



UNIVERSITATEA „BABEŞ -BOLYAI”
FACULTATEA DE FIZICĂ

Rezumatul tezei de doctorat

**Calorimetrie fototermică de contact și
noncontact pentru studiul materiei
condensate**

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. Dr. Viorica Simon

DOCTORAND:

Mircea Nicolae Pop

Cluj – Napoca

2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
CLUJ-NAPOCA

*Calorimetrie fototermică de contact și noncontact pentru
studiul materiei condensate*

Pop Mircea Nicolae

pop.mircea.n@gmail.com

Comisie de evaluare:

Presedinte: Prof. Dr. Aurel Pop – Decaul Fac. De Fizica, UBB

Conducator doctorat: Prof. Dr. Viorica Simon – Fac. Fizica, UBB

Referenti: Prof. Dr. Sorin Dan Anghel – Fac. Fizica UBB

CS.I Dr. Dadarlat Dorin – INCDTIM-Cluj

Prof. Dr. Dan Chicea – Univ. L. Blaga Sibiu

Cluj – Napoca 2012

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI; Facultatea de Fizica

Str. Mihail Kogalniceanu Nr. 1; 400084 Cluj-Napoca

Tel : +40 (264) 405300; Fax: +40 (264) 591906

Email: phys@phys.ubbcluj.ro

Cuvinte cheie:

Calorimetrie

Fototermica

Radiometrie

Stare condensata

Investigare nedistructiva

Proprietati termice

Difuzivitate termica

Efuzivitate termica

Cavitate termica rezonanta

Sisteme multistrat

Amestecuri asociative

Extracte plante

Pulberi presate

Nanofluide

Abstract

Aceasta teza a avut drept obiectiv principal dezvoltarea unor noi metode de masura calorimetrica bazate pe tehnica PPE si pe tehnica PTR care permit masurarea proprietatilor termice care caracterizeaza conductia caldurii in substanta aflata in stare condensata. Astfel, au fost dezvoltate in principal metode de masura PPE care utilizeaza tehnica scanarii grosimii unui lichid care este strat intermediar al unui sistem multistrat, care alcatuieste o cavitate termica rezonanta. De asemenea a fost dezvoltata o metoda de masura calorimetrica care utilizeaza simultan tehnica PPE si tehnica PTR, astfel utilizand simultan o tehnica fototermica de contact si noncontact se pot obtine informatii despre parametrii termici si geometrici ai sistemului multistrat (ai celulei PPE de masura) de la doi senzori diferiti.

Pentru a indeplinii obiectivele propuse au fost dezvoltate modelele matematice corespunzatoare difuziei unidimensionale a caldurii prin straturile celulei de masura PPE in configuratie FPPE de detectie si s-au obtinut expresiile semnalului PPE normalizat si a semnalului PTR normalizat. Pe baza modelului matematic au fost dezvoltate *doua configuratii ale celulelor PPE de masura: o configuratie cu patru straturi*, care permite masurarea efuzivitatii termice a unui solid masiv si a difuzivitatii si/sau a efuzivitatii termice ale unui lichid dispus drept lichid de cuplaj si *o celula de masura cu cinci straturi* care permite masurarea uneia sau a ambelor proprietati termice ale lichidului de cuplaj sau ale unui strat solid care indeplineste rolul de strat intermediar al celulei de masura, dar si masurarea efuzivitatii termice a unui substrat lichid. Modelele matematice au fost generalizate si pentru un numar infinit de straturi. Comportamentul componentelor teoretice ale semnalului a fost studiat prin metode grafice. Utilizand coeficientii de sensibilitate ai semnalului a fost evaluata influenta unor straturi cu parametrii cunoscuti asupra preciziei determinarii parametrilor termici de interes.

De asemenea, a fost dezvoltata o instalatie de masura PPE si o instalatie de masura PPE cuplata cu PTR care contin elemente optomecanice foarte acurate, motoare piezoelectrice de inalta rezolutie si laseri foarte stabili. Instalatiile de masura au fost testate, utilizand celule de masura cu parametrii cunoscuti si in acest fel a fost evaluata corectitudinea si aplicabilitatea modelului matematic pentru configuratiile propuse. Astfel, metodele propuse permit determinarea precisa a proprietatilor termice ale straturilor necunoscute daca in celula de masura nu exista un contrast termic puternic. Metodele dezvoltate au fost apoi utilizate in vederea determinarii proprietatilor termice ale unor materiale lichide si solide necunoscute. O metoda autoconsistenta care permite caracterizarea completa a unui lichid a fost dezvoltata.

Abstract

The main objective of this thesis, entitled: “**Contact and Noncontact Photothermal Calorimetry for Condensed Matter Investigation**” has been the development of new calorimetric measurement methods, based on the PPE and on the PTR photothermal techniques, in order to measure the thermal properties of condensed matter. For this purpose PPE calorimetric methods based on a liquid layer’s thickness scanning, an intermediary layer of the multilayered structure, behaving like a thermal resonant cavity, have been approached. A combined PPE and PTR method has been developed. The basic principle of the proposed method consists in the simultaneous recording of the PPE and PTR signal, both signals containing information about the thermal and geometrical parameters of the layers of the same PPE cell.

In order to accomplish these objectives, the mathematical models based on one dimensional propagation of the diffusion waves in the PPE cell have been developed. Thus the analytical expressions of the normalized PPE and PTR signals have been obtained. On the behalf of the mathematical model two PPE measurement cell configurations have been developed: **i.** a four layer configuration which allows one to measure the thermal effusivity of a bulk solid backing material and either the thermal diffusivity, the thermal effusivity or both of these properties specific to a coupling liquid and **ii.** a five layer configuration which allows one to measure the thermal effusivity of a liquid backing and either the thermal diffusivity, the thermal effusivity or both of these properties of a coupling liquid or of an intermediary solid layer. A generalized one dimensional heat diffusion model corresponding to a layered system composed of an infinite number of layers has been developed. Using graphical representations the behavior of the PPE and PTR signals have been studied. Using the sensitivity coefficients the influence of different known layers on the thermal parameters’ measurement precision has been evaluated.

A PPE measurement cell and a combined PPE and PTR measurement installation have been developed, using high accuracy optomechanic devices, precision piezomotors and high – stability lasers. Using measurement cells with known thermal parameters the mathematical model has been evaluated and validated. The proposed methods are able to return precise results if there is not any strong thermal mismatch among the layers of the measurement cell. The proposed methods have been used in order to measure the thermal parameters of some unknown liquids and solids. A self consistent methodology has been developed which allows the sequential measurement of both thermal parameters of a liquid layer using a five layer measurement

Cuprins

CUVINTE CHEIE:	4
ABSTRACT	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
ABSTRACT	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
INTRODUCERE	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
CAP. 1 NOȚIUNI GENERALE	13
1.1. METODE FOTOTERMICE.....	13
1.1.1. Efectele fototermice	13
1.1.2. Metodele fototermice	13
1.2. CALORIMETRIA FOTOTERMICĂ	14
1.2.1. Calorimetria fotopiroelectrică (PPE).....	14
1.2.2. Calorimetria radiometrica	15
CAP. 2 FUNDAMENTE TEORETICE	16
2.1. PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE MATERIEI. PROPAGAREA PERTURBATIILOR TERMICE.....	16
2.2. UNDE TERMICE PRODUSE ÎN URMA ABSORBȚIEI RADIAȚIEI MODULATE ARMONIC.....	19
2.3. SISTEME MULTISTRAT	20
2.4. DETECTIA PPE	23
2.5. DETECTIA PTR	23
CAP. 3 INSTALAȚIILE EXPERIMENTALE	24
3.1. INSTALAȚIE DE MĂSURĂ FPPE	24
3.2. INSTALAȚIE DE MĂSURĂ PPE CUPLATĂ CU PTR.....	26
3.3. DETALII CONSTRUCTIVE ALE CELULELOR DE MĂSURĂ DESTINATE STUDIULUI LICHIDELOR ȘI SOLIDELOR.....	28
3.4. AUTOMATIZAREA FUNCȚIONARII INSTALAȚIILOR EXPERIMENTALE	30
CAP. 4 CONTRIBUTII LA DEZVOLTAREA CALORIMETRIEI PT DE CONTACT SI NONCONTACT	31
4.1. DEZVOLTAREA UNUI MODEL MATEMATIC ASOCIAT DIFUZIEI UNIDIMENSIONALE A UNDELOR TERMICE ÎN CELULELE PPE DE MĂSURĂ	31
4.1.1. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu patru straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.....	32
4.1.2. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu cinci straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.....	33
4.1.3. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu n straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.....	34
4.1.4. Expresia semnalului PPE normalizat in cazul unui sistem multistrat.....	35

4.1.5. Componentele semnalului PPE	36
4.1.6. Coeficientii de sensibilitate ai amplitudinii și fazei semnalului PPE la variația parametrilor termici ai straturilor sistemului	38
4.1.6.1. Coeficientul de sensibilitate a semnalului PPE la schimbarea efuzivității substratului	38
4.1.6.2. Coeficientul de sensibilitate a semnalului PPE normalizat la schimbarea parametrilor termici ai unui strat intermediar	41
4.2. METODOLOGIILE APLICATE PENTRU DETERMINARILE PPE CALORIMETRICE	42
4.2.1. Extragerea parametrilor termici din datele experimentale	42
4.2.2. Posibilitățile de determinare a parametrilor termici	43
4.2.2.1. Determinarea efuzivității termice a substratului	43
4.2.2.2. Determinarea parametrilor termici ai unui strat intermediar al celulei de măsură	43
4.2.2.3. Metoda autoconsistentă de caracterizare completă a unui lichid din punctul de vedere al proprietăților sale termice	44
4.3. CARACTERIZAREA SUBSTANȚELOR ÎN STARE CONDENSATĂ CU AJUTORUL CALORIMETRIEI FOTOPIROELECTRICE	47
4.3.1. Caracterizarea substanțelor solide cu ajutorul calorimetriei fotopiroelectrice	48
4.3.1.1. Caracterizarea solidelor masive cu ajutorul calorimetriei PPE	Error! Bookmark not defined.
4.3.1.2. Caracterizarea pastilelor obținute din pulberi presate cu ajutorul calorimetriei PPE	48
4.3.1.3. Caracterizarea solidelor subțiri cu ajutorul calorimetriei PPE	52
4.3.2. Caracterizarea substantelor lichide cu ajutorul calorimetriei fotopiroelectrice	54
4.3.2.1. Caracterizarea amestecurilor de lichide cu ajutorul calorimetriei PPE	54
4.3.2.4. Caracterizarea nanofluidelor cu ajutorul calorimetriei PPE	58
4.4. TEORIA CARACTERISTICĂ CALORIMETRIEI PTR ÎN CONFIGURAȚIE BPPTR DE DETECȚIE. APLICAȚII POSIBILE ALE CONFIGURAȚIEI BPPTR	63
4.4.1. Modelul matematic al semnalului PTR în configurație BPPTR de detecție pentru o celulă de măsură multistrat	64
4.5. POSIBILITĂȚI DE CUPLARE A TEHNICILOR PT NONCONTACT (PTR) ȘI A TEHNICILOR PT DE CONTACT (PPE)	66
4.5.1. Utilizarea simultană a tehnicilor PPE și PTR	66
4.5.2. Utilizarea datelor experimentale obținute cu ajutorul tehnicilor PPE și PTR	69
CAP. 5 CONCLUZII	70
BIBLIOGRAFIE	73
LISTA LUCRARI:	74

Introducere

Tehnicile fototermice sunt metode nedistructive de investigare a materiei care au la bază fenomenele fototermice. Aceste tehnici au cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare semnificativă astfel încât, în prezent, oferă factorilor interesați (din cadrul științei materialelor, științelor agricole, științei alimentare, științelor biochimice și chiar din cadrul cercetării fundamentale) o serie de metode nedistructive de investigare a proprietăților materiei, cu aplicații de sine stătătoare în studiului materiei condensate.

Calorimetria fototermică este bazată pe măsurarea efectelor cauzate de fluxul de căldură sau de variația temperaturii, produse în urma excitării luminoase a sistemului fizic considerat. Astfel, se pot obține informații despre proprietățile termice ale substanței, cum ar fi proprietățile caracteristice conducției căldurii în substanță, temperaturi specifice unor tranziții de fază, etc.

Prezenta teză este realizată ca urmare a activității pe care am desfășurat-o în ultimii trei ani în cadrul grupului de cercetare condus de dr. Dorin Dădârlat, de la INCDTIM Cluj-Napoca. *Obiectivul acestei teze* l-a reprezentat dezvoltarea unor metode de înaltă sensibilitate și acuratețe de investigare a substanței, bazate pe calorimetria fototermică PPE și pe calorimetria PTR. Principalele *obiective specifice* ale acestei teze au fost: **i.** dezvoltarea unei metode de caracterizare calorimetrică (relativ simplă) a lichidelor, cu o precizie relativ mare (în comparație cu metodele deja existente), **ii.** dezvoltarea unei metode calorimetrice care să permită caracterizarea completă a unui lichid, **iii.** dezvoltarea unei metode calorimetrice de caracterizare a proprietăților termice ale unui strat solid, dispus drept strat intermediar al celulei de măsură, **iv.** dezvoltarea unei metode calorimetrice bazată pe utilizarea simultană a unei metode PT de contact (PPE) și a unei metode noncontact (PTR), în vederea evaluării efuzivității termice a substratului unei celule de măsură multistrat, prin realizarea unor măsurători cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj și **v.** evaluarea posibilităților de utilizare a datelor obținute în urma realizării simultane a tehnicilor PPE și PTR. În vederea realizării acestei teze au fost prevăzute și susținute două referate, primul intitulat: Calorimetria fotopiroelectrică și al doilea intitulat: Radiometrie fototermică.

Metodele fototermice menționate prezintă avantajul de a permite realizarea unor determinări relativ rapide la temperatura camerei. Am optat pentru aplicarea metodelor calorimetrice care utilizează conceptul de cavitate termică rezonantă, cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj, deoarece acestea s-au dovedit a oferi rezultate de o mai mare precizie și acuratețe. *Activitatea*

realizată a fost concentrată în scopul dezvoltării atât a unui model matematic caracteristic configurației FPPE de detecție aplicată pe sisteme multistrat, cât și a unor celule de măsură care să permită returnarea unor rezultate de o precizie satisfăcătoare. Celulele de măsură multistrat au fost dezvoltate în vederea investigării unei game largi de materiale aflate în stare condensată, cum sunt solidele cu diferite proprietăți specifice (grosime, granulație, etc.) sau lichidele cu diferite proprietăți specifice (vâscozități diferite, presiune a vaporilor saturați, grad de volatilitate, etc.).

Observând similitudinea între caracteristicile componentelor semnalului PPE în cazul configurației FPPE de detecție și caracteristicile componentelor semnalului PTR în configurație Back Propagation PTR de detecție (configurație care poate fi utilizată pentru investigarea radiometrică a sistemelor multistrat), în scopul studierii posibilităților de utilizare simultană a celor două tipuri de semnale am realizat o celulă de măsură PPE multistrat care permite colectarea și detecția radiației termice emise de suprafața iradiată, permițând în acest fel măsurarea simultană a semnalului PTR și a semnalului PPE.

Eforturi considerabile au fost depuse în scopul obținerii unei *metode de extragere a mărimilor termice de interes din datele experimentale*. Pentru aceasta, am efectuat un stagiu de cercetare de trei luni, la KU Leuven (Belgia) unde m-am familiarizat cu metoda fit-ării multicurbă, utilizând mai mulți parametri de fit. Deoarece am optat pentru utilizarea acestei metode de extragere a parametrilor termici de interes, am considerat necesară realizarea unui studiu al sensibilității semnalului PPE teoretic (returnat de modelul matematic realizat) la schimbarea parametrilor termici ai straturilor constituente ale sistemului asociat difuziei unidimensionale a căldurii în celula de măsură.

Aplicația primară a *metodelor calorimetrice* constă în măsurarea proprietăților termice ale substanței. Proprietățile termice ale substanței pot prezenta interes pentru cazul în care se intenționează: **i.** proiectarea unor dispozitive, instalații, etc., în interiorul cărora procesele de transfer a căldurii îndeplinesc un rol important, **ii.** realizarea unui material cu proprietăți controlate sau **iii.** simularea comportamentului unui sistem fizic în care difuzia căldurii are un rol important. Deoarece prin măsurarea proprietăților termice (caracteristice conducției difuzive a căldurii) pot fi obținute informații despre structura internă a substanței (de multe ori practic neafectată de procesul de măsură), acest tip de calorimetrie a fost utilizat în trecut pentru a evidenția schimbări structurale ale substanței, greu de investigat cu alte metode, cum ar fi asocierea moleculară, schimbarea compoziției și structurii unor substanțe în urma expunerii la un

câmp de microunde, etc. Pana in prezent, calorimetria PPE a permis obținerea unor rezultate foarte precise, cu privire la proprietățile termice ale substanțelor lichide iar calorimetria PTR fiind o metodă noncontact, a fost aplicată în special pentru măsurarea proprietăților termice ale materialelor solide, aplicațiile acestei metode pentru investigarea sistemelor multistrat prin măsurători cu scanarea grosimii unui lichid de cuplaj nefiind raportată în prealabil în literatura de specialitate.

Metodologia de lucru a constat în dezvoltarea modelelor matematice care descriu semnalul PPE și pe cel PTR pentru configurațiile de măsură menționate. Modelul matematic a fost generalizat pentru ambele tipuri de semnale, pentru sisteme multistrat cu un număr infinit de straturi. Apoi au fost obținute semnalele teoretice caracteristice sistemelor multistrat cu un număr minim posibil de straturi. Acestea permit realizarea procedurii de scanare a grosimii unui strat lichid și utilizarea unui substrat solid sau lichid, în funcție de necesități. Este vorba despre sistemele multistrat cu patru și cinci straturi. Corectitudinea modelelor matematice dezvoltate a fost testată utilizând celula de măsură realizată cu materiale cu proprietăți termice cunoscute. În cazul PTR, deoarece nu există experiență anterioară în privința utilizării acestei metode, a fost realizat în prealabil un sistem multistrat cu trei straturi, măsurătorile fiind realizate cu scanarea frecvenței de modulare a radiației optice.

Lucrarea este alcătuită conform unui structuri preferate de majoritatea publicațiilor periodice specifice domeniului determinării proprietăților termice ale materialului, în speranța ca acest mod de alcătuire va înlesni consultarea ei. Astfel, teza a fost structurată după cum urmează: **i.** Noțiuni introductive, **ii.** Fundamente teoretice, **iii.** Instalații experimentale, **iv.** Contribuții personale la dezvoltarea calorimetriei PT de contact și noncontact și **v.** Concluzii. Ultima secțiune a lucrării este constituită din referințele bibliografice la care se face trimitere pe parcursul celor cinci capitole.

În primul capitol, sunt prezentate o serie de noțiuni introductive privitoare la metodele PT în general cu aprofundarea descrierii metodelor PPE și PTR, precum și unele particularități ale acestora și sunt menționate principalele progrese raportate în literatura de specialitate, referitoare la metodele PPE și PTR, necesare, în opinia mea, pentru susținerea importanței și noutății metodelor propuse și a rezultatelor obținute cu ajutorul acestora.

În al doilea capitol, sunt abordate **i.** principalele fenomene fizice caracteristice metodelor propuse (împreună cu aparatul matematic necesar descrierii acestora), **ii.** fenomenele caracteristice absorbției radiației de către substanță și ale conversiei energiei absorbite în căldură

și **iii.** ecuațiile caracteristice difuziei căldurii în substanță. Aparatul matematic al difuziei căldurii în substanță a fost particularizat în cazul excitației termice armonice monocromatice, caz în care se generează unde termice în sistemul studiat. De asemenea, sunt descrise principalele fenomene caracteristice difuziei undelor termice în substanță: reflexia și refracția. În același capitol este studiată difuzia undelor termice în sisteme multistrat și sunt introduse noțiunile de interferență a undelor termice și de cavitate termică rezonantă, fiind descris aparatul matematic utilizat în cazul propagării undelor termice în sistemele multistrat. Spre finalul acestui capitol sunt prezentate din punct de vedere fenomenologic metodele de detecție utilizate: metoda piroelectrică și cea radiometrică, fiind descrisă și dependența expresiei semnalului furnizat de senzorii caracteristici de valoare temperaturii medii a senzorului respectiv de valoarea temperaturii superficiale a stratului emisiv.

În cel de-al treilea capitol, sunt prezentate instalațiile dezvoltate și utilizate pentru obținerea rezultatelor experimentale. Astfel, este descrisă instalația de măsură PPE, instalația de măsură PTR și instalația de măsură PPE cuplată cu PTR. De asemenea, sunt descrise celulele de măsură PPE și dispozitivele dezvoltate pentru conținerea diverselor materiale dispuse ca și substrat al celulelor de măsură. Acest capitol are rolul de a prezenta aspectul fizic și detaliile constructive ale celulelor de măsură multistrat, cărora li se asociază un model matematic care presupune propagarea unidimensională a undelor termice.

În capitolul patru al lucrării, sunt prezentate rezultatele obținute în cazul calorimetriei PPE: **i.** rezultatele teoretice, respectiv modelul matematic caracteristic configurației de măsură FPPE și particularitățile acestuia și **ii.** rezultatele obținute în urma investigării diferitelor materiale utilizând modelul matematic propus și datele experimentale. De asemenea, sunt prezentate principalele rezultate obținute în cazul calorimetriei PTR: **i.** rezultatele teoretice constând în modelul matematic caracteristic configurației de măsură Back Propagation PTR și particularitățile acestuia și **ii.** rezultatele obținute în urma investigării diferitelor materiale utilizând modelul matematic propus pentru o configurație de măsură cu trei straturi. Totodată, sunt prezentate rezultatele experimentale obținute prin utilizarea unei instalații de măsură PPE cuplată cu PTR și modelele matematice propuse pentru aceste semnale.

Capitolul cinci al lucrării conține discuții finale în legătură cu metodele de investigare calorimetrică a materiei dezvoltate în timpul perioadei de studii doctorale și rezultatele obținute utilizând metodele propuse și principalele concluzii referitoare la activitatea desfășurată.

Cap. 1 Noțiuni generale

Calorimetria fotopiroelectrică și calorimetria radiometrică sunt o metode fototermice (PhotoThermal - PT) de investigare a substanței. Calorimetria fotopiroelectrică utilizează principiul măsurării fluxului de temperatură cu ajutorul unui material piroelectric. Calorimetria radiometrică este fundamentată pe măsurarea temperaturii superficiale a unui sistem fizic, prin măsurarea intensității radiației termice emise de suprafața sistemului.

1.1. Metode fototermice

Interacțiunea radiației electromagnetice cu materia este însoțită de o serie de fenomene produse pe seama energiei absorbite de către substanță. Radiația electromagnetică interacționează cu particulele constituente ale substanței și cauzează modificări ale stărilor energetice ale acesteia. O mare parte din energia absorbită este transformată direct sau indirect (în urma unor procese de dezexcitare neradiativă) în căldură. *Fenomenele care însoțesc absorbția radiației electromagnetice și transformarea acesteia în energie termică sunt denumite efecte fototermice.*

1.1.1. Efectele fototermice

Ca urmare a producerii locale a căldurii, în zona încălzită, *substanța suferă o serie de modificări, acestea fiind următoarele: i. creșterea temperaturii, ii. schimbarea spectrului de emisie caracteristic „corpului negru”, iii. schimbarea indicelui de refracție a mediului fluid aflat în vecinătatea mediului optic absorbant, iv. deformarea locală a suprafeței mediului optic absorbant, v. producerea și propagarea unei unde de presiune mecanică, atât în mediul optic absorbant cât și în mediul fluid adiacent acestuia, vi. variația locală a indicelui de refracție a mediului optic absorbant.* Tehnicile fototermice reprezintă o colecție de metode experimentale care exploatează tocmai aceste modificări cauzate de absorbția luminii, în scopul determinării proprietăților substanței (termice, spectroscopice, geometrice, etc.).

1.1.2. Metodele fototermice

Într-o primă clasificare, *în funcție de fenomenul aflat la baza tehnicilor, metodele fototermice pot fi împărțite în următoarele categorii :* **i.** tehnici PPE, **ii.** tehnici PTR (bazate pe înregistrarea modificării spectrului caracteristic corpului negru emis de către substanța iradiată), **iii.** tehnici fotoacustice, **iv.** tehnici bazate pe schimbarea indicelui de refracție al mediului iradiat, **v.** tehnici

bazate pe schimbarea indicelui de refracție al mediului aflat în vecinătatea mediului, **vi.** tehnici bazate pe efectul de dilatare locală a suprafeței iradiate

1.2. Calorimetria fototermică

Calorimetria PT permite măsurarea *proprietăților termice ale materiei* (care caracterizează substanța din punctul de vedere al înmagazinării și propagării căldurii): **i.** căldura specifică volumică, **ii.** conductivitatea termică, **iii.** difuzivitatea termică și **iv.** efuzivitatea termică. O atenție deosebită a fost acordată schimbării proprietăților termice ale substanței în timpul unei tranziții de fază.

1.2.1. Calorimetria fotopiroelectrică (PPE)

Metodele fotopiroelectrice se bazează pe măsurarea fluxului de căldură cauzat de disiparea energiei termice apărute local prin efect fototermic, cu ajutorul unui senzor piroelectric. Funcționarea senzorului piroelectric se bazează pe proprietatea unui material de a-și schimba distribuția superficială de sarcină în momentul în care apare un gradient de temperatură de-a lungul unei axe cristaline specifice. În literatura de specialitate sunt prezentate diverse tipuri de metode de investigare PPE a proprietăților materiei: măsurători realizate cu scanarea temperaturii, măsurători realizate cu scanarea frecvenței de modulare a radiației, măsurători realizate cu scanarea grosimii fizice a unui strat lichid (care intră în alcătuirea celulei de măsură) și măsurători combinate (cu scanarea atât a frecvenței de modulare a radiației cât și a grosimii fizice a unui strat lichid, care intră în alcătuirea celulei de măsură).

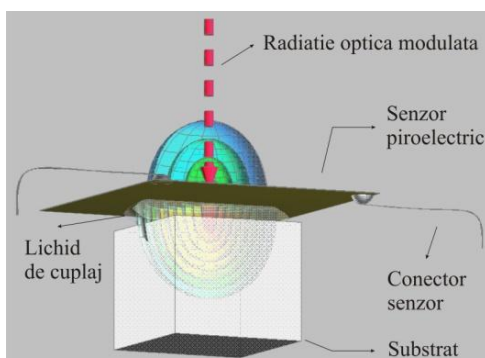


Fig. 1.1 – Configurația FPPE de detecție

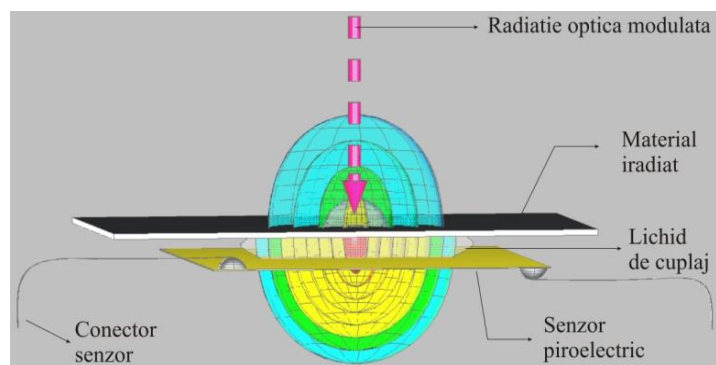


Fig. 1.2 – Configurația de detecție BPPE

În general, pot fi definite două tipuri de configurații PPE

de detecție: **i.** configurația *Front PhotoPyroElectric (FPPE)* – ilustrată schematic în Fig.1.1 și caracterizată prin faptul că stratul optic absorbant este chiar senzorul piroelectric și **ii.** configurația de măsură *Back PhotoPyroElectric (BPPE)* ilustrată schematic în Fig. 1.2 și caracterizată prin faptul că radiația optică este obturată de către un strat solid, opac, iar senzorul aflat într-un plan inferior este străbătut de o parte din căldura generată prin absorbția radiației optice.

