

LA TERMOGÈNESI ALS CALORÍMETRES PER CONDUCCIÓ: LES TRANSFORMACIONS SÒLID-SÒLID I LES BARREGES LÍQUIDES.

E. Cesari(1), J.P. Dubes(2), R.Kechavarz(2), J.L. Macqueron(3)
A. Planes(1), H. Tachoire(2) i V. Torra(4).

- (1) Departament de Termologia, Facultat de Física, Diagonal 645, Barcelona-28.
- (2) Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, Place Victor Hugo, 13331 Marseille.
- (3) Laboratoire de Traitement du Signal et des Ultrasons, INSA, 20 Av. Albert Einstein, 69621 Villeurbanne.
- (4) Càtedra de Termologia, Facultat de Ciències; Carretera de Valldemossa km. 7.5; Ciutat de Mallorca.

RESUM

Descrivim alguns mètodes d'obtenció de funcions de transferència associades a fenòmens reals i donem exemples de les termogènesis obtingudes en aquests casos.

Els calorímetres amb molt bones característiques dinàmiques ($\nu \sim 3\text{Hz}$) són molt adequats per a l'estudi de fenòmens transitoris. En aquest treball presenten en primer lloc resultats relatius a la transformació $\beta \rightarrow \gamma'$ de l'aliatge Cu-Zn-Al. La transformació presenta un caràcter molt discontinu, una dissipació energètica important, i una excel·lent correlació amb l'emissió acústica generada durant el procés de transformació que permet donar una valoració qualitativa de les possibilitats calorimètriques de l'anàlisi entàlpica diferencial.

En segon lloc presentem una anàlisi de les entalpies d'excés en les barreges líquides. Aquest estudi és molt interessant a baixes concentracions. L'ús de sistemes d'injecció permet assolir fraccions molars de solut $x_s \gtrsim 0.01$. L'obtenció d'una funció de transferència correcta del sistema calorimètric i l'ús d'algorismes deconvolutius eficaços permet reduir la fracció molar a $x_s \gtrsim 0.001$.

ABSTRACT

This paper presents several methods to obtain transfer functions associated with power dissipations in actual phenomena and a few examples of the approximate thermogenesis obtained.

On the one hand, calorimeters with extremely good dynamic characteristics ($\nu \sim 3\text{Hz}$) allow the study of structural transformations in solids. We present results concerning the martensitic transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ of a Cu-Zn-Al alloy. They show the jerky character of the transformation very well correlated with acoustic emission patterns and an important

energy liberation. This analysis gives an estimate of the possibilities of calorimetry within the field of Differential Enthalpic Analysis.

On the other hand, an analysis of the properties of liquid mixtures at low concentrations is very interesting when carried out their excess enthalpies.

Steady injection systems allow to reach solute molar fractions $x_s \gg 0.01$. We describe here the obtention of a correct transfer function. Now, the application of proper deconvolutive algorithms make it possible to work at so low concentrations as $x_s \gg 0.001$.

INDEX

1. INTRODUCCIÓ
 2. TRANSFORMACIONS MARTENSÍTIQUES
 - 2.1. Sistema experimental
 - 2.1.1. Mostres estudiades
 - 2.1.2. Descripció de l'aparellatge
 - 2.2. Deconvolució de les corbes calorimètriques
 - 2.2.1. Resultats de la deconvolució
 - 2.2.2. Comparació tèrmica i acústica
 3. BARREGES LÍQUID-LÍQUID
 - 3.1. Dispositiu experimental
 - 3.2. Obtenció de funcions de transferència
 - 3.3. Resultats. Comparació amb altres tècniques de deconvolució
 4. CLOENDA
 5. AGRAÏMENTS
- REFERÈNCIES

1. INTRODUCCIÓ

Les mesures experimentals realitzades per calorimetria per conducció són, sovint, de difícil deconvolució per apropar-se a la termogènesi. És a dir, l'obtenció de la $FT(t)$ (o de $FT(w)$) que caracteritza les propietats dinàmiques de l'aparellatge no pot fer-se senzillament mitjançant resistències i efecte Joule.

En aquest treball presentem els resultats obtinguts mitjançant l'aplicació de dues tècniques de deconvolució (filtratge invers i anàlisi harmònica) als termogrames calorimètrics corresponents a transicions sòlid-sòlid i a les entalpies parcials de barreja obtingudes per injecció d'un component.

La transició sòlid-sòlid estudiada és una transformació martensítica realitzada entre fases metastables. L'estudiem simultàniament mesurant l'emissió acústica generada durant la transformació i l'efecte tèrmic mitjançant la calorimetria de flux en programació de la temperatura, és a dir, per l'anàlisi entàlpic diferencial.

Aquests dos mètodes de mesura són complementaris i permeten d'obtenir una bona informació cinètica relacionada amb la transformació. Per poder comparar els enregistraments tèrmic i acústic és necessària, però, una bona deconvolució de les corbes calorimètriques. En aquest cas les característiques cinètiques del procés de transformació impedeixen una calibració dinàmica per efecte Joule. Es pot obtenir, però, la funció de transferència del sistema a partir del termograma enregistrat durant la pròpia transformació.

