

# Técnica de relajación térmica con excitación variable: Caso de la “rampa” de intensidad

A. Lara-Bernal<sup>1</sup>, E. Marín<sup>2</sup> y A. Calderón

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada

Instituto Politécnico Nacional

Legaria 694 Col. Irrigación, 11500, México D.F., México

(Recibido: 8 de enero de 2007; Aceptado: 21 de junio de 2007)

En la técnica de relajación térmica una muestra es suspendida adiabáticamente en un recipiente al vacío, mientras una de sus superficies se ilumina uniformemente al mismo tiempo que la temperatura,  $T$ , de su superficie posterior es monitoreada en función del tiempo,  $t$ . A partir de la dependencia  $T(t)$  puede determinarse el valor de la capacidad calorífica específica,  $C$ . En este trabajo calculamos  $T(t)$  en el caso de iluminación variable en el tiempo, específicamente aquel de una rampa de intensidad luminosa,  $I$ , de la forma  $I=I_0t$ , donde  $I_0$  es una constante. Sobre la base de simulaciones matemáticas se discuten las ventajas de esta variante con respecto al caso de iluminación constante.

*Palabras clave:* Técnica de relajación térmica; Transferencia de calor; Calor específico; Propiedades térmicas

In the thermal relaxation technique a sample is supported adiabatically in a recipient under vacuum conditions, while one of its surfaces is illuminated uniformly at the same time that the temperature,  $T$ , of the opposite surface is measured as a function of time,  $t$ . From the dependence  $T(t)$  the value of the specific heat capacity,  $C$ , can be determined. In this work we have calculated  $T(t)$  in the case of variable illumination, specifically for a ramp of light intensity  $I$ , of the form  $I=I_0t$ , where  $I_0$  is a constant. On the basis of mathematical simulations we have discussed the advantages of this variant when compared with the case of constant illumination.

*Keywords:* Thermal relaxation; Heat transfer; Specific heat; Thermal properties

## 1. Introducción

La determinación de las propiedades termo-físicas de los sólidos es muy importante para diversas aplicaciones industriales, así como en la física de los materiales. En particular, el conocimiento de la Capacidad calorífica específica, o capacidad calorífica por unidad de volumen,  $C=\rho c$  (unidades de  $\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ , no confundir con la capacidad calorífica molar), donde  $\rho$  es la densidad ( $\text{gcm}^{-3}$ ) y  $c$  ( $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) el calor específico, es de gran utilidad debido a su sensibilidad a transiciones de fase [1], su dependencia de factores estructurales [2-6], entre otras. Por ello es importante el desarrollo y perfeccionamiento de técnicas experimentales para su medición [7,8]. A través de los años se han propuesto varios métodos para su determinación en diversos rangos de temperatura. Uno de ellos es el de relajación térmica para la determinación de  $C$  en muestras sólidas pequeñas a temperatura ambiente,  $T_0$ , del que muchas aplicaciones han sido reportadas [2-6, 9-12].

La técnica de relajación térmica en su configuración convencional [13-18] se basa en perturbar, mediante iluminación constante, el estado de equilibrio termodinámico de una muestra suspendida adiabáticamente dentro de una celda en la que se hace vacío, y la posterior medición de la variación en el tiempo de su temperatura absoluta  $T$ . Si la desviación del sistema del estado de equilibrio es pequeña ( $\Delta T \ll T_0$ ) la relajación se manifiesta [18] de acuerdo con la ley

$$T(t) = T_i e^{(-t/\tau)} \quad (1)$$

donde  $T_i$  es el valor inicial de  $T$ . A partir del valor medido de  $\tau$ , el tiempo de relajación o constante de tiempo del sistema, se puede obtener el de la capacidad calorífica específica de la muestra, si el espesor de la misma es conocido [2-12, 18].