1.2.2. Calorimetria radiometrica

Tehnica PTR presupune colectarea radiației termice specifice corpului negru emisă de un corp cu o temperatură nenulă și focalizarea acesteia pe suprafața unui senzor care prezintă o sensibilitate spectrală adecvată. În funcție de dispunerea relativă a punctului de iradiere și a celui din care este colectată radiația specifică corpului negru se disting două tipuri de configurații de detecție PTR: **i.** configurația de detecție PTR cu retroîmprăștiere (Back Propagation PTR - BPPTR) – Fig.1.5 care presupune colectarea radiației specifice corpului negru din punctul în care se efectuează iradierea și **ii.** configurația de detecție PTR în transmisie (Transmission PTR - TPTR) – Fig.1.6 care presupune colectarea radiației specifice corpului negru de pe fața opusă celei iradiate. Configurația BPPTR de detecție permite investigarea unei game largi de sisteme fizice.

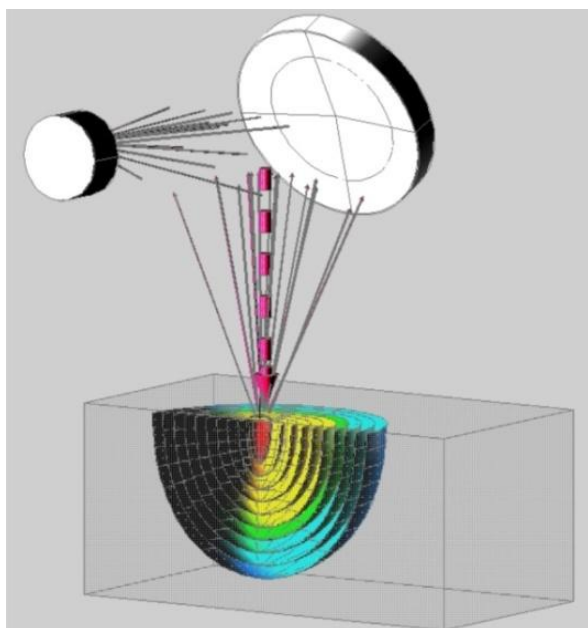


Fig. 1.5 – Configurația de detecție Back Propagation PTR

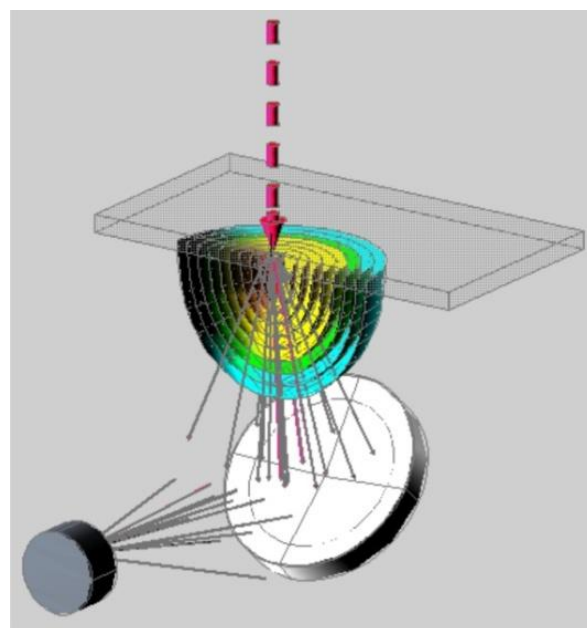


Fig. 1.6 – Configurația de detecție Transmission PTR

Cap. 2 Fundamente teoretice

In acest capitol sunt prezentate ecuatiile matematice specifice propagarii difuzive a undelor termice in medii semiinfinite si in sisteme multistrat. Spre finalul capitolului sunt descrise principiile generarii semnalului PPE si PTR si fundamentele detectiei acestor semnale.

2.1. Proprietățile termice ale materiei. Propagarea perturbatiilor termice

Energia termică generată în urma absorbției unui procent al radiației optice incidente va determina aparitia unui flux de caldura a carui efect consta in disiparea caldurii. *Există trei mecanisme generale de conducție a căldurii în substanță: i. prin difuzie, ii. prin convecție și iii. prin radiație* (radiație termică). Conducția căldurii prin difuzie, de-a lungul unei direcții, poate fi descrisă cu ajutorul ecuației lui Fourier care pune în evidență proporționalitatea dintre variatia temporara a fluxului de caldură (definit ca si cantitatea de caldura transportata in unitatea de timp printr-un element infinit mic de suprafata), $\Phi_{difuzie} = dQ / (dSdt)$; $[\Phi_{difuzie}] = 1W / m^2$, cauzat de existența unui gradient de temperatură și valoarea gradientului de temperatură. Constanta de proporționalitate dintre valoarea variatiei temporare a fluxului de caldura si valoarea gradientului de temperatura este chiar conductivitatea termică a mediului in care are loc fenomenul de difuzie termica:

$$\Phi_{difuzie} = -k \frac{\partial T}{\partial x} ; [k]_{SI} = 1 \frac{W}{mK} \quad (2.1)$$

Din punct de vedere al transferului difuziv de căldură, substanța poate fi caracterizată prin patru parametri termici, dintre care doar doi sunt independenți. *Parametrii termici ai substanței sunt: i. căldura specifică masică sau căldura specifică volumică, ii. conductivitatea termică, iii. difuzivitatea termică și iv. efuzivitatea termică. Căldura specifică masică - c și căldura specifică volumică - C* reprezintă capacitatea substanței de a înmagazina energie (caldura necesara pentru a schimba temperatura unitatii de masa/ volum de substanta cu un grad Kelvin):

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} ; [c]_{SI} = 1 \frac{J}{kgK} ; C = \rho c ; [C]_{SI} = 1 \frac{J}{m^3K} \quad (2.2)$$

Expresia *conductivitatii termice* a substantei poate fi obtinuta din ecuatia (2.1):

$$k = \frac{\Phi_{\text{difuzie}}}{\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)} ; [k]_{SI} = 1 \frac{W}{mK} \quad (2.3)$$

Difuzivitatea termică a substanței este corelată cu viteza de difuzie a căldurii în volumul acesteia:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} = \frac{k}{C} ; [\alpha]_{SI} = 1 \frac{m^2}{s} \quad (2.4)$$

Efuzivitatea termică mai este denumită și coeficient de penetrare a căldurii prin suprafața unui material:

$$e = \sqrt{\rho c k} ; [e]_{SI} = 1 \frac{Ws^{1/2}}{m^2 K} \quad (2.5)$$

Considerăm un mediu absorbant din punct de vedere optic, semiinfinit (din punct de vedere termic), delimitat de un mediu transparent, a cărui suprafață de separație se află în planul $x=0$ (Fig. 2.1).

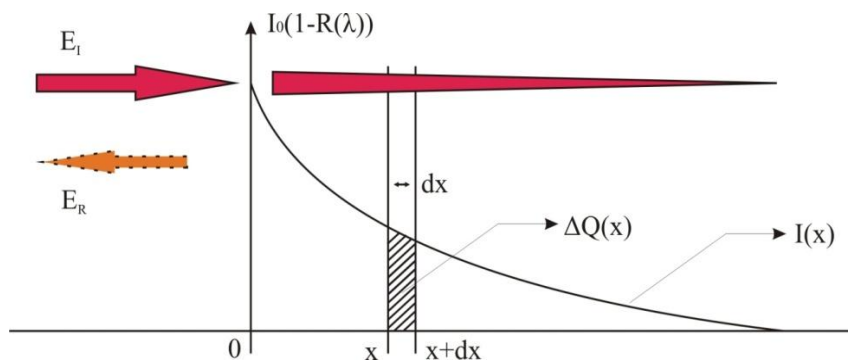


Fig. 2.1 – Absorbția parțială a radiației electromagnetice și generarea căldurii

Dacă la suprafața de separație dintre cele două medii este generată, într-un strat neglijabil de subțire, o cantitate de căldură Q_0 , atunci aceasta se va distribui (disipa) în cele două medii. Ecuația care descrie distribuția câmpului termic în material este cunoscută sub denumirea de ecuația de difuzie termică (ec. 2.6 – valabilă pentru un mediu izotrop), în care cu α s-a notat difuzivitatea termică.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.6)$$

Dacă radiația optică este modulată în timp astfel încât intensitatea sa energetică să fie descrisă de o lege armonică, caracterizată prin frecvența unghiulară, ω , atunci căldura generată la suprafața

mediului optic absorbant prezinta o variatie temporara armonica si este de asteptat ca și variația temperaturii mediului optic absorbant să fie descrisă de o ecuație de tipul:

$$T(x,t) = \text{Re} \left[T(x) e^{j\omega t} \right] ; \quad x > 0 \quad (2.7)$$

Dacă suprafața iradiată a materialului optic absorbant este infinita, atunci termenii care descriu variația temperaturii de - a lungul direcțiilor Ox și Oy vor fi infinit mici în comparație cu termenul care descrie variația temperaturii de-a lungul axei Ox (difuzie unidimensională a caldurii). Astfel, ecuația (2.6) se poate reduce la forma:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{dT}{dt} = 0 \quad (2.8)$$

Dacă se înlocuiește forma generală a temperaturii (ec. 2.7) în ec. (2.8), se obține ecuația (2.9) care admite soluțiile generale descrise de ec. (2.10) unde σ este numărul complex de undă, descris de ec. (2.11) și în care U și V sunt două constante care pot fi aflate din condițiile la limită caracteristice sistemului considerat.

$$e^{j\omega t} \left[\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - \frac{j\omega}{\alpha} T(x) \right] = 0 \quad (2.9)$$

$$T(x) = U e^{-\sigma x} + V e^{\sigma x} \quad (2.10)$$

$$\sigma = (1 + j) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.11)$$

Se poate arăta că pentru sistemul considerat (Fig. 2.1), constantele U și V sunt date în ec. (2.12) astfel încât soluția ecuației (2.10) pentru acest caz particular este cea din ecuația (2.13).

$$U = \frac{Q_0}{2k\sigma} ; \quad V = 0 \quad (2.12)$$

$$T(x,t) = U e^{(-\sigma x + j\omega t)} = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{(-\sigma x + j\omega t)} \quad (2.13)$$

Înlocuind ec. (2.12) în ec. (2.13), se obține următoarea expresie a distribuției câmpului termic:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\omega} \sqrt{\rho c k}} \exp \left[-x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} + j \left(\omega t - x \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4} \right) \right] \quad (2.14)$$

Partea reală a numărului complex de undă are dimensiunile inversului unei lungimi:

$$\operatorname{Re}(\sigma) = \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad ; \quad \mu = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (2.15)$$

în care μ este lungimea de difuzie a undei termice iar f este frecvența de modulare a radiației optice

Deci câmpul de temperatura în materialul semiinfinit este o mărime complexă dependentă de timp și de grosimea materialului, putând fi exprimată sub următoarea formă Euler: $V_N = |V_N| e^{i\varphi_N}$, în care $|V_N|$ este amplitudinea semnalului normalizat iar φ_N este defazajul temporar al semnalului. Dacă se înlocuiesc ecuațiile (2.5) și (2.15) în ec. (2.14) se obține ecuația:

$$T(x,t) = \frac{Q_0}{2e\sqrt{\omega}} \exp\left[-\frac{x}{\mu} + j\left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4}\right)\right] \quad (2.16)$$

2.2. Unde termice produse în urma absorbției radiației modulate armonic

Ecuația (2.6) este o ecuație diferențială, liniară, parabolică cu două variabile: x și t . Această ecuație este cunoscută sub denumirea de ecuația de difuzie unidimensională a căldurii. Ecuația (2.6) este diferită de ecuația clasică a undelor, care este o ecuație hiperbolică, derivată din funcția ondulatorii în raport cu timpul fiind de ordinul 2. Diferența dintre ecuația difuziei căldurii și o ecuație unidimensională a undelor indică faptul că mecanismele de conducție prin difuzie a perturbațiilor termice sunt parțial diferite de mecanismele clasice ale propagării ondulatorii. Totuși, așa cum s-a precizat în cadrul paragrafului anterior, în cazul unei excitații termice sinusoidale, câmpul termic generat de către aceasta dobândește o variație spațială și temporală descrisă de o lege sinusoidală. Prima diferență care poate fi observată între soluția ecuației unidimensionale a difuziei căldurii și soluția clasică a ecuației propagării unidimensionale a undei constă în faptul că perturbația termică descrisă de ec. (2.16) - pe care o vom denumi în cele ce urmează: „unda termică” – eng: Thermal Wave (TW), suferă o atenuare spațială mult mai intensă.

2.3. Sisteme multistrat

În cazul sistemelor de măsură PT, în general, se poate considera că celula de măsură conține un sistem multistrat, cu n straturi suprapuse. Un astfel de sistem este reprezentat schematic în Fig. 2.2. În cazul configurației FPPE de masura, stratul superficial (senzorul PE) este opac și este iradiat direct, astfel încât pe suprafața exterioară a acestuia este generată căldură din cauza absorbției radiației incidente.

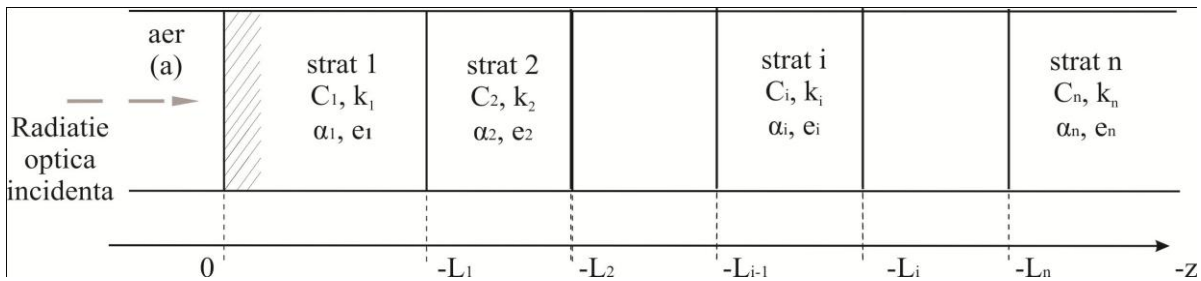


Fig. 2.2 – Sistem multistrat cu n straturi

Pentru a determina expresia analitică a temperaturii senzorului piroelectric este necesară rezolvarea sistemului alcătuit din ecuațiile de difuzie termică, în aproximația propagării unidimensionale a căldurii pentru fiecare strat al sistemului:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 T_a(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_a} \frac{dT_a(x,t)}{dt} &= 0; \quad x \in [0, \infty] \\
 \frac{d^2 T_1(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} \frac{dT_1(x,t)}{dt} &= Q_0; \quad x \in [0, -L_1] \\
 \frac{d^2 T_2(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_2} \frac{dT_2(x,t)}{dt} &= 0; \quad x \in [-L_1, -L_2] \\
 &\dots \\
 \frac{d^2 T_i(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_i} \frac{dT_i(x,t)}{dt} &= 0; \quad x \in [-L_{i-1}, -L_i] \\
 &\dots \\
 \frac{d^2 T_n(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_n} \frac{dT_n(x,t)}{dt} &= 0; \quad x \in [-L_{n-1}, -L_n]
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

Dacă se consideră pierderile radiative de energie datorate emisiei radiației termice, de către suprafața încălzită a sistemului, a doua ecuație din sistemul de ecuații (2.17) devine:

$$\frac{d^2 T_1(x,t)}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha_1} \frac{dT_1(x,t)}{dt} = Q_0 - I_{FIR} e^{-\beta_1 x}; \quad x \in [0, -L_1]
 \tag{2.18}$$

în care I_{FIR} este intensitatea radiației termice emise de la suprafața materialului ($x=0$) iar β este coeficientul de absorbție a radiației optice în domeniul spectral a radiației caracteristice corpului negru.

Dacă în sistemul considerat căldura se propagă pur difuziv, soluțiile generale ale ecuațiilor de difuzie termică (pentru fiecare strat) sunt:

$$\begin{aligned}
 T_a(x) &= U_a e^{-\sigma_a x} \\
 T_1(x) &= U_1 e^{-\sigma_1 x} + V_1 e^{\sigma_1 x} \\
 T_2(x) &= U_2 e^{-\sigma_2(x+L_1)} + V_2 e^{\sigma_2(x+L_1)} \\
 &\dots\dots\dots \\
 T_i(x) &= U_i e^{-\sigma_i \left(x + \sum_{k=1}^{i-1} L_k \right)} + V_i e^{\sigma_i \left(x + \sum_{k=1}^{i-1} L_k \right)} \\
 &\dots\dots\dots \\
 T_{n-1}(x) &= U_{n-1} e^{-\sigma_{n-1} \left(x + \sum_{k=1}^{n-2} L_k \right)} + V_{n-1} e^{\sigma_{n-1} \left(x + \sum_{k=1}^{n-2} L_k \right)} \\
 T_n(x) &= V_n e^{\sigma_n \left(x + \sum_{k=1}^{n-1} L_k \right)}
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

in care, U_a, U_i, V_i si V_n sunt constante de integrare. În cazul considerării pierderilor radiative de energie datorate emisiei radiației termice, de catre suprafata incalzita a sistemului, distribuția campului termic (a doua ecuație din sistemul de ecuații 2.19) în stratul opac iradiat și deci, emisiv al radiației termice este descrisă de ecuația:

$$T_1(x) = U_1 e^{-\sigma_1(x+L_1)} + V_1 e^{\sigma_1(x+L_1)} - E_1 e^{-\beta_1 x} \tag{2.20}$$

ecuatie in care, E_1 este de asemenea o constanta.

Pentru a putea determina constantele de integrare, U_a, U_i, V_i, V_n respectiv E_1 și în final, pentru a putea determina distribuția temperaturii în sistemul multistrat, pe lângă ec. (2.19) mai este necesara prezentarea condițiilor la limită (ec. 2.21 - 2.21).

i. continuitatea temperaturilor la interfața dintre două straturi succesive:

$$\begin{aligned}
 T_a(x)|_{x=0} &= T_1(x)|_{x=0} \\
 T_1(x)|_{x=-L_1} &= T_2(x)|_{x=-L_1} \\
 T_2(x)|_{x=-L_1-L_2} &= T_3(x)|_{x=-L_1-L_2} \\
 &\dots\dots\dots \\
 T_i(x)|_{x=-\sum_{k=1}^{k=i} L_k} &= T_{i+1}(x)|_{x=-\sum_{k=1}^{k=i} L_k} \\
 &\dots\dots\dots \\
 T_{n-1}(x)|_{x=-\sum_{k=1}^{k=n} L_k} &= T_n(x)|_{x=-\sum_{k=1}^{k=n} L_k}
 \end{aligned}
 \tag{2.21}$$

ii. continuitatea fluxurilor de temperatură la interfața dintre două straturi succesive:

$$\begin{aligned}
 k_a \frac{dT_a}{dx} \Big|_{x=0} &= k_1 \frac{dT_1}{dx} \Big|_{x=0} + Q_0 \\
 k_1 \frac{dT_1}{dx} \Big|_{x=-L_1} &= k_2 \frac{dT_2}{dx} \Big|_{x=-L_1} \\
 &\dots\dots\dots \\
 k_i \frac{dT_i}{dx} \Big|_{x=-\sum_{k=1}^{k=i} L_k} &= k_{i+1} \frac{dT_{i+1}}{dx} \Big|_{x=-\sum_{k=1}^{k=i} L_k} \\
 &\dots\dots\dots \\
 k_{n-1} \frac{dT_{n-1}}{dx} \Big|_{x=-\sum_{k=1}^{k=n} L_k} &= k_n \frac{dT_n}{dx} \Big|_{x=-\sum_{k=1}^{k=n} L_k}
 \end{aligned}
 \tag{2.22}$$

Astfel, prin inlocuirea ecuatiilor (2.19) in relatiile (2.21) si (2.22) se obtine un sistem de ecuatii care permite obtinerea tuturor constantelor de integrare, mentionate. Prin inlocuirea formelor analitice ale constantelor de integrare in ecuatiile (2.19), care exprima distributia campului termic in fiecare strat, se pot obtine expresiile distributiei campului termic in fiecare strat al sistemului.

2.4. Detectia PPE

Dacă se consideră o variație sinusoidală a temperaturii medii a senzorului piroelectric (ec. 2.7), ecuațiile care descriu semnalul piroelectric pot fi scrise sub forma (2.23) – în care S este factorul caracteristic instrumentației utilizat pentru detecție iar \overline{T}_p este temperatura medie a senzorului .

$$V_0 = j\omega S(\omega) \overline{T}_p(x, \omega) e^{j\omega t} \quad (2.23)$$

Dacă se folosesc două valori ale semnalului piroelectric, achiziționate în astfel de condiții experimentale încât factorul experimental caracteristic instalației de măsură să fie același, prin efectuarea raportului între celor două semnale piroelectrice se realizează operația de normalizare. Teoretic, semnalul normalizat nu depinde de factorul instrumental caracteristic instalației de măsură ci doar de raportul temperaturilor medii în senzorul piroelectric.

2.5. Detectia PTR

Suprafața oricărui corp negru, caracterizată printr-o temperatură T nenulă, emite radiație electromagnetică cunoscută sub denumirea de „radiație specifică a corpului negru”. Pentru valori mici ale variației temperaturii (în jurul temperaturii camerei), se poate arata că variația fluxului energetic emis de unitatea de suprafață a materialului emisiv este proporțională cu variația temperaturii δT . Se poate arata ca variația semnalului PTR este direct proporțională cu variația δT a temperaturii superficiale a suprafeței încălzite periodic. În practică, este dificilă calcularea procentului de proporționalitate dintre intensitatea radiației emise de suprafața încălzită periodic și semnalul electric colectat de la bornele senzorului și apoi preamplificat, motiv pentru care, în scopul descrierii dependenței valorii RMS a semnalului electric de temperatura δT (în aproximația variațiilor mici ale temperaturii), se utilizează relația:

$$V(f) = K(f) \delta T(f) \quad (2.24)$$

în care $K(f)$ este o constantă de proporționalitate (factor instrumental) dependentă de caracteristicile sistemului optic utilizat pentru colectarea radiației termice, de caracteristicile senzorului și ale sistemului electronic de preamplificare iar f este frecvența de modulare a radiației optice incidente (cu rolul generării caldurii locale prin efect PT). Printr-un procedeu de normalizare se poate elimina factorul instrumental $K(f)$.

Cap. 3 Instalațiile experimentale

Instalațiile experimentale construite au fost destinate realizării măsurătorilor calorimetrice PPE și a măsurătorilor PPE cuplate cu PTR. Instalațiile de măsură PPE au fost dezvoltate pentru a face posibilă utilizarea unor celule de măsură cu patru și cinci straturi. În cele ce urmează vor fi prezentate: **i.** instalația de măsură PPE, **ii.** instalația de măsură PPE cuplata cu PTR, **iii.** dispozitivele dezvoltate în scopul conținerii substratului lichid și a celui obținut prin presarea pulberilor și **v.** programele de automatizare ale instalațiilor experimentale.

3.1. Instalație de măsură PPE

O imagine a instalației PPE de măsură calorimetrică de la INCDTIM – Cluj este reprezentată în Fig. 3.1.

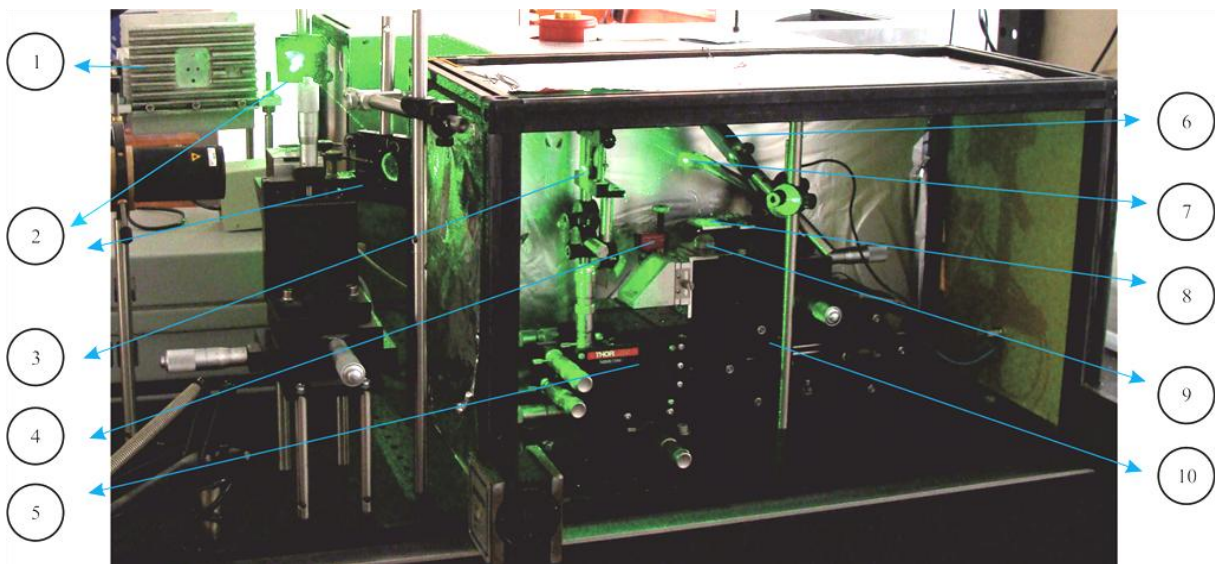


Fig. 3.1 – Ilustrație a celulei FPPE de măsură utilizată la INCDTIM Cluj - Napoca: 1- diodă laser, 2 - oglinzi pentru direcționarea radiației laser, 3 - diafragma pentru colimarea radiației, 4 - motor piezoelectric, 5 - sistem de poziționare fină cu cinci grade de libertate, 6 - oglindă pentru focalizarea radiației pe suprafața superioară a senzorului, 7 - oglindă pentru alinierea straturilor celulei de detecție, 8 – platformă de susținere senzor piroelectric, 9 - substrat, 10 - sistem optomecanic pentru poziționarea senzorului piroelectric

Schema bloc a instalației PPE de măsură, utilizată pentru determinările experimentale realizate este prezentată în Fig. 3.2.