El segon exemple d'aplicació de les tècniques de deconvolució fa referència a les barreges líquides realitzades per injecció d'un component sobre l'altre. L'anàlisi desitja assolir la mesura d'entalpies molars parcials d'ex-

cés. L'adaptació de sistemes d'injecció contínua en calorímetres típus Tian-Calvet o similars, permet d'obtenir directament del termograma les entalpies d'excés per a fraccions molars del component injectat $x_1 \gg 10^{-2}$. En aquestes condicions la dissipació arriba gairebé a l'estat estacionari i per a concentracions superiors es pot connectar fàcilment la dissipació amb la massa injectada per segon.

La utilització d'una funció de transferència adequada fa possible el càlcul de termogènesis prou aproximades per assolir valors acceptables de l'entalpia d'excés a concentracions més baixes: $x_1 \gg 10^{-3}$. També en aquest cas es discuteixen mètodes alternatius a la dissipació Joule en una resistència per tal d'obtenir les funcions de transferència necessàries.

2. TRANSFORMACIONS MARTENSÍTIQUES

Les transformacions martensítiques són transicions estructurals de fase de "desplaçament" o sigui sense difusió. En aquest cas, els desplaçaments són molt inferiors al paràmetre de la xarxa cristal·lina. Les dues fases estan relacionades per deformacions de cisalladura¹. La transició és de primer ordre amb deformació homogènia de la xarxa².

Clàssicament es distingeixen dos tipus de transicions, les denominades no-reversibles per a les quals l'histèresi tèrmica és molt important i les quasi-reversibles o termoelàstiques³. En aquest cas les deformacions macroscòpiques, degudes al canvi de forma inherent a la pròpia transformació, són de naturalesa elàstica. Durant el procés de creixement dels dominis de martensita, l'energia de deformació elàstica augmenta i s'oposa al canvi d'energia lliure d'origen químic⁴. La transformació s'inicia a una temperatura anomenada M_s ("martensite start") i acaba a una temperatura M_f ("martensite finish") per a la qual el terme d'energia no químic assoleix el valor de saturació; A_s i A_f són les temperatures corresponents a l'inici i acabament de la transició inversa.

L'estudi de les transformacions martensítiques ha tingut un nivell d'interès creixent en els últims anys a causa del seu comportament mecànic peculiar, posat de manifest en l'efecte de memòria de forma^{5,6} ("Shape Memory Effect").

En tots els casos durant el procés de transformació es generen ones de pressió, o emissió acústica (E.A.), de gran amplitud, degudes als canvis bruscs de la distribució d'esforços interns del material⁷. L'espectre d'aquest senyal acústic conté informació relacionada amb els mecanismes de transformació. La detecció d'aquest senyal és una tècnica que comença a utilitzar-se en l'estudi de les transicions martensítiques^{8,9}.

L'estudi del procés de nucleació està basat en els conceptes d'instabilitat mecànica de la xarxa cristal·lina i en la noció de mode tou ("Soft mode")^{10,11}. El tractament teòric deriva de l'aplicat a les transicions de desplaçament de segon ordre provocades per un mode tou. La seva presència es posa de relleu en les anomalies en les constants elàstiques i en l'espectre de fonons que esdevenen crítics a la temperatura de transició¹².

En el cas de les transformacions martensítiques s'observa, en molts casos, que la constant elàstica associada a una cisalladura es fa molt més petita que les altres a la temperatura de transició. Aquest comportament és clar en el cas dels compostos d'estructura A15, molt estudiats per les seves propietats supraconductores (V_3Si : $T_c = 17K$) i que presenten una transformació martensítica a una temperatura lleugerament superior a T_c amb un canvi d'estructura tipus : cúbic—tetragonal (V_3Si : $c/a = 1.0021$). S'observa en aquest cas un decreixement catastròfic de la constant elàstica $C' = 1/2 \cdot (C_{11} - C_{12})$ (fig. 1.) als voltants de la transformació¹³. En aquesta zona la xarxa cristal·lina és mecànicament inestable. Sens dubte el mode tou és la causa de la transformació. Aquestes transicions són de primer ordre però molt pròximes a les de segon ordre.

En el cas de les transformacions martensítiques més clàssiques C' es fa petit en els casos més favorables però la seva variació no és catastròfica^{14,15} (fig. 1) i no permet explicar per si sol la transformació.

Clapp¹⁶ considerant termes anharmònics en el desenvolupament de l'energia lliure del cristall en funció de la deformació, mostra que, a una certa temperatura i en les regions deformades del cristall s'anul·la una constant elàstica, és a dir, que no es compleixen els criteris d'estabilitat, fins i tot quan la deformació es feble. Per això introdueix el concepte de mode tou localitzat, de gran

importància en el tractament teòric de les transformacions martensítiques.

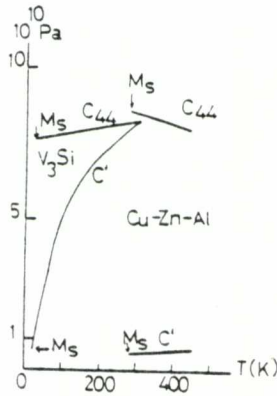


Fig. 1.- Variació en funció de la temperatura de les constants elàstiques C' i C_{44} del V_3Si i de l'aliatge metàl·lic Cu-Zn-Al.

