omega) = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} = \frac{-j \left( \frac{1}{\omega C} \right)}{R - j \left( \frac{1}{\omega C} \right)} \quad (3.3)$$

Debido a que se trata del cociente de un número complejo, la ganancia será otro número complejo, cuyos valores de magnitud y ángulo varían en función de la frecuencia. Por lo tanto, la magnitud o módulo de la ganancia es

$$H(j\omega) = \frac{\left( \frac{1}{\omega C} \right)}{\sqrt{R^2 + \left( \frac{1}{\omega C} \right)^2}} \quad (3.4)$$

Dando valores crecientes a la frecuencia y representando la ganancia en tensión frente a la frecuencia se obtiene una curva que corresponde a la tensión de salida del circuito.

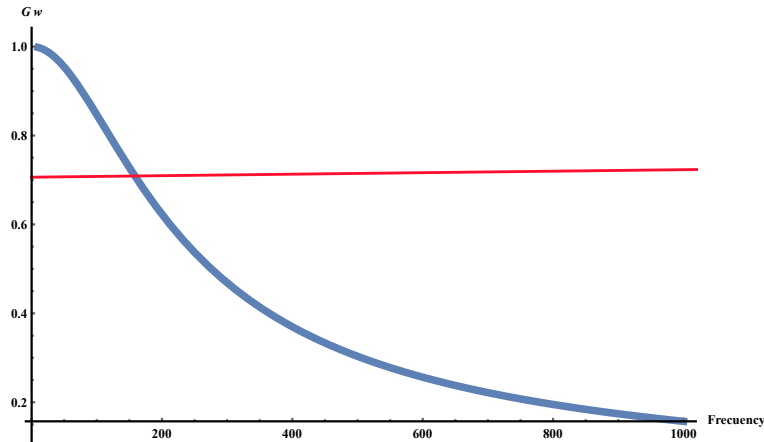


FIG. 3.3. curva de ganancia del circuito pasa-bajos. La línea roja indica el límite de frecuencias del circuito RC (Anexo B)

Como se aprecia en la Fig. 3.3, si la frecuencia aumenta, el denominador aumentará y la ganancia disminuye, sin embargo, a 0 Hz, la ganancia es la unidad. Se aprecia en la imagen como las altas frecuencias son atenuadas y por lo tanto las señales de frecuencias bajas estarán presentes en la salida del circuito. A este comportamiento se le denomina filtro pasa-bajos.

Todo filtro se caracteriza por tener una frecuencia de corte, de modo que las frecuencias superiores a esta serán atenuadas. La frecuencia de corte se define como aquella a la cual la ganancia del circuito se ha reducido al 70 % y la tensión de salida  $\bar{V}_2$  tiene una amplitud 0.7 veces de la señal de entrada  $\bar{V}_1$ .

La ganancia a la frecuencia de corte es

$$G_c = 0.7 \cdot G_{max} \quad (3.5)$$

La frecuencia de corte está definida de la siguiente manera

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.6)$$

De la relación (3.6) se define el ancho de banda del filtro, como la banda de frecuencias que el circuito deja pasar sin atenuar. Este ancho de bandas corresponde desde 0 Hz hasta la frecuencia de corte.

La gráfica (Fig. 3.3) corresponde a la banda de frecuencias del circuito RC aplicado al sistema fotoacústico usado para este trabajo. Empleando una resistencia de  $R = 1\text{ k}\Omega$  y un condensador  $C = 1\mu\text{F}$ .

Por lo tanto, la frecuencia de corte es

$$f_c = \frac{1}{2\pi(1000)(1 \times 10^{-6})} = 159.155\text{ Hz}$$

## **Metodología para calibración del sistema fotoacústico**

El enfoque metodológico que se presenta en esta sección corresponde a la caracterización térmica de los materiales, empleando PA. Por lo tanto, la metodología discutida tiene como base un arreglo PA abierto como se muestra en la Fig. 3.4 y 3.5. La calibración del equipo y la importancia de los componentes electrónicos que se requieren en la implementación de PA no se consideran en los trabajos de investigación relacionados con la caracterización PA encontrados en la literatura. Uno de los parámetros importantes que se deben considerar al inicio de toda caracterización PA, es el tiempo de respuesta del micrófono. Este parámetro determina el tiempo en el cual el sensor detecta los cambios de presión por medio de la membrana.

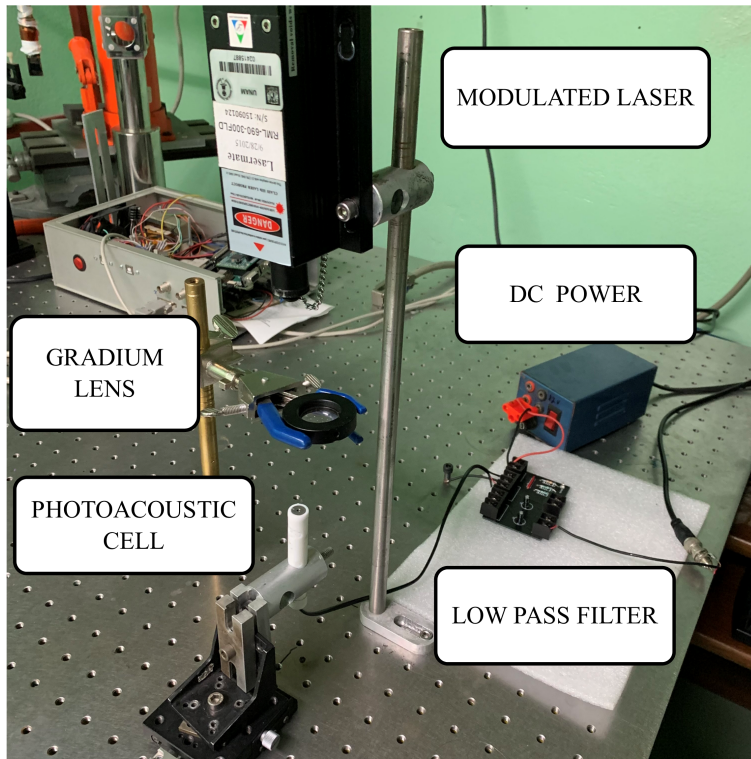


FIG. 3.4. Imagen del sistema fotoacústico montado en el laboratorio.

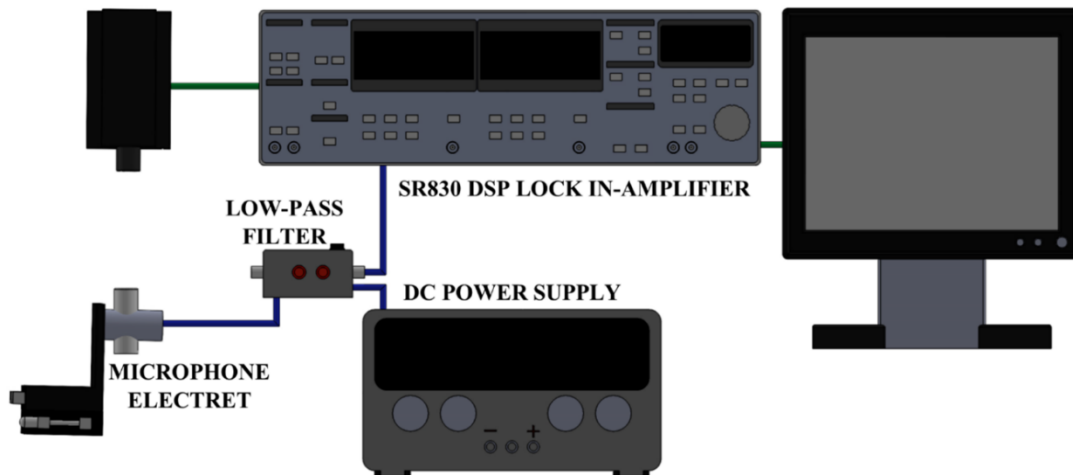


FIG. 3.5. Esquema del sistema fotoacústico simple para la caracterización térmica de los materiales.

Para la calibración del sistema PA y la caracterización térmica de los materiales, se procede de la siguiente manera. Dirigido a la muestra se enfoca el haz del láser, el cual es modulado por un amplificador Lock-in (modelo SR830). La frecuencia de trabajo será determinada por

los componentes del filtro pasa-bajos y por la respuesta del micrófono, para lo cual se realiza un barrido de frecuencias de modulación (*chopper*).

Un barrido de frecuencias consiste en emplear un material metálico delgado, con el fin de garantizar que el escaneo de frecuencias se realice mayormente en el régimen térmicamente delgado y por medio de la ecuación Ec. 3.7 se determina el parámetro  $\tau$ , que se define como el tiempo de respuesta del micrófono. En este régimen térmico, la onda térmica atraviesa el material y se transfiere al gas confinado, manteniendo sus propiedades como la frecuencia de modulación, por lo tanto, el metal térmicamente delgado en este caso tiene como función conducir la onda térmica sin alterar sus propiedades de propagación. Para el caso de los trabajos realizados en este proyecto, se empleó papel aluminio para la calibración del equipo.

La Fig. 3.6 muestra el barrido de frecuencias del sistema PA empleado. Se aprecia en la gráfica el comportamiento de la amplitud de la señal PA en función de la frecuencia de modulación del láser. A bajas frecuencias la señal presenta un valor máximo de amplitud y a medida que la frecuencia aumenta, la señal decae. Este comportamiento se debe a la influencia del filtro pasa-bajos. El filtro restringe el paso de frecuencias altas, lo que permite trabajar a frecuencias bajas.

El uso de frecuencias bajas se debe a los casos descritos en la Fig. 2.8, debido a que se requiere que la longitud de difusión térmica atraviese el material y no se amortigüe en la superficie de este. En el caso de requerir la caracterización lo más cercano a la superficie, se emplearían frecuencias altas, como lo describe la Ec. 2.10.

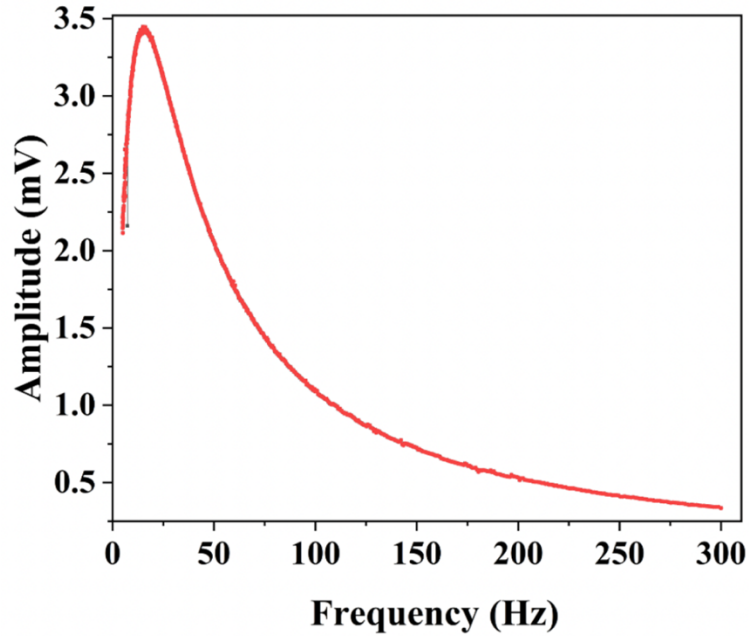


FIG. 3.6. Respuesta de la señal fotoacústica en función de la frecuencia.

Las ecuaciones empleadas para la calibración del sistema y para la caracterización térmica de los materiales son referentes al régimen térmicamente fino (Ec. (3.7)) y térmicamente grueso (Ec. (3.8)).

$$P_{thin} = \frac{A}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (3.7)$$

$$P_{thick} = \frac{B}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}} \cdot e^{-a\sqrt{f}} \quad (3.8)$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes que consideran parámetros geométricos, electrónicos y ópticos del sistema PA empleado.  $f$  es la frecuencia de modulación de *chopper* y  $\tau$  es el tiempo de respuesta del micrófono. La constante  $a$  es un valor por determinar para calcular la difusividad térmica empleando la siguiente ecuación (3.9), donde  $l$  es el espesor de la muestra.



$$\alpha = \frac{\pi l^2}{a} \quad (3.9)$$

En la Fig. 3.7 se muestra la gráfica de barrido de frecuencia del papel aluminio, con un espesor de  $0.02 \text{ mm}$ . La línea roja corresponde al ajuste de la curva empleando la ecuación 3.7. El valor del tiempo de respuesta del micrófono es de  $\tau = 2.1 \text{ ms}$ . La determinación del  $\tau$  del micrófono debe realizarse al inicio de cada caracterización, debido a que factores como el tiempo de vida del micrófono o el voltaje empleado, pueden alterar este valor, provocando que se pierda precisión en la medición con el equipo PA.