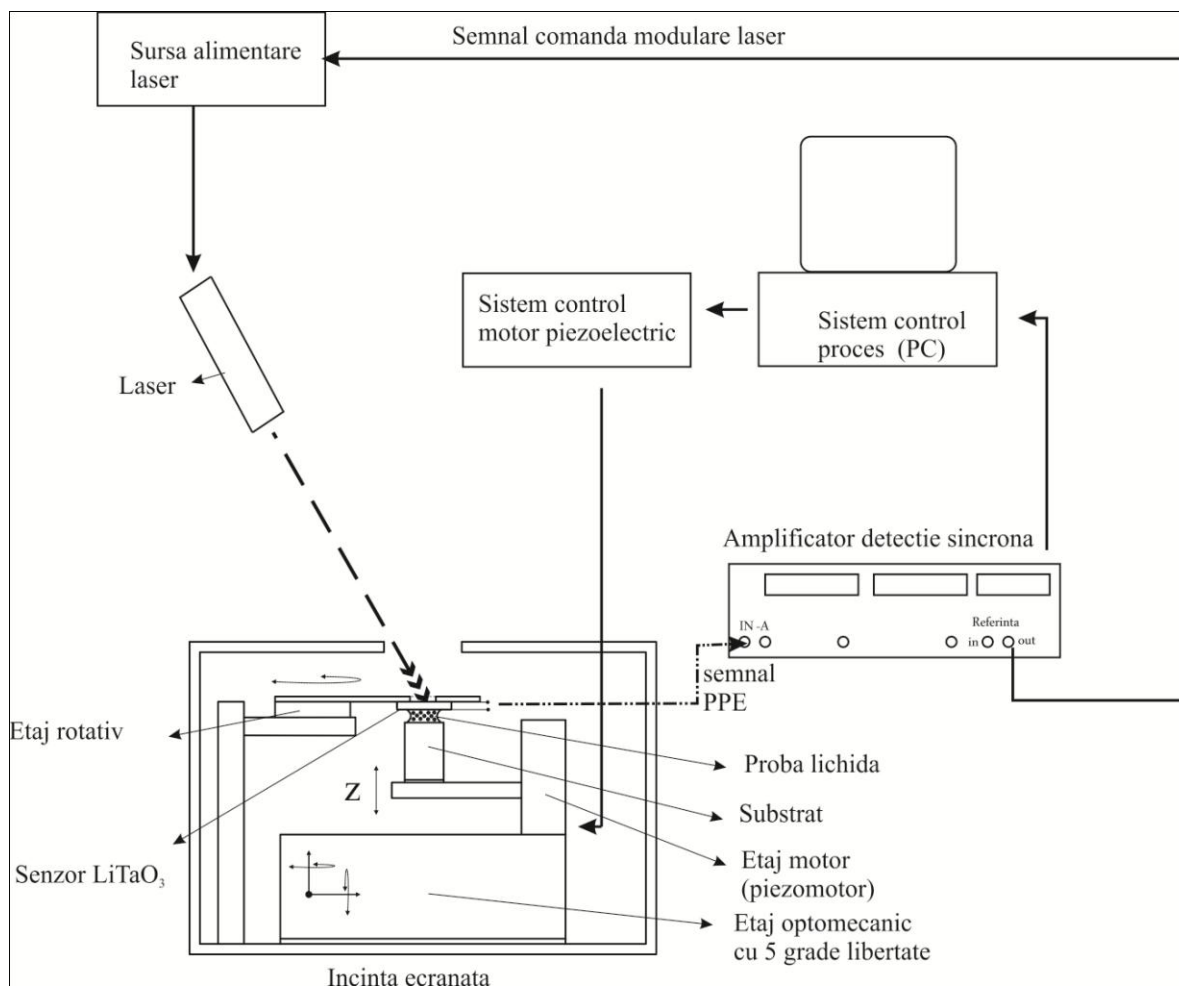


Fig. 3.2 – Schema bloc a instalației de măsură PPE în configurație FPPE de detecție

Senzorul piezoelectric este fixat pe suprafața unei platforme instalată pe un dispozitiv optomecanic rotativ iar un sistem de fante și oglinzi permite iradierea feței superioare a acestuia. Substratul este fixat pe suprafața unei platforme a cărei poziție poate fi reglată cu ajutorul unui sistem optomecanic, cu posibilitatea reglării fine a 5 grade de libertate: 3 grade de translație și 2 grade de rotație (Five-axis NanoBlock™ positioner, fabricat de ThorLabs). Radiația laser este colimată cu ajutorul unei diafragme și este direcționată pe suprafața superioară a senzorului piezoelectric cu ajutorul unei oglinzi. Radiația reflectată de suprafața exterioară a senzorului piezoelectric (suprafața puternic reflectorizantă datorită stratului metalic) este preluată cu ajutorul unei oglinzi și reflectată pe suprafața unui paravan. Astfel se obține poziția spot-ului de referință.

3.2. Instalație de măsură PPE cuplată cu PTR

Instalația de măsură PPE cuplată cu PTR presupune realizarea unei celule de măsură care conține doi senzori: *i.* un senzor PPE și *ii.* un senzor PTR, împreună cu sistemul optic de colectare a radiației termice. Schema bloc a instalației este reprezentată în Fig. 3.3.

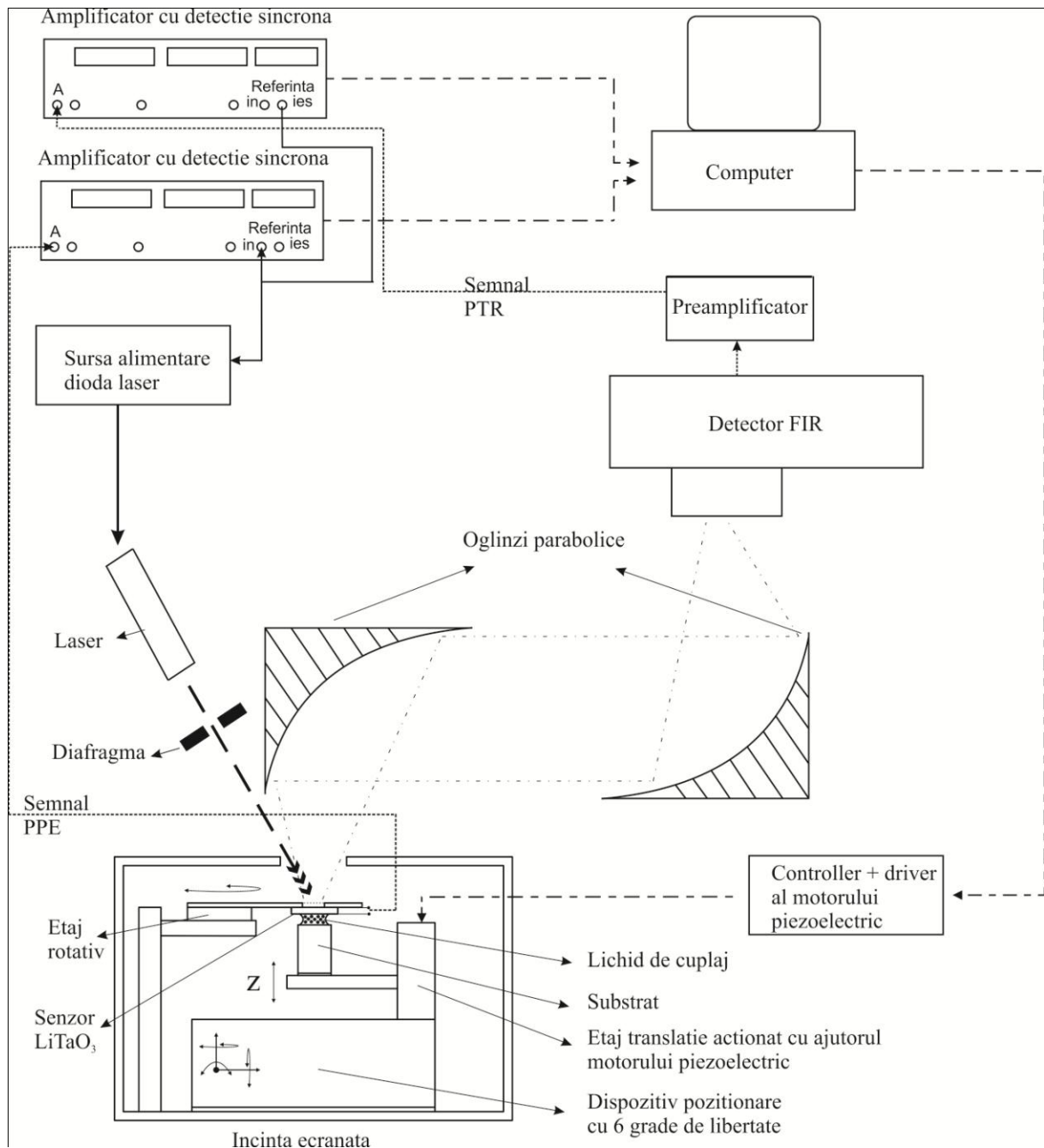


Fig. 3.3 – Schema bloc a instalației de măsură PPE cuplată cu PTR

Radiatia termica emisa de suprafata iradiata a senzorului piroelectric (inclus într-o configuratie FPPE de detectie) este colectata cu ajutorul a doua oglinzi parabolice si focalizat pe suprafata senzorului FIR. Semnalul de la fiecare senzor este prelucrat cu ajutorul a doua amplificatoare cu

detectie sincrona. În Fig. 3.4 este reprezentată o ilustrație (vedere frontală) a instalației destinată realizării măsurătorilor PPE cuplate cu PTR, cu scanarea frecvenței de modulare a radiației sau a grosimii lichidului de cuplaj.

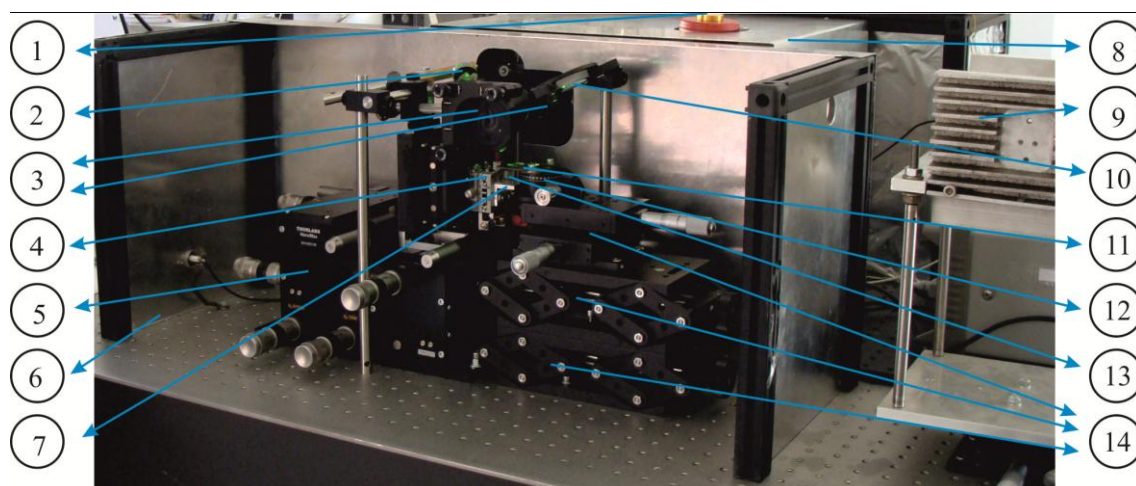


Fig. 3.4 – Reprezentare a instalației PPE cuplata cu PTR: 1- acces vas Dewar al senzorului FIR, 2- oglinda pentru aliniere, 3- oglinzi parabolice pentru colectarea și focalizarea radiației termice, 4- sistem motor, 5- sistem de poziționare fină cu șase grade de libertate, 6- incinta ecranată a celulei PPE, 7- platforma susținere substrat, 8- incinta ecranată senzor PTR, 9- dioda laser, 10- oglinda pentru focalizarea radiației laser, 11- platformă susținere senzor PPE, 12- platforma rotativa, 13- substrat, 14- sistem optomecanic pentru aliniere grosieră

În Fig. 3.5 este reprezentat sistemul optic de colectare și focalizare a radiației termice, precum și dispunerea senzorului FIR în raport cu celula de masura PPE.

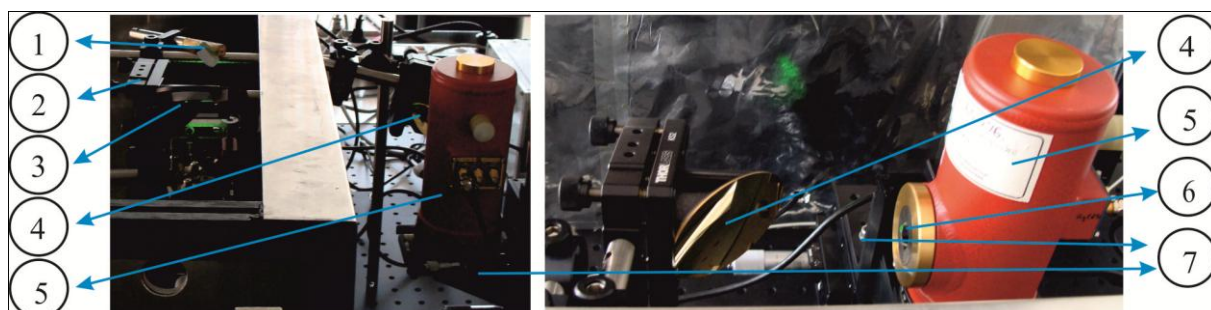


Fig. 3.5 – Detalii ale sistemului de măsură calorimetrică noncontact (PTR): 1- oglindă pentru aliniere, 2- oglindă parabolică pentru colectarea radiației termice, 3- oglindă focalizare a radiației laser, 4- oglindă focalizarea radiației termice, 5- senzor FIR, 6- suprafața sensibilă a senzorului FIR, 7- sistem optomecanic pentru ajustarea poziției senzorului FIR

3.3. Detalii constructive ale celulelor de măsură destinate studiului lichidelor și solidelor

În Fig. 3.6 sunt reprezentate straturile principale ale celulei de măsură PPE cu patru straturi: senzorul piroelectric (fixat prin intermediul unui inel izolator din punct de vedere electric pe suprafața inferioară a platformei de susținere) și substratul solid fixat pe suprafața superioară a platformei acționate de către motorul piezoelectric. După reglarea adecvată a unghiurilor și distanțelor inițiale, spațiul dintre senzor și substrat este umplut cu lichid și procesul de măsură poate fi demarat.

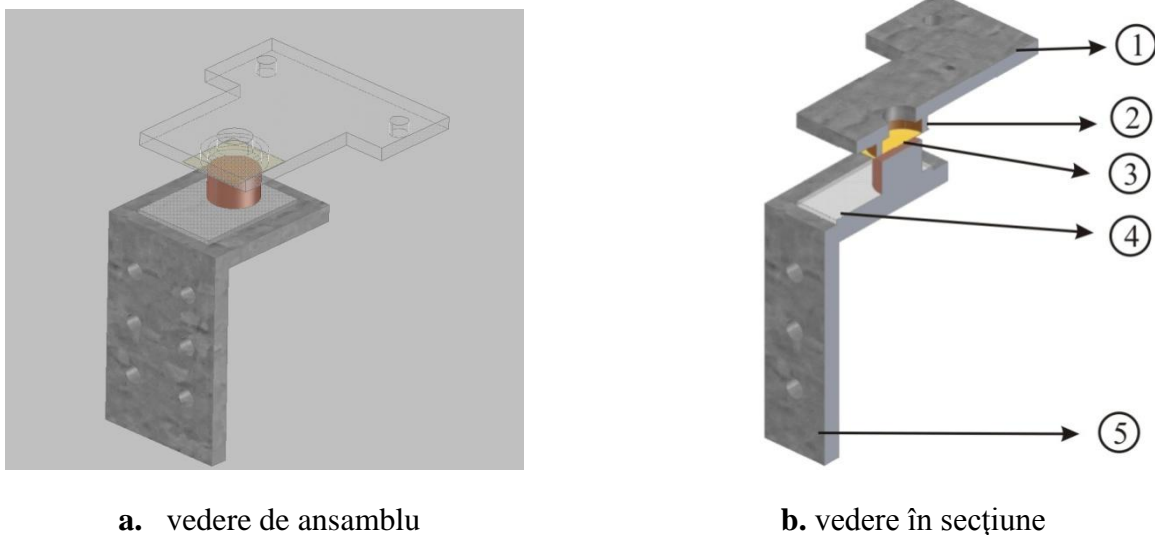


Fig. 3.6 – Straturile celulei de măsură: 1- platforma de susținere a senzorului piroelectric, 2 - inel izolator din punct de vedere electric, 3 - senzor piroelectric, 4 - substrat fixat pe o lama de sticlă, 5 - platforma de susținere a substratului

Pentru a putea măsura efuzivitatea termică a unui lichid, fără a fi cunoscută difuzivitatea acestuia, lichidul trebuie să constituie ultimul strat al celulei de măsură, adică substratul. Lichidul care are rol de substrat al celulei de măsură necesită să fie separat de lichidul de cuplaj, motiv pentru care se impune utilizarea unui strat adițional denumit „strat separator”. Stratul separator împreună cu lichidul dispus drept substrat pot fi privite ca un substrat compozit. Pentru a putea dispune lichidul a cărui efuzivitate se măsoară, drept substrat și pentru a se evita amestecul de substanță între acesta și lichidul de cuplaj, substratul compozit a fost conceput sub forma unei incinte închisă ermetic, care prezintă la extremitatea superioară stratul separator.

In Fig. 3.7 este reprezentata incinta destinata masurarii efuzivitatii termice a substratului lichid.

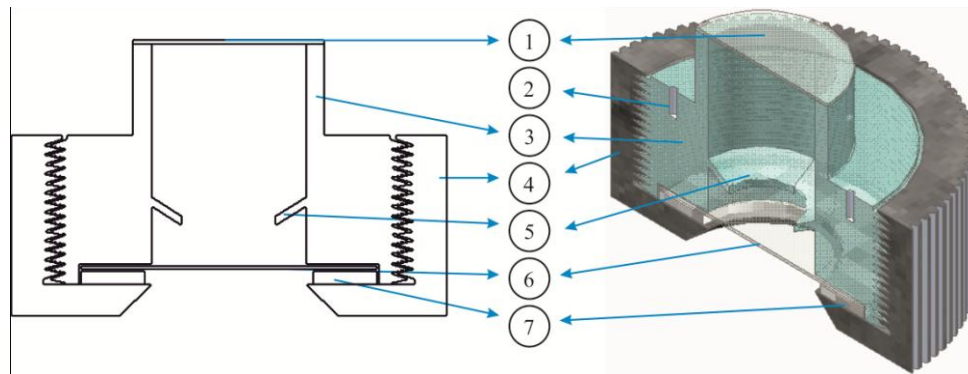


Fig. 3.7– Dispozitivul destinat conținerii lichidului de interes: 1- lama superioară din sticlă, 2- orificii pentru fixarea dispozitivului în timpul etanșării, 3- corpul dispozitivului, 4- capac filetat metalic, pentru închidere, 5- proeminența inelară înclinată pentru reținerea bulelor interne de aer, 6- lama inferioară din sticlă FIR, 7- inel din teflon

In in Fig. 3.8 este reprezentata dispunerea acestei incinte in celula de masura, astfel realizandu-se o celula de masura cu cinci straturi.

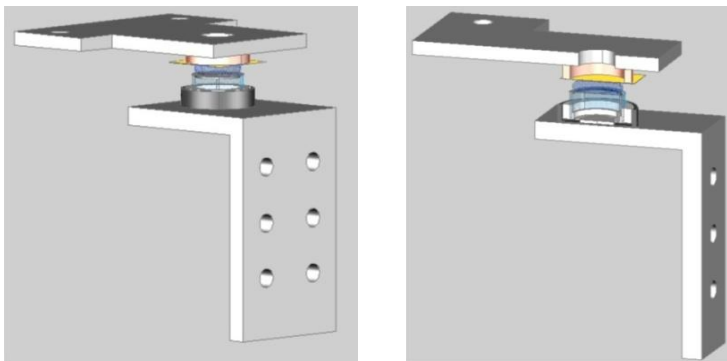


Fig. 3.8 – Dispunerea substratului compozit în celula de măsură

3.4. Automatizarea functionarii instalatiilor experimentale

Automatizarea instalației de măsură permite realizarea unor măsurători precise, lipsite de erori umane, și care nu necesită decât supravegherea persoanei de control. In Fig. 3.9 este reprezentata schema bloc a programului de masura PPE realizat in mediul de dezvoltare LV.

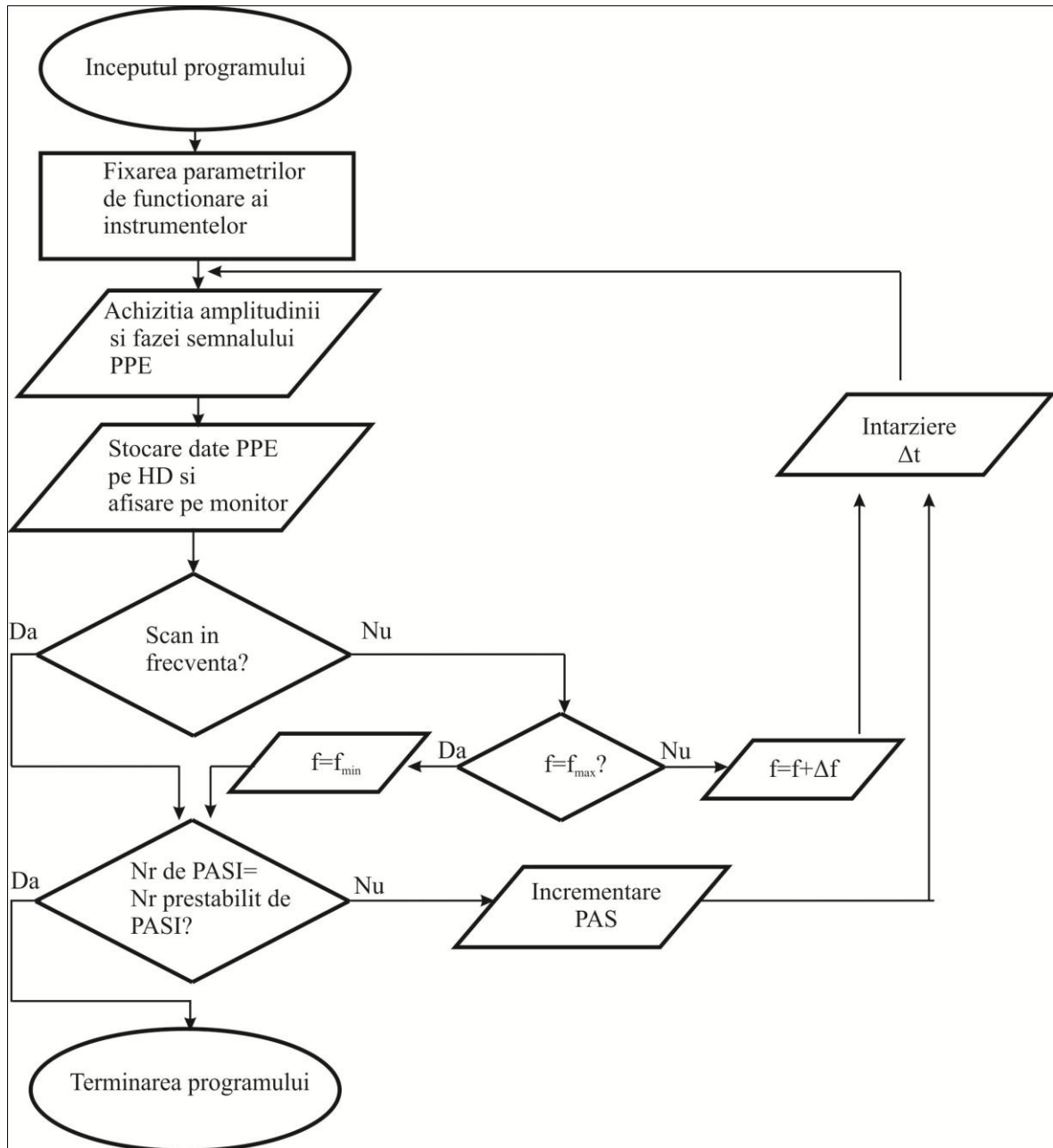


Fig. 3.9 – Schema bloc a programului de automatizare, destinat instalației de măsură PPE, realizat în mediul de dezvoltare LabView

Cap. 4 Contributii la dezvoltarea calorimetriei PT de contact si noncontact

Contribuțiile aduse la dezvoltarea calorimetriei PPE, care utilizează principiul TWRC și este fundamentată pe configurația FPPE de detecție, pot fi clasificate în două categorii: **i. contribuții teoretice** și **ii. contribuții experimentale**. Contribuțiile teoretice se rezumă la găsirea unui model matematic asociat difuziei căldurii în sistemele multistrat și la găsirea caracteristicilor acestui model. Prezintă interes acele caracteristici utile pentru extragerea parametrilor termici ai unui strat, în condițiile în care această operație implică optimizarea fit-ării datelor experimentale. Contribuțiile experimentale constau în dezvoltarea unor metode de măsură a proprietăților termice ale unor straturi lichide sau solide conținute în celula de detecție, în cazul configurației FPPE. Metodele dezvoltate au fost utilizate pentru caracterizarea unor materiale de interes.

Contribuțiile aduse la dezvoltarea calorimetriei PTR care utilizează de asemenea principiul TWRC, se pot rezuma la dezvoltarea: **i.** a unui model matematic (specific propagării unidimensionale a undelor termice într-un sistem multistrat cu n straturi și care ține cont de pierderile energetice cauzate de emisia radiației termice) și **ii.** a unei celule de măsură combinate PPE (în configurație FPPE) și PTR (în configurație BPPTR) care permite achiziția simultană atât a semnalului PPE cât și a semnalului PTR, ambele corespunzând aceluiași sistem multistrat. Măsurătorile PTR cu scanarea grosimii unui strat lichid reprezintă (din câte cunosc până în prezent) un element de noutate care permite dezvoltarea unei serii întregi de aplicații ulterioare.

4.1. Dezvoltarea unui model matematic asociat difuziei unidimensionale a undelor termice în celulele PPE de măsură

Așa cum s-a arătat în ecuația (2.23), semnalul piroelectric este proporțional cu temperatura medie a senzorului piroelectric. Deci, găsirea modelului matematic optim pentru sistemul studiat în condițiile experimentale date se poate rezuma la determinarea ecuației analitice a temperaturii medii în primul strat al sistemului. Sistemele multistrat dezvoltate conțin 4 și 5 straturi dar se poate determina un model matematic în aproximația unidimensională a propagării difuzive a căldurii în cazul unui sistem FPPE cu un număr oricât de mare de straturi.

4.1.1. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu patru straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.

Considerăm o celulă de măsură PPE, în configurație FPPE de detecție (aer – senzor – lichid de cuplaj – substrat). În aproximația propagării unidimensionale a undelor termice generate la interfața primelor două straturi, celula de masura poate fi modelata printr-un sistem multistrat alcătuit din 4 straturi, reprezentat în Fig.4.1.