2.1. Sistema experimental

2.1.1. Mostres estudiades

Hem estudiat la transformació martensítica de l'aliatge Cu-Zn-Al. Les mostres d'aquest aliatge s'obtenen per fusió dels elements purs (99.99%). La fase β , metaestable a temperatura ambient, s'obté per refredament ràpid des d'una temperatura d'equilibri estable. A partir d'un mètode de Bridgman modificat es poden obtenir mostres monocristal·lines.

La fase β experimenta una transformació martensítica. La seva temperatura de transició així com l'estructura de la fase martensítica depenen de la composició de l'aliatge¹⁷. Els resultats que es presenten aquí s'han obtingut en el cas d'una mostra amb una forta concentració d'Al. La composició és Cu; 7.18 at % Zn; 23.12 at % Al. La fase martensita té una estructura hexagonal compacta 2H que denominarem γ' . La temperatura M_s de transformació és de l'ordre de ~ 250 K.

Convé tenir present que el diagrama de fases estableix que la fase β (figura 2) a temperatura ambient o coexisteix amb altres fases (α , γ) o, sola, només pot existir en estat metaestable. L'obtenció de fase β per trempe impedeix la precipitació de les fases d'equilibri α , γ . La fase β metaestable, es transforma martensíticament i en la transformació inversa es recupera novament l'estat metaestable inicial. La transició és doncs un canvi entre dues fases metaestables.

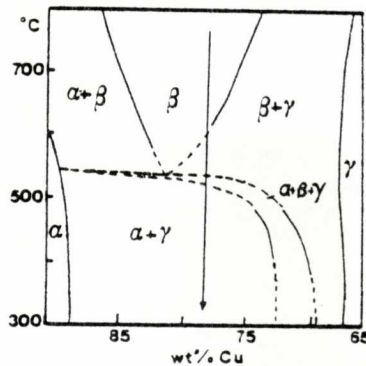


Fig. 2.- Diagrama de fases d'equilibri de l'aliatge Cu-Zn-Al corresponent a una concentració d'alumini del 3.4% en pes. La fletxa indica el procés de refredament ràpid mitjançant el qual s'obté la fase β en equilibri metaestable a temperatura ambient.

2.1.2. Descripció de l'aparellatge

El sistema experimental^{18,19} (fig. 3) consta d'un microcalorímetre de flux de dimensions petites (LYS, JLM-E-2). El sistema permet efectuar anàlisis entàlpiques en mostres de feble volum amb velocitats de programació de la temperatura relativament grans (0.025 Ks^{-1}). Els detectors són piles termoelèctriques planes formades per parells PN de Bi_2Te_3 (32 parells per a una superfície de $9 \times 9 \text{ mm}^2$). La sensibilitat o guany estàtic és molt important, a 300 K se situa vers els 255 mV/W. En la figura 4 donem la seva evolució en funció de la temperatura. El marge de tempera-

tures de treball esta comprès entre 80 K i 350 K.

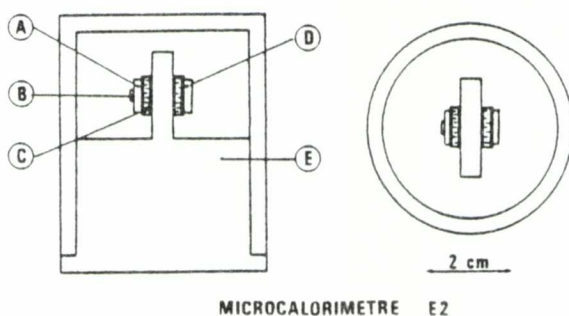


Fig. 3.- Microcalorímetre de flux LYS.JLM-E-2. A: mostra estudiada. B: Transductor piezoelèctric. C: piles termoelèctriques. D: mostra testimoni, E: Bloc calorimètric.

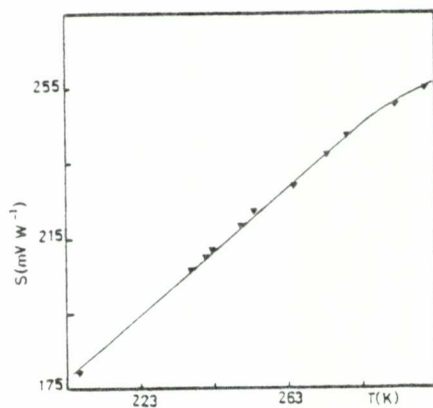


Fig. 4.- Variació de la sensibilitat del calorímetre E-2 en funció de la temperatura.

Sobre una de les cares de la mostra s'hi acobla una ceràmica piezoelèctrica (PZT) de petites dimensions ($4 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$). Serveix per detectar les ones de pressió o emissió acústica, generades per la transformació estudiada. El sistema d'adquisició de dades comporta un voltímetre

digital DATRON que té una resolució de 100 nV i que permet realitzar adquisicions calorimètriques amb un temps de mostreig de 0.06 s. Les dades s'enregistren sobre un disc tou ("floppy") mitjançant la utilització d'un microordinador MINC 1103 (Digital) que permet realitzar també els tractaments posteriors.