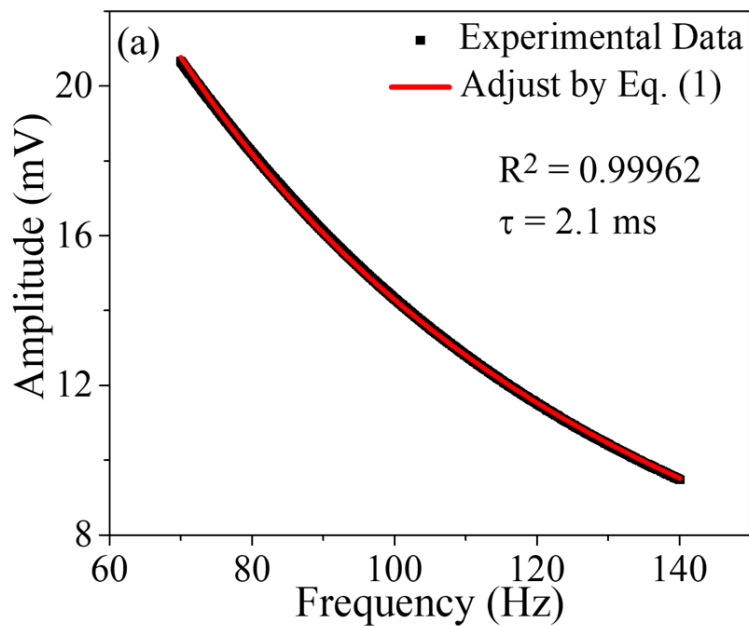


FIG. 3.7. Ajuste de la curva del régimen térmicamente delgado para el papel aluminio.

Posteriormente de la obtención de  $\tau$  de la Ec. 3.7, para el régimen térmicamente fino, se sustituye este parámetro en la Ec. 3.8. Como esta ecuación corresponde al régimen térmicamente grueso, se refiere a la muestra que se caracterizará (Fig. 3.8). El procedimiento para determinar la difusividad térmica se resume en el ajuste de la curva en los regímenes térmicamente delgado y grueso, con sus respectivas ecuaciones. Sin embargo, si se llega a obtener un valor erróneo del  $\tau$ , o si no se determina, el valor de la difusividad térmica será erróneo.

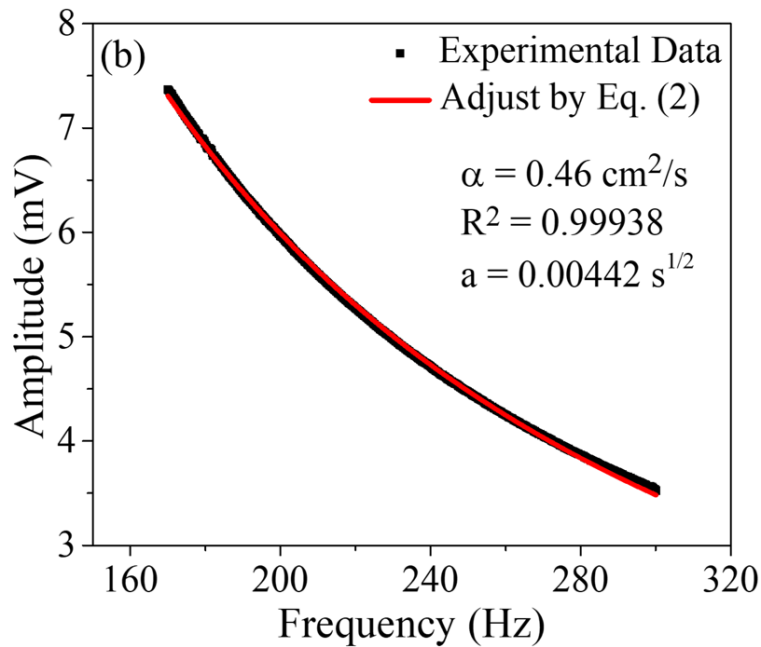


FIG. 3.8. Ajuste de la curva del régimen térmicamente grueso de una muestra de aluminio.

Lo descrito anteriormente, corresponde a los aspectos electrónicos básicos que se deben considerar antes de realizar la caracterización térmica de los materiales empleando un sistema PA abierto. Sin embargo, las características del material con el que se realiza la caracterización también deben ser empleados, debido a que la difusividad térmica, y por lo tanto el transporte de la onda térmica, se rige por las propiedades estructurales del material. La Fig. 3.9 muestra la caracterización estructural del papel aluminio empleado para la calibración del equipo. Como se observa, no es aluminio puro, sino una aleación con compuestos de Hierro, Manganeso y Silicio.

La importancia de conocer las propiedades estructurales del material radica en la comparativa con los valores reportados en la literatura. En la mayoría de los trabajos de PA, no se menciona la caracterización estructural de los materiales empleados. Tal es el caso de E. MacCormack et al., quienes realizaron la caracterización de la difusividad térmica del aluminio empleando técnicas radiométricas. Sin embargo, en sus resultados (Tabla 3.1), se refieren al material como “single crystal”, pero no mencionan resultados de caracterización de rayos X. Por tal motivo se aprecia una diferencia considerable entre los datos reportados por ellos y el obtenido en este trabajo (Fig. 3.8) [7].

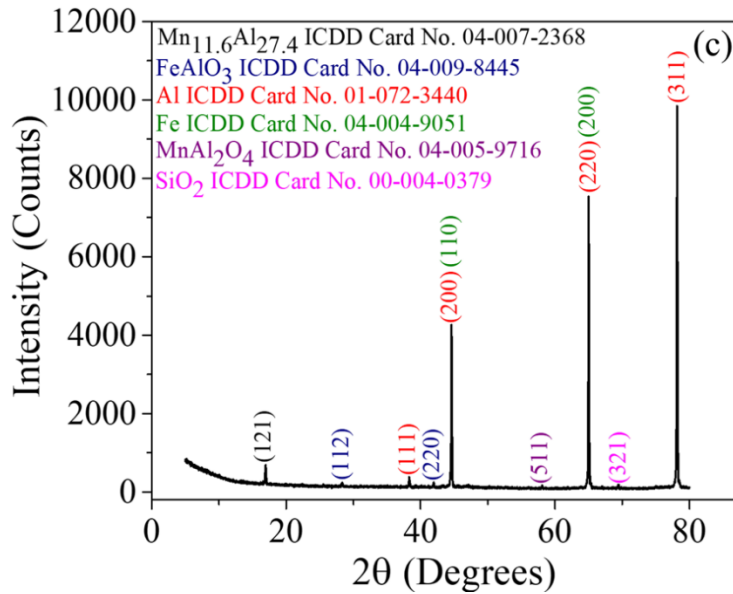


FIG. 3.9. Caracterización por XRD del papel aluminio empleado para la calibración del equipo PA.

TABLA. 3.1. Tabla de valores de caracterización Fototérmica de Aluminio. E. MacCormack et al. [7]

Table I. Group 3 Orientations of Grain Normals w.r.t. Horizontal Axes of Single-Crystal Aluminum<sup>a</sup>

Region No.	Thickness (mm)	$\theta$ (deg)	$\phi$ (deg)	Thermal diffusivity ( $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
1	2.5	41.1	47.5	$8.3 \pm 0.1$
2	2.53	17.8	16.6	$9.4 \pm 0.1$
3	2.51	10.1	22.3	$9.5 \pm 0.1$
4	2.51	4.1	9.8	$9.5 \pm 0.1$
5	2.55	5.4	1	$9.5 \pm 0.1$

Considerando los aspectos mencionados anteriormente, que forman parte de la calibración electrónica del sistema, es posible que el sistema PA sea sensible a la estructura del material. Por ejemplo, la caracterización térmica de obleas de Si. En la industria electrónica, la fabricación de las obleas de Si produce que entre una oblea y otra existan diferencias en la distribución de defectos. Se añaden a las obleas de Si, elementos como el Boro o el Fosforo,

para introducir portadores libres (huecos o electrones) en la red. Lo que permiten el transporte de cargas en el semiconductor.

Empleando PA para la caracterización de una oblea de Si tipo-p (Fig. 3.10), se observa que los valores de la difusividad térmica no son homogéneos. Existe diferencias en los valores de transporte de calor en el centro de la oblea y las orillas. Los valores altos se ubican en el centro del material y los valores bajos en la periferia. Esto se explica por el hecho que en la fabricación de las obleas, es posible la difusión de los defectos a las orillas de la oblea de Si, por efecto del procedimiento de manufactura. Al situarse los defectos en las orillas, producen que el transporte de calor sea menos eficiente y en el caso del centro de la oblea, donde la dispersión de portadores es menor, el material se conserva más ordenado, por lo cual el calor puede fluir con mayor libertad.

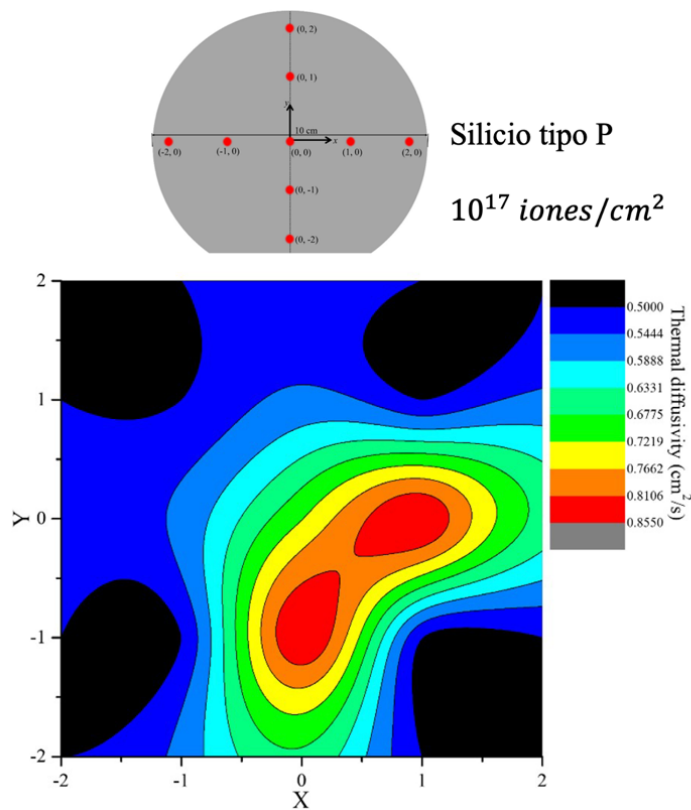


FIG. 3.10. Caracterización térmica de una oblea de Si tipo-p. Se observan distintos valores de difusividad debido a la distribución de portadores.

Comparando los valores obtenidos en la caracterización de la oblea de Si, la Tabla 3.2 muestra los valores reportados por Virginia Semiconductors Inc., que es una empresa encargada en la manufactura de semiconductores. Se observa que el valor reportado por la empresa se aproxima al valor de la difusividad en el centro de la oblea [8].

TABLA 3.2. Valor de difusividad térmica de oblea de Si reportado por la empresa Virginia Semiconductors, Inc. [8]

T (K)	D(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
300	0.86

# Capítulo 4. Caracterización de propiedades térmicas empleando Fotoacústica

A fin de evaluar el funcionamiento de la técnica de fotoacústica para la caracterización de las propiedades térmicas, en este capítulo se presenta la caracterización morfológica, térmica, estructural y mecánica del acero 1030. El material por emplear permite obtener una correlación de las propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas con la difusividad térmica obtenida por la aplicación de la técnica de fotoacústica.

Las propiedades metalúrgicas, térmicas y mecánicas del acero pueden cambiar por efecto de tratamientos térmicos. Las condiciones de tiempo de calentamiento o enfriamiento, como la temperatura y la atmósfera del tratamiento, permiten variar las propiedades de los aceros, o aleaciones, para las aplicaciones en la industria, principalmente en la ingeniería de aleaciones, se busca mejorar las propiedades mecánicas tales como dureza y maleabilidad. Como ejemplo podemos mencionar las piezas suaves de acero que se producen a una velocidad de enfriamiento lenta, mientras que el acero endurecido se obtiene a una velocidad de enfriamiento rápida.

Comúnmente, el tratamiento térmico aplicado para el endurecimiento de los aceros es el templado (austempering y martempering). En los tratamientos de aceros, el tiempo de enfriamiento permite que se realice un proceso de reorganización atómica dando al material un aumento o disminución de la dureza. El templado consiste en el lento calentamiento del material, hasta llegar a una temperatura alta ( $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [10]. En la cual se busca en el acero una estructura cristalina específica (austenita) y posteriormente se aplica un rápido enfriamiento, para mantener la estructura alcanzada y brindar dureza al acero.

El revenido es, en la mayoría de los casos, complemento del tratamiento de temple. Tiene como función la disminución de esfuerzos internos y reducir la dureza del material. Durante este proceso térmico se presenta la precipitación de carburos. Este tratamiento térmico, se realiza calentando el material a una temperatura baja en comparación a la temperatura de templado. Posteriormente se mantiene el material a esa temperatura dependiendo de las propiedades finales que se buscan en el material, terminando el proceso con un enfriamiento al aire.

La austenita, es una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, cuya principal propiedad es su dureza. El martempering es un término empleado para describir un tratamiento de endurecimiento. En el cual se realiza un enfriamiento entre 250-300 °C, en un baño de sales y enfriado al aire. Posteriormente se realiza un revenido, obteniendo como principal estructura, martensita [9, 11].

El contenido de carbono y los elementos de aleación tienen una marcada influencia sobre las temperaturas de transformación del acero y las propiedades metalúrgicas y mecánicas después del tratamiento térmico. El contenido de carbono del acero es el principal elemento que influye en la transformación de la microestructura después del tratamiento térmico y es el principal factor implicado para alcanzar la transformación después del temple [11, 12]. La martensita es considerablemente dura y frágil, sin embargo, tiene aplicaciones prácticas. Por lo general, las piezas de acero templadas son sometidas al proceso de revenido para reducir las tensiones internas y disminuir la dureza, así como para aumentar la tenacidad y mejorar la ductilidad.

Desde el punto de vista de la física, es bien sabido que las propiedades estructurales determinan las térmicas. Los procesos de tratamiento térmico, al modificar la estructura de la aleación, alteran los procesos de calor difusivo; en el caso del templado produce un corte de difusión y se evidencia por las variaciones de difusividad y conductividad térmica [13].