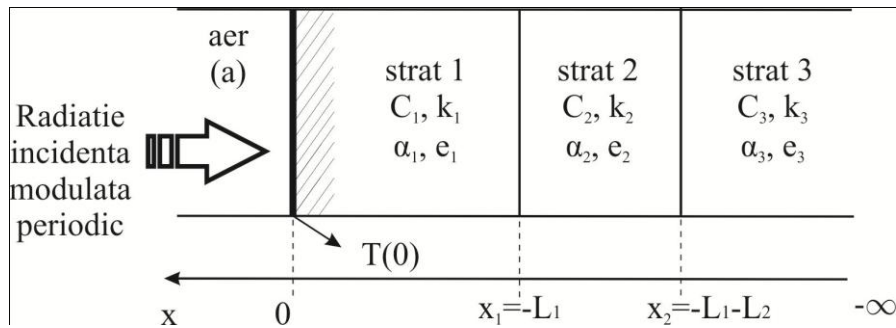


Fig. 4.1 – Reprezentarea celulei PPE de detecție sub forma unui sistem multistrat cu patru straturi

În aproximația propagării unei unde termice în stratul de aer, dacă se rezolvă ecuațiile de difuzie termică în fiecare strat al sistemului, ținând cont de condițiile la limită, se poate arăta că temperatura medie în stratul 1 al sistemului este descrisă de ecuația:

$$\bar{T}_p = \frac{Q}{\sigma_1 L_1} \frac{R_{1a}}{(b_{1a} - 1)(R_{1a} \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} - 1)} \left[(e^{-\sigma_1 L_1} - 1) - \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} (e^{\sigma_1 L_1} - 1) \right] \quad (4.1)$$

în care Q este o mărime corelată cu căldura generată prin efect fototermic, R_{ij} este coeficientul de reflexie al unei unde termice la interfața strat i - strat j, σ_j este numărul de undă caracteristic propagării unei unde termice în stratul j iar α_j este difuzivitatea mediului j:

$$Q = \frac{1}{k_a \sigma_a} Q_0; \quad \sigma_j = (1 + j) \sqrt{\frac{f}{\pi \alpha_j}}; \quad b_{ij} = \frac{e_i}{e_j}; \quad R_{ij} = \frac{(1 - b_{ij})}{(1 + b_{ij})} \quad (4.2)$$

în ecuația (4.1), ρ_{12} este coeficientul complex de reflexie a unei unde termice la interfața dintre stratul 1 și stratul 2 ale sistemului, descris cu ajutorul următorului set de ecuații recurente:

$$\rho_{12} = \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}} \quad (4.3)$$

$$\rho_{23} = \frac{(1-b_{32})}{(1+b_{32})}$$

sau cu ajutorul ecuatiei:

$$\rho_{12} = \frac{(1-b_{21})(1+b_{32}) + (1-b_{32})(1+b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1+b_{21})(1+b_{32}) + (1-b_{32})(1-b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}} \quad (4.4)$$

4.1.2. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu cinci straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.

Daca se consideră o celulă de măsură PPE, în configurație FPPE de detecție (aer-senzor-lichid de cuplaj-separator-substrat lichid), atunci, în aproximația propagării unidimensionale a undelor termice generate la interfața primelor două straturi, acestei celule de măsură i se poate asocia un sistem multistrat alcătuit din 5 straturi, reprezentat în Fig.4.2:

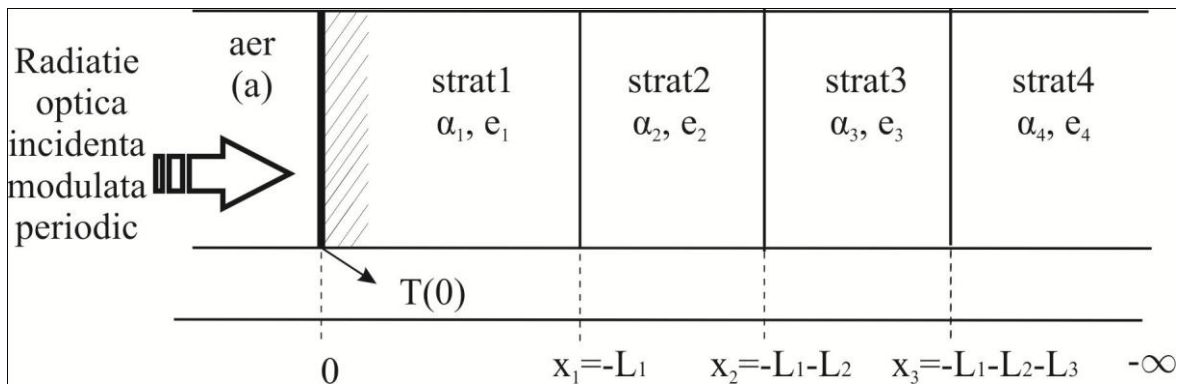


Fig. 4.2 – Reprezentarea celulei PPE de masura sub forma unui sistem multistrat cu cinci straturi

În cazul acestei configurații de detecție, daca se rezolva ecuatiile de difuzie termica in fiecare strat al sistemului, tinand cont de conditiile la limita, se poate arata ca temperatura medie in stratul 1 al sistemului este descrisa de ecuatia (4.1) in care coeficientul de reflexie ρ_{12} este inasa descris cu ajutorul urmatoarelor set de ecuatii recurente:

$$\begin{aligned}\rho_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}} \\ \rho_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}} \\ \rho_{34} &= \frac{(1-b_{43})}{(1+b_{43})}\end{aligned}\tag{4.5}$$

sau cu ajutorul ecuatiei:

$$\rho_{12} = \frac{(1-b_{21})\left((1+b_{32})(1+b_{43}) + (1-b_{43})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}\right) + \left((1-b_{32})(1+b_{43}) + (1-b_{43})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}\right)(1+b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1+b_{21})\left((1+b_{32})(1+b_{43}) + (1-b_{43})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}\right) + \left((1-b_{32})(1+b_{43}) + (1-b_{43})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}\right)(1-b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}\tag{4.6}$$

4.1.3. Modelul matematic asociat difuziei undelor termice într-un sistem multistrat cu n straturi. Temperatura medie a stratului 1 al sistemului.

In cazul general, in aproximatia difuziei unidimensionale a caldurii, se poate considera o celulă de măsură PPE, în configurație FPPE de detecție cu n straturi suprapuse (undele termice fiind generate la interfața primelor două straturi), astfel obtinandu-se sistemul multistrat reprezentat în Fig.4.3:

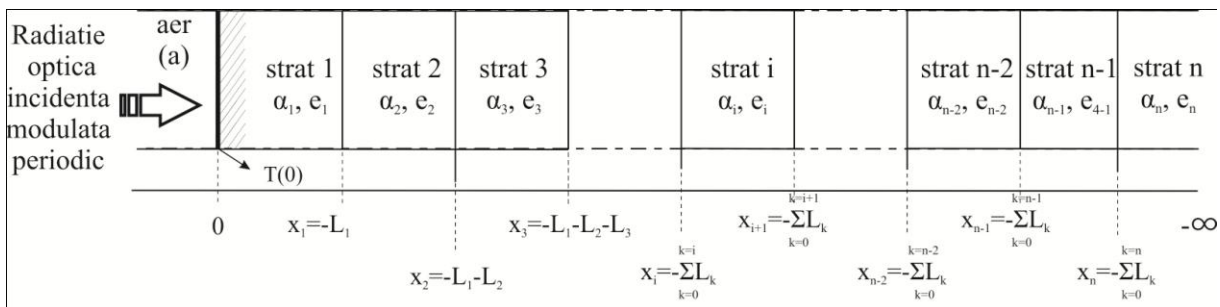


Fig. 4.3 – Reprezentarea celulei PPE de masura calorimetrica sub forma unui sistem multistrat cu n straturi

În cazul acestei configurații de detecție, daca se rezolva ecuatiile de difuzie termica in fiecare strat al sistemului, tinand cont de conditiile la limita, se poate arata ca temperatura medie in stratul 1 al sistemului este descrisa de ecuatia (4.1) in care coeficientul de reflexie ρ_{12} este inasa descris cu ajutorul urmatoarei set de ecuatii recurente:

$$\begin{aligned}
 \rho_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2\sigma_2 L_2}}; \quad b_{21} = \frac{e_2}{e_1} \\
 \rho_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}}; \quad b_{21} = \frac{e_3}{e_2} \\
 &\dots\dots\dots \\
 \rho_{i-1,i} &= \frac{(1-b_{i,i-1}) + \rho_{i,i+1}(1+b_{i,i-1})e^{-2\sigma_i L_i}}{(1+b_{i,i-1}) + \rho_{i,i+1}(1-b_{i,i-1})e^{-2\sigma_i L_i}}; \quad b_{21} = \frac{e_i}{e_{i-1}} \\
 &\dots\dots\dots \\
 \rho_{n-2,n-1} &= \frac{(1-b_{n-1,n-2}) + \rho_{n-1,n}(1+b_{n-1,n-2})e^{-2\sigma_{n-1} L_{n-1}}}{(1+b_{n-1,n-2}) + \rho_{n-1,n}(1-b_{n-1,n-2})e^{-2\sigma_{n-1} L_{n-1}}}; \quad b_{21} = \frac{e_{n-1}}{e_{n-2}} \\
 \rho_{n-1,n} &= \frac{(1-b_{n,n-1})}{(1+b_{n,n-1})}; \quad b_{21} = \frac{e_n}{e_{n-1}}
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Se poate observa din ecuația (4.1) că temperatura medie în stratul 1 al sistemului depinde de frecvența excitației laser, de căldura Q_0 rezultată la suprafața stratului 1, în cazul straturilor semiinfinite, de efuzivitatea termică a stratului de aer și a substratului iar în cazul tuturor celorlalte straturi intermediare, de grosimea fizică, de difuzivitatea termică (prezentă în termenii σ_i) și de efuzivitatea termică (prezentă în termenii $\rho_{i-1,i}$).

4.1.4. Expresia semnalului PPE normalizat in cazul unui sistem multistrat

O metodă de normalizare, utilizată în practică în cazul sistemului multistrat considerat, se rezumă la efectuarea raportului dintre semnalul fotopiroelectric măsurat cu scanarea grosimii de cuplaj și semnalul fotopiroelectric caracteristic cazului în care substratul (stratul 3 al sistemului) este mult îndepărtat de senzor astfel încât, pentru gama de frecvențe de lucru, unda termica să fie atenuată total în stratul 2 al sistemului (lichidul de cuplaj infinit gros din punct de vedere termic).

Astfel, semnalul fotopiroelectric normalizat este descris de ecuația:

$$V_N = \frac{\overline{T_p}}{T_{pN}} = \frac{(R_{1a} R_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} - 1) \left[(e^{-\sigma_1 L_1} - 1) - \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} (e^{\sigma_1 L_1} - 1) \right]}{(R_{1a} \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} - 1) \left[(e^{-\sigma_1 L_1} - 1) - R_{12} e^{-2\sigma_1 L_1} (e^{\sigma_1 L_1} - 1) \right]} \tag{4.8}$$

în care coeficientul de reflexie ρ_{12} , este descris în ecuația (4.7).

4.1.5. Componentele semnalului PPE

Semnalul PPE normalizat este un semnal armonic generat de către senzorul piroelectric în urma excitației luminoase a acestuia cu un semnal optic modulat armonic (ideal, monocromatic). Astfel, deși principala armonica a semnalului PPE normalizat este aceeași cu a excitației, valoarea absolută a semnalului depinde de proprietățile termice și geometrice ale sistemului dar și de frecvența excitației. Semnalul PPE normalizat prezintă un defazaj temporar față de semnalul de comandă al excitației luminoase. De asemenea, defazajul temporar al semnalului furnizat de senzorul piroelectric, fata de semnalul de comanda al excitatiei luminoase, contine o componenta dependenta de termice și geometrice ale sistemului dar și de frecvența excitației. Deci, semnalul PPE normalizat (ec. 4.8) este un semnal complex care poate fi reprezentat în formalismul Euler, sub forma: $V_N = |V_N| e^{i\varphi_N}$, in care $|V_N|$ este amplitudinea semnalului normalizat iar φ_N este defazajul temporar al semnalului față de semnalul de referință al amplificatorului cu detecție sincronă (faza semnalului).

În tabelul 4.1, sunt indicate straturile ai caror parametri intervin in modelul mtematic în cazul sistemelor PPE multistrat, in configuratie FPPE de masura. Coloanele hasurate se refera la straturile de interes, în cazul sistemelor PPE multistrat:

Tab. 4.1 – Parametrii caracteristici sistemelor multistrat cu trei și patru straturi:

Numarul de straturi	Parametrii caracteristici straturilor			
	Strat 1	Strat 2	Strat 3	Strat 4
3	Senzor piroelectric L_1, α_1, e_1	Lichid de cuplaj: L_2, α_2, e_2	Substrat: e_3	
4	Senzor piroelectric L_1, α_1, e_1	Lichid de cuplaj: L_2, α_2, e_2	Separator L_3, α_3, e_3	Substrat: e_4

Influenta efuzivitatii substratului asupra componentelor semnalului PPE normalizat, in cazul unei celule de masura cu patru straturi

În Fig. 4.4 este reprezentată variația amplitudinii PPE normalizate în funcție de frecvența de modulare a radiației și de grosimea lichidului de cuplaj, pentru valori diferite ale efuzivității substratului.

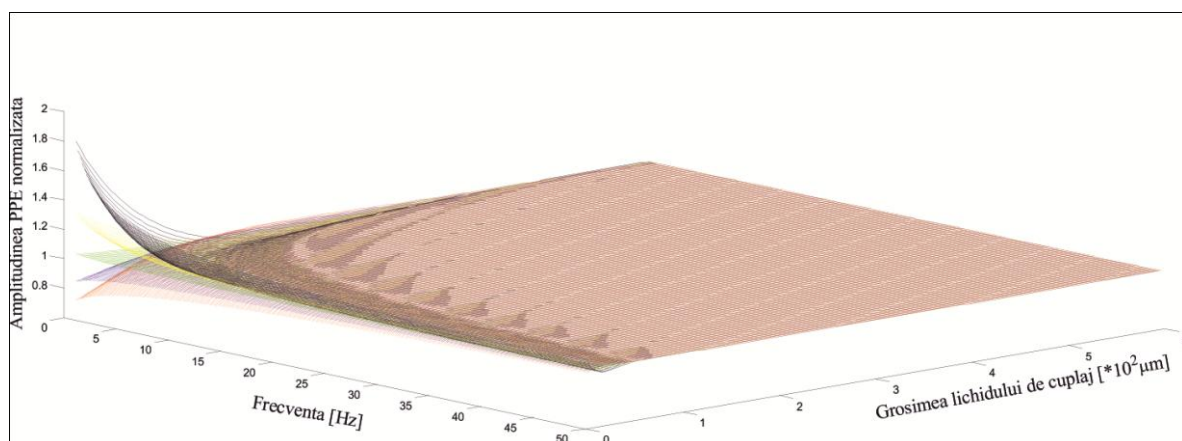


Fig. 4.4 – Variația amplitudinii PPE normalizate în funcție de frecvența de modulare a radiației optice și în funcție de grosimea lichidului de cuplaj. Straturi cu parametrii constanți: senzor: LiTaO_3 ($L_1=100\mu\text{m}$), lichid de cuplaj: apă. Efuzivitatea substratului variază între 500 (linii negre) și $2500\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (linii roșii).

În Fig. 4.5 este reprezentată variația fazei PPE teroretice normalizate în funcție de frecvența de modulare a radiației și de grosimea lichidului de cuplaj, pentru valori diferite ale efuzivității substratului.

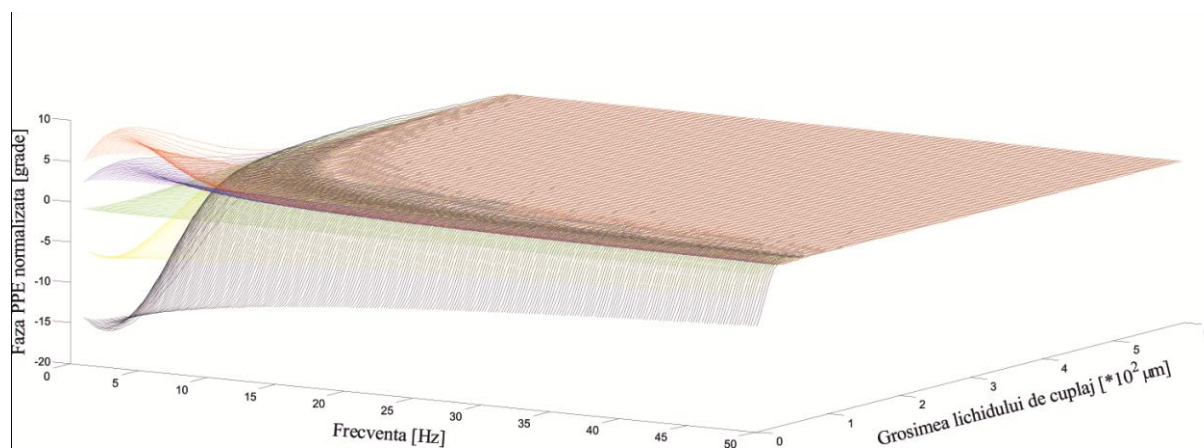


Fig. 4.5 – Variația fazei PPE normalizate în funcție de frecvența de modulare a radiației optice și în funcție de grosimea lichidului de cuplaj. Straturile cu parametrii constanți sunt: senzor LiTaO_3 ($L_1=100\mu\text{m}$), lichid de cuplaj: apă. Efuzivitatea substratului variază între $500\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (linii negre) și $2500\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (linii roșii).

4.1.6. Coeficientii de sensibilitate ai amplitudinii și fazei semnalului PPE la variația parametrilor termici ai straturilor sistemului

Pentru a putea studia sensibilitatea semnalului FPPE la parametri termici de interes ai configurației FPPE de detecție, este necesară introducerea unor formule de calcul al sensibilității semnalului PPE la variația unui parametru al modelului matematic propus pentru sistemul multistrat utilizat. Se definesc coeficienții de sensibilitate ai fazei ($Sens_{\phi}$) și amplitudinii ($Sens_A$) (sensibilitatea relativa) la variația parametrului p de interes, sub forma:

$$S_{\phi} = \frac{\Delta\phi_N}{\Delta p} \cdot \frac{1}{p}; \quad Sens_A = \frac{\Delta V_N / V_N}{\Delta p / p} \quad (4.9)$$

În ecuația (4.9), cu ϕ_N s-a notat faza semnalului normalizat iar cu V s-a notat amplitudinea semnalului normalizat. Coeficienții de sensibilitate reprezintă variația relativă a fazei sau amplitudinii în funcție de variația relativă a parametrului considerat.

4.1.6.1. Coeficientul de sensibilitate a semnalului PPE la schimbarea efuzivității substratului

Deoarece în cazul substratului, singurul parametru care apare în modelul matematic propus pentru sistemul multistrat de interes este efuzivitatea termică, cel mai simplu caz pentru care sensibilitatea semnalului prezintă importanță este cel al utilizării configurației FPPE de detecție cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj (și/sau a frecvenței de modulare a radiației), în scopul determinării efuzivității substratului. Coeficienții de sensibilitate ai fazei și amplitudinii semnalului FPPE la variația efuzivității substratului sunt descriși de ecuațiile:

$$S_{\phi} p_{scan}, e_{substr} = e_{substr} \frac{\Delta\phi_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}}; \quad p_{scan} = f, L_2$$

$$S_A p_{scan}, e_{substr} = e_{substr} \frac{\Delta V_N(p_{scan}) / V_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}}; \quad e_{substr} = [e_3, e_4] \quad (4.10)$$

ecuații în care: S_A, S_{ϕ} este coeficientul de sensibilitate al amplitudinii, respectiv al fazei semnalului, p_{scan} este parametrul scanat (frecvența de modulare a radiației sau grosimea lichidului de cuplaj) iar e_{substr} este efuzivitatea stratului semiinfinit al structurii multistrat considerate. Coeficienții de sensibilitate ai amplitudinii și fazei la variația efuzivității substratului pot fi

normalizați relativ la valoarea lor maximă, astfel obținându-se *coeficienții reduși de sensibilitate* ai fazei și amplitudinii, descriși de relațiile:

$$S_{\varphi_N, p_{scan}, e_{substr}} = \frac{\left(e_{substr} \frac{\Delta\varphi_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}} \right)}{\max \left(e_{substr} \frac{\Delta\varphi_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}} \right)}; S_{A, p_{scan}, e_{substr}} = \frac{\left(e_{substr} \frac{\Delta V_N(p_{scan})/V_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}} \right)}{\max \left(e_{substr} \frac{\Delta V_N(p_{scan})/V_N(p_{scan})}{\Delta e_{substr}} \right)} \quad (4.11)$$

În Fig. 4.6 sunt reprezentate hărțile de contur ale coeficientului redus de sensibilitate al fazei FPPE teoretice, la schimbarea efuzivității substratului, în cazul scanării grosimii lichidului de cuplaj, pentru o celulă de măsură cu patru straturi și pentru o celulă de măsură cu cinci straturi. În cazul celulei de măsură cu cinci straturi, a fost considerat un strat separator bun conductor de căldură (Al) și un strat separator izolator din punct de vedere termic (sticlă).

În Fig. 4.7, sunt reprezentate hărțile de contur ale coeficientului redus de sensibilitate al fazei teoretice FPPE normalizate la schimbarea efuzivității substratului, în cazul scanării frecvenței de modulare a radiației, pentru o celulă de măsură cu patru straturi și pentru o celulă de măsură cu cinci straturi. În cazul celulei de măsură cu cinci straturi, a fost considerat un strat separator bun conductor de căldură (Al) și un strat separator izolator din punct de vedere termic (sticlă).

Din Fig. 4.6 și Fig. 4.7, în cazul scanării grosimii lichidului de cuplaj, se pot observa următoarele: **i.** domeniul corespunzător unui procent de 99% din variația fazei reduse este mai extins, corespunzând unor grosimi ale lichidului de cuplaj mai mari în cazul configurației cu patru straturi decât în cazul configurațiilor cu 5 straturi, **ii.** domeniul corespunzător unui procent de 99% din variația fazei reduse este mai extins și corespunde unor grosimi ale lichidului de cuplaj mai mari în cazul utilizării unui strat separator confecționat dintr-un material bun conductor de căldură (Al) decât în cazul unui strat separator dintr-un material slab conductor de căldură (sticlă), în condițiile în care stratul separator este caracterizat printr-o grosime constantă ($L_3=200\mu\text{m}$). Sensibilitatea în limita de 80% a fazei semnalului normalizat, la o grosime a lichidului de cuplaj $L_2=50\mu\text{m}$, corespunde în cazul unei configurații cu patru straturi, unor efuzivități ale substratului, cuprinse în intervalul $900 \div 7500 \text{ Ws}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

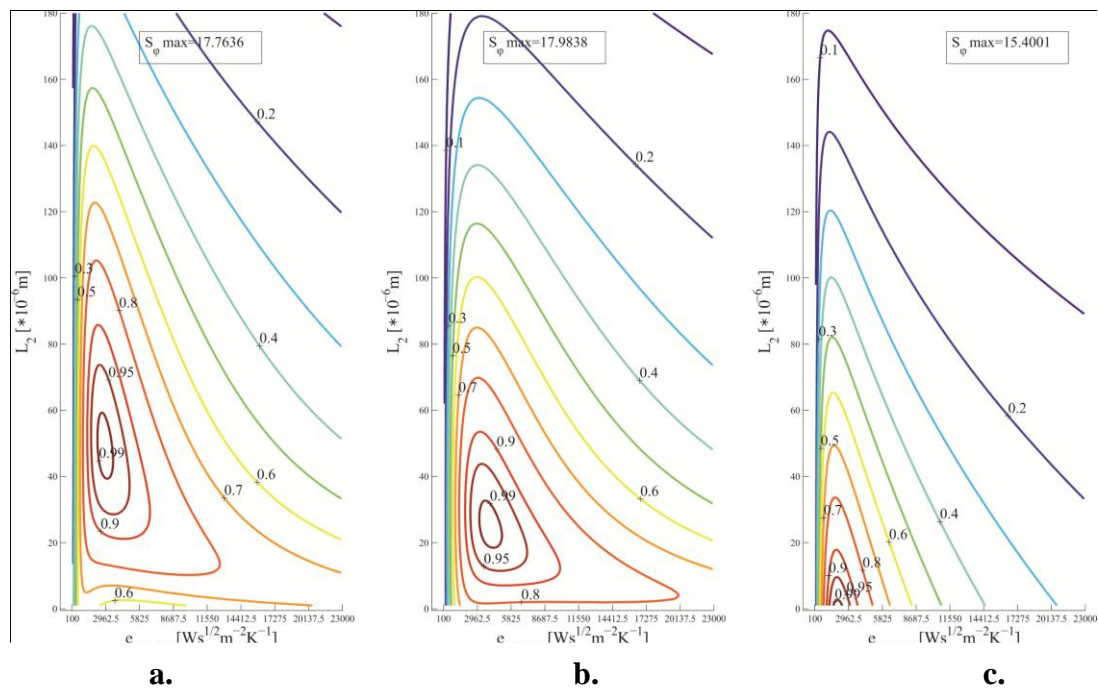


Fig. 4.6 – Hărțile de contur corespunzătoare variației coeficientului redus de sensibilitate al fazei PPE teoretice la schimbarea efuzivității substratului unor celule de măsură cu patru și cinci straturi în funcție de grosimea lichidului de cuplaj: a- celulă cu patru straturi, b- celulă cu cinci straturi, separator - Al și c - celulă cu cinci straturi, separator-sticlă

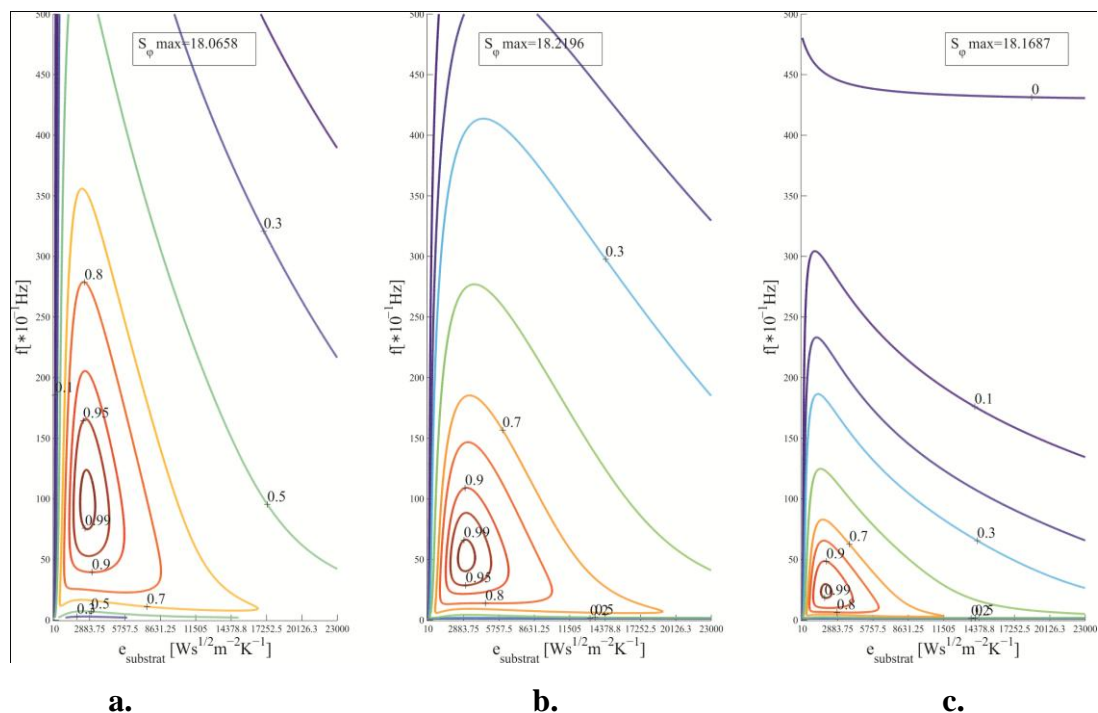


Fig. 4.7 – Hărțile de contur corespunzătoare variației coeficientului redus de sensibilitate al fazei semnalului PPE a schimbarea efuzivității substratului unor celule de măsură cu patru și cinci straturi în funcție de frecvența de modulare a radiației: a- celulă de măsură cu patru straturi, b- celulă cu cinci straturi, separator: Al și c- celulă cu cinci straturi, separator: sticlă

În cazul scanării frecvenței de modulare a radiației pentru o grosime a lichidului de cuplaj constantă ($L_2=50\mu\text{m}$), observațiile de la punctele i. - ii. rămân valabile (parametrul de control fiind frecvența de modulare a radiației). În cazul scanării frecvenței de modulare a radiației optice, domeniul de sensibilitate a fazei limitează domeniul util de scanare a frecvenței de modulare la valori mici ale acestui parametru de control.