El senyal elèctric donat pel transductor piezo-elèctric s'amplifica (guany variable entre 80 dB i 90 dB), es filtra (banda de freqüència compresa entre 10 kHz i 2 MHz) i es tracta, en l'actualitat, mitjançant una unitat de comptatge que s'incrementa en una unitat cada cop que el senyal supera un nivell llindar que és de l'ordre de 1 V després de l'amplificació. El sistema ens dóna el total d'impulsions acumulades o/i la seva derivada (senyals/segon).

Les possibilitats cinètiques del sistema depenen fortament de les característiques tèrmiques i de la massa de la mostra estudiada. En la figura 5 presentem l'evolució de la constant de temps principal en funció de la massa d'una mostra de llautó. En el cas de les mesures que presentem aquí la constant de temps principal val $\tau_1 \approx 22,5$ s. Tenint en compte que la transformació allibera una energia important i les piles termoelèctriques tenen una sensibilitat alta, l'ús d'un voltímetre amb 200.000 punts permet treballar amb bones relacions senyal/soroll. És usual disposar d'uns 80 dB.

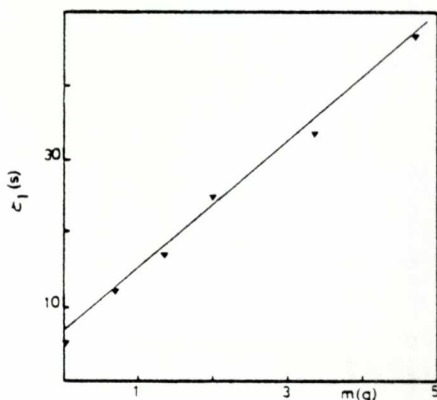


Fig. 5.- Variació de la constant de temps principal, τ_1 , del calorímetre E-2 en funció de la massa d'una mostra de llautó.

2.2. Deconvolució de les corbes calorimètriques

Una comparació dels registres tèrmics i acústics és de gran importància per realitzar un estudi cinètic de la transformació; per fer-ho és indispensable una correcció efectiva de la inèrcia tèrmica del dispositiu calorimètric. Aquesta correcció s'ha realitzat mitjançant dos mètodes: el filtratge invers (numèric o analògic) i l'anàlisi harmònica²¹⁻²⁷.

El primer d'aquests mètodes implica una aproximació de la funció de transferència FT del sistema calorimètric. És a dir disposar dels pols i zeros més importants. En el nostre cas hem arribat a corregir tres pols i dos zeros.

La deconvolució per anàlisi harmònica requereix el coneixement de tota la funció de transferència del sistema. A continuació descrivim el mètode particular utilitzat per determinar-la.

Cal indicar, abans, que la correcció dels termogrames per filtratge invers posa de relleu, en aquest tipus de transformacions, l'existència d'un fons continu al que s'hi troben sobreposats pics associats probablement a la transformació quasi-explosiva d'alguns dominis de martensita. L'observació d'aquestes discontinuïtats és recent. Fins ara (fig. 6) s'assolia només una dissipació continua. Aquest comportament discontinu és, tanmateix, el predominant en les transicions del tipus $\beta \rightarrow \gamma$ ²⁸.

La cinètica de transformació associada a l'aparició d'aquests pics és molt ràpida, a més es produeix en l'interior del material. No es podrà, doncs, obtenir una funció de transferència correcta del sistema real mitjançant una calibració per efecte Joule. S'ha utilitzat un pic "suficientment isolat", dissipat durant la transforma-

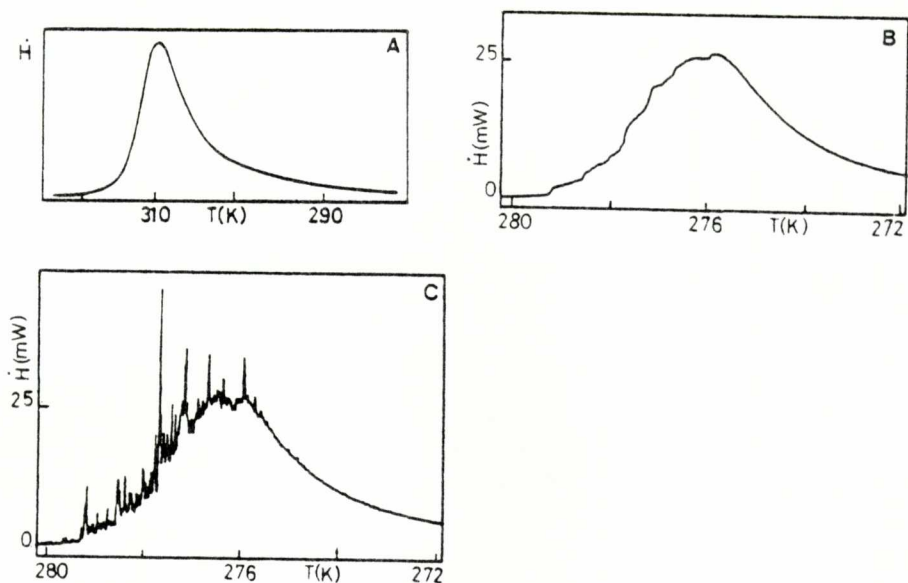


Fig. 6.- Enregistrament calorimètric efectuat durant una transformació martensítica $\beta \rightarrow \beta'$ (estructura 18R) d'una mostra de l'aliatge Cu-Zn-Al. A: Enregistrament clàssic efectuat per ATD (composició de la mostra Cu; 13.64 at % Zn; 17.06 at % Al). B: Enregistrament directe efectuat mitjançant el microcalorímetre E-2 (composició de la mostra Cu, 13.6 at % Zn, 17.1 at % Al) C: Enregistrament B corregit pel mètode del filtratge invers numèric.