El efecto de los tratamientos térmicos se ha estudiado a lo largo de los años por la necesidad de aplicaciones industriales de las aleaciones. Tal es el caso de Biswas et al., quienes

realizaron un estudio de la influencia del tratamiento térmico de revenido en la dureza de aceros EN 8, después de realizar en estos los procesos térmicos de recocido, normalizado y templado. Con esto demostraron el efecto de la reducción de la dureza por la liberación de tensiones en la estructura del acero, la transformación de fases y la precipitación de carburos. [14]. La correlación realizada por Biswas et Al., de los tratamientos térmicos, concluye en que tanto como el normalizado, el recocido y el revenido tienen como función la reducción de la dureza, en los primeros dos, se obtienen estructuras de perlita y ferrita, respectivamente, y en el caso del revenido, la estructura es martensita revenida.

Como se ha mencionado, el efecto PA, tiene una variedad de aplicaciones para la caracterización de materiales. La relación de la señal incidente al material y las registradas por el micrófono, permite caracterizar térmicamente los materiales. El micrófono, por su ubicación en una celda OPC, no se ve afectado por el contacto con la resistencia térmica, que en este caso es la muestra. Sin embargo, la señal PA está limitada por la respuesta en frecuencia del sistema, debido a que la longitud de penetración térmica está en función de la frecuencia (Ec. 2.10) [15].

Con el desarrollo de la fotoacústica, se han establecido metodologías para la caracterización calorimétrica de los materiales. Tal es el caso de Bedoya et al., quienes establecen una metodología para medir la difusividad térmica, considerando la componente termoelástica del material. En el procedimiento propuesto por Bedoya et al., se basa en realizar las mediciones fotoacústicas manteniéndose en el régimen térmicamente fino, para determinar el valor de la frecuencia de corte del sistema. La aportación importante en este trabajo consistió en que la relación de la señal total PA en cada régimen en una muestra opaca vendrá dada por la suma de la contribución de la difusión térmica y el comportamiento termoelástico del material, para lo cual emplearon el modelo descrito por Rosencwaig y Gersho. [16]

En la metodología descrita por Bedoya et al., el primer paso consiste en determinar el voltaje en el régimen térmicamente delgado, aproximando la difusividad térmica para obtener una frecuencia de corte inicial. Sin embargo, al asumir valores de la difusividad térmica para ajustar la frecuencia de corte, se pasa por alto la contribución de los componentes electrónicos



del sistema, como lo vemos en las ecuaciones (3.7 y 3.8). Como se ha mencionado, los componentes electrónicos del sistema varían según el tipo de micrófono, fabricante, etc.

Lara et al., caracterizaron aceros con un porcentaje de 0.05-0.8 % en peso de carbono. Determinaron sus propiedades térmicas, estructurales tras un proceso térmico de recocido. Las propiedades térmicas se ven influenciadas por el cambio de la calidad cristalina y el porcentaje de carbono, para lo cual emplearon las técnicas de caracterización fotoacústica y relajación térmica para calcular la difusividad térmica y la capacidad calorífica, respectivamente. Reportaron el valor de difusividad térmica más alto en la muestra con el porcentaje de carbono menor. Su análisis de las propiedades térmicas brinda una predicción del comportamiento del transporte de calor por el material con base al contenido de carbono en una aleación. Los defectos reducen el flujo de fonones y, por lo tanto, se reduce el flujo de calor por dispersión [17].

El objetivo de este capítulo es estudiar la influencia de la temperatura de revenido en las propiedades morfológicas, estructurales, térmicas y mecánicas del acero 1030 después de un tratamiento de revenido a 200 °C, 400 °C, 600 °C y 650 °C. Para lo cual se utilizó la técnica de fotoacústica para determinar la difusividad térmica y el método de relajación térmica para la caracterización de la capacidad calorífica volumétrica. Se empleó la técnica de Difracción de Rayos-X (XRD) para la caracterización estructural de los aceros y por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se obtuvieron imágenes microscópicas de la superficie de las muestras. Para la caracterización de la dureza se empleó la escala de Dureza Martens (MH). En este estudio se correlacionan las propiedades térmicas, morfológicas, estructurales y mecánicas del acero 1030.

## **Método experimental**

Se estudiaron cinco muestras de acero al carbono con diferentes temperaturas de revenido. Las muestras se identificaron como templadas en aceite (0Q); templadas y revenidas a 200 °C (QT200); templadas y revenidas a 400 °C (QT400); templadas y revenidas a 600 °C

(QT600); y templadas y revenidas a 650 °C (QT650). El análisis químico del acero empleado fue de 0.33% C<sub>wt</sub>, 0.017% Si<sub>wt</sub>, 0.066% Mn<sub>wt</sub>, 0.035% S<sub>wt</sub>, 0.013% P<sub>wt</sub>, 2.46% Ni<sub>wt</sub>, 0.64% Cr<sub>wt</sub> y 0.48%Mo<sub>wt</sub>. [9]

Las cinco muestras fueron preparadas metalográficamente, esmeriladas con lijas de 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 (Fandeli-USA), luego pulidas con alúmina de 0.3 micrones y grabadas con Nital al 2 %. La tabla I muestra las condiciones de tratamiento térmico de cada muestra.

TABLA 4.1. Condiciones de tratamiento térmico de las muestras de acero eutéctico

<b>MUESTRA</b>	<b>TEMPERATURA DE TEMPLADO</b>	<b>TEMPERATURA DE REVENIDO</b>
<b>0Q</b>	Oil, 850°C	-----
<b>QT200</b>	Oil, 850°C	2 h. 200 °C
<b>QT400</b>	Oil, 850°C	2 h. 400 °C
<b>QT600</b>	Oil, 850°C	2 h. 600 °C
<b>QT650</b>	Oil, 850°C	2 h. 650 °C

Los parámetros empleados en las técnicas de caracterización fueron las siguientes.

#### Análisis de XRD

Los patrones de difracción se realizaron con un difractómetro Rigaku-IV. Las condiciones de funcionamiento fueron 35 kV y 15mA, con una longitud de onda  $\lambda = 0.1540 \text{ nm}$  y de 20° a 100° en una escala  $2\theta$ .

## Análisis morfológico

La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, HITACHI SU8230.

## Difusividad térmica y capacidad calorífica volumétrica

La determinación de la difusividad térmica se realizó empleando el procedimiento descrito en el capítulo 3. La Fig. [4.1] muestra los gráficos para determinar las propiedades térmicas de las muestras. La Fig. [4.1](a) presenta la amplitud de una señal PA en función de la frecuencia para obtener el tiempo de respuesta del micrófono. El barrido de frecuencias se realizó de 90 a 700 Hz, empleando papel aluminio, con un espesor de 0.017 mm, para asegurar que el barrido de frecuencias se realice en el régimen térmicamente delgado. La línea roja corresponde al ajuste de la ecuación (3.7), para obtener la constante  $\tau$  que en este caso es  $\tau = 0.4754 \text{ ms}$ . La Fig. [4.1](b) muestra un barrido de frecuencia PA característico en el régimen térmicamente grueso para la muestra QT200, con un espesor de 0.571 mm, la línea roja corresponde al mejor ajuste de la ecuación (3.8), utilizando el valor de  $\tau$ , obtenido en la Fig. 4.1(a). Posteriormente se sustituye el valor de  $a$  en la ecuación (3.9), para calcular la difusividad térmica.

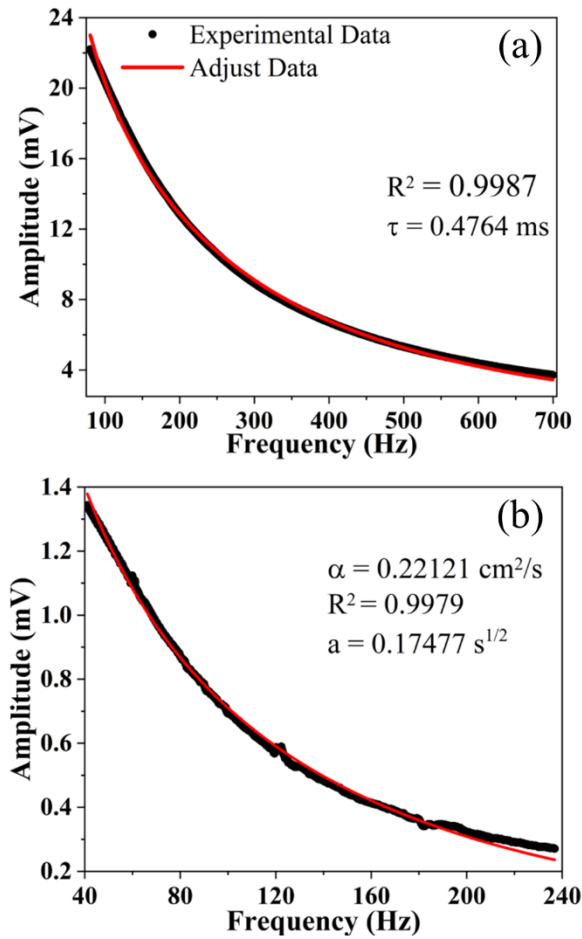


FIG. 4.1 Determinación el tiempo de respuesta del micrófono (a) y cálculo de la difusividad térmica de la muestra QT200 (b)

La capacidad calorífica volumétrica se determinó empleando el método de relajación térmica (Fig. 4.2). Este procedimiento consiste en ubicar un termopar en una superficie de la muestra y en su superficie trasera se pintó con grafito para garantizar la absorción de la fuente de luz incidente. Empleando un lente gradium se expandió el haz de luz de una lámpara incandescente, la cual se focalizó en la muestra. A la cámara se le realizó un vacío para minimizar la transferencia de calor por convección y conducción, asegurando una transferencia de calor por radiación.

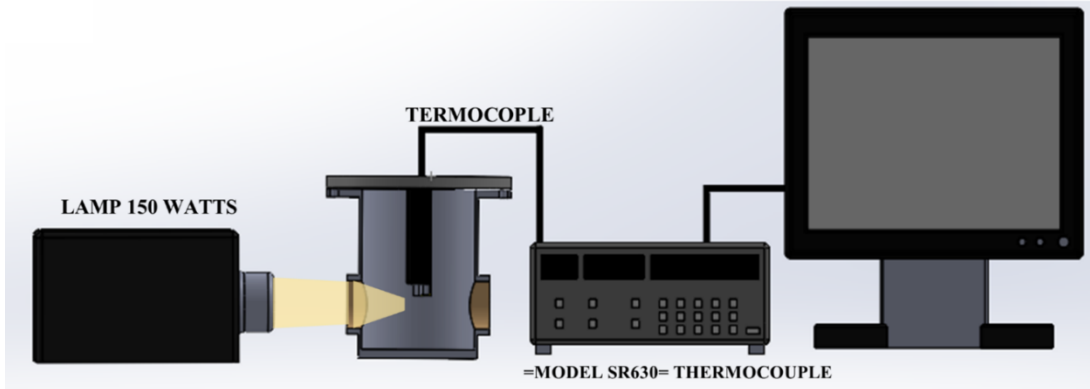


FIG. 4.2. Esquema del sistema de relajación térmica para el cálculo de la capacidad calorífica volumétrica

La variación de la temperatura está dada por la siguiente ecuación

$$\Delta T = T_i + \Delta T_{MAX} e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (4.1)$$

Donde  $t$  es el tiempo que duró la caracterización,  $T_i$  es la temperatura inicial y  $\Delta T$  es la diferencia entre la temperatura inicial con la final. La constante  $\tau_R$  se relaciona con la capacidad volumétrica por la siguiente ecuación.

$$\rho c = \frac{8\tau_R \sigma \epsilon T_0^3}{l} \quad (4.2)$$

Donde  $\sigma$  es la constante de Stefan Boltzmann,  $\epsilon$  es la emisividad térmica, que en este caso es 1,  $T_0$  es la temperatura y  $l$  es el espesor de la muestra.

La Fig. [4.3] presenta el comportamiento de la temperatura en función del tiempo del análisis de la capacidad calorífica volumétrica. Empleando la ecuación (4.1) se ajusta la curva para obtener el parámetro  $\tau_R$  y sustituirlo en la ecuación (4.2).

Este procedimiento de caracterización térmica se realizó a todas las muestras, determinando el valor de las constantes  $\tau$  y  $\tau_R$  en cada análisis.

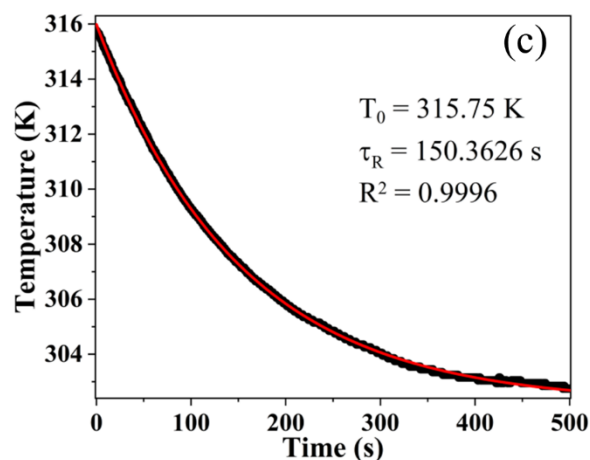


FIG. 4.3. Ajuste de la curva para la caracterización de la capacidad calorífica volumétrica de la muestra QT200

### Análisis de dureza

La prueba de indentación, se realizó utilizando un nano-testigo Fischer modelo HM2000 aplicando un 300 mN/20 s.