4.1.6.2. Coeficientul de sensibilitate a semnalului PPE normalizat la schimbarea parametrilor termici ai unui strat intermediar

În cazul unui strat intermediar al sistemului multistrat asociat celulei de măsură, se poate discuta atât despre o sensibilitate a componentelor semnalului FPPE la efuzivitatea termică cât și despre o sensibilitate a componentelor semnalului FPPE la difuzivitatea termică a stratului intermediar. Deoarece fiecare strat intermediar este caracterizat prin doi parametri termici, curbele de sensibilitate ale componentelor semnalului PPE normalizat la un parametru termic (obținute prin calculul fazei și amplitudinii normalizate pentru un domeniu de variație al parametrului considerat) depind și de valoarea (fixată) a celuilalt parametru termic. Din acest motiv, pentru studiul sensibilității componentelor semnalului PPE normalizat la variația parametrilor termici ai stratului intermediar, s-au utilizat două valori extreme (corespunzătoare unui material slab conductor de căldură, respectiv unui material bun conductor, pentru starea de agregare a stratului considerat) ale parametrului fixat. Drept parametru de control a fost considerată doar grosimea lichidului de cuplaj. Coeficienții de sensibilitate ai fazei și amplitudinii semnalului FPPE sunt descriși de ecuațiile:

$$\begin{aligned}
 Sens_{\phi, p_{scan}, e_{strat_int}} &= e_{strat_int} \frac{\Delta\phi_N(p_{scan})}{\Delta e_{strat_int}}; Sens_{A, p_{scan}, e_{strat_int}} = e_{strat_int} \frac{\Delta V_N(p_{scan})/V_N(p_{scan})}{\Delta e_{strat_int}} \\
 Sens_{\phi, p_{scan}, \alpha_{strat_int}} &= \alpha_{strat_int} \frac{\Delta\phi_N(p_{scan})}{\Delta\alpha_{strat_int}}; Sens_{A, p_{scan}, \alpha_{strat_int}} = \alpha_{strat_int} \frac{\Delta V_N(p_{scan})/V_N(p_{scan})}{\Delta\alpha_{strat_int}}
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

4.2. Metodologiile aplicate pentru determinarile PPE calorimetrice

4.2.1. Extragerea parametrilor termici din datele experimentale

Pentru a extrage parametrii termici ai stratului de interes este necesară rezolvarea unei probleme inverse. Astfel, utilizând datele experimentale, cunoscând frecvența de lucru, parametrii termici și geometrici ai tuturor straturilor (mai puțin parametrii termici de interes) și înlocuind parametrii termici cunoscuți în modelul matematic descris, se caută parametrii termici de interes pentru care comportamentul fazei și amplitudinii corespunde cel mai bine datelor experimentale. Pentru a verifica corespondența dintre datele experimentale și cele teoretice se utilizează un procedeu de regresie (fitare) neliniară. Procedeu de regresie neliniară utilizat este bazat pe minimizarea funcției „hi - pătrat” (χ^2), care, pentru cazul fitării unei faze experimentale obținute prin scanarea grosimii lichidului de cuplaj, este descrisă de ecuația:

$$\chi_{\varphi_{NL}}^2 = \frac{1}{N_L - 1} \sum_{j=1}^{N_L-1} [\varphi_{N_{expj}}(L) - \varphi_{N_{teoretj}}(L)]^2 \quad (4.13)$$

în care: N_L este numărul de eșantioane (puncte achiziționate) ale fazei normalizate experimentale $\varphi_{N_{exp}}(L)$ corespunzătoare unor valori diferite ale grosimii lichidului de cuplaj iar $\varphi_{N_{teoret}}(L)$ este valoarea calculată (cu ajutorul modelului matematic) a fazei normalizate. În cazul fitării amplitudinii fazei experimentale obținute prin scanarea grosimii lichidului de cuplaj, funcția χ^2 este descrisă de ecuația:

$$\chi_{A_{NL}}^2 = \frac{1}{N_L - 1} \sum_{j=1}^{N_L-1} [A_{N_{expj}}(L) - A_{N_{teoretj}}(L)]^2 \quad (4.14)$$

În cazul în care se utilizează ambele componente ale semnalului PPE normalizat, funcția χ^2 este descrisă de suma dintre funcțiile $\chi_{A_{NL}}^2$ - corespunzătoare amplitudinii și $\chi_{\varphi_{NL}}^2$ - corespunzătoare fazei:

$$\chi_L^2 = \frac{1}{N_L - 1} \sum_{j=1}^{N_L-1} [A_{N_{expj}}(L) - A_{N_{teoretj}}(L)]^2 + \frac{1}{N_L - 1} \sum_{j=1}^{N_L-1} [\varphi_{N_{expj}}(L) - \varphi_{N_{teoretj}}(L)]^2 \quad (4.15)$$

Eroarea σ_p a estimării parametrului p este descrisă de ecuația:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{2}{N \frac{\partial^2 \left(\chi^2(p) / \chi_{\min}^2 \right)}{\partial p^2}}} \quad (4.16)$$

în care: N este numărul de puncte experimentale utilizate, χ_{\min}^2 este valoarea minimă a funcției „hi - pătrat” iar χ^2 este valoarea funcției „hi - pătrat” corespunzătoare variației parametrului p în jurul valorii optime.

4.2.2. Posibilitățile de determinare a parametrilor termici

În ceea ce privește alegerea parametrului scanat (de control), se poate arăta că determinările experimentale cu scanarea grosimii unui strat fluid al sistemului multistrat sunt mai precise decât măsurătorile cu scanarea frecvenței de modulație a radiației optice deoarece variația frecvenței determină în primul rând schimbarea factorului instrumental și implicit a raportului semnal-zgomot caracteristic fiecărei frecvențe de modulație.

4.2.2.1. Determinarea efuzivității termice a substratului

Deoarece dintre parametrii caracteristici materialului dispus ca și substrat, semnalul FPPE depinde doar de efuzivitatea ultimului strat al celulei de detecție, cea mai simplă aplicație a configurației FPPE de detecție se referă la determinarea efuzivității termice a substratului în condițiile în care se cunosc parametrii termici și geometrici ai tuturor celorlalte straturi. Dacă substratul este un material solid, se poate utiliza o celulă de măsură cu patru straturi iar în cazul în care substratul este un material lichid, se poate utiliza o celulă de măsură cu cinci straturi.

4.2.2.2. Determinarea parametrilor termici ai unui strat intermediar al celulei de măsură

Dacă se intenționează determinarea uneia dintre cele două proprietăți termice caracteristice unui strat intermediar (difuzivitatea sau efuzivitatea termică) care intervin în modelul matematic al configurației FPPE (Tab. 4.1), este necesară cunoașterea celeilalte proprietăți termice.

În cazul în care este necesară caracterizarea completă (din punct de vedere al proprietăților sale termice) a unui strat intermediar al celulei de măsură, s-a arătat că sunt necesare cel puțin două curbe experimentale obținute prin scanarea grosimii lichidului de cuplaj, la două valori diferite

ale frecvenței de modulare a radiației optice. Totuși, cu cât numărul de curbe experimentale obținute prin scanarea grosimii lichidului de cuplaj la frecvențe diferite, cu atât precizia determinării celor două proprietăți termice este mai mare.

4.2.2.3. Metoda autoconsistenta de caracterizare completa a unui lichid din punctul de vedere al proprietatilor sale termice

Asa cum s-a aratat, caracterizarea completa din punct de vedere termic a unui lichid presupune determinarea a doua proprietati termice ale acestuia. O metoda de caracterizare completa a unui fluid (din punctul de vedere al proprietatilor sale termice), alternativa celei care presupune efectuarea unor masuratori complexe (cu doi parametrii de control), a fost denumita metoda „auto - consistenta” [1], iar secventa sa de desfasurare este descrisa schematic in Fig. 4.8.

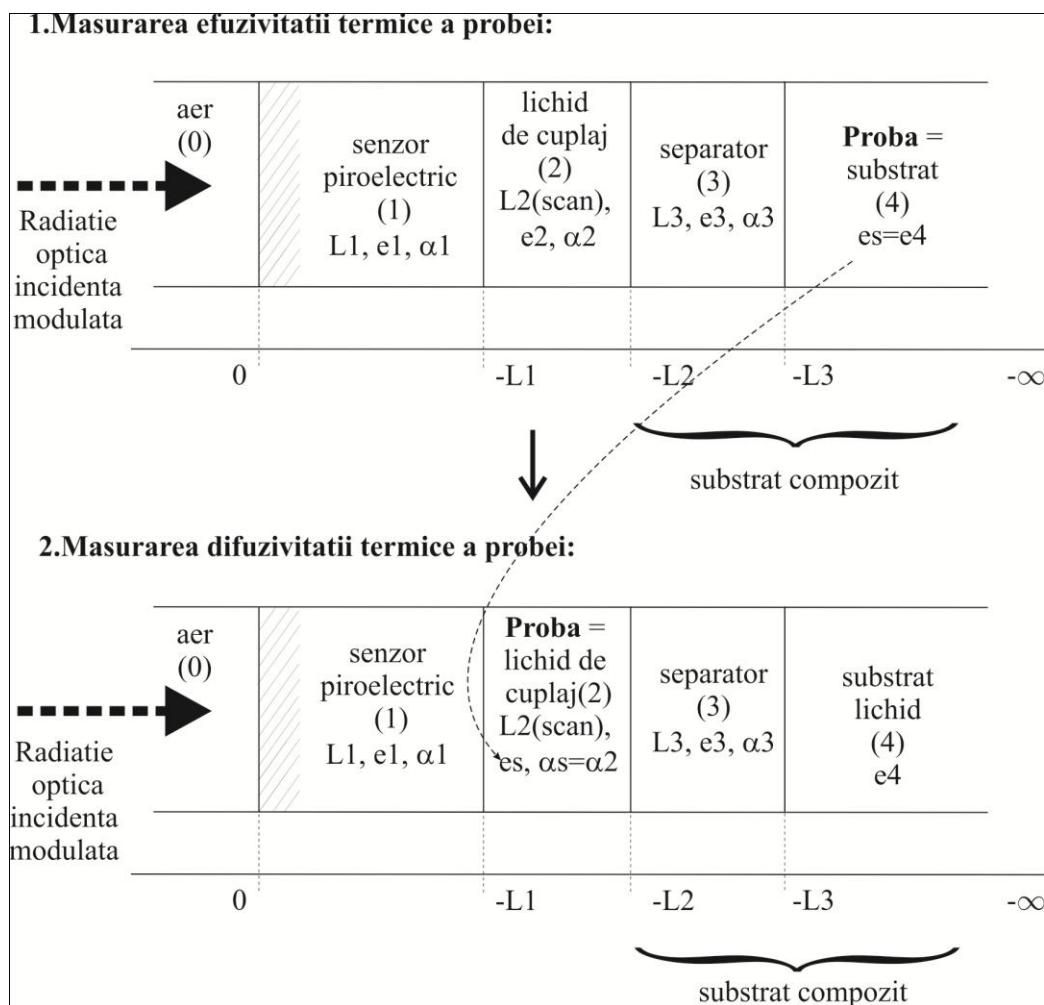


Fig. 4.8 – Procedura de lucru caracteristica metodei autoconsistente

In a doua instanta, lichidul de interes este dispus drept lichid de cuplaj intr-o celula de masura cu cinci straturi, a carei substrat are o efuzivitate cunoscuta. Prin efectuarea unei masuratori cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj, se obtine un nou set de date experimentale. Datele experimentale sunt prelucrate utilizand de asemenea un algoritm simplu de fitare, iar valoarea determinata anterior a efuzivitatii lichidului este folosita ca si parametru cunoscut. Astfel se poate determina difuzivitatea lichidului masurat. Aceasta metoda a fost aplicata pentru determinarea proprietatilor termice ale unor lichide simple, ale caror difuzivitati si efuzivitati sunt relativ bine cunoscute, existand numeroase raportari ale valorilor acestora. Astfel, intr-o prima secventa de masura, ca si lichid substrat al celulei de masura s-a utilizat etilen glicolul, glicerina, uleiul siliconic si uleiul mineral. Drept lichid de cuplaj s-a utilizat un fluid cu parametrii termici bine cunoscuti: apa. Fazele experimentale normalizate obtinute, pentru o frecventa de modulare de 1Hz, in urma scanarii grosimii lichidului de cuplaj, impreuna cu cel mai bun fit al acestora si cu valorile efuzivitatii termice extrase in urma procesului de fitare sunt reprezentate in Fig. 4.9.

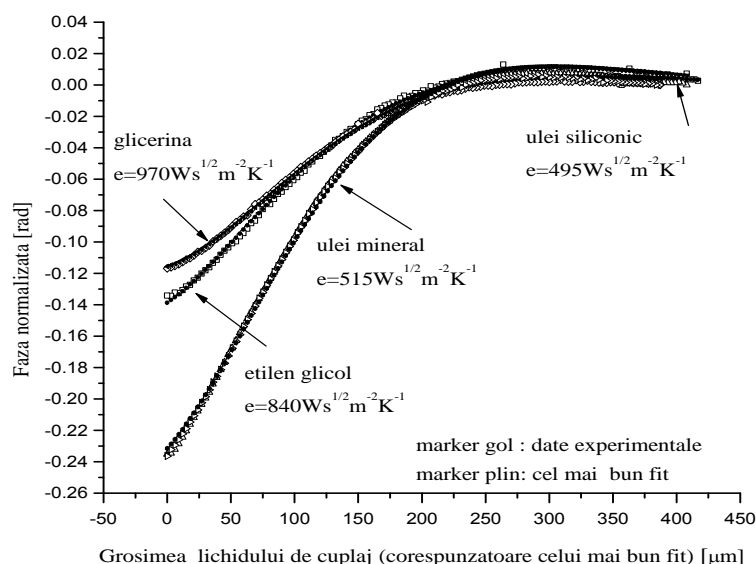


Fig. 4.9 – Fazele normalizate impreuna cu cel mai bun fit al acestora, obtinute in cazul unei celule de masura care utilizeaza apa drept lichid de cuplaj si lichidele necunoscute drept substrat pentru o frecventa de modulare a radiatiei de 1Hz

In secventa urmatoare, dispozitivul destinat continerii substratului lichid a fost umplut cu acelasi lichid cu proprietatile termice cunoscute iar substratul compozit a fost instalat ca si substrat al celulei de masura. Drept fluid de cuplaj s-au utilizat aceleasi fluide necunoscute. In urma unor procese de masura simple, cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj s-au obtinut fazele

experimentale normalizate prezentate in Fig. 4.10. Folosind valorile parametrilor termici considerati cunoscuti (printre care sunt si valorile deduse ale efuzivitatii termice) si fazele experimentale, prin intermediul unui proces de fitare cu doi parametri de fit (difuzivitatea termica a lichidului de cuplaj si offset-ul grosimii acestuia), s-au obtinut cel mai bun fit al datelor experimentale corespunzator difuzivitatii termice prezentate in Fig. 4.10. In Fig. 4.11 sunt reprezentate grafic aceleasi valorile obtinute pentru efuzivitatiile si difuzivitatiile termice ale lichidelor investigate, impreuna cu erorile acestora si cu valorile raportate in literatura de specialitate.

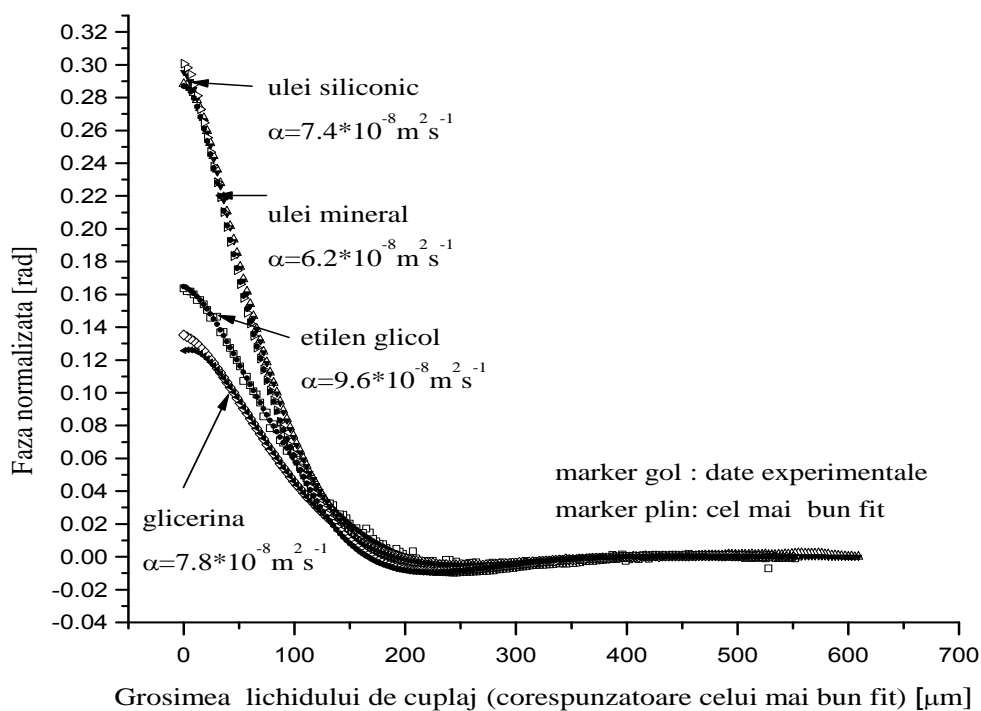


Fig. 4.10 – Fazele normalizate impreuna cu cel mai bun fit al acestora, obtinute in cazul unei celule de masura care utilizeaza apa drept substrat fluid iar drept lichid de cuplaj, lichidele cu parametrii termici necunoscuti, pentru o frecventa de modulare de 1Hz

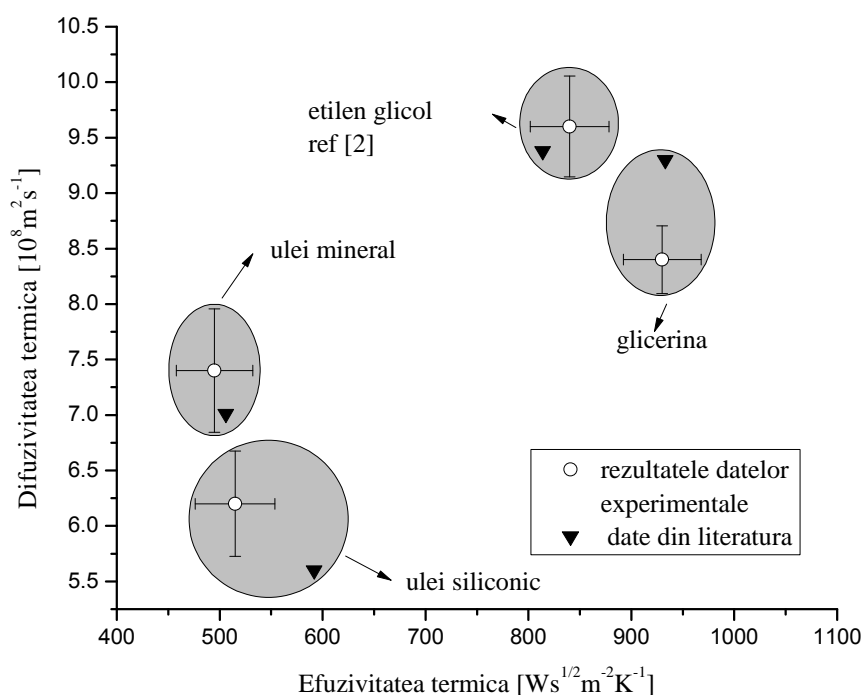


Fig. 4.11 – Comparatie între valorile obtinute ale parametrilor termici ai lichidelor investigate, eroriile acestora si datele raportate in literatura

4.3. Caracterizarea substanțelor în stare condensată cu ajutorul calorimetriei fotopiroelectrice

În cazul materialelor solide, dacă acestea sunt materiale masive (bulk), acestea pot fi dispuse drept substrat într-o celulă de măsură cu patru straturi. Prin prelucrarea datelor experimentale se obține efuzivitatea termică a materialului investigat. Probele solide care se pot măsura în acest mod sunt materialele brute, omogene: metale, substanțe amorfe, etc. Într-o configurație de măsură cu cinci straturi, se pot măsura inclusiv pulberile (cu diferite grade de compactizare) sau amestecuri de solide și lichide (materiale compozite), acestea îndeplinind rolul de substrat și fiind izolate de contactul fizic cu lichidul de cuplaj prin intermediul stratului separator. De asemenea, solidele subțiri (cu grosimi medii de ordinul sutelor de micrometrii) pot fi dispuse drept strat separator într-o celulă de măsură cu cinci straturi, prin prelucrarea datelor experimentale obținându-se efuzivitatea termică și/sau difuzivitatea termică a materialului investigat.

În cazul substanțelor lichide, acestea pot fi dispuse drept substrat într-o celulă de măsură cu cinci straturi, prin prelucrarea datelor experimentale obținându-se efuzivitatea termică a lichidului investigat. Deoarece în această configurație lichidul este introdus în dispozitivul destinat

conținerii substanței investigate în timpul procesului de măsură, acest tip de determinări sunt robuste (cu grad mare de repetabilitate a rezultatelor experimentale) deoarece se poate asigura inerția lichidului pe întreaga durată a măsurătorii. Totodată, în acest mod se poate investiga o gamă largă de lichide

4.3.1. Caracterizarea substanțelor solide cu ajutorul calorimetriei fotopiroelectrice

În vederea demonstrării preciziei metodei de măsură a efuzivității termice a materialelor solide, au fost investigate materiale simple (metale, materiale amorfe, etc.), datele obținute fiind comparate cu cele din literatura de specialitate. De asemenea, a fost măsurată efuzivitatea termică a unor materiale dentare solide, preparate în mod diferit și a fost investigată variația efuzivității termice a unor pastile solide, în funcție de presiunea aplicată în timpul comprimării unor pulberi de interes. În mod similar, în cazul materialelor solide subțiri dispuse drept strat separator (metale, sticlă, etc.), s-au utilizat valorile efuzivității termice din literatură și s-a urmărit extragerea difuzivității termice a acestora. Valorile obținute pentru difuzivitatea termică a solidelor subțiri investigate au fost comparate cu cele din literatura de specialitate. Metoda propusă a fost utilizată pentru caracterizarea din punct de vedere termic a unor straturi subțiri obținute prin oxidarea electrolică (anodizare) a aluminiului.

4.3.11. Caracterizarea pastilelor obținute din pulberi presate cu ajutorul calorimetriei PPE

Deoarece unele materiale solide de interes se prezintă sub forma unor pulberi, a fost necesară dezvoltarea unei metode PPE de măsură a proprietăților termice ale pulberilor. Acestea sunt, în general, alcătuite din substanțe relativ complexe sau din substanțe care nu pot fi sintetizate sub formă monocristalină brută. Pastilele obținute pot fi introduse într-o configurație de măsură cu cinci straturi, îndeplinind rolul de substrat. Astfel se poate măsura efuzivitatea termică a pastilelor obținute. În scopul izolării pastilei (din punct de vedere mecanic și al transferului de masă) de lichidul de cuplaj, inițial s-a utilizat un strat separator din sticlă fixat pe suprafața pastilei presate cu un strat de vaselină siliconică (un fluid relativ inert din punct de vedere chimic și cu o vâscozitate considerabilă), care are rolul principal de eliminare a golurilor de aer dintre lama de sticlă și pastila din pulbere presată. Astfel, se obține un substrat compozit. Un material care prezintă un interes tot mai sporit pentru biofizica, pentru fabricarea materialelor dentare, etc. este hidroxiapatita, un material cristalin cu formula chimică: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, prezent în țesutul osos al mamiferelor. Acest material poate fi depus în straturi subțiri pe suprafața

protezelor osoase, pentru a asigura biocompatibilitatea acestora. Astfel, un aspect al biocompatibilității se refera la obtinerea unor proteze cu proprietatiile termice relativ apropiate de cele ale tesutului osos. Pentru aceasta, cunoasterea proprietatiilor termice ale hidroxiapatitei devine o chestiune importanta. Pentru a realiza pastile din hidroxiapatită pentru o gama largă de presiuni, aceasta a fost amestecată cu parafină fiziologică în concentrație masică de 10%. În scopul obținerii unei precizii ridicate a determinărilor experimentale, s-au realizat măsurători cu doi parametri de control: frecvența de modulare a radiației (s-au utilizat două valori ale acesteia: 1 și 2 Hz) și grosimea lichidului de cuplaj. De asemenea, în scopul creșterii preciziei rezultatelor experimentale, efuzivitatea termică a substratului a fost extrasă prin fitarea atât a amplitudinii cât și a fazei semnalului PPE normalizat achiziționat în funcție de grosimea lichidului de cuplaj (pentru cele două valori ale frecvenței). În Fig. 4.12, este reprezentată variația amplitudinii PPE experimentale, împreună cu cel mai bun fit al acesteia, pentru frecvența $f=1\text{Hz}$ iar în Fig. 4.13 este reprezentată variația aceleiași componente a semnalului, pentru frecvența $f=2\text{Hz}$. În Fig. 4.14, este reprezentată variația fazei PPE experimentale, împreună cu cel mai bun fit al acesteia, pentru frecvența $f=1\text{Hz}$ iar în Fig. 4.15 este reprezentată variația aceleiași componente a semnalului, pentru frecvența $f=2\text{Hz}$. Valorile efuzivității termice și erorile obținute pentru pastilele utilizate drept substrat sunt prezentate în Tab. 4.3.