ció, i hem fet la hipòtesi que es pot assimilar a una impulsió de Dirac. Cal tenir en compte que una correcció per filtratge invers ens ha permès estimar que no té estructura interna (fig. 7).

Hem aïllat el termograma corresponent a aquest pic i hem reconstruït parcialment el seu retorn a zero (fig. 8). La transformada de Fourier d'aquest registre és la funció de transferència del sistema experimental en les condicions de treball.

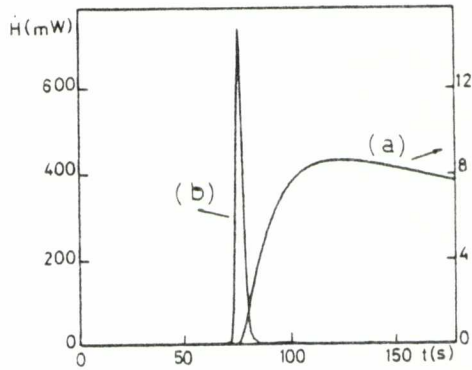


Fig. 7.- Enregistrament del pic isolat utilitzat per obtenir la resposta impulsional del sistema experimental (a) Termograma (b) Correcció per filtratge invers

Notem que tot el termograma ha estat corregit mitjançant la utilització de la mateixa funció de transferència corresponent a una dissipació ben localitzada en l'espai. Per a la correcció parcial feta pel filtratge invers aquest fet sembla poc relevant sobre tot si es té en compte que la mostra és prima i molt conductora i que hi ha simetria respecte als detectors quant a la posició longitudinal de dissipació. Aquest fet pot tenir una importància no menyspreable al realitzar una correcció per anàlisi harmònica. La deconvolució s'extén ara fins al límit imposat per la relació senyal/soroll. Per això es poden obtenir pics sobre (o infra) corregits car en aquests casos la funció de transferència real no és la utilitzada. En el cas de sobrecorreccions s'observarà l'aparició de pics de potència negativa.

En la figura 9 comparem el mòdul i la fase de la funció de transferència així obtinguda amb la calculada analíticament a partir de la determinació de 3 pols i 2 zeros. S'observa una molt bona coincidència del mòdul que in

dica que en aquest cas el filtratge invers permet assolir tot l'espectre freqüencial útil. Les fases d'ambdues funcions, però, divergeixen. Veurem en l'apartat següent les conseqüències.

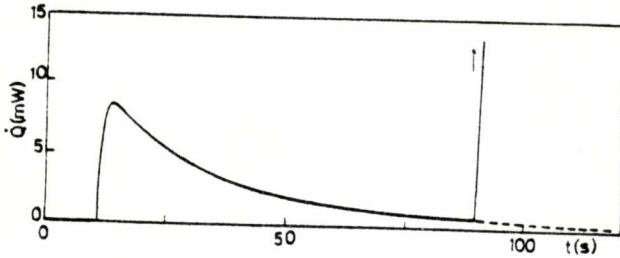


Fig. 8.- Termograma del pic isolat, parcialment reconstruït.