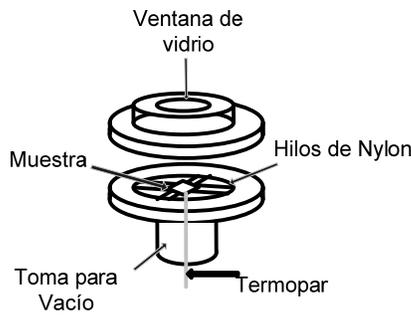
En este trabajo proponemos sustituir la excitación de la muestra con iluminación constante, como es el caso en la configuración convencional, por luz cuya potencia dependa del tiempo de la forma  $P=ut$ , donde  $u$  es una constante, es decir, por la situación en la cual se tenga una rampa de iluminación. Se plantea y se resuelve el problema que conduce a la obtención de la dependencia  $T(t)$  utilizando un modelo fenomenológico. Sobre la base de simulaciones matemáticas proponemos las condiciones experimentales más adecuadas para desarrollar el experimento y comparamos con el caso de iluminación constante, haciendo énfasis en la precisión de las mediciones.

## 2. Diseño experimental

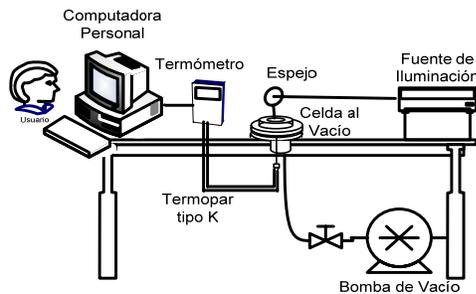
La Fig. 1 muestra un esquema de la configuración del reservorio o celda que se utiliza para la determinación de la capacidad calorífica específica mediante el método de relajación térmica. La misma consiste en un cilindro hueco de aluminio de aproximadamente 4 cm de altura y 10 cm

<sup>1</sup> E-mail: nlarab0600@ipn.mx

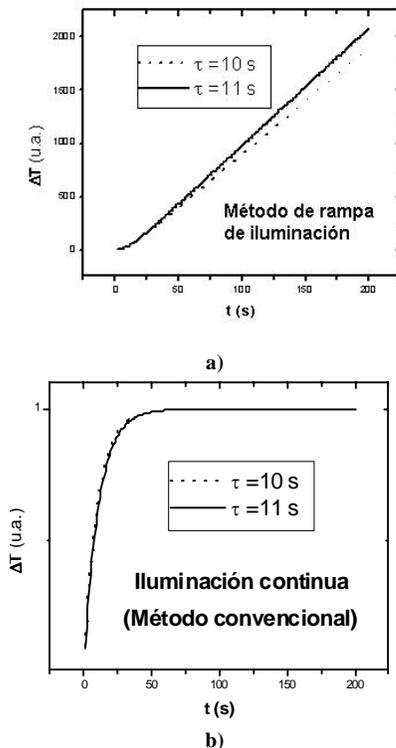
<sup>2</sup> Autor para correspondencia: emarin63@yahoo.es



**Figura 1.** Esquema de la celda de medición. El soporte de la muestra puede moverse verticalmente, hacia arriba y hacia abajo, con ayuda de una tuerca, para facilitar el contacto mecánico con el termopar.



**Figura 2.** Esquema del sistema experimental. La potencia de la lámpara es controlada electrónicamente con ayuda de un dispositivo (que no se muestra en el esquema) y que permite prefiar la dependencia temporal de la potencia emitida.



**Figura 3.** Temperatura en función del tiempo para  $u=0.01$  W/s. Se trabajó con un valor de  $b=1$  K/s<sup>2</sup>. La parte a muestra los resultados obtenidos para el caso de la rampa de iluminación para dos muestras cuya capacidad calorífica específica varía en  $0.1$  J/cm<sup>3</sup>K, por lo que los correspondientes tiempos de relajación lo hacen en  $1$  s. La parte b muestra la misma situación para el caso del método de relajación térmica con elevación de la temperatura mediante iluminación continua.