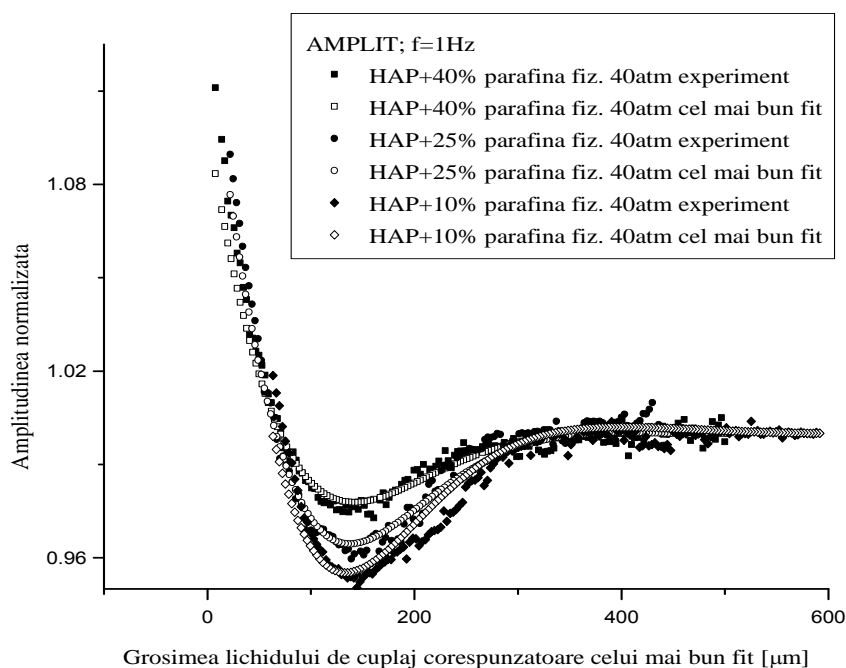


Fig. 4.12 – Variația amplitudinilor PPE normalizate, împreună cu cel mai bun fit al acestora, pentru frecvența de modulare de 1Hz, în cazul utilizării unui substrat compozit care conține pastile din pulbere de HAP, presate la trei valori diferite ale presiunii

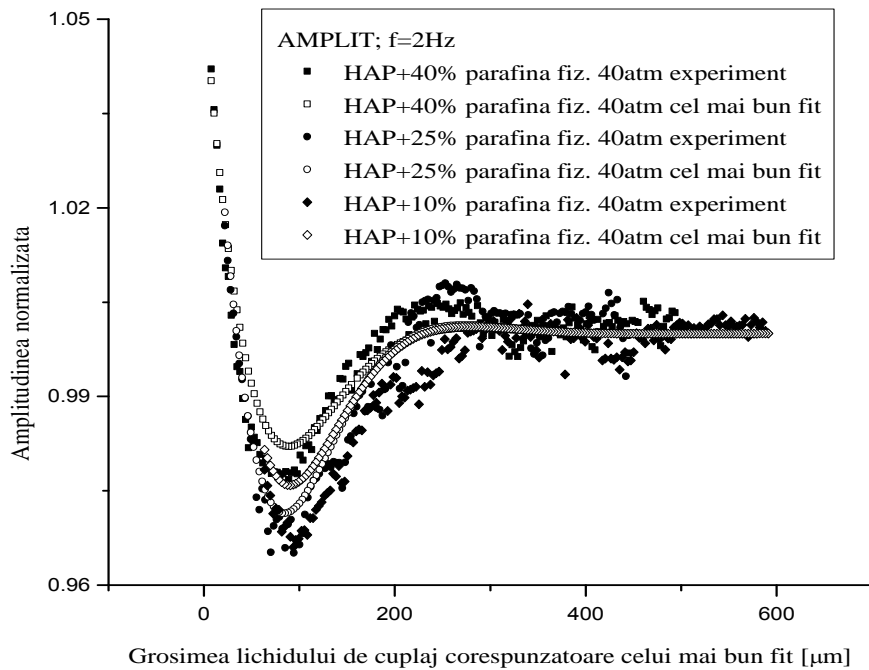


Fig. 4.13 – Variația amplitudinilor PPE normalizate, împreună cu cel mai bun fit al acestora, pentru frecvența de modulare de 2Hz, în cazul utilizării unui substrat compozit care conține pastile din pulbere de HAP, presate la trei valori diferite ale presiunii

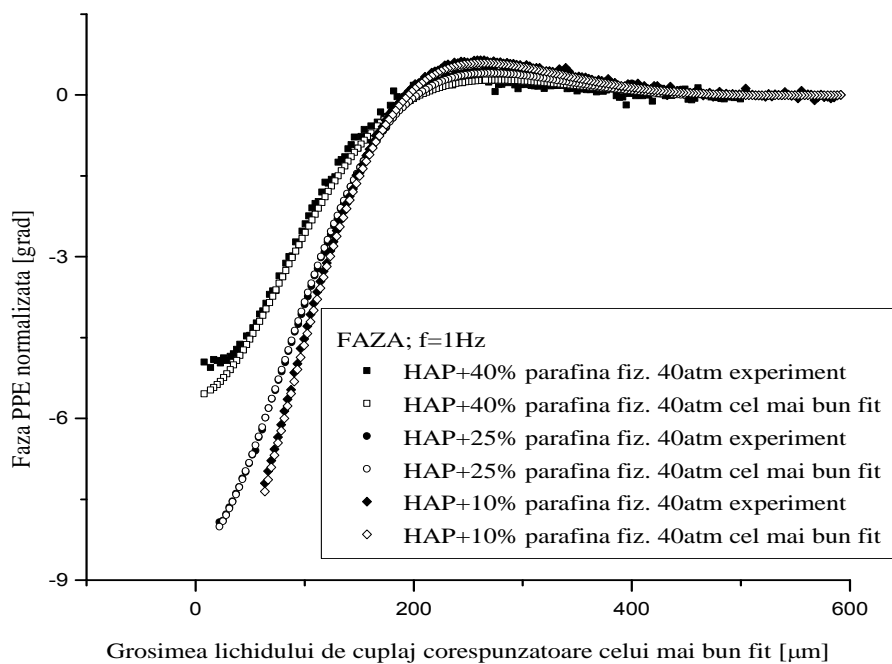


Fig. 4.14 – Variația fazelor PPE normalizate, împreună cu cel mai bun fit al acestora, pentru frecvența de modulare de 1Hz, în cazul utilizării unui substrat compozit care conține pastile din pulbere de HAP, presate la trei valori diferite ale presiunii

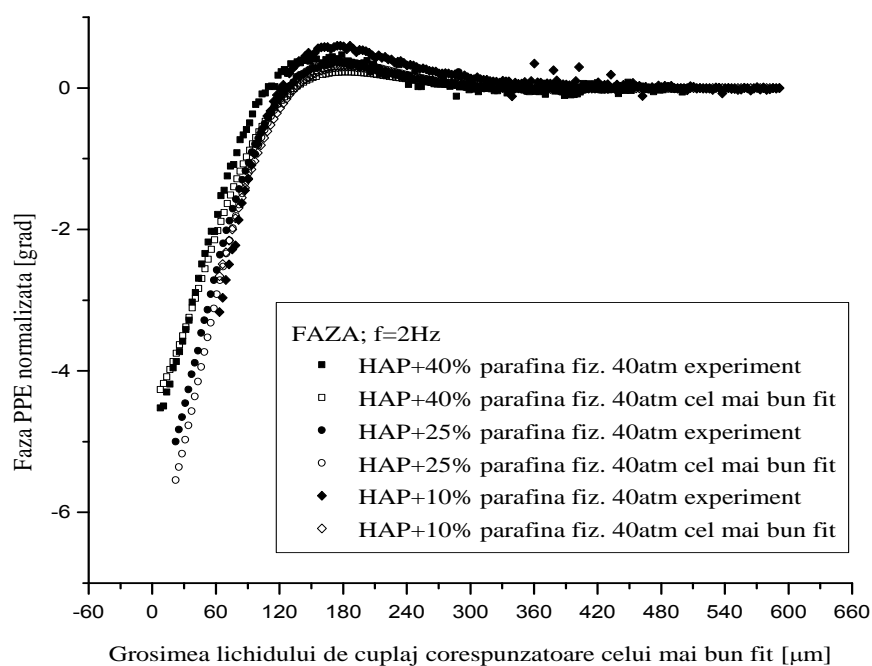


Fig. 4.15 – Variația fazelor PPE normalizate, împreună cu cel mai bun fit al acestora, pentru frecvența de modulare de 2Hz, în cazul utilizării unui substrat compozit care conține pastile din pulbere de HAP, presate la trei valori diferite ale presiunii

Tab. 4.2 – Efuzivitatea termică a substratului, pentru diferite valori ale presiunii utilizate pentru confecționarea pastilelor de hidroxiapatita cu 10% parafina (procent masic)

	p=10 atm (p=103.28 tonef/m ²)	p=25 atm (p=258.2 tonef /m ²)	p=40atm (p=413.1 tonef /m ²)
Efuzivitatea termică [Ws ^{1/2} m ⁻² K ⁻¹]	259.2(±1,5)	318.4(±3,2)	475.5(±4,5)

Din Tab. 4.2 rezulta ca efuzivitatea termica a pastilelor creste odata cu cresterea presiunii. In literatura de specialitate, pentru efuzivitatea termica a pastilelor din hidroxiapatitei presata si sinterizata, s-au obtinut valori ale efuzivitatiei termice cuprinse in intervalul: 668 ÷ 805 Ws^{1/2}m⁻²K⁻¹ (in functie de timpul de prelucrare mecanica).

4.3.1.2. Caracterizarea solidelor subțiri cu ajutorul calorimetriei PPE

Configurația de măsură FPPE cu cinci straturi permite determinarea proprietăților termice ale unui material cu grosimea fizică comparabilă cu lungimea de undă termică, dacă acest material este dispus drept strat separator [6]. În scopul evaluării posibilității extragerii difuzivității termice a materialului separator, în condițiile în care se cunosc efuzivitatea termică și grosimea fizică a acestuia, s-au realizat măsurători cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj (parametru de control), utilizând etilen glicol dispus drept lichid de cuplaj precum și ca substrat ($\alpha_{EG}=9,38*10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ și $e_{EG}=814 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$). În Fig. 4.18 este reprezentată variația fazei semnalului FPPE normalizat, în funcție de variația parametrului de control, împreună cu cel mai bun fit al acesteia, în cazul utilizării unui material separator din Al, cu grosimea $L_3=150 \text{ }\mu\text{m}$. În timpul procesului de fitare, pentru efuzivitatea stratului din Al, s-a folosit valoarea $e_{Al}=25000 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

În Fig. 4.19 este reprezentată variația fazei semnalului FPPE normalizat, în funcție de variația parametrului de control, împreună cu cel mai bun fit al acesteia, în cazul utilizării unui material separator din sticlă, cu grosimea $L_3=220 \text{ }\mu\text{m}$. În cazul stratului din sticlă, pentru fitarea curbei experimentale s-a utilizat o valoare a efuzivității $e_3=1500 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

Rezultatele obținute pentru difuzivitatea termică a materialelor utilizate drept strat separator sunt prezentate în Tab. 4.3, alături de datele extrase din literatura de specialitate.

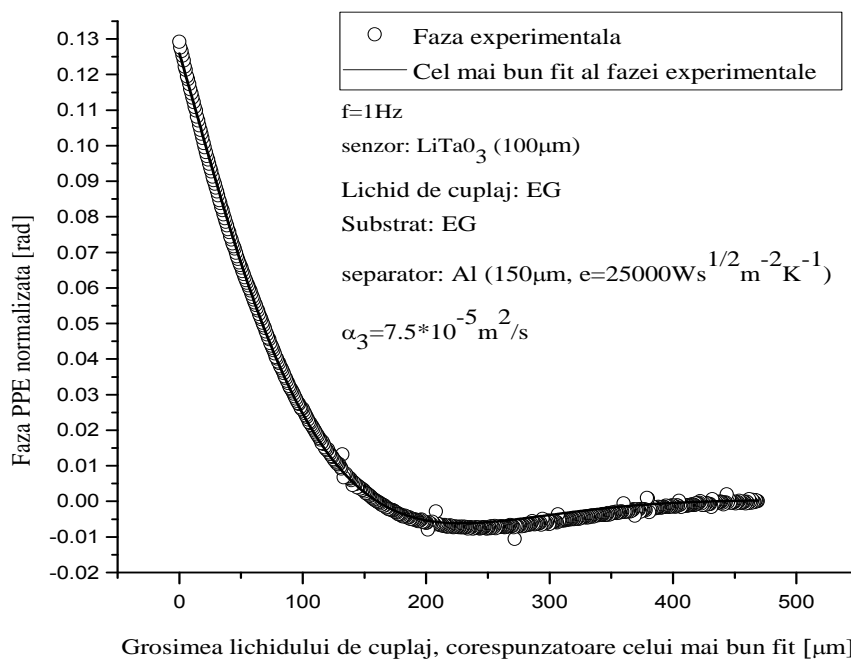


Fig. 4.18 – Faza semnalului PPE normalizat în cazul unei celule cu cinci straturi, prevăzute cu un separator din Al cu o grosime de 150 μm

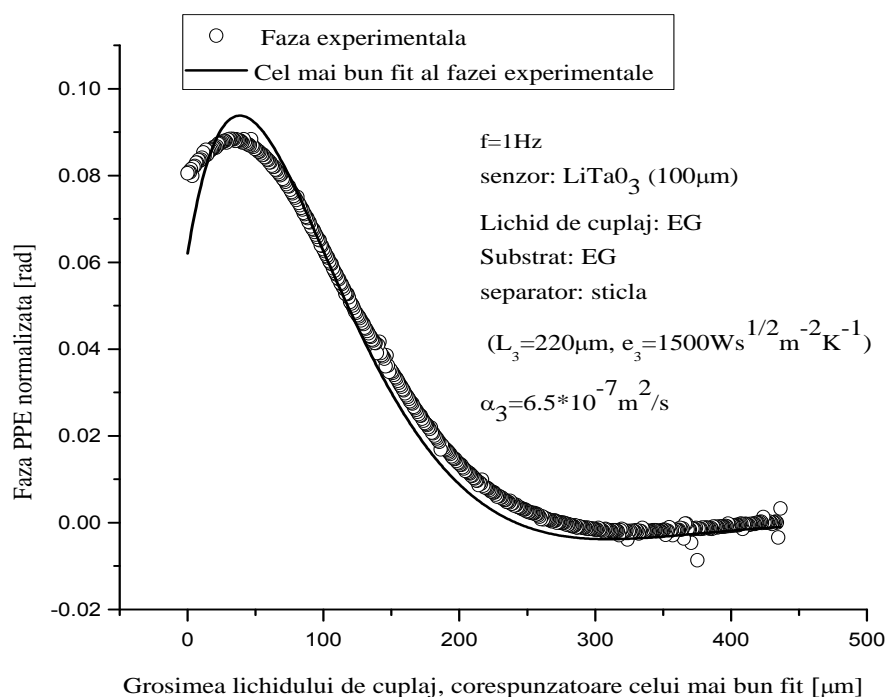


Fig. 4.19 – Faza semnalului PPE normalizat în cazul unei celule cu cinci straturi, prevăzute cu un separator din Al cu o grosime de 150 µm

Tab. 4.3 – Difuzivitatea termică a materialelor utilizate drept strat separator, și valorile efuzivității termice utilizate drept parametru cunoscut în procesul de fitare, alături de valorile defuzivității extrase din literatura de specialitate

Materialul stratului separator	Grosimea stratului separator (µm)	Efuzivitatea termica a stratului separator (Ws ^{1/2} m ⁻² K ⁻¹)	Dfuzivitatea termica a stratului separator x10 ⁻⁶ (m ² /s)	
			Rezultate experimentale	Rezultate din literatura
Cu (aliaj)	50	37000	61.4	32.9-117.3
Al (aliaj)	150	25000	75.2	35.1-87.9
otel	80	7200	3.3	3.5-19.7
sticla	200	1500	0.65	0.31-0.74

4.3.2. Caracterizarea substantantelor lichide cu ajutorul calorimetriei fotopiroelectrice

Celula de masura FPPE cu cinci straturi a fost utilizata pentru a masura proprietatiile termice ale lichidelor dispuse drept substrat [7]. Substratul lichid a fost alcatuit din amestecuri binare de apa – etilen glicol, apa – etanol si de apa – DMSO (dimetil sulfoxid). Deoarece au fost realizate dispozitive specializate in vederea continerii lichidului dispus drept substrat, au putut fi masurate proprietatiile termice ale unor solventi cu grad inalt de volatilitate (eter, cloroform, etc.) si apoi, au putut fi evidentiata diferente intre extracte din busuioc, in diversi solventi si prin metode diferite de extractie. De asemenea, utilizand aceste dispozitive s-a putut determina de asemenea efuzivitatea termica a unor substante chimice foarte corozive. Alternativ, s-au putut evidenta diferente relative intre proprietatiile termice ale unor amestecuri de apa si sare, la diferite concentratii.

4.3.2.1. Caracterizarea amestecurilor de lichide cu ajutorul calorimetriei PPE

Celula de masura utilizata pentru determinarea efuzivitatii termice a unor amestecuri de apa – etilen glicol, apa – etanol si de apa – DMSO (dimetil sulfoxid), este alcatuita dintr-un senzor din LiTaO_3 cu o grosime $L_1=100 \mu\text{m}$ ($\alpha_{\text{LiTaO}_3}=1,36*10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $e_{\text{LiTaO}_3}=3660 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$), lichid de cuplaj: apa ($\alpha_{\text{apa}}= 8.3*10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ si $e_{\text{sticla}}= 1300 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, L_{apa} – parametru de control), si un strat separator din sticla ($\alpha_{\text{sticla}}= 8.3*10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ si $e_{\text{sticla}}= 1300 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, $L_3=220 \mu\text{m}$). Lichidele investigate au fost dispuse intr-o incinta specializata in acest scop, astfel asigurandu-se compozitia constanta a amestecurilor (in special a celor de apa si etanol in timpul procesului de masura, etanolul fiind un lichid cu o volatilitate relativ ridicata).

Variatia fazelor experimentale a semnalului PPE normalizat, in functie de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diverse concentratii masice ale amestecurilor de apa – etilen glicol este reprezentata in Fig. 4.20.

In Fig. 4.21 este ilustrata dependenta efuzivitatii termice a amestecurilor de apa si etilen glicol, pentru concentratiile corespunzatoare curbelor prezentate in Fig. 4.20. Se poate observa dependenta liniara a efuzivitatii termice a substratului de concentratia masica a etilen glicolului in apa, care pune in evidenta absenta fenomenelor de asociativitate intre lichidele amestecului.

In Fig. 4.22 este ilustrata variatia fazelor experimentale a semnalului PPE normalizat, in functie de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diverse concentratii masice ale amestecurilor de apa – etanol.

In Fig. 4.23 este ilustrata dependenta efuzivitatii termice a amestecurilor de apa si etilen glicol, pentru concentratiile corespunzatoare curbelor prezentate in Fig. 4.22. Se poate observa dependenta neliniara a efuzivitatii termice a substratului de concentratia masica a etanolului in apa, care pune in evidenta existenta fenomenelor de asociativitate intre lichidele amestecului.

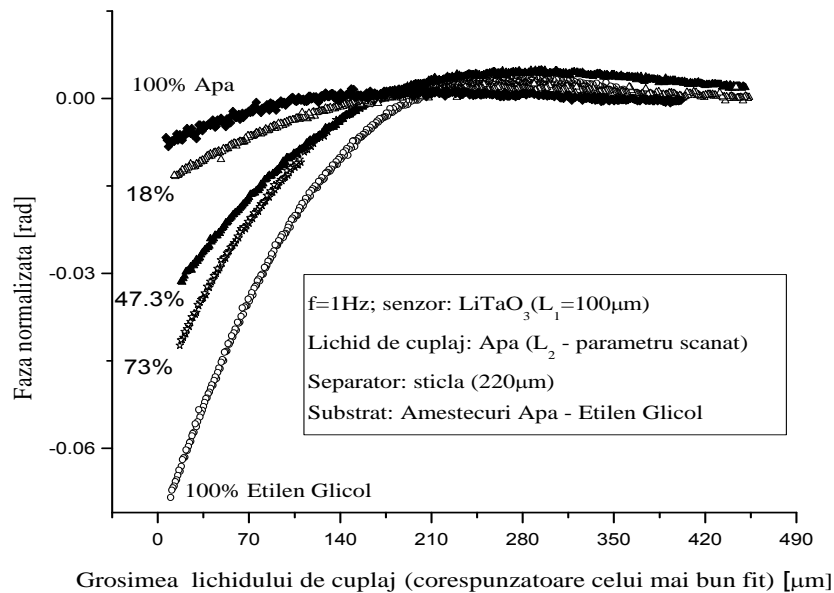


Fig. 4.20 – Faza semnalului PPE normalizat in cazul unei celule cu cinci straturi, avand drept substrat amestecuri de apa si etilen glicol, de diferite concentratii

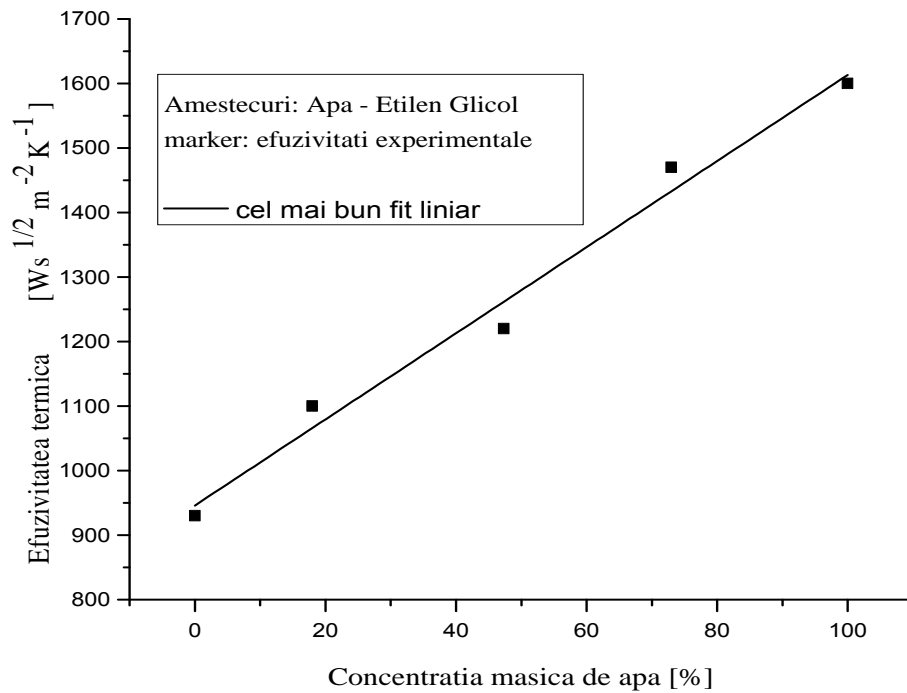


Fig. 4.21 – Dependenta efuzivitatii termice a amestecurilor de apa si etanol, extrase din faza semnalului PPE normalizat, in functie de concentratia de etanol in apa

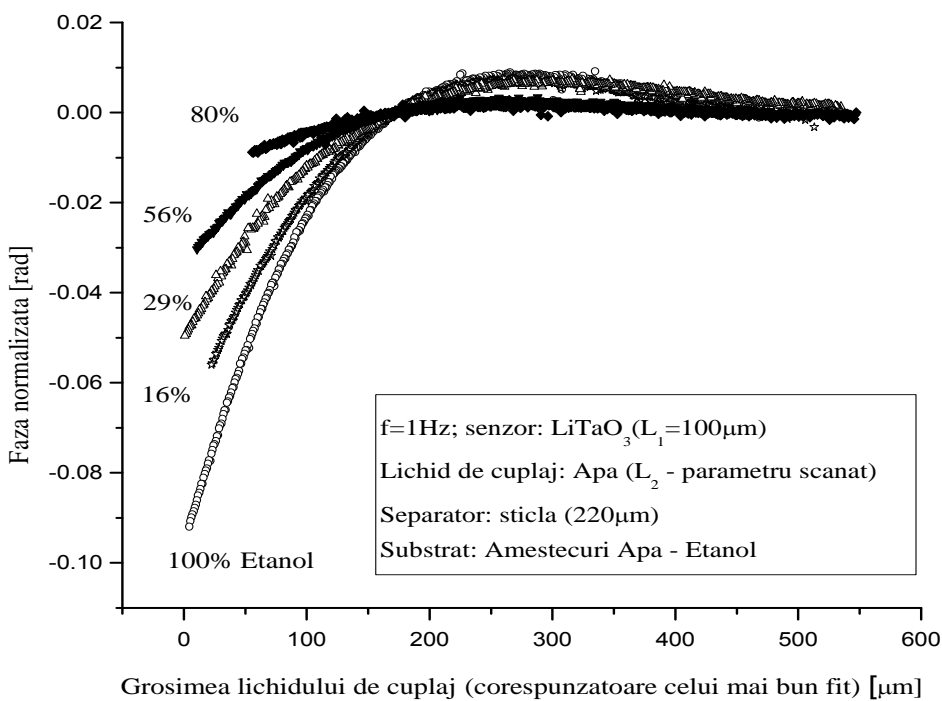


Fig. 4.22 – Faza semnalului PPE normalizat in cazul unei celule cu cinci straturi, avand drept substrat amestecuri de apa si alcool etilic, de diferite concentratii

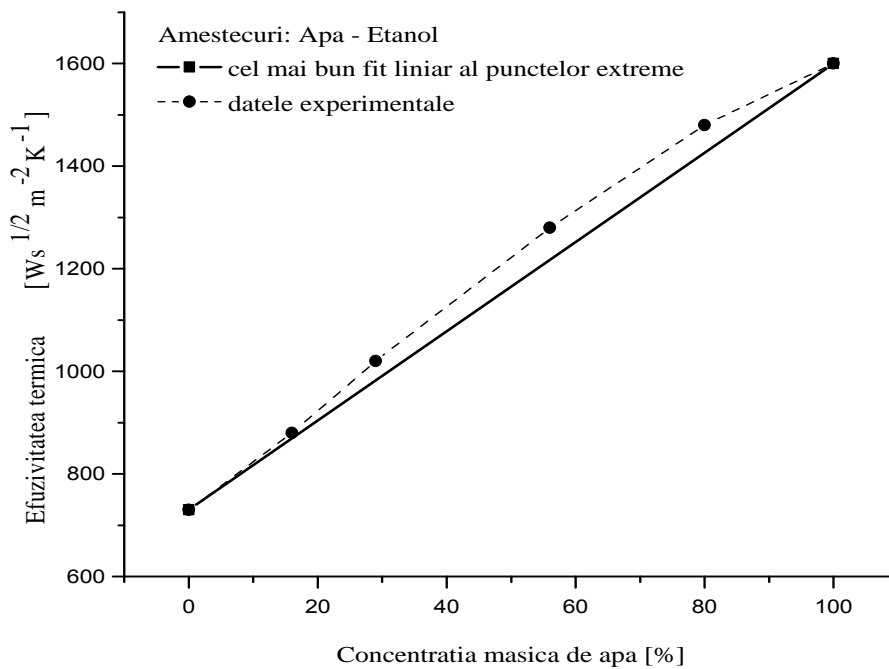


Fig. 4.23 – Dependenta efuzivitatiei termice a amestecurilor de apa si etanol, extrase din faza semnalului PPE normalizat, in functie de concentratia de etanol in apa

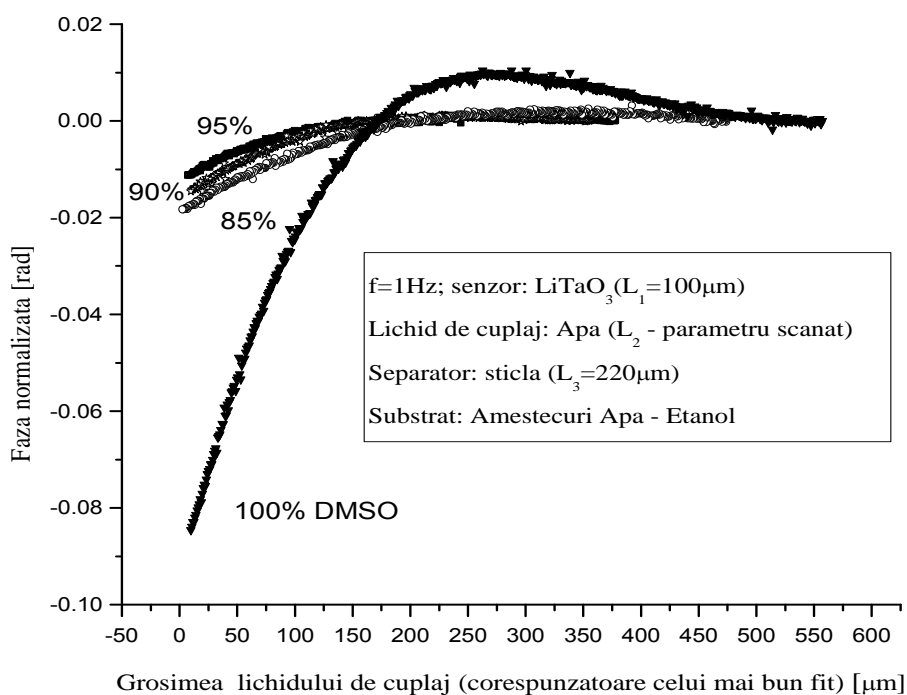


Fig. 4.24– Faza semnalului PPE normalizat in cazul unei celule cu cinci straturi, avand drept substrat amestecuri de apa si DMSO, de diferite concentratii

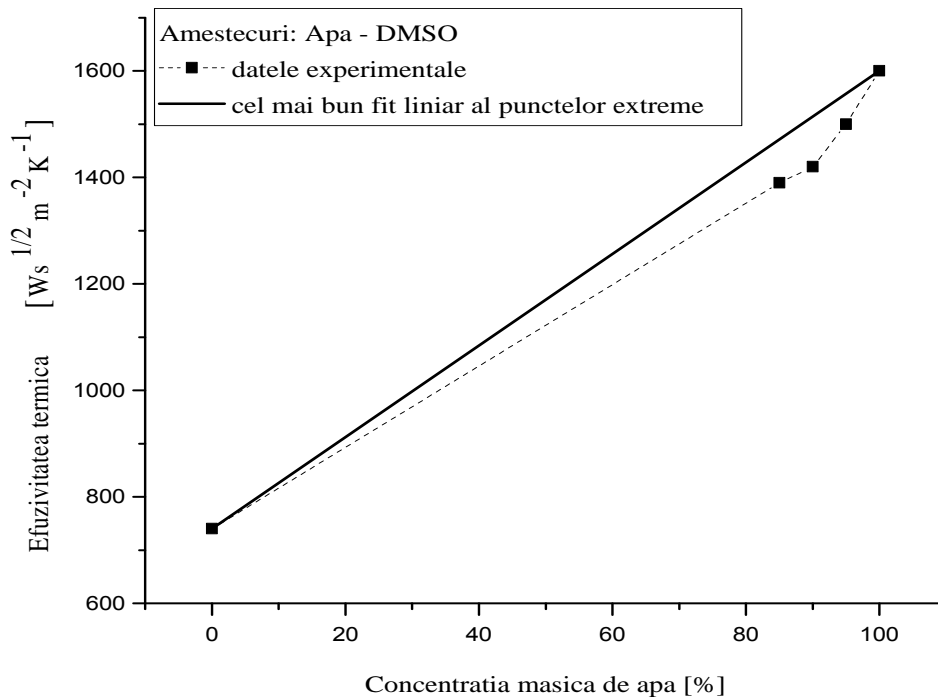


Fig. 4.25 – Dependenta efuzivitatii termice a amestecurilor de apa si DMSO, extrase din faza semnalului PPE normalizat, in functie de concentratia de DMSO in apa

In Fig. 4.24 este ilustrata variatia fazelor experimentale ale semnalului PPE normalizat, in functie de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diverse concentratii masice ale amestecurilor de apa – DMSO, pentru concentratii masice mici ale DMSO in apa. In Fig. 4.25 este ilustrata dependenta efuzivitatii termice a amestecurilor de apa si etilen glicol, pentru concentratiile corespunzatoare curbelor prezentate in Fig. 4.24. Se poate observa dependenta neliniara a efuzivitatii termice a substratului de concentratia masica a DMSO - ului in apa care pune in evidenta existenta fenomenelor de asociativitate intre lichidele amestecului.