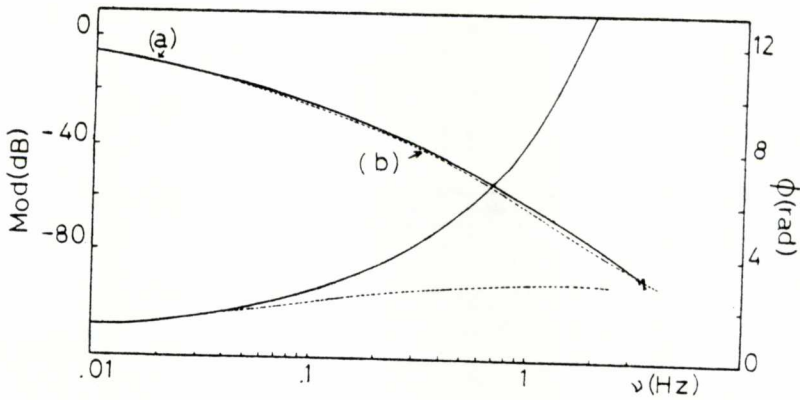
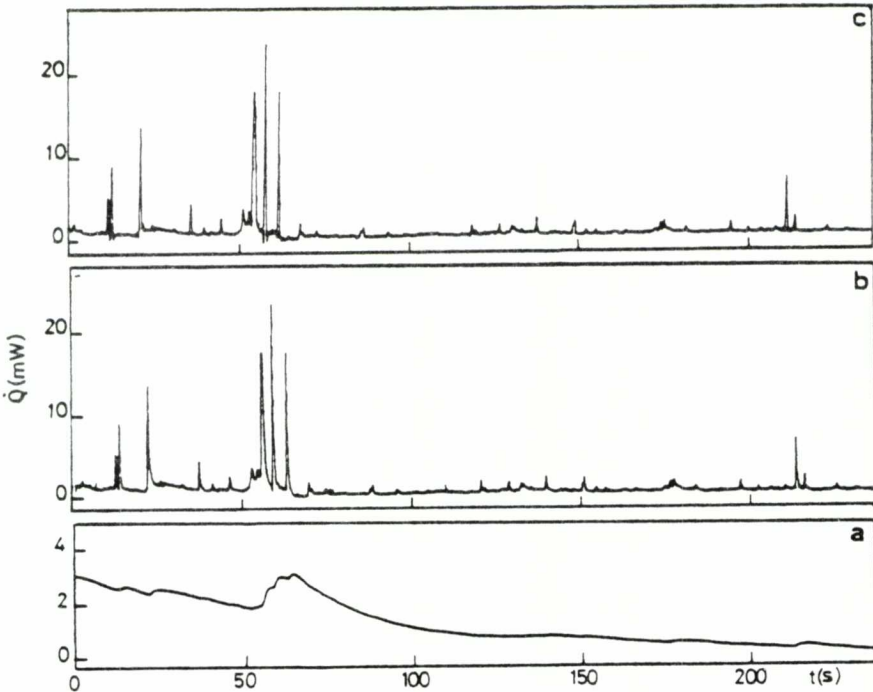


Fig. 9.- Funció de transferència (mòdul, fase) del sistema experimental. a) Obtinguda a partir de la transformada de Fourier de la resposta impulsional del sistema b) analíticament a partir de la determinació de tres pols i dos zeros ($\tau_1 = 22.5$; $\tau_2 = 0.75$; $\tau_3 = 0.5$; $\tau_1^* = 0.35$; $\tau_2^* = 0.06$)

2.2.1. Resultats de la deconvolució

En la figura 10 presentem un termograma i la seva correcció obtinguda per anàlisi harmònica i per filtratge invers. Les dues correccions donen gairebé el mateix resultat com era d'esperar. Hem de tenir en compte que estem en les condicions òptimes d'aplicació del filtratge invers ($\tau_1 \gg \tau_2$). Senyalem de tota manera que els pics obtinguts per filtratge tenen un lleuger decalatge temporal respecte als obtinguts per anàlisi harmònica. Aquest decalatge es visualitza sobre les FT en el retard de la fase. S'observa també en l'assimetria dels pics obtinguts per filtratge invers.

Els dos mètodes permeten separar pics distants de ~ 0.5 s.



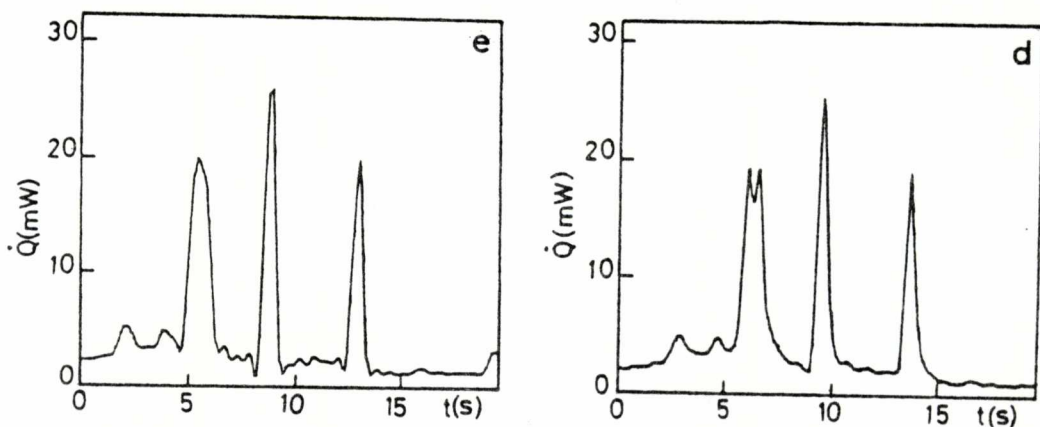


Fig. 10.- Termograma (a), correcció per filtratge invers (b), per anàlisi harmònica (c) i dos detalls obtinguts respectivament per aquests dos mètodes (d i e), obtinguts durant una transició $\beta-\gamma'$.

2.2.2. Comparació tèrmica i acústica

S'observa una molt bona coincidència entre els enregistraments acústic i tèrmics corregits per algun dels dos mètodes proposats. En la figura 11 presentem un enregistrament simultani d'aquests dos efectes. Els termogrames s'han corregit per filtratge invers. L'activitat acústica ve determinada pel comptatge per unitat de temps ("ring down counting rate").

Veiem doncs que la deconvolució del senyal provinent d'un calorímetre ràpid ens proporciona una anàlisi energètica de la mateixa qualitat dinàmica que la detecció de l'E.A. Ens trobem amb una nova via d'anàlisi dels fenòmens oberta per l'acoblament d'un calorímetre de disseny adient i d'un sistema de detecció d'E.A. juntament amb l'ús d'algorismes deconvolutius pràctics i eficaços.