### Análisis morfológico de aceros

La Fig. 4.4 muestra las micrografías de los aceros empleados. La Fig. 4.4(a) muestra la imagen de SEM de la muestra OQ sin revenido, tomada a 10 kX, en la que se presenta martensita blanca. Esta estructura, como se menciona anteriormente, es típica del acero en estado templado.

La Fig. 4.4(b) corresponde a la muestra revenida a 200 °C, tomada a 10 kX, la morfología corresponde a martensita fina, como resultado del templado. La Fig. 4.4(c) corresponde a la

muestra revenida a 400 °C, tomada a 10 kX, la morfología que presenta es más refinada que la muestra revenida a 200 °C y la presencia de carburos es escasa. Cuando el acero es revenido a 400 °C se comienza la precipitación de carburos, como se observa en la Fig. 4.4(d) donde se observa una incipiente precipitación de carburos.

En el caso de la muestra revenida a 600 °C es evidente que se incrementa la precipitación de carburos y finalmente para la muestra revenida a 650 °C mostrada en la Fig. 4.4(e) se observa la martensita más fina y la mayor cantidad de precipitación de carburos. La precipitación de carburos es resultado del proceso de revenido, produciendo martensita fina a medida que aumenta la temperatura del proceso

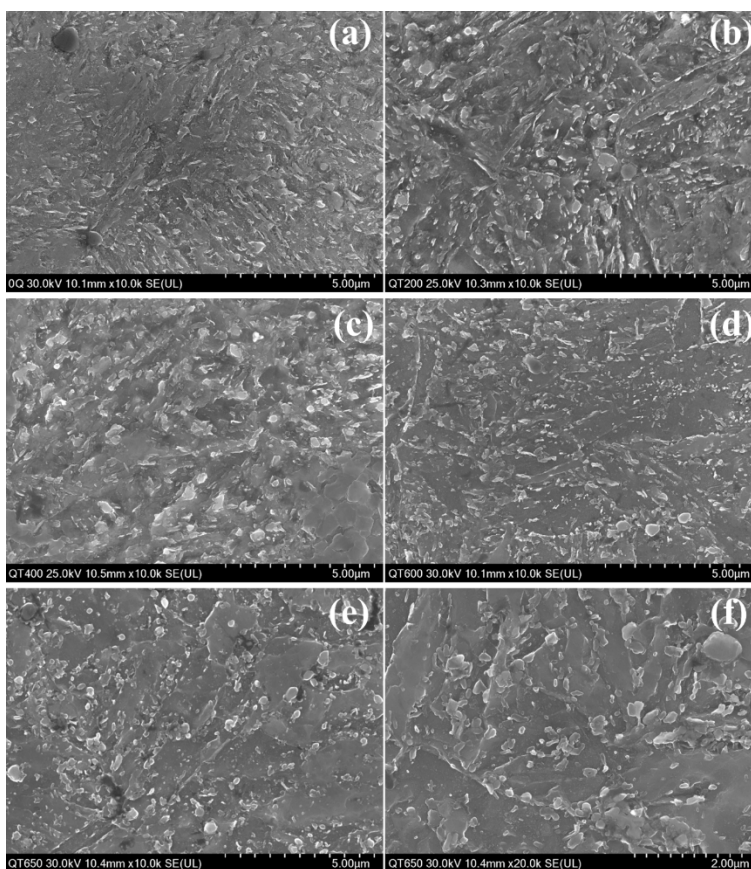


Fig. 4.4. Imágenes de SEM de las muestras 0Q (a), QT200 (b), QT400 (c), QT600 (d) y QT650 (e) (f), a 10 kX

## Análisis estructural de aceros

Los patrones de XRD de las muestras, fueron indexados utilizando el Powder Diffraction Data (PDF) ICDD Card No. 00-006-0696 (Fig. 4.5). las orientaciones cristalinas correspondientes al PDF están presentes en los patrones de difracción de todas las muestras (Fig. 4.6), lo que indica que los tratamientos térmicos aplicados no produjeron cambios de fase en el material. Sin embargo, el análisis de los resultados de XRD, muestran cambios en la martensita asociados con los parámetros de la red, como se muestra en la Fig. 4.6 (c), correspondiente al FWHM.

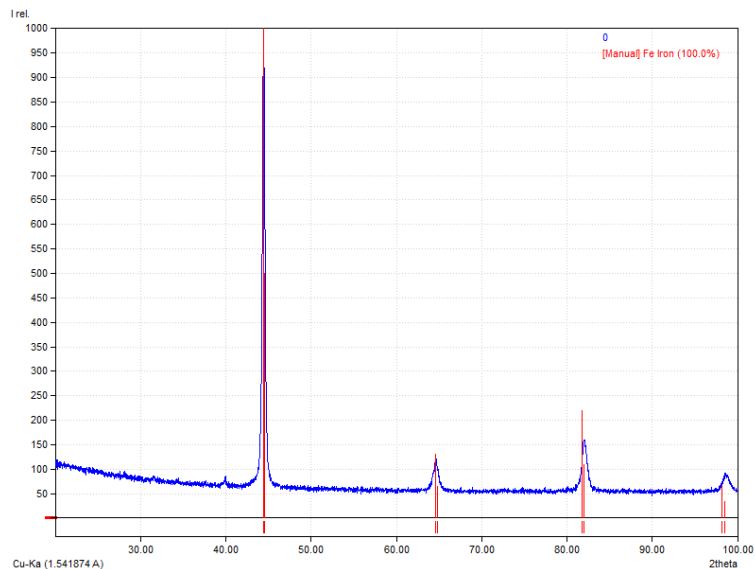


FIG. 4.5. Determinación de los planos cristalinos de la muestra 0Q empleando el Powder Diffraction Data del Hierro

Rojas Rodríguez et al., [18] demostraron que, en el caso del acero, si el ancho de pico a la altura media (FWHM) aumenta, la red cristalina tiene impurezas y/o defectos indicando una disminución en la calidad cristalina. Observando el plano (110), Fig. 4.6 (b), el cual es el pico de mayor intensidad, es apreciable el desplazamiento en función de la temperatura de revenido. Analizando este plano (110), podemos observar en la Fig. 4.6 (c), el decrecimiento del FWHM en función de la temperatura del proceso térmico. Este comportamiento se refiere a la mejora del ordenamiento cristalino del acero. Para las muestras revenidas de 200 °C a



600 °C, la difusión de carburos causa el ordenamiento de la red. Sin embargo, en el caso de 650 °C, el FWHM crece debido al exceso de precipitación de carburos que provoca la deformación de la red. La Fig. 4.6 (d) muestra el desplazamiento de la posición del pico de máxima intensidad (plano (110)), en función de la temperatura de revenido. El corrimiento del pico se asocia con los cambios de la distancia interplanar (ley de Bragg). En la estructura sin revenido, el carbono se incorpora a la estructura martensítica y a medida que aumenta la temperatura la difusión de los carburos hacia la superficie produce la disminución de los parámetros de red. La difusión de carburos en la muestra QT650 produce un aumento del parámetro de red, como se observa en la Fig. 4.6 (d). Los carburos tienden a difundirse hacia la superficie y hacia los límites de grano a esta temperatura de revenido. Este comportamiento produce que la difusión de carburos libere la red de las tensiones inducidas por la presencia de carbono y la estructura cristalina se reorganice.

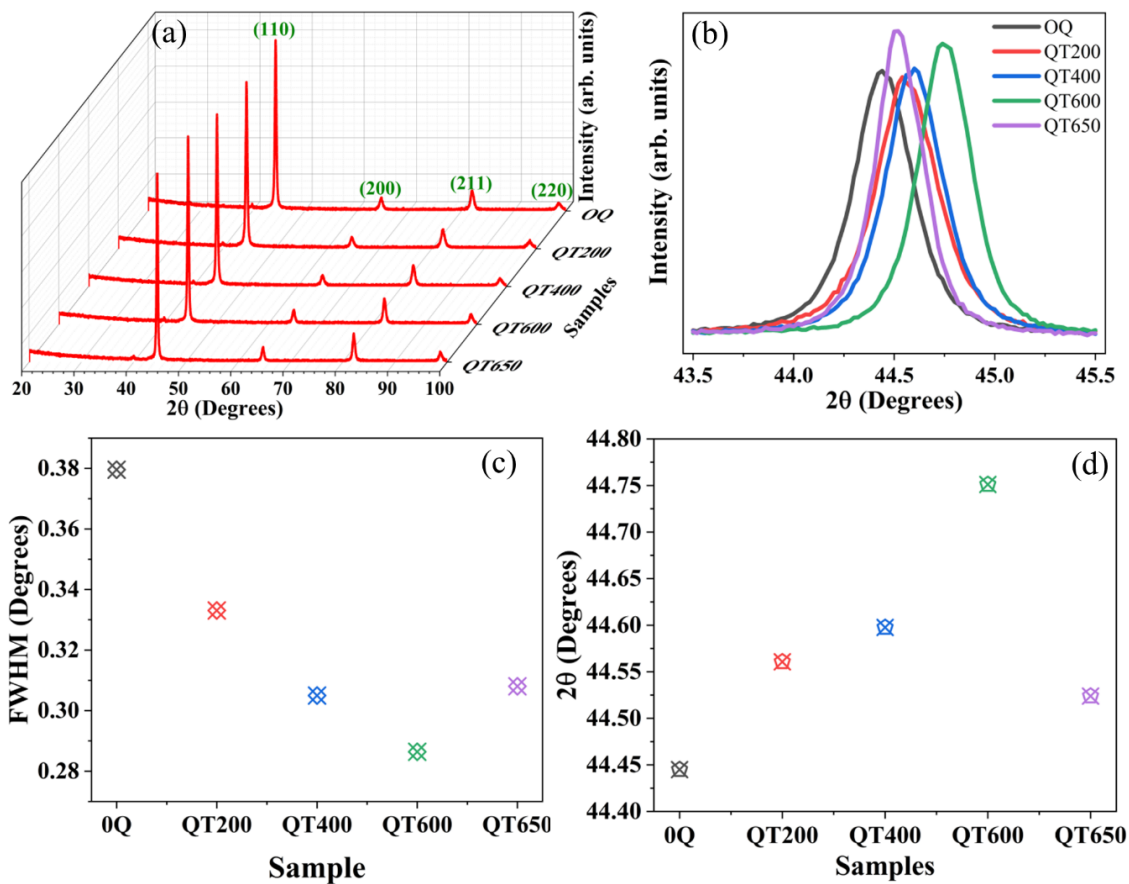


FIG. 4.6 Planos cristalinos de los aceros (a), plano (110) correspondiente al pico de mayor intensidad (b), FWHM de las muestras (c) y Corrimiento del plano (110) (d).

## Propiedades térmicas

Los tratamientos térmicos en los aceros producen cambios en las propiedades de transporte y almacenamiento de calor. En la Fig. 4.7 se muestra el comportamiento de la difusividad térmica en función de la temperatura de revenido. El transporte de calor aumenta debido a la reorganización de la red (Fig. 4.6(c)). El valor más bajo de la difusividad térmica corresponde a la muestra 0Q y el mayor valor es de la muestra QT600. La difusividad térmica está gobernada por la calidad cristalina del material, debido a que el camino libre medio de los fonones depende del ordenamiento de la red. La muestra QT600 presenta la mejor calidad cristalina, lo que resulta en la mayor eficiencia de transporte de calor, como se observa en la Fig. 4.8, que muestra la conductividad térmica en función del tratamiento térmico de revenido.

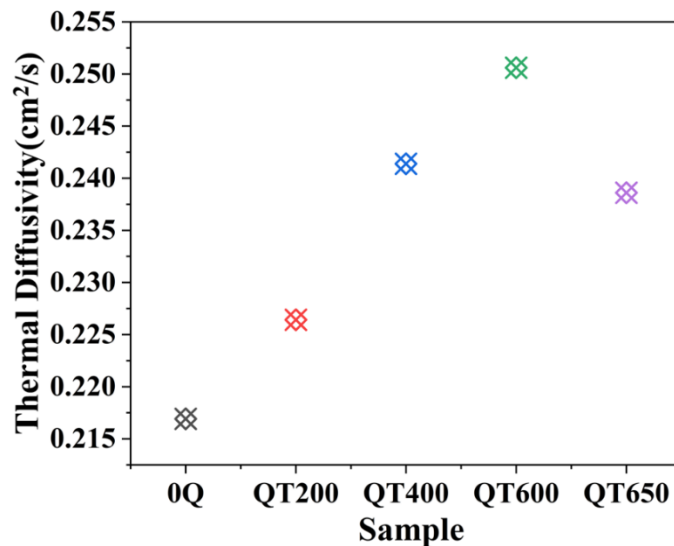


FIG. 4.7 Difusividad térmica en función de la temperatura de revenido

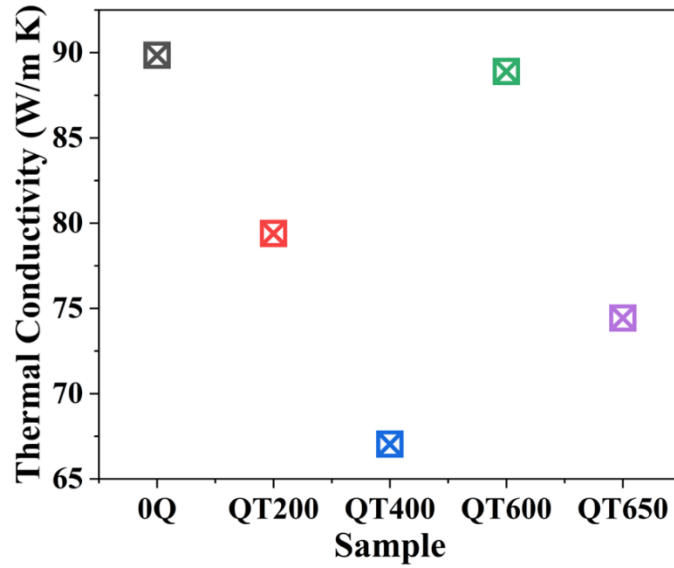


FIG. 4.8 Conductividad térmica en función de la temperatura de revenido.