4.3.2.4. Caracterizarea nanofluidelor cu ajutorul calorimetriei PPE

Nanofluidul este o clasa noua de fluide alcatuite dintr-un lichid purtator si particule (nanoparticule, nanofibre, nanotuburi, filamente, bare, folii sau picaturi) de dimensiuni nanometrice aflate in suspensie (coloidala), in mod ideal, stabila in timp. Nanofluidul cu particule de SiO₂ au fost preparate prin amestecarea mecanica a apei si a nanoparticulelor din SiO₂ de tipul AEROSIL® 300, produs de Evonik Degussa Corporation, avand dimensiunea medie de 7nm. Nanofluidul cu concentratii masice de nanoparticule de 1% si 3% in apa au fost preparate la KU Leuven, au fost dispuse ca si lichide de cuplaj si intr-o instalatie de masura cu patru

straturi: aer – senzor PZT – lichid de cuplaj – substrat metal. Intr-o prima secventa, s-a utilizat apa ca si lichid de cuplaj si s-a realizat o fitare multicurba utilizand drept parametru de fit efuzivitatea termica a substratului.

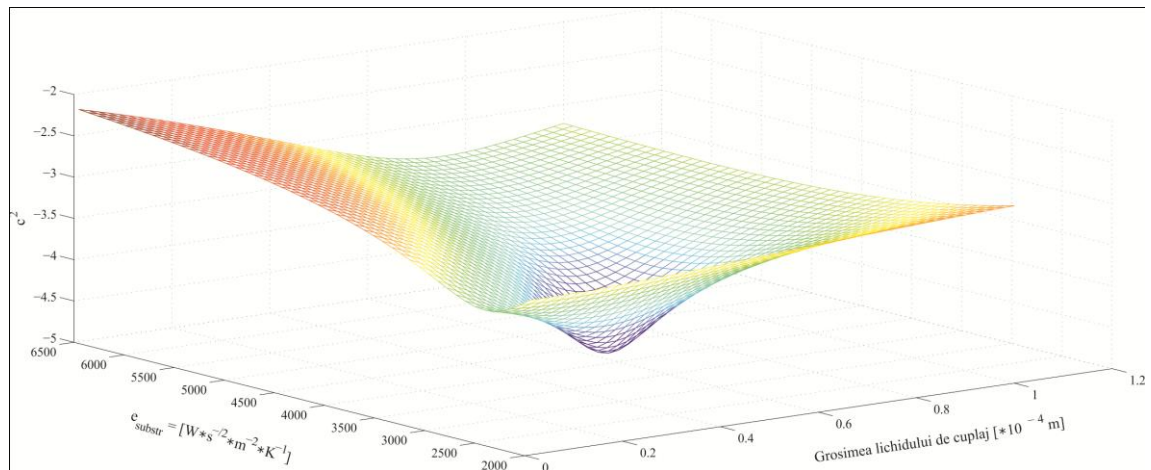


Fig. 4.26 – Suprafata tridimensionala a functiei hi-patrat, in functie de cei doi parametri de fit, in jurul minimului, pentru o celula de masura cu patru straturi: aer- senzor PZT-apa- substrat metalic

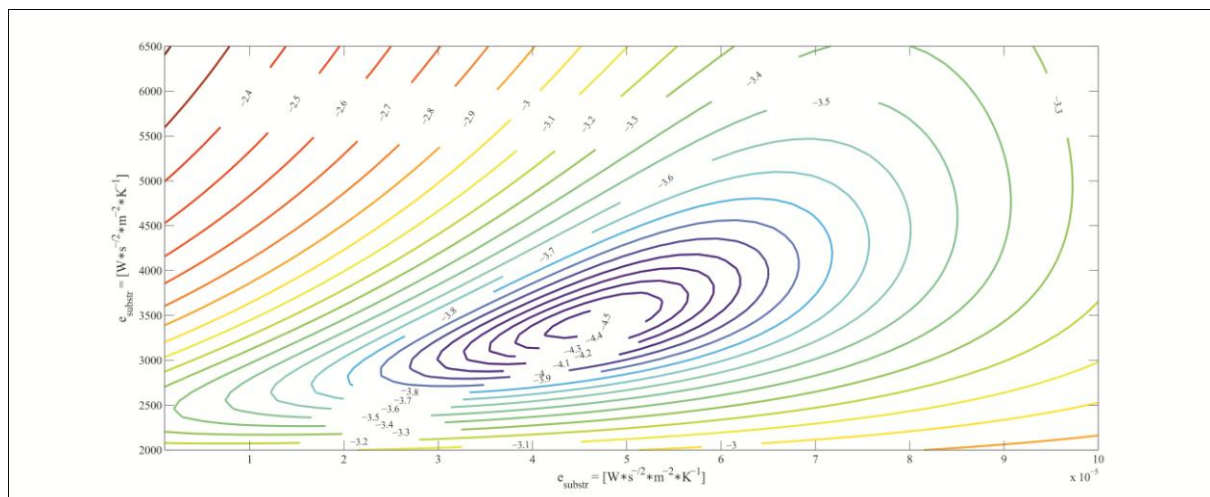


Fig. 4.27 – Harta de contur a functiei de eroare, in jurul minimului, pentru o celula de masura cu patru straturi: aer- senzor PZT-apa- substrat metalic

Pentru a evalua eroarea determinarii experimentale s-a realizat o analiza a variatiei functiei hi-patrat utilizata pentru fitarea datelor experimentale. In Fig. 4.26 si in Fig. 4.27 este reprezentata variatia functiei hi- patrat, in functie de valoarea efuzivitatii substratului si de offset-ul grosimii lichidului de cuplaj in jurul minimului sub forma unei suprafete tridimensionale, respectiv a unei harti de contur. Utilizand valorile prezentate ale parametrilor termici ai straturilor cunoscute, pentru efuzivitatea substratului s-a obtinut valoarea $\epsilon_{\text{substrat}}=3413 (\pm 23)Ws^{1/2}\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}$. In

continuare, pentru calcularea difuzivitatii si efuzivitatii termice ale lichidului de cuplaj, pentru efuzivitatea substratului celulei de masura s-a utilizat aceasta valoare.

Folosind aceasta valoarea estimata a efuzivitatii termice a substratului si introducand nanofluidul cu diverse concentratii ca si lichid de cuplaj, s-au efectuat masuratori combinate cu scanarea atat a frecventei de modulare a radiatiei optice cat si a grosimii lichidului de cuplaj. Datelele experimentale au fost fit-ate utilizand un procedeu de fitare multicurba cu parametrii de fit: difuzivitatea si efuzivitatea termica a lichidului de cuplaj. In Fig. 4.28 sunt reprezentate amplitudinile PPE experimentale normalizate impreuna cu cel mai bun fit al acestora, in functie de valorile celor doi parametrii de control: frecventa de modulare a radiatiei si grosimea lichidului de cuplaj iar in Fig. 4.29 sunt reprezentate fazele PPE experimentale normalizate impreuna cu cel mai bun fit al acestora, in functie de valorile celor doi parametrii de control. In Fig. 4.30 sunt reprezentate suprafetele tridimensionale corespunzatoare variatiei in jurul minimului a functiei hi-patrat utilizata pentru fitarea datelor experimentale. In Fig. 4.31 si 4.32 sunt reprezentate hartiile de contur care ilustreaza variatia aceleiasi functii in jurul minimului, in functie de efuzivitatea si difuzivitatea termica a lichidului de cuplaj, atunci cand acest lichid este unul dintre cele doua nanofluide masurate.

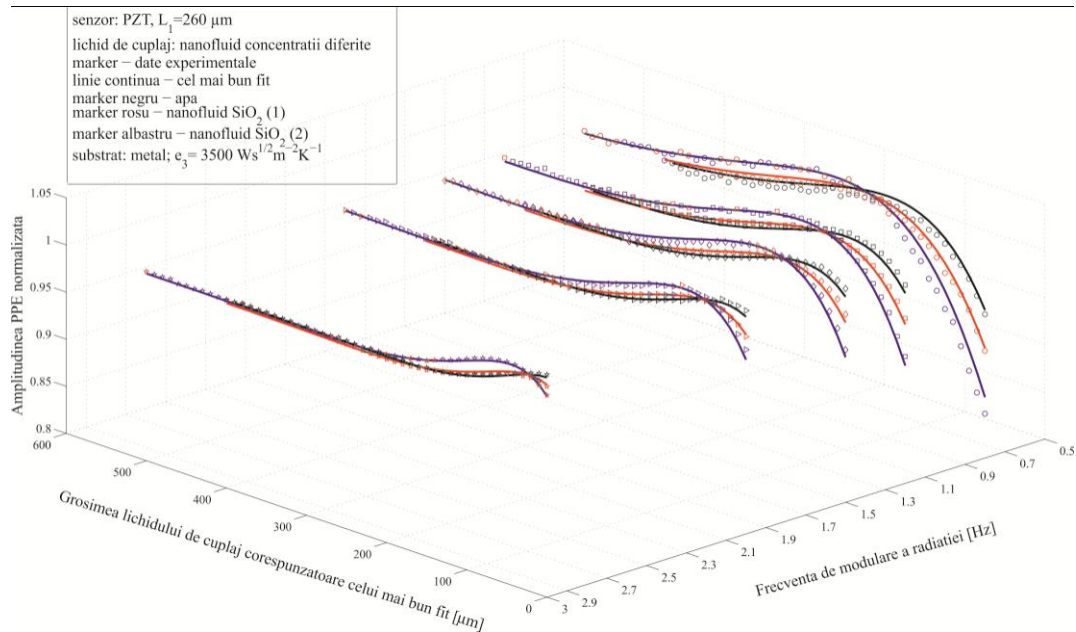


Fig. 4.28 – Amplitudinile semnalului PPE experimental normalizat si cel mai bun fit al acestora, in cazul unei celule cu cinci straturi, drept substrat nanofluide cu nanoparticule de SiO₂ cu diferite concentratii masice

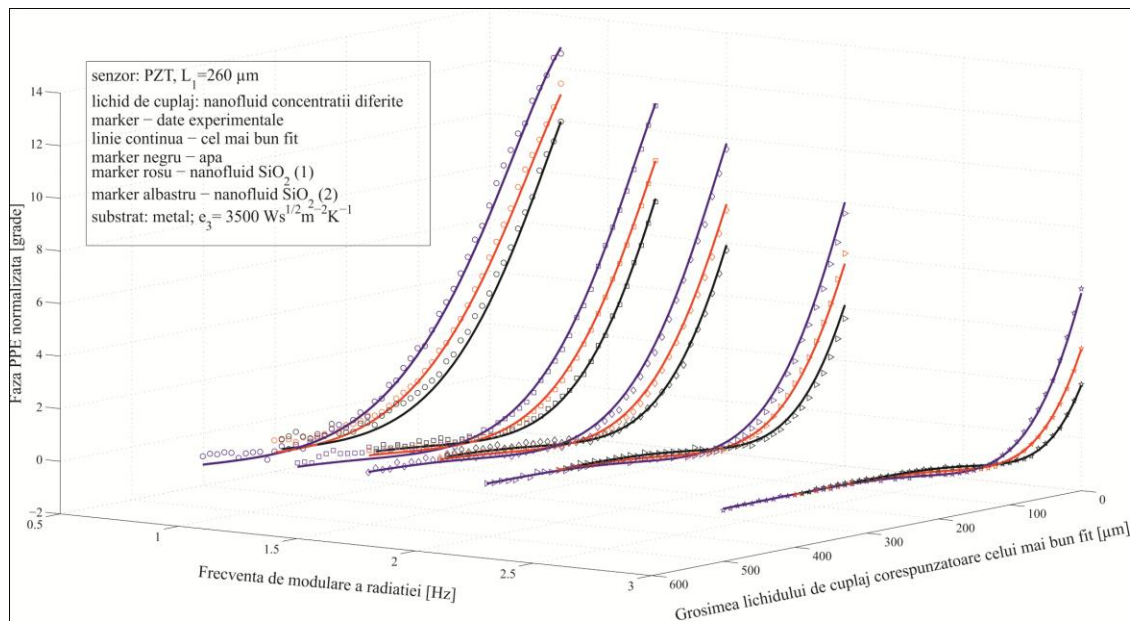


Fig. 4.29 – Fazele semnalului PPE experimental normalizat si cel mai bun fit al acestora, in cazul unei celule cu cinci straturi, drept substrat nanofluidice cu nanoparticule de SiO_2 cu

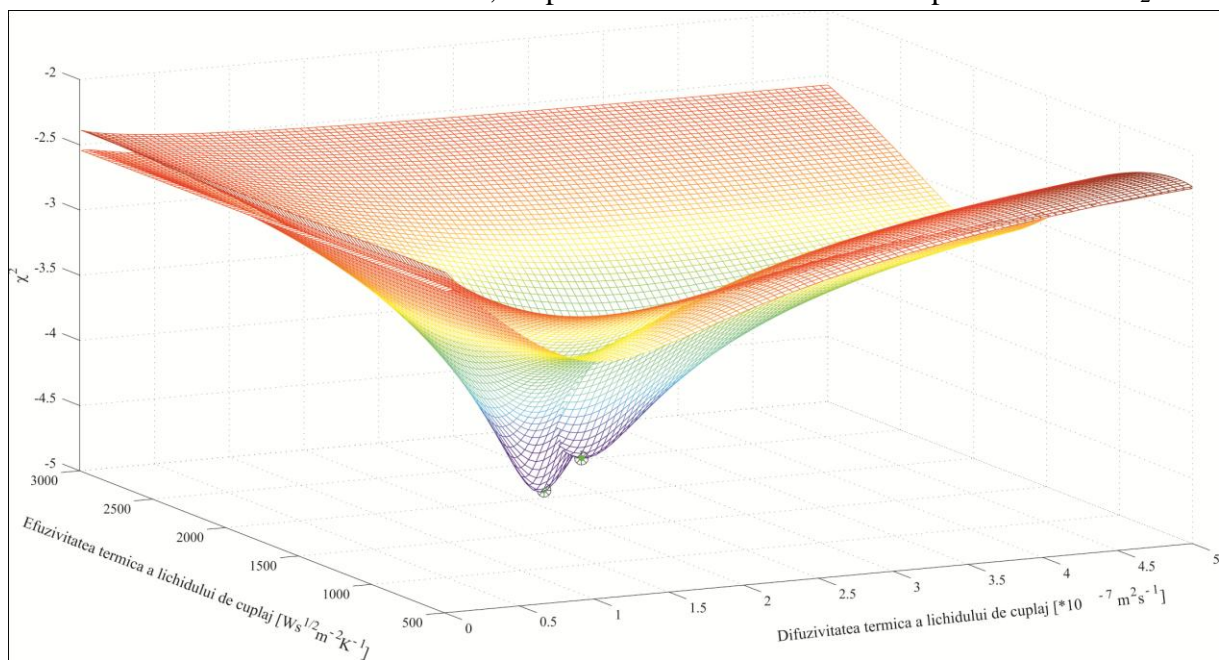


Fig. 4.30 – Comparatie între suprafețele tridimensionale ale funcției hi-patrat, in cazul utilizării ca si lichid substrat cele doua tipuri de nanofluidice mentionate

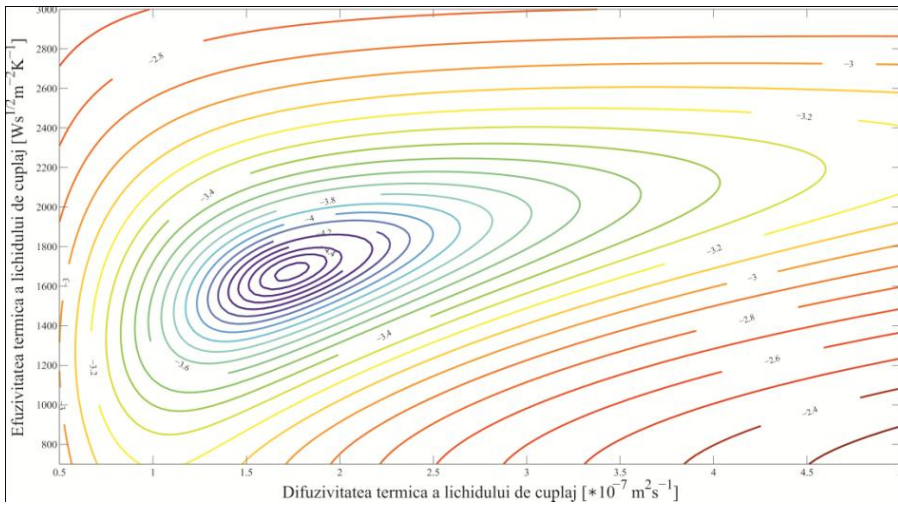


Fig. 4.31 – Harta de contur a functiei hi-patrat, in cazul utilizarii ca si lichid substrat nanofluid cu o concentratie a nanoparticulelor de 1%

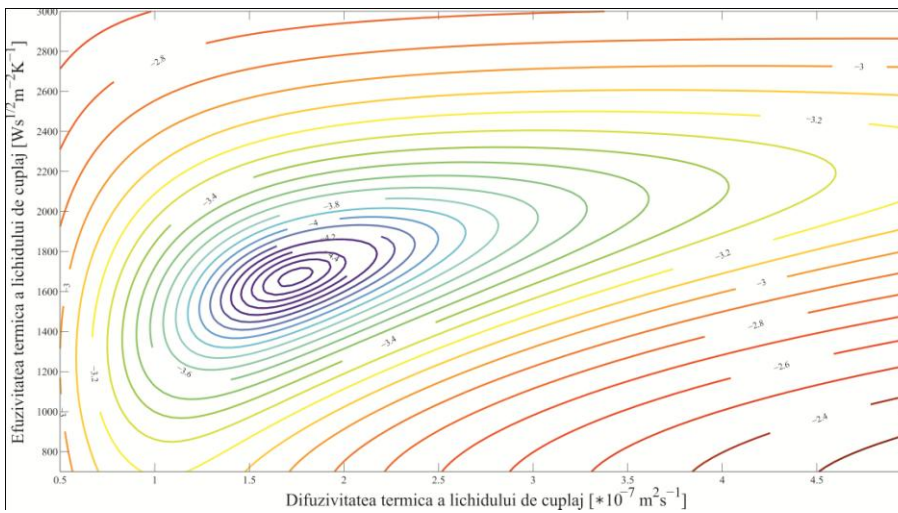


Fig. 4.32 –Harta de contur a functiei hi-patrat, in cazul utilizarii ca si lichid substrat nanofluid cu o concentratie a nanoparticulelor de 3%

In Tab. 4.4 sunt reprezentate valorile parametrilor termici (difuzivitatea si efuzivitatea termica) ale fluidelor utilizate ca si lichid de cuplaj, extrase din datele experimentale, impreuna cu conductivitatea termica si caldura specifica volumica, calculate cu ajutorul relatiilor (4.60) din parametrii determinati.

Tab. 4.4 – Parametrii termici extrasi din datele experimentale (difuzivitatea si efuzivitatea termica) si calculati, pentru diferite nanofluide cu nanoparticule de SiO₂

	Concentratia masica a nanoparticulelor de SiO ₂ (Concentratia volumica)	Difuzivitate a termica a probei [*10 ⁻⁷ m ² /s]	Efuzivitatea termica a probei [W*s ^{-1/2} *m ⁻² *K ⁻¹]	Efuzivitatea termica a substratului [W*s ^{-1/2} *m ⁻² *K ⁻¹]	Conductivitatea termica calculata a probei [*10 ⁻¹ W* m ⁻¹ *K ⁻¹]	Caldura specifica volumica calculata a probei [*10 ³ J*m ⁻³ *K ⁻¹]
1.	0% (0%)	1.47	1580	3413 ± 23	6.05	4120
2.	1% (0.37%)	1.96 ± 0.02	1544± 8.2	3413	6.35	3487
3.	3% (1.13%)	1.74 ±0.02	1626 ± 7.8	3413	6.78	3898

4.4. Teoria caracteristică calorimetriei PTR in configurație BPPTR de detecție. Aplicații posibile ale configurației BPPTR

În cele ce urmează, este prezentat modelul matematic care descrie semnalul PTR obținut în configurație BPPTR de detecție, pentru un sistem multistrat, cu trei, patru și cinci straturi. De asemenea, este prezentata și expresia teoretica a semnalului PTR in cazul unei celule de masura in configuratie BPPTR cu n straturi. În acest subcapitol, este prezentat totodată și procedeul de normalizare al semnalului PTR, procedeu care permite eliminarea completa a caracteristicilor spectroscopice a sistemului studiat si vor fi prezentate expresiile semnalului PTR normalizat, caracteristic sistemelor multistrat mentionate.

Modelul matematic propus a fost evaluat în primul rând pentru o celulă de detecție de trei straturi, prin realizarea unor determinări experimentale având drept obiectiv măsurarea efuzivității și difuzivității termice a unor materiale subțiri printr-un procedeu de scanare a frecvenței de modulare a radiației optice. De asemenea, au fost analizate posibilitățile de aplicare a calorimetriei PTR pentru evaluarea proprietăților termice utilizând sisteme multistrat cu patru și cinci straturi.

4.4.1. Modelul matematic al semnalului PTR în configurație BPPTR de detecție pentru o celulă de măsură multistrat

Considerăm un sistem multistrat aflat în condiții de echilibru termodinamic. Dacă suprafața exterioară a primului strat este iradiată cu o radiație optică modulată periodic, în urma absorbției radiației incidente la suprafața materialului optic absorbant este generată căldura. Excesul superficial de căldură determină creșterea temperaturii superficiale a materialului iradiat. Creșterea temperaturii superficiale a materialului iradiat determină modificarea spectrului de emisie al radiației termice emise în spațiu de către suprafața încălzită.