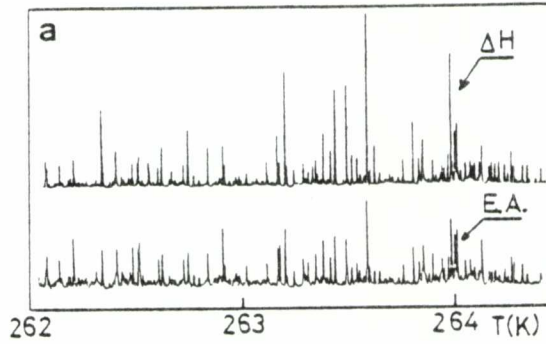
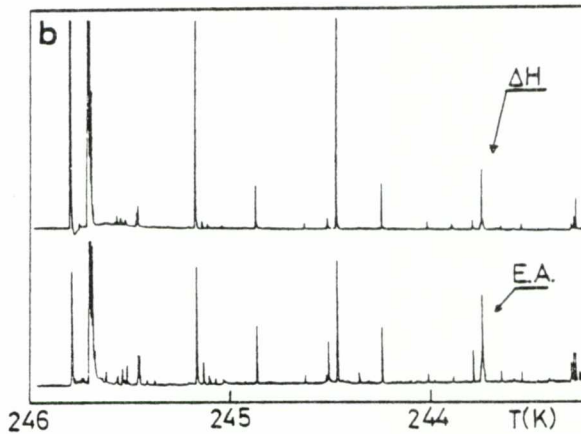


Fig. 11.- Enregistraments simultanis de l'E.A. i de la potència tèrmica (després d'una correcció per filtratge invers) en el cas d'una transició: $\gamma' \rightarrow \beta$ (a) i $\beta \rightarrow \gamma'$ (b).



3. BARREGES LÍQUID-LÍQUID

En l'estudi termodinàmic de les barreges moleculars binàries és important el coneixement de les entalpies parcials d'excés a baixa concentració.

El titratge microcalorimètric ha estat ja utilitzat en l'estudi experimental de les barreges²³. La injecció d'un flux constant d'un component sobre l'altre component, condueix, en principi, a una resposta experimental directament proporcional a l'entalpia molar parcial d'excés H_1 del component injectat.

L'entalpia molar parcial del component s'obté senzillament dividint la potència desenvolupada $W(t)$ a l'interior de la cèl.lula per la velocitat d'injecció del component 1. Aquest valor de l'entalpia parcial correspon a la concentració present a la cèl.lula a l'instant t . És a dir, pot assolir-se l'entalpia parcial i la seva dependència amb la concentració d'una vegada i per tot l'interval de concentracions explorat en cada mesura.

Els resultats obtinguts són exactes en tant la potència que estimem corresponent a l'instant t sigui realment la potència desenvolupada en aquest instant. És per tant necessari tractar el termograma a fi d'obtenir la millor aproximació a la termogènesi o potència dissipada en cada instant. Caldrà doncs obtenir la funció de transferència del dispositiu fent atenció a les possibles influències degudes al canvi notable de contingut de la cèl.lula en el decurs de cada experiència²⁴⁻²⁷.

3.1. Dispositiu experimental

El calorímetre és equipat amb termoparells semiconductors i cèl.lules de 25 mm de diàmetre per 80 mm d'al

çada, montades en diferencial. Cada cèl.lula té un dispositiu d'agitació en forma de pala a la que se li dóna una rotació parcial i discontinua a través d'un eix i un generador electromecànic d'impulsions, comperales dues cèl.lules. El dispositiu d'injecció té dues xeringues idèntiques, de 10 cm^3 , amb el pistó de cadascuna mogut pel mateix motor. Tenint en compte que les xeringues es troben a l'exterior del termostat calorimètric, la substància injectada es fa arribar a la cèl.lula per un tub de petit diàmetre enrotllat helicoidalment sobre la tija de la cèl.lula a fi i efecte que l'intercanvi tèrmic assegurí que no hi ha gradients de temperatura entre el termostat i el reactiu injectat.

L'extrem del tub, a l'interior de la cèl.lula acaba amb un capil·lar el qual s'omple de mercuri a l'inici de cada experiència per evitar el començament de la barreja mentre s'estabilitza el sistema.

La simetria en les dues cèl.lules pel que fa als sistemes d'agitació i injecció permet que dins dels límits d'amplificació utilitzats i amb la velocitat d'injecció disponible ($2,2 \text{ cm}^3/\text{hora}$) no hi hagi pertorbacions apreciables en la resposta, degudes a gradients tèrmics entre les substàncies que es barregen.

La cadena de mesura comprèn un amplificador ANCOM (tipus 15C3A guany 3000) i un voltímetre digital DATRON (resolució 100 nV) connectat amb un ordinador DIGITAL MINC 1103 per emmagatzemar les dades.