La Fig. 4.9 muestra la capacidad calorífica volumétrica en función de la temperatura de revenido. Esta propiedad térmica tiende a disminuir en función del aumento del ordenamiento de la red cristalina. Este comportamiento está asociado a los defectos de la red. En un material con estructura desordenada, el camino libre medio de los fonones disminuye y la propagación de calor se disminuye.

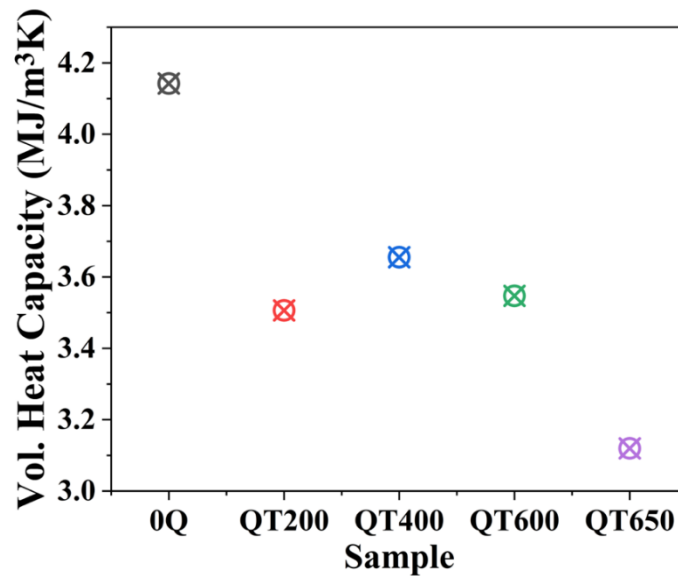


FIG. 4.9. Capacidad calorífica volumétrica en función de la temperatura de revenido.

## Análisis de dureza

La Fig. 4.10 muestra los resultados de dureza en escala Martens en función de la temperatura de revenido. Los aceros presentan una disminución de la dureza a medida que el material se temple a temperaturas crecientes. El menor valor corresponde a la muestra QT650, mientras que el valor más alto está asociado a la muestra QT200. A medida que aumenta la temperatura de revenido, la dureza disminuye debido a la difusión superficial de los carburos, produciendo una reorganización de la estructura, liberando la estructura de tensiones provocadas por el carbono.

La difusión de carburos reduce el factor de empaquetamiento de la red y a su vez se produce una disminución de la tetragonalidad, por disminución de la distancia interplanar (Fig. 4.6(d)). Durante el revenido de aceros a temperaturas relativamente altas, los carburos de aleación pueden dar lugar a un efecto conocido como endurecimiento secundario. El resultado neto del tratamiento térmico produce una fina dispersión de carburos en el límite del grano.

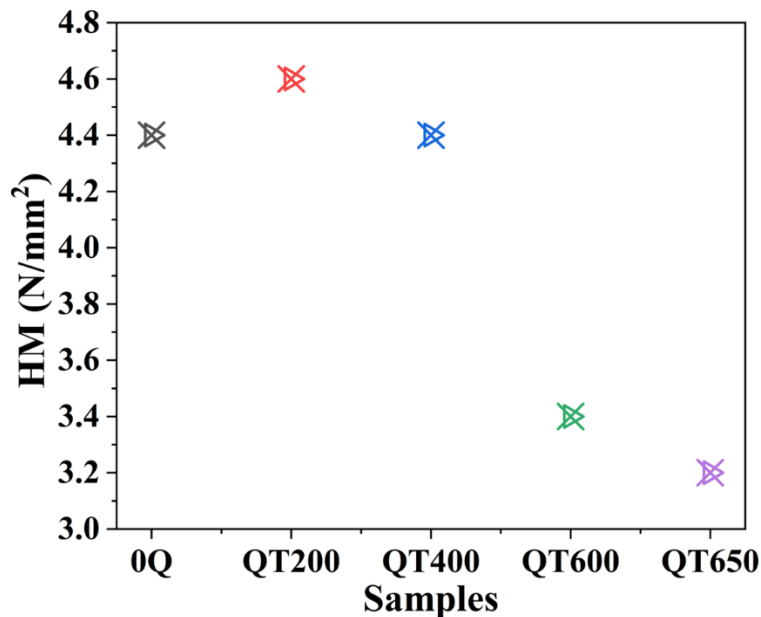


Fig. 4.10. Dureza Martens en función de la temperatura de revenido.

## Correlación de las propiedades térmicas, estructurales y mecánicas

La Fig. 4.11 muestra la calidad cristalina en función de la difusividad térmica. Se aprecia una disminución de la difusividad térmica con respecto al aumento del FWHM, con excepción en la muestra QT650. El tratamiento térmico, como se ha mencionado, produce una organización estructural debido a la liberación de tensiones de la red y la difusión de carburos. La temperatura de revenido aumenta la difusividad térmica

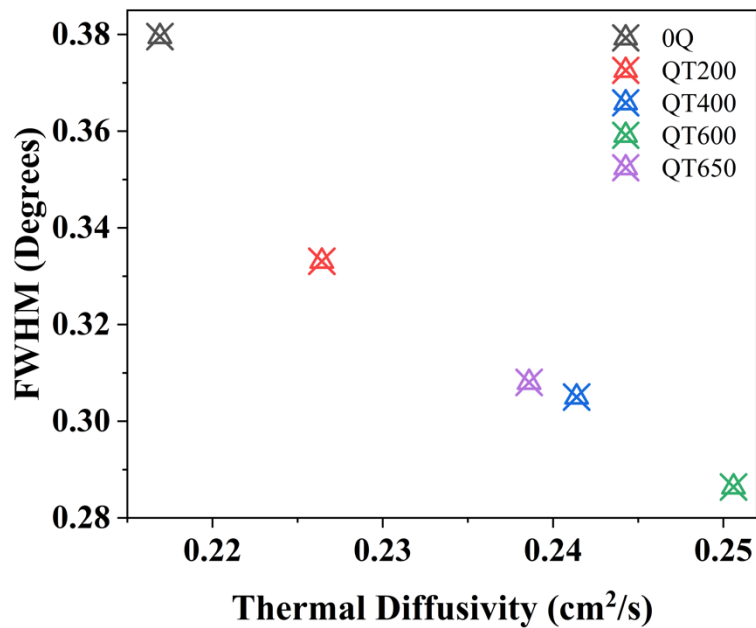


FIG. 4.11. Correlación de la calidad cristalina (FWHM) y la difusividad térmica.

Fig. 4.12 muestra el comportamiento de la dureza en función de la difusividad térmica. Como se ha mencionado, debido a la reorganización estructural de la muestra, la red disminuye su empaquetamiento, disminuyendo la dureza. Las muestras QT200, QT400 y QT600 presentan una tendencia decreciente debido a que a medida que disminuye la dureza, el transporte de calor es mayor. Este comportamiento de las propiedades mecánicas y térmicas se debe a una disminución de la distancia interplanar (Fig. 4.6(d)), favoreciendo la transferencia de calor por ordenamiento de la red. La muestra 0Q no presenta este comportamiento porque es una

referencia templada, no revenida. En el caso de la muestra QT650, tiene un valor de dureza bajo porque los átomos de carbono se difunden transformando la martensita en bainita.

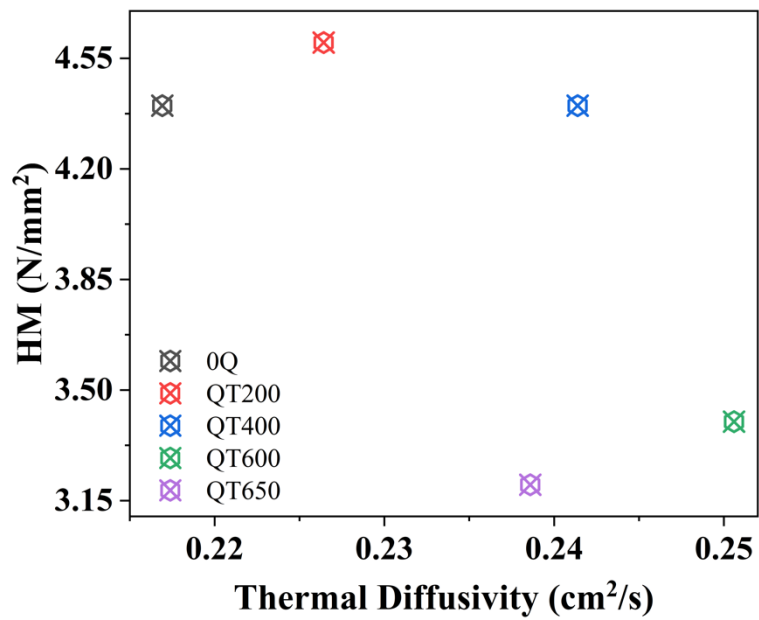


FIG. 4.12. Correlación de la dureza y la difusividad térmica.

# Capítulo 5. Desarrollo de sistema de Fotoacústica diferencial

Como se ha mencionado el efecto fotoacústico puede ser implementado para una gran variedad de arreglos experimentales que permitan la caracterización de diversas propiedades de los materiales, como se mostró anteriormente con el cálculo del coeficiente de difusividad térmica. Sin embargo, se puede aplicar la técnica PA para la caracterización de flujo de masa a través de un material. Tal es el caso del coeficiente de permeabilidad, el cual se define como el flujo de un gas o líquido, a través de un material. En este caso la técnica detecta los cambios de presión de la celda PA, generados por la difusión del vapor de agua por el material. Sin embargo, como sucede con los demás arreglos experimentales del efecto PA, el ruido electrónico del sistema sigue generando alteraciones en la señal obtenida lo que disminuye la precisión de la técnica de caracterización.

Tomaz et al., [28] emplearon una celda PA diferencial denominada PA Helmholtz, para reducir el ruido electrónico y experimental. Las ventajas de este arreglo experimental se centran en el diseño de una celda que permite ajustar la resonancia dentro del sistema PA, dando como resultado un aumento en la señal PA. Sin embargo, existen otras formas de generar una señal más precisa y limpia, por ejemplo, realizando ajustes matemáticos como los realizados por Tibor Guba [29], quien propuso dos ajustes a la curva de PA, con los cuales determina los valores de Difusividad ( $D$ ) y Permeabilidad ( $P$ ), con mayor precisión. Estos modelos basados en la ley de Fick:

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = -D \cdot \nabla C(\vec{x}, t) \quad (5.1)$$

Y

$$\frac{\partial C(\vec{x}, t)}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C(\vec{x}, t) \quad (5.2)$$

Donde  $C(\vec{x}, t)$  es la concentración y  $\vec{J}(\vec{x}, t)$  es la densidad de corriente del gas o líquido permeante. La correlación entre D, S y P está dada por:

$$P = D \cdot S \quad (5.3)$$

Los métodos matemáticos planteados por Tibor Guba, son el método de lapsos de tiempo, en el cual solo la parte del estado estacionario tardío de la permeabilidad, se ajusta mediante una línea. El segundo método se denomina de ajuste de curva completo. Sin embargo, en los ajustes, el número de variables se centran en el ruido instrumental de la señal detectada, por lo cual es conveniente el uso de un arreglo diferencial, en la cual es posible detectar con precisión el comportamiento de la señal y del ruido electrónico para evitar, en cierta medida, el uso de ajustes matemáticos.

Al referirnos a PA, en la mayoría de los casos, el gas confinado es aire, sin embargo, esto no está reglamentado y el uso de otros gases se ha comenzado a implementar. Benjamin Lang [30], propuso una ecuación que define el comportamiento lineal de la amplitud de la señal PA. Donde  $I$  es la potencia de radiación,  $C_{cell}$  es la constante de la celda,  $\sigma$  corresponde a la sección transversal de la radiación en calor y la eficiencia de conversión de calor es  $\eta$ .  $n_g$  es la concentración de una sola especie de gas absorbente.

$$S = C_{cell} \sigma P n_g \eta. \quad (5.4)$$

En el modelo se supone una pérdida de potencia significativa a lo largo del camino óptico y de las secciones transversales de absorción. Esta condición se aplica en la mayoría de los casos en los que se utiliza la fotoacústica, por lo que debe considerarse la relación del aire con la señal PA. Referente al caso de la permeabilidad, se debe considerar la interacción con el vapor de agua, debido a que en este caso, la concentración de vapor varía a lo largo del procedimiento experimental.



## Desarrollo e implementación de la celda fotoacústica diferencial.

La celda diferencial PA se construyó en aluminio, consta de dos partes, la celda PA y el reservorio para el vapor de agua. El sistema es cerrado para evitar pérdida de masa e interacción con la humedad ambiental, las ventanas de las celda son de vidrio y el interior de estas fueron pintadas con grafito para garantizar la absorción de la luz y la conversión eficiente de calor. En este desarrollo experimental se empleó un láser de 630 nm de longitud de onda, enfocado a un divisor de haz (50-50) y un espejo para concentrar el haz en las ventanas. En la Fig. 5.1 y 5.2 se muestra el equipo de fotoacústica diferencial montado en el laboratorio. Dentro del reservorio se adaptó un sensor de humedad, temperatura y presión (BME-280), conectado a una tarjeta Arduino Uno.