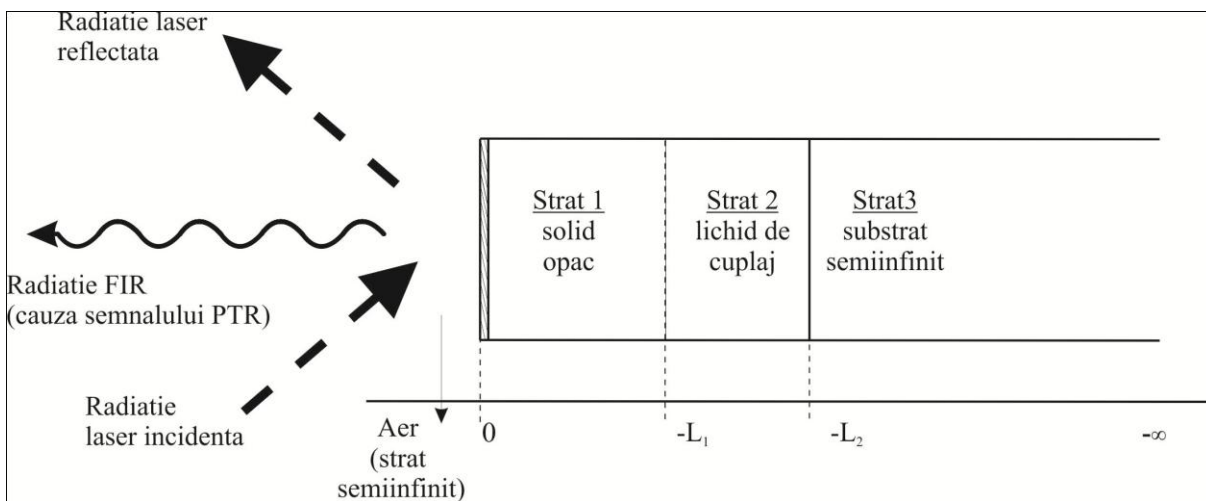


Fig. 4.33 – Reprezentare schematică a sistemului multistrat cu patru straturi utilizat pentru calorimetria PTR în configurație de măsură BPPTR

Astfel, în cazul unui sistem multistrat cu patru straturi (Fig.4.33), în condițiile în care primul strat, iradiat frontal, este opac din punct de vedere optic, dacă se rezolvă ecuațiile de difuzie termica, în aproximația propagării unidimensionale a căldurii, ținând cont de condițiile la limita se obține în cazul semnalului PTR ecuația:

$$V(f) = K(f) E_1 \frac{1 + \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1}}{1 - \rho_{12} e^{-2\sigma_1 L_1}} \quad (4.17)$$

în care $K(f)$ este factorul instrumental caracteristic instalației experimentale. Se poate arăta că E_1 depinde de proprietățile spectroscopice ale primului strat al sistemului (stratul 1). Printr-o operație de normalizare se pot elimina atât factorul instrumental cât și termenul E_1 (astfel înlăturându-se orice influență spectroscopică din modelul matematic care descrie semnalul radiometric normalizat). Dacă se optează pentru normalizarea semnalului PTR, relativ la

semnalul caracteristic unui sistem multistrat cu trei straturi (aer, strat 1 solid, strat 2 fluid), atunci semnalul utilizat pentru normalizare este descris de ecuația:

$$V_0(f) = K(f)E_1 \frac{1 + R_{12}e^{-2\sigma_1 L_1}}{1 - R_{12}e^{-2\sigma_1 L_1}} \quad (4.18)$$

în care coeficientul de reflexie al undei termice la interfața dintre straturile 1 și 2 este descris în ecuația (4.4). Semnalul PTR normalizat este descris de ecuația:

$$V_N(f) = \frac{V(f)}{V_0(f)} = \frac{(1 + \rho_{12}e^{-2\sigma_1 L_1})(1 - R_{12}e^{-2\sigma_1 L_1})}{(1 - \rho_{12}e^{-2\sigma_1 L_1})(1 + R_{12}e^{-2\sigma_1 L_1})} \quad (4.19)$$

Așa cum se poate observa, semnalul BPPTTR teoretic normalizat este o variabilă complexă dependentă doar de valorile efuzivității termice ale straturilor semiinfinite care mărginesc sistemul multistrat și de parametrii termici (efuzivitatea termică și difuzivitatea termică) și geometrice în cazul straturilor intermediare ale sistemului (întocmai ca și în cazul modelului matematic al configurației FPPE de detecție). Semnalul PTR este complet caracterizat prin cele două componente ale sale: amplitudinea și faza dar deoarece în multe cazuri amplitudinea semnalului PTR este susceptibilă la perturbații, de cele mai multe ori se preferă utilizarea doar a fazei experimentale în scopul extragerii parametrilor de interes. Configurațiile de detecție PTR cu patru și cinci straturi permit obținerea unei cavități termice rezonante cu grosime controlabilă, procesul de măsură constând în înregistrarea componentelor PTR în funcție de variația unui parametru scanat (de control). Parametrul de control poate fi: **i.** frecvența de modulare a radiației optice, în cazul celulelor de măsură cu trei straturi și **ii.** frecvența de modulare a radiației și/sau grosimea unui strat lichid intermediar în cazul celulelor de măsură cu patru și cinci straturi. De asemenea, ca și în cazul calorimetriei PPE, extragerea parametrilor termici de interes, utilizând datele PTR experimentale, se realizează prin fitarea componentelor semnalului PTR.

4.5. Posibilități de cuplare a tehnicilor PT noncontact (PTR) și a tehnicilor PT de contact (PPE)

Prin utilizarea unei instalatii de masura PPE cuplata cu PTR se pot achizitiona simultan doua semnale care contin informatie despre parametrii termici si geometrici ai sistemului studiat. Deoarece, asa cum s-a aratat, pentru a determina un parametru termic al unui strat al sistemului studiat, printr-o operatie simpla de fitare, este necesara cunoasterea celuiilalt parametru termic al stratului si deoarece semnalul PTR contine la randul sau informatie despre parametrii termici ai straturilor sistemului studiat, se poate considera premisa ca utilizand simultan cele doua semnale fototermice, fie se poate imbunatatii informatia extrasa despre parametrii termici ai straturilor sistemului, fie se poate extrage mai multa informatie altfel spus, fie se pot extrage din datele obtinute in urma singur proces de masura, ambii parametrii termici ai unui strat, fie se pot extrage parametrii termici caracteristici mai multor straturi ai sistemului multistrat.

4.5.1. Utilizarea simultana a tehnicilor PPE si PTR

Calorimeria PPE, în configurație FPPE de detecție presupune iradierea directă a unui senzor piroelectric la suprafața căruia sunt generate unde termice care se propagă prin senzor și prin straturile inferioare acestuia până când se atenuează complet. Semnalul piroelectric (ec. 4.43) este proporțional cu variația temporară a temperaturii medii a senzorului piroelectric. Această variație, la rândul său, depinde de proprietățile termice și geometrice ale straturilor sistemului multistrat din care face parte și senzorul.

Comparând metodele de obținere a semnalelor PPE si PTR, în cazul aceleiași configurații de detecție se observă că există următoarele diferențe principiale: **i.** obținerea expresiei semnalului PPE presupune obținerea expresiei temperaturii medii a senzorului iar obtinerea expresiei semnalului PTR presupune doar obținerea expresiei temperaturii medii a suprafeței emise și **ii.** soluția ecuației de difuzie termică pentru stratul iradiat al sistemului multistrat, utilizată pentru obținerea semnalului PTR presupune existența unui termen care reflectă pierderile radiative de energie emisă de suprafața încălzită sub forma radiației termice. Această diferență se estompează prin operația de normalizare a semnalului PTR. În privința primei deosebiri între cele două semnale, având in vedere că semnalul piroelectric trebuie să fie puternic influențat de substrat, este necesar ca senzorul piroelectric să fie subțire din punct de vedere termic. Acest deziderat poate fi realizat atât prin alegerea corespunzătoare a frecvenței de modulare a radiației, cât și prin alegerea utilizării unui senzor cât mai subțire posibil. De asemenea, ambele semnale prezintă

posibilitatea determinării parametrilor termici și geometrici ai straturilor inferioare stratului optic absorbant, coeficienții de reflexie ai undei termice la interfețele dintre straturi fiind identici. Astfel, apare posibilitatea utilizării semnalelor PPE și PTR achiziționate pentru același sistem multistrat, fie în scopul obținerii unor informații complementare despre proprietățile termice ale unui strat, fie pentru îmbunătățirea rezultatelor care ar putea fi obținute prin analiza separată a fiecărui semnal în parte. Din punct de vedere experimental, deoarece calorimetria PTR este o tehnică noncontact, posibilitatea achiziționării simultane a celor două semnale este relativ facilă, fiind necesară doar adăugarea unui sistem optic de colectare a radiației termice emise de senzorul piroelectric, semnalul PPE rămânând neperturbat de noul sistem de detecție.

În Fig. 4.34, este reprezentat schematic sistemul de măsură multistrat cu patru straturi în configurație de măsură PPE și PTR cuplate.

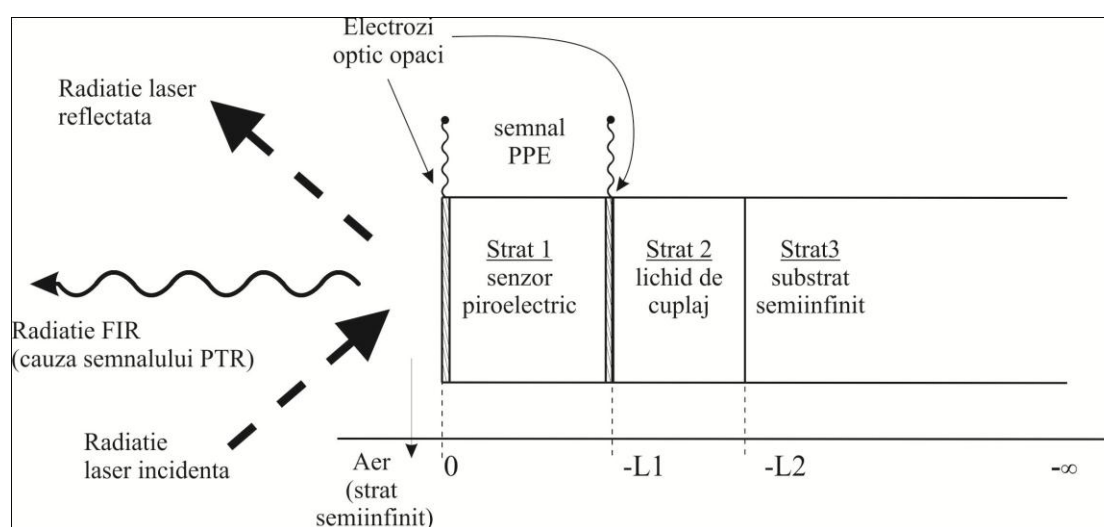


Fig. 4.34 – Celula de măsură calorimetrica PPE cuplată cu o celulă PTR, cu patru straturi

Pentru a evalua comportamentul semnalului PTR experimental (pentru diferite materiale utilizate drept substrat), în comparație cu cel corespunzător modelului matematic, au fost realizate determinări experimentale cu scanarea atât a frecvenței de modulare a radiației cât și a grosimii lichidului de cuplaj fiind achiziționat atât semnalul PPE, cât și semnalul PTR [8, 9]. În Fig. 4.35, este reprezentată variația fazei PPE experimentale în funcție de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diferite materiale utilizate ca și substrat iar în Fig. 4.36 este reprezentată variația fazei PTR experimentale în funcție de grosimea lichidului de cuplaj, pentru aceeași configurație de detecție.

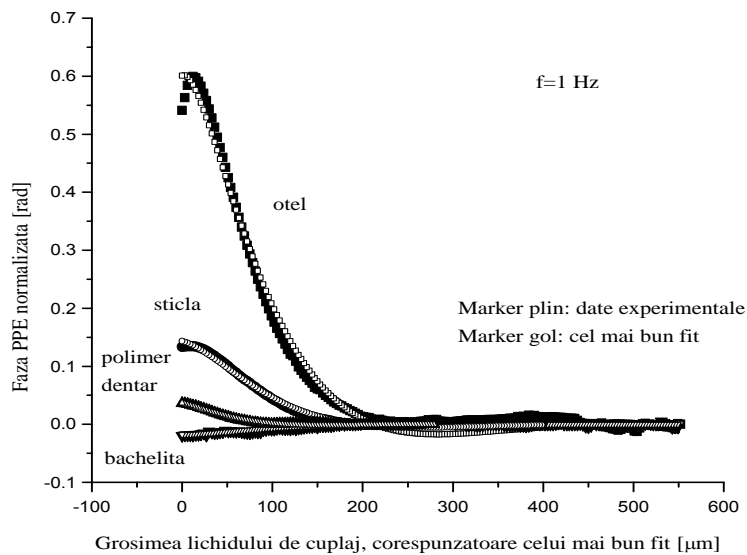


Fig. 4.35 – Variația fazei PPE experimentale împreună cu cel mai bun fit al acesteia, în funcție de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diferite materiale dispuse drept substrat

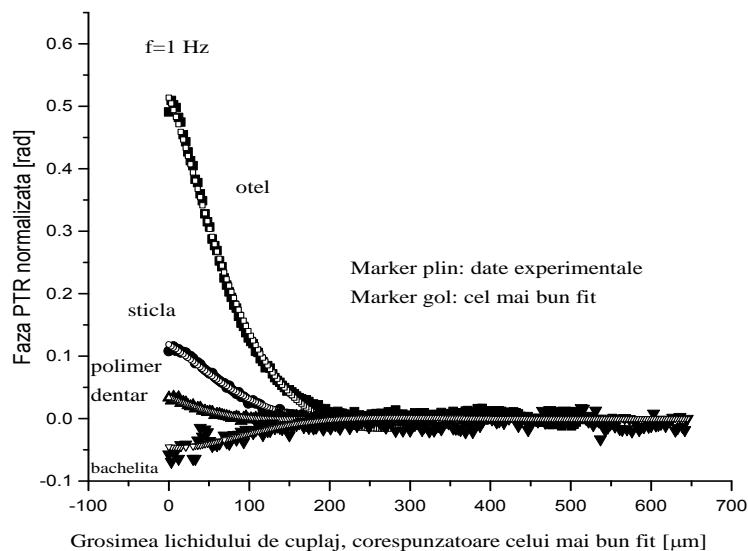


Fig. 4.36 – Variația fazei PTR experimentale împreună cu cel mai bun fit al acesteia, în funcție de grosimea lichidului de cuplaj, pentru diferite materiale dispuse drept substrat

Configurația de măsură utilizată este alcătuită dintr-un senzor piroelectric (LiTaO_3 , $L_1=100 \mu\text{m}$) iradiat direct, lichid de cuplaj etilen glicol și substrat polipropilena, teflon, textolit, bachelită, material polimeric pentru uz dentar, sticlă, oțel și alamă. Valorile efuzivității termice obținute prin utilizarea fazei experimentale PPE și a fazei experimentale PTR pentru același sistem

multistrat cu patru straturi (parametrul scanat fiind grosimea lichidului de cuplaj) sunt reprezentate in Tab. 4.5, impreuna cu valorile efuzivitatii termice extrase din literatura de specialitate.

Tab. 4.5 – Valorile efuzivitatii termice obtinute utilizand faza experimentală PPE si faza experimentală PTR pentru acelasi sistem multistrat si datele din literatura

Material	Efuzivitatea termica [$W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]			Abaterea relativa a efuzivitatii termice [%]
	PPE	PTR	Date din literatura	
Otel	6400	4900	6090-7187	23,4
Sticla	1360	1280	127-1600	5,9
Textolit	1040	1020	1000-1810	1,9
Polimer dentar	980	980	870-1110	0
Bachelita	760	680	681	10,5
Teflon	690	690	600-700	0
Polipropilena	520	490	-	5,7

4.5.2. Utilizarea datelor experimentale obtinute cu ajutorul tehnicilor PPE si PTR

Din Tab. 4.5 se poate observa ca in cazul utilizarii unui substrat cu efuzivitatea termica apropiata de cea a lichidului de cuplaj, valorile obtinute pentru efuzivitatea termica a substratului, extrase din variatia fazelor experimentale PPE si PTR, sunt relativ similare. Pe masura ce efuzivitatea substratului se indeparteaza de efuzivitatea lichidului de cuplaj, diferenta intre cele doua tipuri de rezultate creste si se obtine o valoare de 23% a erorii relative $(e_{PPE} - e_{PTR})/e_{PPE}$, in cazul utilizarii unui substrat metalic cu o efuzivitate termica medie ($e_{otel}=6090 \div 7178$). Valorile efuzivitatii termice extrase in urma utilizarii simultane a tehnicilor PPE si PTR pot fi coroborate in primul rand printr-o simpla mediere. In al doilea rand, datele experimentale pot fi coroborate prin efectuarea unei medieri ponderate. O metoda avansata de combinare a datelor experimentale s-ar putea rezuma la realizarea unor masuratori cu scanarea grosimii lichidului de cuplaj si a unor masuratori cu scanarea frecventei de modulare a radiatiei. Astfel, extragerea parametrilor termici caracteristici unui strat al celulei de masura se poate realiza utilizand exclusiv datele obtinute in urma scanarii frecventei de modulare a radiatiei (pentru o grosime constanta a lichidului de cuplaj) iar parametrii termici caracteristici ai altui strat al celulei de masura se poate realiza utilizand datele obtinute in urma scanarii grosimii lichidului de cuplaj.

Cap. 5 Concluzii

- 1.** Am realizat un model matematic care presupune difuzia unidimensionala a perturbatiilor termice intr-un sistem multistrat. Utilizand modelul matematic se poate aplica:
 - i.** un algoritm simplu de fitare a datelor datelor experimentale obtinute prin scanarea unui singur parametru de control, astfel permitand extragerea fie a efuzivitatii termice a substratului, fie a efuzivitatii sau difuzivitatii termice a unui strat intermediar al sistemului
 - ii.** un algoritm complex de fitare a datelor experimentale obtinute prin scanarea a doi parametrii de control, astfel permitand extragerea efuzivitatii si difuzivitatii termice a unui strat intermediar al sistemului.

In acest fel, a fost dezvoltata o metoda de masura calorimetrica care presupune realizarea unor determinari experimentale cu scanarea unui singur sau a doi parametrii de control si extragerea parametrilor termici necunoscuti din datele experimentale, utilizand un procedeu de fitare.

- 2.** Metoda propusa aplicata extragerii unui singur parametru termic a fost utilizata pentru obtinerea:
 - i.** a efuzivitatii termice a unor materiale solide cu proprietati termice cunoscute, dispuse ca substrat al unei celule de masura cu patru straturi, **ii.** a efuzivitatii sau a difuzivitatii termice a unor materiale solide dispuse ca strat intermediar al celulei de masura cu cinci straturi si **iii.** a efuzivitatii termice a unui substrat lichid al unei celule de masura cu cinci straturi. Aceasta metoda de masura permite obtinerea unor valori ale parametrilor termici apropiate de cele raportate in literatura de specialitate, daca in celula de masura nu exista niciun contrast termic puternic (nu exista niciun coeficient de reflexie cu valoarea mult diferita de zero).
- 3.** Metoda propusa a fost aplicata pentru investigarea substratului celulei de masura in scopul:
 - i.** Determinarii efuzivitatii termice a unor materiale dentare obtinute prin metode diferite si avand compozitii diferite. Metoda propusa a permis evidentierea diferentei efuzivitatiilor termice a acestor materiale.
 - ii.** Determinarii efuzivitatii termice a unor pastile din pulberi de HAP presate la presiuni diferite. Metoda propusa a permis evidentierea diferentei intre efuzivitatiile termice pentru presiuni diferite aplicate in timpul prepararii acestor pastile.

- iii. Determinarii efuzivitatii termice a unor amestecuri de substante lichide. Metoda propusa a permis evidentierea fenomenelor de asociativitate moleculara in cazul amestecurilor de substante care manifesta acest comportament.
 - iv. Determinarii efuzivitatii termice a unor solutii apoase de substante ionice simple. Metoda propusa a permis evidentierea diferentei intre efuzivitatiile termice ale unor solutii apoase cu PH acid (apa+HCl), cu PH bazic (apa+NaOH) si cu PH neutru (apa+NaCl cu diverse concentratii) si deci a permis evidentierea influentelor diferite ale ionilor asupra difuziei caldurii in solutiile investigate.
 - v. Determinarii efuzivitatii termice a unor nanofluide cu concentratii diferite de nanoparticule din SiO₂ si a unor nanofluide cu concentratii diferite de nanoparticule din Au, cu dimensiuni medii diferite. In cazul nanofluidelor pe baza de SiO₂, metoda propusa a permis evidentierea cresterii efuzivitatii termice odata cu cresterea concentratiilor de nanoparticule.
 - vi. Determinarii efuzivitatii termice a unor extracte din busuioc, obtinute prin diverse metode de extractie in solventi diferiti si amestecuri ale acestora. Metoda propusa a permis evidentierea diferentelor compositionale ale solutiilor investigate prin observarea diferentelor intre valorile masurate ale efuzivitatii termice.
4. Metoda propusa a fost aplicata in scopul investigarii stratului separator al celulei de masura si a permis masurarea fie a difuzivitatii termice, fie a efuzivitatii termice a solidului dispus ca si strat intermediar al celulei de masura, in conditiile in care cealalta proprietate termica a materialului investigat era considerata ca fiind cunoscuta.
 5. Metoda propusa a fost aplicata in scopul extragerii ambilor parametrii termici ai unor nanofluide pe baza de nanoparticule de SiO₂, dispuse ca si lichid de cuplaj al unei celule de masura cu patru straturi.
 6. A fost dezvoltata o metoda de extragere a ambilor parametrii termici ai unui lichid, denumita metoda autoconsistenta, care necesita utilizarea unei celule de masura cu cinci straturi. Intr-o prima faza se determina efuzivitatea termica a lichidului investigat, utilizand un lichid de cuplaj cu proprietati termice cunoscute, iar in a doua etapa se masoara difuzivitatea termica a lichidului investigat, dispus drept lichid de cuplaj si utilizand un substrat cu proprietati termice cunoscute.
 7. A fost construita o instalatie experimentală care permite realizarea unor masuratori PPE cuplate cu PTR. A fost realizat un model matematic care presupune difuzia unidimensionala a caldurii si care descrie dependenta semnalului PTR normalizat de proprietatile termice si geometrice ale sistemului multistrat investigat. Utilizand instalatia de masura au putut fi

efectuate masuratori PPE cuplate cu PTR. Utilizand modelul matematic care descrie semnalul PPE si cel care descrie semnalul PTR a putut fi extrasa efuzivitatea termica a substratului celulei de masura PPE, valorile obtinute utilizand cele doua metode fiind asemanatoare si in acord cu datele din literatura, pentru cazul in care in celula de masura nu exista contraste termice semnificative.

Bibliografie

1. Dadarlat D, **Pop M. N**, 2012, Self-consistent photopyroelectric calorimetry for liquids, *International Journal of Thermal Sciences* 56, 19-22.
2. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Delenclos S, Longuemart S, Tosa V, Hadj Sahraoui, 2010, *Photopyroelectric calorimetry of solids:FPPE–TWRC method*, *J Therm. Anal. Calorim.*101:397–402.
3. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Tosa V, 2009, On the sensitivity of FPPE – TWRC method in thermal effusivity investigations of solids, *Journal of Physics: Conference Series* 182, 012023.
4. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Delenclos S, Longuemart S, Tosa V, Hadj Sahraoui A, 2010, Calorimetric investigations of solids by combined FPPE - TWRC method, *Journal of Physics: Conference Series* 214, 012056.
5. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Tosa V, Delenclos S, Longuemart S, Hadj Sahraoui A, 2010, Calorimetric investigations of solids by combined FPPE - TWRC method, *Journal of Physics: Conference Series* 214.
6. Dadarlat D, **Pop M. N**, 2010, New front photopyroelectric methodology based on thickness scanning procedure for measuring the thermal parameters of thin solids, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 105701 (6pp).
7. **Pop M. N**, Dadarlat D, Streza M, Tosa V. 2011, Photopyroelectric Investigation of Thermal Effusivity of Binary Liquid Mixtures by FPPE-TWRC Method, *Acta Chim. Slov*, 58, 549–554.
8. Dadarlat D, **Pop M. N**, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Hadj Sahraoui A, Viorica S, 2010, Combined FPPE–PTR Calorimetry Involving TWRC Technique. Theory and mathematical simulations, *Int J Thermophys*, 31:2275–82.
9. Dadarlat D, **Pop M. N**, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Hadj Sahraoui A, Viorica S, Combined FPPE–PTR Calorimetry Involving TWRC Technique II. Experimental: Application to Thermal Effusivity Measurements of Solids, 2011, *Int J Thermophys*, 32:2092–2101.

Lista lucrari¹:

i. Articole cotate ISI:

1. **Pop M. N**, Dadarlat D, Streza M, Tosa V. 2011, Photopyroelectric Investigation of Thermal Effusivity of Binary Liquid Mixtures by FPPE-TWRC Method, *Acta Chim. Slov*, 58, 549–554.
Impact factor (2010): 1,328
Scor absolut de influenta: 0,311
2. Dadarlat D, **Pop M. N**, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Hadj Sahraoui A, Viorica S, Combined FPPE–PTR Calorimetry Involving TWRC Technique II. Experimental: Application to Thermal Effusivity Measurements of Solids, 2011, *Int J Thermophys*, 32:2092–2101.
Impact factor (2011): 0,953
Scor absolut de influenta: 0,308
3. Dadarlat D, **Pop M. N**, 2012, Self-consistent photopyroelectric calorimetry for liquids, *Int. J. of Therm. Sci.* 56, 19-22.
Impact factor (2011): 2,142
Scor absolut de influenta: 0,692
4. Dadarlat D, **Pop M. N**, Onija O, Streza M, Pop M. M, Longuemart S, Depriester M, Hadj Sahraoui A, Simon V, 2012, Photopyroelectric (PPE) calorimetry of composite materials, *J Therm. Anal. Calorim*
Impact factor (2011): 1,604
Scor absolut de influenta:0,264
5. Dadarlat D, **Pop M. N**, 2010, New front photopyroelectric methodology based on thickness scanning procedure for measuring the thermal parameters of thin solids, *Meas. Sci. Technol.* 21 (2010) 105701 (6pp).
Impact factor (2011): 1,35
Scor absolut de influenta:0,537
6. Dadarlat D, **Pop M. N**, Streza M, Longuemart S, Depriester M, Hadj Sahraoui A, Simon V, 2010, Combined FPPE–PTR Calorimetry Involving TWRC Technique. Theory and mathematical simulations, *Int J Thermophys*, 31:2275–82.
Impact factor (2011): 0,953
Scor absolut de influenta: 0,308
7. Kacso I, Rus L, **Pop M. N**, Borodi G, Bratu I, 2012, Structural characterization of ambazone salt with niflumic acid, 2012, *Spectroscopy: An International Journal*, Vol. 27, No. 1, pp. 49-58.
Impact factor (2011): 0.932
Scor absolut de influenta:0,287

¹ Pozitiile scrise cu font - uri albastre sunt anterioare tezei.

8. Streza M, Dadarlat D, **Pop M. N**, Prejmerean C, Prodan D, Depriester M, Longuemart S, Hadj Sahraoui A, 2010, Photothermal radiometry (PTR) investigation of dynamic thermal parameters of dental composites, *Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications*, Vol. 4, No. 11, pp. 1830 – 1834.

Impact factor (2011): 0,451

Scor absolut de influenta: 0,113

9. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Delenclos S, Longuemart S, Tosa V, Hadj Sahraoui A, 2010, *Photopyroelectric calorimetry of solids:FPPE–TWRC method*, *J Therm. Anal. Calorim.*101:397–402.

Impact factor (2011): 1,604

Scor absolut de influenta:0,264

10. Streza M, **Pop M. N**, Kovacs K, Simon V, Longuemart S, Dadarlat D, 2009, Thermal effusivity investigations of solid materials by using the thermal-wave-resonator-cavity (TWRC) configuration. Theory and mathematical simulations, *Laser Physics*, vol. 19, nr. 6, 1340 - 44.

Impact factor (2009): 3,605

Scor absolut de influenta: 0,265

11. Dadarlat D, Pop M. N, Tosa V, Longuemart S, Hadj Sahraoui A, HUS P, On the photopyroelectric investigation of thermal effusivity of solids. Amplitude vs. phase in the FPPE - TWRC configuration, *Optoelectronics And Advanced Materials – Rapid Communications*, Vol. 4, No. 11, November 2010, p. 1775 – 1778.

Impact factor (2011): 0,451

Scor absolut de influenta:0,113

ii. Articole necotate ISI:

12. **Pop M. N**, Streza M, Dadarlat D, Simon V, 2010 , Investigation of thermal effusivity of thin solids in a layered system. FPPE-TWRC approach, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica*, LV, 1.

iii. Lucrari prezentate la conferinte

13. Dadarlat D, **Pop M. N**, 2012, Self-consistent measurement of all thermal parameters of a liquid by FPPE-TWRC technique, *AIP Conf. Proc.* 1425, pp. 13-16.
14. Onija O, Borodi G, Kacso I, **Pop M. N**, Dadarlat D, Bratu I, Jumate N, 2012, Preparation And Characterization Of Urea-Oxalic Acid Solid Form, *AIP Conf. Proc.* 1425, 35 – 8.
15. **Pop M. N**, 2011, A miniaturized stirrer for low viscosity fluids based on a rotating magnetic field generated by solenoids, *AIP Conf. Proc.* 1425, pp. 81-84.

16. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Delenclos S, Longuemart S, Tosa V, Hadj Sahraoui A, 2010, Calorimetric investigations of solids by combined FPPE - TWRC method, Journal of Physics: Conference Series 214, 012056.
17. Dadarlat D, Streza M, **Pop M. N**, Tosa V, 2009, On the sensitivity of FPPE – TWRC method in thermal effusivity investigations of solids, Journal of Physics: Conference Series 182, 012023.