de diámetro, en cuyo interior las muestras son horizontal y adiabáticamente soportadas con la ayuda de delgados cordeles de nylon (material de muy baja conductividad térmica). La celda tiene una ventana de vidrio en la cara superior, de  $2.5$  cm de diámetro, a través de la cual el haz de luz de potencia con la dependencia temporal descrita en la introducción es uniformemente enfocado sobre la superficie superior de la muestra. Un termopar de Cromel-Alumel permite realizar mediciones de temperatura en la superficie opuesta de la muestra. La celda posee además una apertura a través de la cual es posible hacer vacío en el interior de la misma. Las muestras son preparadas de manera que sus dimensiones sean las de un disco de aproximadamente  $1$  cm de diámetro y  $0.5$  mm de espesor, para las cuales se puede despreciar el gradiente de temperatura a través del material, incluso en el caso de aquellos con bajos valores de conductividad térmica [19], y sus superficies, en caso necesario, son cubiertas de una fina película de pintura negra para asegurar una buena absorción de la luz y un coeficiente de emisividad cercano a la unidad como lo requiere la teoría (es importante señalar que se debe tener cuidado cuando se trabaja con muestras porosas en las cuales la pintura pueda difundir y modificar sus propiedades. Sin embargo, en muchos casos ese tipo de muestras poseen una elevada absorción óptica en su superficie). Este diseño ofrece, además de reducir las pérdidas de calor por conducción a través del soporte y del termopar, algunas ventajas respecto al utilizado en experimentos previos [2-12, 18] como se describe en [19]. Entre otras podemos mencionar la minimización de los efectos de convección debidos a fuerzas boyantes y la no necesidad del uso de pasta térmica entre muestra y termopar.

La Fig. 2 muestra la configuración experimental en su conjunto. En la celda es posible realizar vacío y determinar la presión en su interior. El termopar, que hace contacto con la cara opuesta de la muestra es parte de un dispositivo electrónico para medir temperatura, el cual a su vez está acoplado a una computadora personal mediante una interfase vía puerto serial RS-232, donde con ayuda de un programa apropiado se realiza la adquisición y almacenamiento de los datos para su posterior procesamiento.

### 3. Teoría

Los cambios de energía calorífica en la muestra provocados por la absorción de la luz que incide sobre una de sus caras está dada por:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = P_0 - R \tag{2}$$

donde  $P_0$  es la potencia absorbida de la radiación incidente y  $R$  representa las pérdidas de energía por radiación, que obedecen a la ley de Stefan-Boltzmann para este fenómeno

$$R = A\epsilon\sigma(T^4 - T_0^4), \tag{3}$$

donde A es el área de la superficie de la muestra,  $\varepsilon$  es la emisividad ( $\varepsilon \approx 1$  si las superficies son negras, como en nuestro caso), T es la temperatura de la muestra y  $\sigma$  es la constante de Stefan-Boltzmann.

Cuando la muestra se calienta en una magnitud  $\Delta T$  debido a la absorción de radiación luminosa, podemos escribir su temperatura de la forma:

$$T = T_0 + \Delta T, \quad (4)$$

Considerando que  $\Delta T$  es mucho menor que la temperatura ambiente se puede demostrar que

$$R \approx 4A\varepsilon\sigma T_0^3 \Delta T \quad (5)$$

Si no consideramos el gradiente de temperatura dentro de la muestra, es posible plantear la siguiente expresión para el calor generado en su interior:

$$Q = \rho c V \Delta T = CV \Delta T \quad (6)$$

donde V es el volumen de la muestra. Sustituyendo en la Ec. (2) obtenemos:

$$\frac{d\Delta T}{dt} + \frac{\gamma}{CV} \Delta T - \frac{P_0}{CV} = 0 \quad (7)$$

Con

$$\gamma = 4A\varepsilon\sigma T_0^3 \quad (8)$$

Hasta aquí, si  $P_0$  es constante, el problema es el mismo en el que se basa la configuración convencional del método de relajación térmica con iluminación constante [2-12, 18, 19].