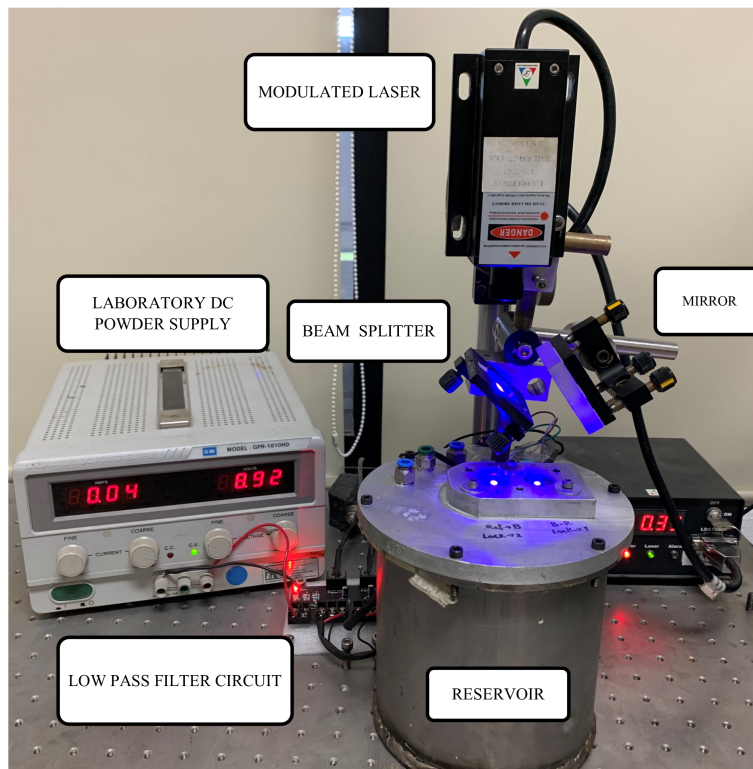


FIG. 5.1 Montaje experimental del sistema fotoacústico diferencial para el cálculo del coeficiente de permeabilidad.

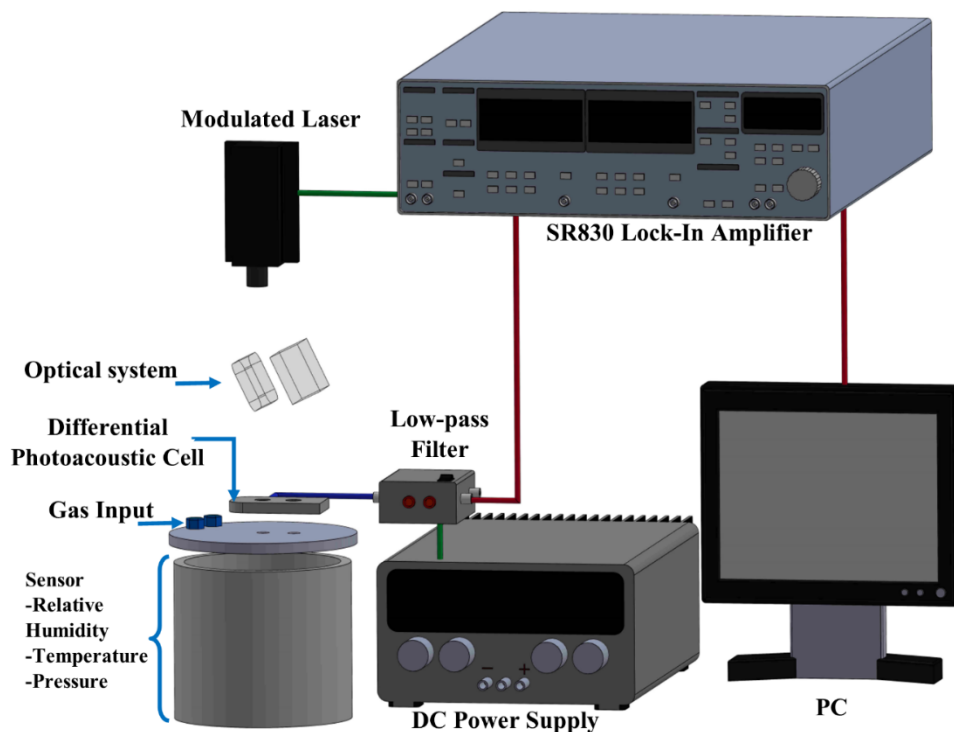


FIG. 5.2 Diagrama experimental del sistema fotoacústico diferencial para el cálculo del coeficiente de permeabilidad.

Los micrófonos se colocaron a un costado de las celdas (Fig. 5.3), conectados a un filtro pasa-bajos diferencial. Posteriormente, el filtro se conectó a un amplificador Lock-in (modelo SR830). En el reservorio se adaptó un detector de humedad, presión y temperatura, para el monitoreo de las condiciones experimentales.

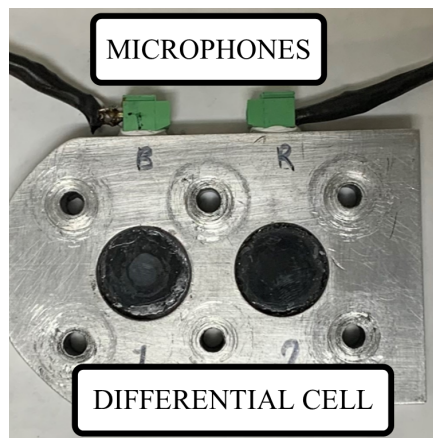


FIG. 5.3. Celda fotoacústica diferencial.

## **Cálculo del coeficiente de permeabilidad empleando fotoacústica.**

El desarrollo del sistema PA ha sido empleado por trabajos recientes para la determinación de propiedades de líquidos y gases. Tal es el caso de Tomas et al., [27] quienes presentan teórica y experimentalmente que la muestra, al ser calentada en presencia de un gas, permite el paso de este a través de las cavidades y/o poros de la muestra, variando el flujo de temperatura acompañado y la transferencia de masa. Tomas et al., [27] describen el proceso de permeabilidad mediante PA, considerando los factores de presión, volumen y temperatura, y además la ecuación de gas ideal. Cuando la superficie posterior de la muestra se expone originalmente a un ambiente seco y se provoca un cambio de humedad, en un tiempo suficiente para la difusión de vapor, la concentración en el gas del transductor cambiará proporcionalmente a la cantidad de vapor difundido hasta alcanzar un valor de saturación mayor.

Este cambio resulta en la amplitud de la señal PA, expresada en términos de la relación entre la presión del vapor y la presión de la atmosfera seca, dada por la siguiente ecuación.

$$\delta P = P_0 \left(1 + \frac{P_v}{P_0}\right) \langle T \rangle / T_0 \quad (5.5)$$

Donde  $P_v$  es la presión del vapor de agua.  $P_0$  es la presión del ambiente seco y  $T_0$  es la temperatura inicial. Retomando el procedimiento de Tomas et al., [27], la señal PA se describe de la siguiente manera

$$S = S_0 + \Delta S \left[1 - \exp\left(-t - t_0/\tau_d\right)\right] \quad (5.6)$$

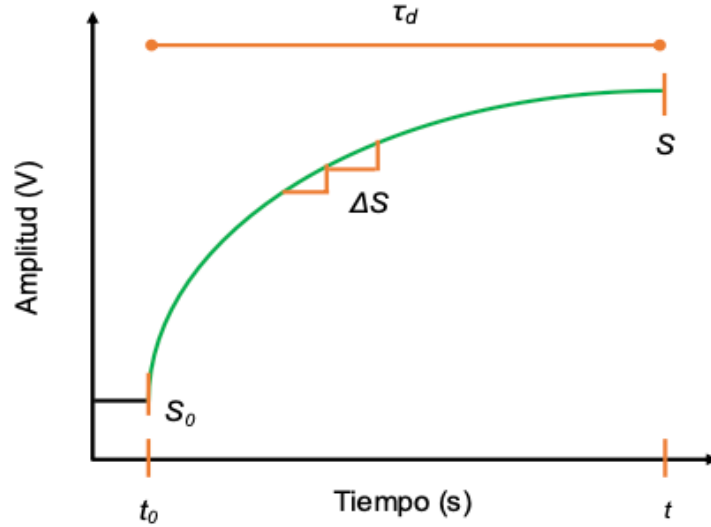


FIG. 5.4. Componentes de la Ec. 5.6, en la señal PA.

Donde  $S_0$  es la amplitud inicial de la señal PA cuando la muestra está en la atmósfera inicial.  $t_0$  es el tiempo de cambio de la humedad relativa,  $\Delta S$  es la diferencia de amplitud entre el comienzo del análisis y cuando el sistema alcanza su valor máximo de saturación de vapor. El tiempo de difusión de vapor de agua,  $\tau_d$ , está definido por:

$$\tau_d = \frac{l_s^2}{2D} \quad (5.7)$$

$l_s$  es el espesor de la muestra y  $D$  es el coeficiente de difusión. Al determinar el valor del coeficiente de difusión, se puede obtener la permeabilidad del material ( $\Pi$ ). Esta propiedad de difusión de materia se define como el flujo de masa de vapor por tiempo unitario, por unidad de superficie y variación de presión, para lo cual la ecuación correspondiente es:

$$\Pi = \frac{D}{RAT_0 l_s} \quad (5.8)$$

Donde  $A$  es la masa molar relativa del agua,  $R$  es la constante de gases y  $T_0$  es la temperatura inicial del proceso de caracterización.

## Determinación del coeficiente de permeabilidad de papel y poliestireno

La aplicación del sistema PA para el cálculo del coeficiente efectivo de permeabilidad se basa en el esquema mostrado en la Fig. 5.4. La celda PA empleada en el capítulo 4 trabaja con un gas confinado y se detectan los cambios de presión de este gas, sin transferencia de masa con el exterior. En el caso de la determinación de permeabilidad, se detectan los cambios de la señal PA, por efecto del flujo de vapor de agua a través de la muestra por caracterizar. La Fig. 5.5, muestra el comportamiento de la señal PA, por efecto de la dirección de flujo del vapor de agua. Los cambios de la humedad en la celda PA, ocasiona que la señal fotoacústica cambie su amplitud, en función de la diferencia de humedad entre la celda PA y el reservorio.

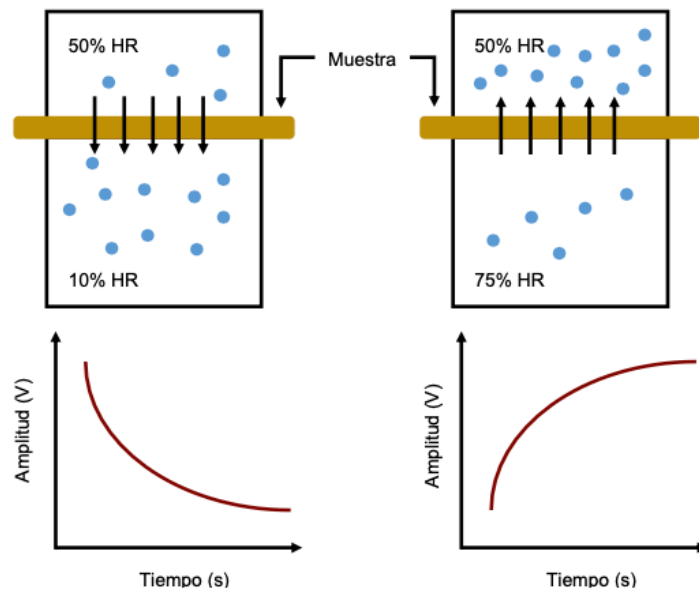


FIG. 5.5. Comportamiento de la señal PA en función de la dirección de flujo de vapor de agua.

En los trabajos antecedentes del uso de PA para la caracterización de la permeabilidad de los materiales, no se hace mención efecto instrumental, ni la calibración electrónica del sistema. Tomas et al., [27], como se mencionó anteriormente, establece las ecuaciones para el cálculo

de permeabilidad. Sin embargo, presenta errores como el espesor de la muestra, que como se aprecia en la Fig. 2.7, se menciona la influencia del espesor de la muestra para la generación de la señal PA.

En el sistema PA desarrollado en este trabajo, se realizó la caracterización de papel y poliestireno para determinar el funcionamiento del equipo. La Fig. 5.6 muestra la respuesta de la señal PA, en función del tiempo, de una muestra de papel de uso de oficina. A la muestra se le realizó un escaneo de 60 min., a una humedad del 60 % (HR, humedad relativa). Se aprecia en la figura el aumento de la señal, por efecto de la permeabilidad del papel, cuyo espesor es de 0.1 mm. Comparativamente, en la Fig. 5.7 se muestra la señal PA para el caso de permeabilidad de un cerámico con espesor de 5 mm, obtenido por Tomas et al. [27].

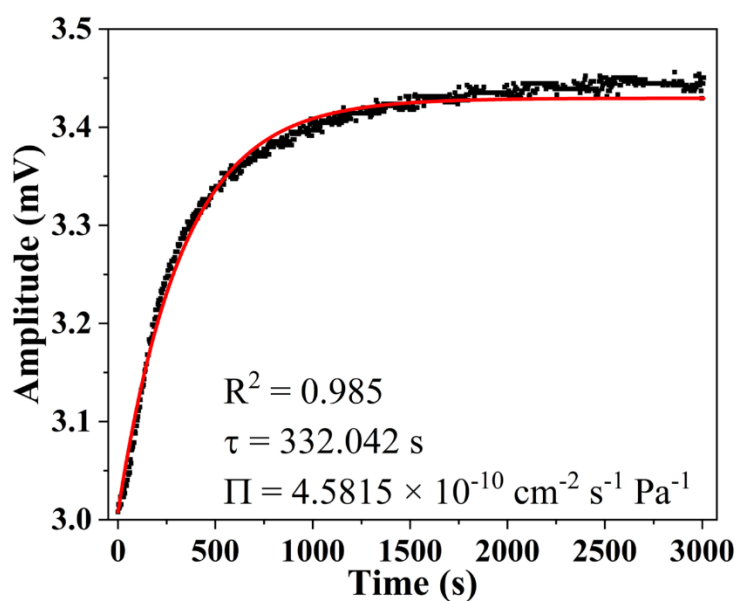


FIG. 5.6. Determinación de coeficiente de permeabilidad de papel de uso de oficina empleando un sistema diferencial.

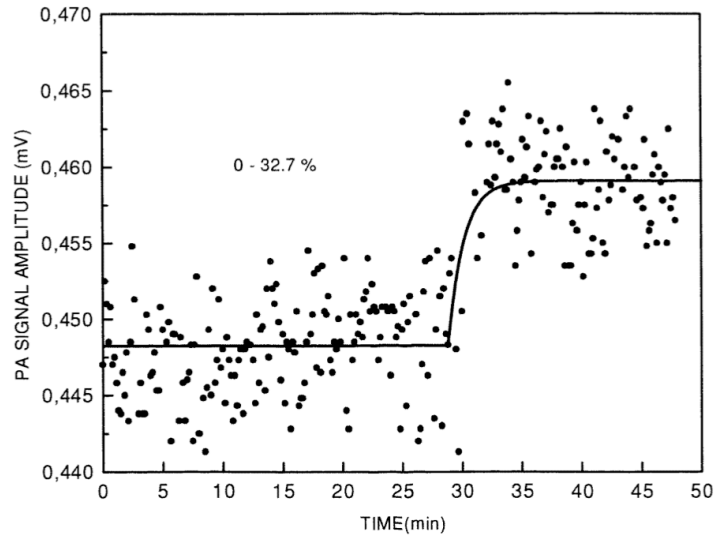


FIG. 5.7. Señal PA obtenida por Tomas et al., para el cálculo de coeficiente de permeabilidad de un material cerámico [27].

Los ajustes realizados en el sistema electrónico del equipo PA diferencial, permiten obtener un comportamiento de la señal PA, con el cual es posible el ajuste de la curva empleando la Ec. 5.6. Caso contrario en la Fig. 5.7, en la cual, el aumento de la señal PA no permite un ajuste de la Ec. 5.6, por el hecho que no representa una curva de permeabilidad en PA. Analizando las imágenes anteriormente comparadas, se concluye que el ajuste electrónico y su calibración (Capítulo 3) , además de su construcción diferencial, permite tener una respuesta PA más acertada a las ecuaciones que describen el comportamiento PA.

Para corroborar la precisión del equipo diferencial, se caracterizó un película de poliestireno (PS) estándar empleado para la calibración de equipos de espectroscopía infrarrojo (ID: PEL-SERIR-20, PERKIN ELMER). El espesor de la película es de 0.034 mm. El comportamiento de la señal PA, en función del tiempo, de la película de PS se muestra en la Fig. 5.8.

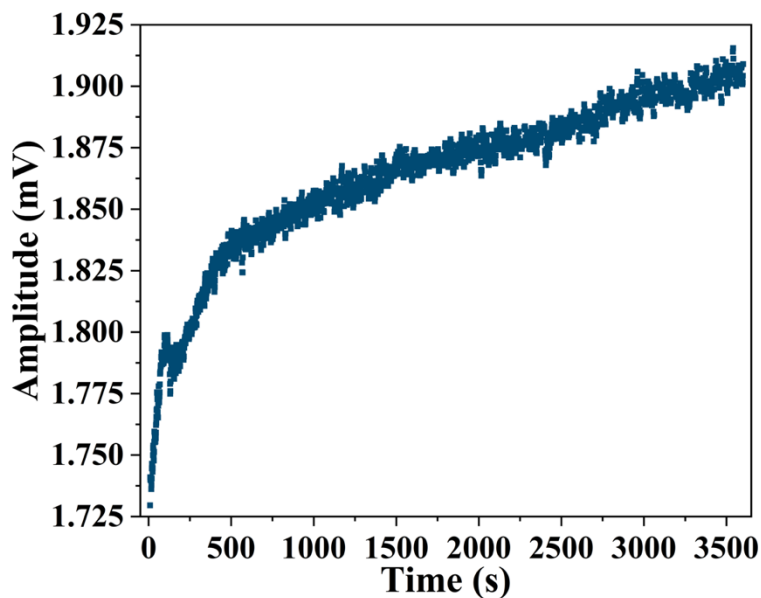


FIG. 5.8. Comportamiento de la señal fotoacústica para la caracterización del coeficiente de permeabilidad de poliestireno.

El aumento de la señal tiene un comportamiento descrito por la Ec. 5.6. La humedad relativa a la cual se realizó la caracterización fue de 90%, en escaneo se realizó por 2 h y antes de colocar la muestra en el equipo, se secó la película hasta alcanzar una humedad de 43%, manteniendo el polímero bajo estas condiciones por un día. Se aprecia en la Fig. 5.8, que el comportamiento de la señal cambia alrededor del segundo 1500. Este cambio se debe a la saturación de HR en la celda PA del sistema. La Fig. 5.9, muestra el ajuste de la curva empleando la ecuación 5.6, para los primeros 1600 s del análisis de la película de PS.



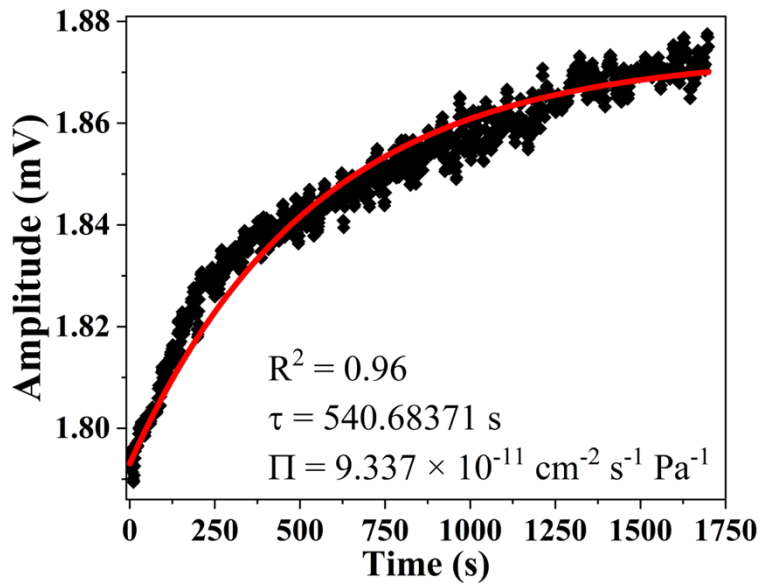


FIG. 5.9. Ajuste de la curva para la caracterización PA de la película estandarizada de PS a 90% de HR.

El poliestireno tiene un valor de permeabilidad de  $8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  (<http://www.goodfellow.com/E/Polystyrene.html>). El valor obtenido por el equipo diferencial, empleando la Ec. 5.8, es de  $9.37 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ . Por lo tanto, se puede mencionar que la metodología empleada en este proyecto es precisa para el cálculo del coeficiente de permeabilidad. La Fig. 5.10, muestra el aumento de la HR en la celda y el incremento de la temperatura, durante la primera hora de análisis. En esta primera hora, el sistema comenzaba a saturar la celda, como se aprecia por los valores altos de HR a partir del segundo 1500.

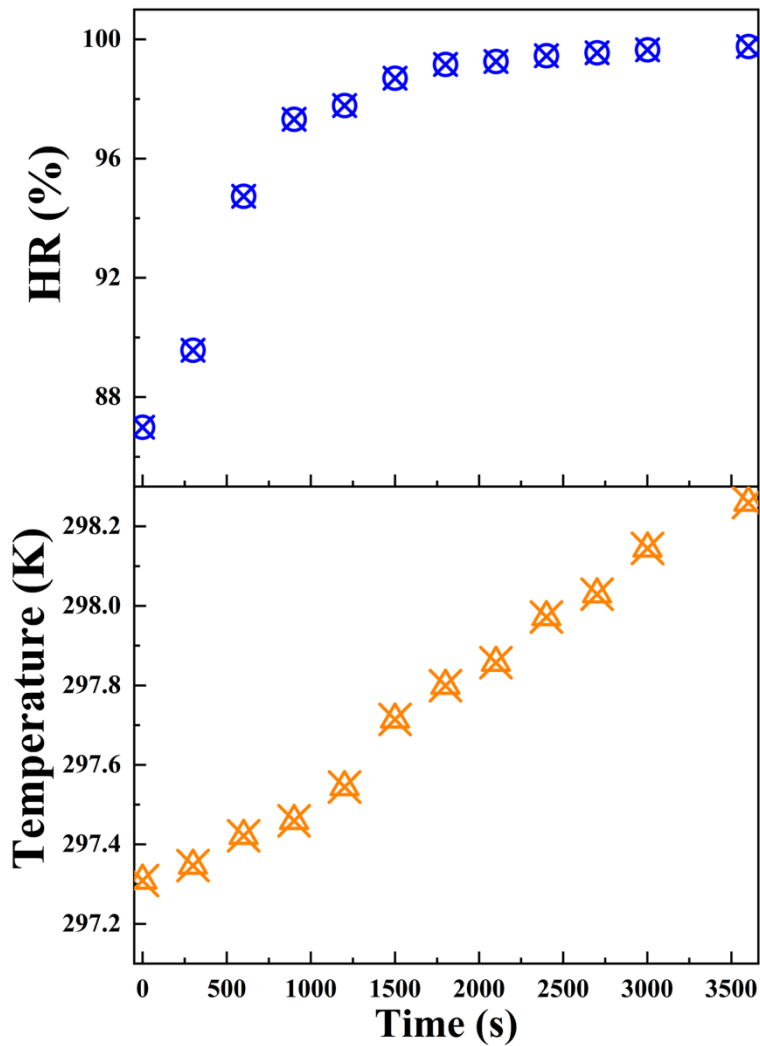


FIG. 5.10 Incremento de la HR y la temperatura en la primera hora de caracterización de la película de PS.

La Fig. 5.11 muestra el comportamiento de la señal PA, en la caracterización de la misma película estandarizada de PS, con la diferencia que en este caso, el polímero no se secó, se mantuvo a la humedad ambiente de 70% y con una HR en el equipo PA de 60%. LA diferencia de la humedad influye en el comportamiento de decaimiento. Sin embargo, al realizar el ajuste de la curva y determinando el valor del coeficiente de permeabilidad, el valor se aproxima al reportado por el estándar y al obtenido en la Fig. 5.8

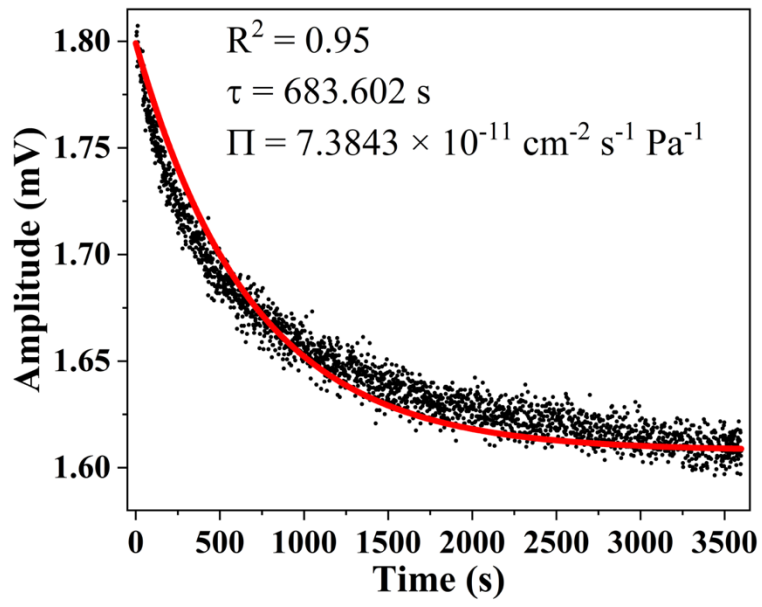


FIG.5.11 Ajuste de la curva para la caracterización PA de la película estandarizada de PS a 60% de HR.