Si

$$P_0 = ut \quad (9)$$

donde u es una constante, puede demostrarse fácilmente que la solución de la ecuación diferencial ordinaria con coeficientes constantes dada por las ecs (7) a (9), con la condición inicial  $\Delta T(t=0)=0$ , viene expresada por:

$$\Delta T = \frac{b}{a^2} (at - (1 - \exp[-at])) \quad (10)$$

donde

$$a = \frac{1}{\tau} \quad (11)$$

y

$$b = \frac{u}{\rho c V} \quad (12)$$

con

$$\tau = \frac{LC}{8\sigma \varepsilon T_0^3} \quad (13)$$

donde L es el espesor de la muestra. Como en el método convencional, el ajuste de los datos experimentales a la expresión (10) permite determinar  $\tau$  y calcular C con ayuda de la Ec. (13). Es importante recordar que en el caso de iluminación constante  $t=1$  en la Ec. (9) y la solución del problema tiene la forma [18]:

$$\Delta T = \Delta T_s \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (14)$$

donde  $\Delta T_s$  es la temperatura de saturación.

#### 4. Discusión

En la Fig. 3 se muestra el resultado de simulaciones computacionales utilizando las ecs. (10) y (14). Los valores absolutos de temperatura son arbitrarios, pues se utilizó  $b=1 \text{ K s}^{-2}$  y  $\Delta T_s=1 \text{ K}$  en las simulaciones. En la parte (a) de la figura se representa la temperatura para dos muestras de iguales dimensiones cuyos valores de C difieren en  $0.1 \text{ J/cm}^3\text{K}$  (nótese que los valores de C para la materia condensada varían en un rango muy pequeño alrededor de  $2 \text{ J/cm}^3\text{K}$  [20]). Para esa variación puede demostrarse que los tiempos de relajación correspondientes se diferencian en solamente 1 s. Por eso en las simulaciones hemos tomado valores de este parámetro de 10 (curva continua) y 11 s (curva discontinua), que son del orden de los que se obtienen en este tipo de experimentos.

La misma dependencia  $\Delta T$  Vs. t se muestra en la parte (b) para el caso de iluminación constante (Ec. (14)). Puede observarse que mientras en este caso apenas se observa variación en las curvas correspondientes a cada muestra (solamente una ligera diferencia en un intervalo muy corto de tiempo comprendido aproximadamente entre los 25 y los 50 s, cuando se tiene una rampa de iluminación se observan diferencias en un amplio intervalo de tiempo, que coincide con la parte lineal de la curva mostrada en la Fig. 3 (a). En este resultado radica una de las principales ventajas que tendría utilizar una rampa de iluminación cuando se quieren determinar diferencias pequeñas de capacidad calorífica. Nótese también en la Fig. 3 (a) que para tiempos grandes las curvas, que al inicio muestran un comportamiento exponencial, se linealizan, siendo el intercepto de la extrapolación de la parte lineal con el eje  $\Delta T$  para  $t=0$  igual a  $-(u\tau)/(2\gamma)$ , como se puede obtener a partir de la Ec. (10) para  $t \gg \tau$ . Como u y  $\gamma$  son conocidos (Ecs. (8) y (9)), a partir de su valor puede determinarse  $\tau$  y con ayuda de la Ec. (13) el valor de C. Nótese que en este caso, es necesario conocer el área de la sección transversal de la muestra (ver Ec. (8)) además de su espesor (Ec. (13)), por lo que es más conveniente, sobre todo cuando se trabaje con muestras de geometría irregular, el uso de la Ec (10) para el procesamiento de datos. Hay que señalar también que la temperatura de la muestra aumentará mientras lo hace la intensidad de la fuente, por lo que es conveniente ajustar el tiempo de iluminación a un intervalo donde estemos lejos de las temperaturas a las que puedan tener lugar cambios de fase en el material.

## 5. Conclusiones

En este trabajo hemos propuesto modificar la técnica de relajación de temperatura para medir la capacidad calorífica específica en sólidos mediante el uso de una rampa de iluminación en vez de la iluminación constante convencional. Hemos resuelto las ecuaciones que permiten determinar la temperatura en función del tiempo cuando la potencia luminosa varía según  $P=ut$ . Sobre la base de simulaciones computacionales demostramos que el método puede presentar ventajas respecto del de relajación con iluminación constante cuando se quiere discriminar entre muestras con valores muy cercanos de capacidad calorífica específica. Experimentos para verificar esta hipótesis están en curso.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por COFAA-IPN, CONACYT, PROYECTOS SIP-IPN 20070490 y 20080032 y programa de becas PIFI-IPN.