# Capítulo 6. Conclusiones

Las ecuaciones que gobiernan el sistema fotoacústico, no solo están determinadas por el comportamiento del calor, sino también por los factores electrónico, geométricos y ópticos. Como se muestra en el capítulo 2, la onda térmica y la eventual generación de una señal PA, tienen como parámetros principales, la distancia entre la muestra y el micrófono, la longitud de difusión térmica y la longitud de absorción óptica y los procesos de transferencia de calor. La calibración del equipo influye en la amplitud de la señal PA, con lo cual es posible correlacionar los resultados para la caracterización térmica y la caracterización de permeabilidad de materiales con valores reportados en la literatura. La consideración de los componentes electrónicos del sistema, permiten construir un equipo de caracterización térmica, capaz de ser sensible a las diferencias estructurales en un material, como es el caso de una oblea de Si. Como es el caso de la caracterización de los aceros templados y revenidos, la reorganización de la estructura produce que las propiedades de transporte de calor (difusividad y conductividad térmicas) aumenten. La técnica de fotoacústica, demostró ser eficiente y coherente para la determinación de la difusividad térmica del acero, debido a que los resultados obtenidos se correlacionan con los cambios morfológicos, estructurales y mecánicos del material. El sistema fotoacústico diferencial permite caracterizar el coeficiente de permeabilidad de materiales, obteniendo valores coherentes con los reportados en las bases de datos.

## Anexo A

### Powder Diffraction File of Fe

00-006-0696

Nov 18, 2018 1:22 PM (Mario Rodriquez)

**Status** Primary **Quality Mark:** Star **Environment:** Ambient **Temp:** 298.0 K **Phase:**  $\alpha$  **Chemical Formula:** Fe  
**Empirical Formula:** Fe **Weight %:** Fe100.00 **Atomic %:** Fe100.00 **Compound Name:** Iron  
**Mineral Name:** Iron, syn **Alternate Name:** ledkunitite, bainite, ferrite **CAS Number:** 7439-89-6  
**Entry Date:** 09/01/1956

**Radiation:** CuK $\alpha$ 1 (1.5405 Å) **Filter:** Ni Beta **Intensity:** Diffractometer - Peak

**Crystal System:** Cubic **SPGR:** Im-3m (229)  
**Author's Unit Cell [ a: 2.8664 Å Volume: 23.55 Å<sup>3</sup> Z: 2.00 MolVol: 11.78 ] Calculated Density: 7.875 g/cm<sup>3</sup>**  
**Color:** Gray, light gray metallic **SS/FOM:** F(6) = 225.2(0.0044, 6)

**Space Group:** Im-3m (229) **Molecular Weight:** 55.85 g/mol  
**Crystal Data [ a: 2.866 Å b: 2.866 Å c: 2.866 Å  $\alpha$ : 90.00°  $\beta$ : 90.00°  $\gamma$ : 90.00° XtlCell Vol: 23.55 Å<sup>3</sup>**  
**XtlCell Z: 2.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000 ]**  
**Reduced Cell [ a: 2.482 Å b: 2.482 Å c: 2.482 Å  $\alpha$ : 109.47°  $\beta$ : 109.47°  $\gamma$ : 109.47° RedCell Vol: 11.78 Å<sup>3</sup>**  
**]**

**Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-007-9753**

**Space Group Symmetry Operators:**

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator		
1	x,y,z	9	y,x,z	17	y,-z,-x	25	-x,y,-z	33	-y,x,-z	41	-y,-z,x
2	-x,-y,-z	10	-y,-x,-z	18	-y,z,x	26	x,-y,z	34	y,-x,z	42	y,z,-x
3	z,x,y	11	z,y,x	19	x,-z,-y	27	-z,x,-y	35	-z,y,-x	43	-x,-z,y
4	-z,-x,-y	12	-z,-y,-x	20	-x,z,y	28	z,-x,y	36	z,-y,x	44	x,z,-y
5	y,z,x	13	x,-y,-z	21	y,-x,-z	29	-y,z,-x	37	-x,-y,z	45	-y,-x,z
6	-y,-z,-x	14	-x,y,z	22	-y,x,z	30	y,-z,x	38	x,y,-z	46	y,x,-z
7	x,z,y	15	z,-x,-y	23	z,-y,-x	31	-x,z,-y	39	-z,-x,y	47	-z,-y,x
8	-x,-z,-y	16	-z,x,y	24	-z,y,x	32	x,-z,y	40	z,x,-y	48	z,y,-x

**ADP Type:** U

**Atomic Coordinates:**

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	Uiso	AET
Fe	1	2a	m-3m	0.0	0.0	0.0	1.0	0.00507	14-b

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric **AC Space Group:** Im-3m (229)

**AC Unit Cell [ a: 2.8652(1) Å b: 2.8652(1) Å c: 2.8652(1) Å  $\alpha$ : 90°  $\beta$ : 90°  $\gamma$ : 90° ]**

**Subfiles:** Common Phase, Educational Pattern, Forensic, Hydrogen Storage Material, Inorganic, Metal & Alloy, Mineral Related (Mineral, Synthetic), NBS Pattern

**Mineral Classification:** Iron (supergroup), 1C-disordered (group) **Pearson Symbol:** cI2.00

**Prototype Structure [Formula Order]:** W **Prototype Structure [Alpha Order]:** W

**LPF Prototype Structure [Formula Order]:** W,cI2,229 **LPF Prototype Structure [Alpha Order]:** W,cI2,229 **ANX:** N

**Cross-Ref PDF #'s:** 00-001-1262 (Deleted), 01-085-1410 (Alternate), 04-002-1061 (Alternate), 04-002-1253 (Alternate), 04-002-6854 (Alternate), 04-002-8852 (Alternate), 04-002-8917 (Alternate), 04-003-1419 (Alternate), 04-003-1451 (Alternate), 04-003-1504 (Alternate), 04-003-3330 (Alternate), 04-003-3641 (Alternate), 04-003-3884 (Alternate), 04-003-4033 (Alternate), 04-003-4124 (Alternate), 04-003-4128 (Alternate), 04-003-5301 (Alternate), 04-003-5611 (Alternate), 04-003-7064 (Alternate), 04-003-7155 (Alternate), 04-003-7169 (Alternate), 04-004-2474 (Alternate), 04-004-2475 (Alternate), 04-004-2482 (Alternate), 04-004-3539 (Alternate), 04-004-4294 (Alternate), 04-004-4295 (Alternate), 04-004-4297 (Alternate), 04-004-6356 (Alternate), 04-004-6370 (Alternate), 04-004-7473 (Alternate), 04-004-7777 (Alternate), 04-004-9051 (Alternate), 04-004-9068 (Alternate), 04-004-9070 (Alternate), 04-006-2179 (Alternate), 04-006-3633 (Alternate), 04-006-4004 (Alternate), 04-006-4192 (Alternate), 04-006-6419 (Alternate), 04-006-6419 (Alternate), 04-007-7937 (Alternate), 04-007-9753 (Primary), 04-008-1441 (Alternate), 04-011-9042 (Alternate), 04-012-6482 (Alternate)

**References:**

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Swanson et al. Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 1955, IV, 3.
Crystal Structure		Crystal Structure Source: LPF.

00-006-0696

Nov 18, 2018 1:22 PM (Mario Rodriguez)

Additional Patterns: To replace 00-001-1262. See PDF 01-085-1410. ANX: N. Analysis: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. General Comments:  $\gamma$ -Fe (fcc)=(1390 C)  $\delta$ -Fe (bcc).  
Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Preparation: The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., (Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)). It was annealed in an "H2" atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Temperature of Data Collection: 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

Database Comments:

d-Spacings (6) - Fe - 00-006-0696 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 Å

$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
44.67323	<b>2.026800</b>	100	1	1	0		98.94510	1.013400	10	2	2	0	
65.02107	<b>1.433200</b>	20	2	0	0		116.38495	0.906400	12	3	1	0	
82.33255	<b>1.170200</b>	30	2	1	1		137.13602	0.827500	6	2	2	2	

## Anexo B

Programa para cálculo de ganancias de frecuencia del circuito pasa-bajos. Empleando el software Mathematica

In[24]:=

$W[x_] := 2*\pi*x$

In[23]:=

In[3]:= "Resistencia "

Out[3]= "Resistencia "

In[25]:= R = 1000

Out[25]= 1000

In[4]:=

"Capacitor"

Out[4]= "Capacitor"

In[30]:= Ca = 1\*10^-6

Out[30]= 1/1000000

Módulo de ganancia

In[33]:= Plot[1/Sqrt[1 + ((2\*3.1416\*x)\*1000\*Ca)^2], {x, 10, 1000}]

# Referencias

- [1] Manohar, S. and Razansky, D. (2016) Photoacoustic: a historical review. *Advances in Optics and Photonics*. 8 (4), 587-617.
- [2] Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976) Theory of the Photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics*. 47 (1), 64-69
- [3] Mandelis, A. (2000) Diffusion Waves and their uses. *Physics Today*. 53 (8), 29-34.
- [4] Almond, D. P. and Patel, P. M. (1996) *Photothermal Science and Techniques*. Chapman and Hall.
- [5] Bohac, V. (2017) Thermal Properties of Materials and Their Characterization by Classic and Transient Methods. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference*. 53-62.
- [6] Santamaría, Iván. (2014) *Termodinámica Moderna: Teoría de no equilibrio con enfoque multidisciplinario*. Trillas.
- [7] E. MacCormack, A. Mandelis, M. Munidasa, B. Farahbakhsh, and H. Sang. (1997) Measurement of the thermal diffusivity of aluminum using frequency-scanned, transient, and rate window photothermal radiometry. *Theory and experiment. International Journal of Thermophysics*. 18, 221-250
- [8] Virginia Semiconductor, Inc. *Basic Mechanical and Thermal Properties of Silicon*. 1501 Powhatan Street, Fredericksburg, VA 22401. (540) 373-2900
- [9] A. R. Bailey. *Metallurgical Services Laboratories Limited*. (1967).
- [10] Suncana Smokvina Hanza, Bozo Smoljan, Lovro Stic, and Krunoslav Hajdek. *Metals*. 11, 180 (2021).
- [11] E. Curiel-Reyna, A. Herrera, V. Castaño, and M. E. Rodríguez. *Materials and manufacturing processes*. 21, 562-567 (2006).
- [12] I. Rojas-Rodríguez, D. Jaramillo-Vigueras, R. Velázquez-Hernández, A. Del Real, I. Serroukh, L. Baños, J. García, and M. E. Rodríguez-García. *Materials and manufacturing processes*. 23, 823-828 (2008).
- [13] V. Boháč. *11th International Conference on Measurement*. 53-62 (2017).
- [14] Palash Biswas, Arnab Kundu, Dhiraj Mondal, Prasanta Kumar Barhan. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 377 (2008).



- [15] B. Abad, D. A. Borca-Tasciuc, M. S. Martin-Gonzalez. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 76, 1348-1370 (2017).
- [16] A. Bedoya, E. Marín, A. M. Mansanares, M. A. Zambrano-Arjona, I. Riech, and A. Calderón. *Thermochimica Acta*. 614, 52-58 (2015).
- [17] A. Lara-Guevara, C. J. Ortiz-Echeverri, I. Rojas-Rodriguez, J. C. Mosquera-Mosquera, H. Ariza-Calderón, I. Ayala-García, and M. E. Rodríguez-García. *International Journal of Thermophysics*. 37, 99 (2016).
- [18] M. E. Rodríguez, A. Gutiérrez, O. Zelaya-Angel, C. Vázquez, and J. Giraldo. *Journal of Crystal Growth*. 233, 275 (2001).
- [19] C. Vásquez-López, A. Calderón, M. E. Rodríguez, E. Velasco, S. Cano, R. Colás, and S. Valtierra. *Journal of Materials Research*. 15, 85-91 (2000).
- [20] J. A. Balderas-López. *Measurement Science and Technology*. 14, 837-840 (2003).
- [21] J. A. Balderas-López and A. Mandelis. *Journal of Applied Physics*. 9, 2273-2279 (2001).
- [22] T. Ghrib and N. Yacoubi. *Journal of Physics: Conference Series*. 214, 1-5 (2010).
- [23] I. Rojas-Rodríguez, R. Velázquez, and M.E. Rodriguez-Garcia, *International Journal of Thermophysics*. 33, 12 (2012).
- [24] Rojas-Rodriguez, D. Jaramillo-Vigueras, R. Velásquez-Hernández, A. del Real, I. Serroukh, L. Baños, J. García, and M. E. Rodriguez-García. *Materials and Manufacturing Processes*. 23, 823-828 (2008).
- [25] R.D. Snook, L. Mitchem, *Photoacoustic Spectroscopy*, *Encyclopedia of Analytical Science*. (2019). 303-308
- [26] A. Farahnaky, B. Saberi, M. Majzoobi, Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films, *Journal of Texture Studies*, 44(2013) 176–186
- [27] S. Tomas, A. Cruz Orea, StHEL, M., H. Vargas, Photoacoustic detection of water vapor permeability in ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramic, *Measurement Science and Technology*, (1998) 803-808
- [28] Tomasz Starecki, Antonina Geras, Differential open Photoacoustic Helmholtz Cell, *Int. J. Thermophysics*, 35 (2014) 2259-2268
- [29] Guba Tibor, Filus Zoltán, András Simon Károly, Szabó Gábor, Bozóki Zoltán, Comparison of the accuracy of curve-fitting methods for the determination of gas permeability parameters of sheet polymer samples, *Polymer Testing*, 46 (2015) 59-64.

- [30] Benjamin Lang, Philipp Breitegger, Georg Brunnhofer, Jordis Prats Valero, Simon Schweighart, Andreas Klug, Wolfgang Hassle, Alexander Bergmann, Molecular relaxation effects on vibrational water vapor photoacoustic spectroscopy in air, *Applied Physics B, Lasers and Optics*, 126 (2020) 64
- [31] Zoltán Bozóki, Tibur Guba, Tibur Ajtai, Anna Szabó, Gábor Szabó, Photoacoustic detection-based permeation measurements: Case study for separation of the instrument response from the measured physical process, *Photoacoustics*, 12 (2018) 1-5