## Referencias

- [1] R. J. Florian, Pelzl, M. Rosenberg, H. Vargas y R. Wernhardt, *Phys. Stat. Sol. (a)* **48**, K35, (1978).
- [2] M. E. Rodríguez, J. M. Yáñez, A. C. Orea, J. J. Alvarado Gil, O. Zelaya-Angel, F. Sanchez-Sinencio, H. Vargas, J. D. Figueroa, F. R. Bustos, J. D. Martínez-Montes, J. Gonzalez Hernandez, L. C. D. Miranda, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* **200**, 100, (1995).
- [3] J. A. Balderas-Lopez; S. A. Tomas, H. Vargas; V. Olalde; R. Baquero, I. Delgadillo, J. M. Yanez-Limon; J. J. Alvarado-Gil, J. Frias-Hernandez, I. Scheinvar, C. Falconi, M. D. Silva y L. C. M. Miranda, *Forest Products Journal* **46**, 84, (1996).
- [4] G. Gutiérrez-Juárez, O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, H. Vargas, H. de O. Pastore, J. S. Barone, M. Hernandez-Velez y L. Baños, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2651, (1996).
- [5] J. Alexandre, F. Saboya, B. C. Marques, M. L. P. Ribeiro, C. Salles, M. G. da Silva, M. S. Sthel, L. T. Auler y H. Vargas, *The Analyst* **124**, 1209, (1999).
- [6] S.S. Gonçalves, M.G. da Silva, M.S. Sthel, S.L. Cardoso, R.R. Sanchez, J.B. Rieumont y H. Vargas, *Phys. Stat. Sol. (a)* **187**, 289, (2001).
- [7] Y. S. Touloukian (Ed.), *Thermophysical Properties of Matter. The Thermophysical Properties Research Center Data Series*, Vol. **4** y **5**, IFI/Plenum Press, New York, (1970).
- [8] Y. Kraftmakher; *Phys. Rep.*, **1**, 356, (2002).
- [9] E. Martínez, S. García, E. Marín, O. Vasallo, G. Peña Rodríguez, A. Calderón y J. M. Sequeiros, *J. Mat. Sc.* **39**, 4, 1233-1239 (2004).
- [10] S. García, E. Marín, O. Delgado-Vasallo, J. Portelles, G. Peña Rodríguez, A. Calderón, E. Martínez y J. M. Siqueiros, *J. de Physique IV* **125**, 309 (2005)
- [11] J. L. Pichardo, E. Marín, J. J. Alvarado-Gil, J. G. Mendoza-Alvarez, A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, G. Torres-Delgado y H. Vargas, *Appl. Phys. A* **65**, 69, (1997).
- [12] E. Marín O. Delgado-Vasallo y H. Valiente, *Am. J. Phys.* **8**, 71, (2003).
- [13] R. Bachmann, F. J. DiSalvo, Jr., T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas y R. B. Zubeck; *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205, (1972).
- [14] R. J. Shutz; *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 548, (1974).
- [15] D. Djurek y J. Baturic-Rubidic; *J. Phys E* **5**, 424, (1972).
- [16] O. S. Zinov'ev y S V Lebedev; *High Temp.* **14**, 73, (1976).
- [17] I. Hatta; *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 292, (1979).
- [18] A. M. Mansanares, A. C. Bento, and H. Vargas, N. F. Leite y L. C. M. Miranda, *Phys. Rev. B* **42**, 4477, (1990).
- [19] H. Valiente, O. Delgado-Vasallo, R Galarraga, A. Calderón, and E. Marin *Int. J. Thermophys.*, 276, 1859-72, 2006
- [20] E. Marin, *Eur. J. Phys.* 28 429-445 (2007).