Normalment s'han realitzat manipulacions experimentals injectant entre 2 i 3 hores sobre un volum inicial d'uns 10 cm^3 amb un interval de lectura $\Delta t = 3 \text{ s}$. Per a injeccions de més curta durada (típicament 40 minuts) realitzades a fi d'estudiar amb més detall la qualitat de la reconstrucció de la resposta, l'interval entre dues adquisicions o lectures del voltímetre ha estat de 1,5 s.

En qualsevol cas, l'aplicació de l'anàlisi harmònica ens ha imposat de prendre un punt de cada dos, per a les limitacions de memòria de l'ordinador. Les característiques dinàmiques del calorímetre (constant de temps principal al voltant de 240 s), la relació senyal/soroll i la cinètica del fenomen estudiat permeten suposar que la cadència de presa de dades i de tractament és suficient²⁰.

3.2. Obtenció de funcions de transferència

Per determinar una funció de transferència (FT) "correcta" cal que correspongui a una configuració experimental tan semblant com sigui possible a la que es presenta quan es realitzen les mesures. Atenent a aquesta necessitat i a les característiques específiques de l'efecte que es desenvolupa a la cèl.lula, no sembla apropiat utilitzar la generació d'impulsions per efecte Joule, amb una resistència a l'interior de la cèl.lula. Per tenir dissipacions de curta durada (és desitjable que aquesta sigui més petita que el període de presa de dades Δt per evitar divergències en la FT) es pot aprofitar el propi dispositiu experimental fent la barreja d'un sistema ben conegut (p.ex. benzè sobre ciclohexà en el nostre cas) pel que fa a la potència dissipada en la injecció.

Aquest és un dels mètodes efectivament utilitzats si bé les durades d'injecció han estat de 30 a 60 s per obtenir un nivell de senyal mínimament acceptable davant del soroll present en la sortida digital. Per altra banda, una durada d'injecció d'un minut és prou curta, tenint en compte el cabal injectat, perquè la petita variació de la concentració no canviï substancialment la potència dissipada en tot l'interval. Així en realitat considerem que generem un puls de potència constant a la cèl.lula.

Amb aquests termogrames s'obtenen unes FT notablement afectades per la desfavorable relació senyal/soroll del termograma utilitzat. De fet, la correcció es pot fer arribar a uns 35 dB que correspon en freqüència a $1,2 \cdot 10^{-2}$ Hz (fig. 12). Més enllà d'aquesta freqüència la correcció per anàlisi harmònica estaria fortament deformada pel soroll.

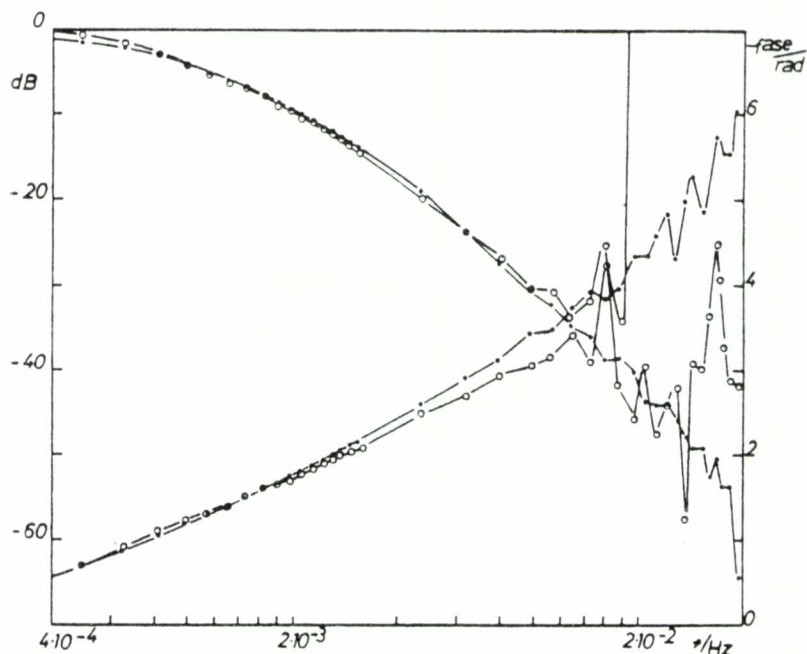


Fig. 12.- ooo Funció de transferència (mòdul i fase) obtinguda injectant durant 60 s benzè sobre ciclohexà (ID3829)
 ●●● Funció de transferència (mòdul i fase) obtinguda derivant el retorn a zero d'un termograma al tallar la injecció (FAD37A).

Per tal d'extendre el domini de correcció i poder treballar fins a freqüències més altes cal augmentar la qualitat de les FT utilitzades. L'objectiu és interessant ja que això permet millorar la termogènesi, sobretot quan

la potència canvia ràpidament en el temps, en particular al començament de la mesura i per tant en la zona de més baixa concentració de la substància injectada.

En realitat tindriem una FT ideal si disposessim de la resposta del nostre sistema a un senyal en delta de Dirac, per a la mateixa configuració experimental que utilitzem. Com a primera aproximació, que s'ha demostrat prou útil, hem considerat el retorn a zero del termograma experimental, un cop tallada la injecció, com si es tractés del retorn a un senyal de potència constant o graó de Heaviside. La derivació numèrica d'aquesta part del termograma ens dóna la resposta a un senyal en delta de Dirac (fig. 13). Cal

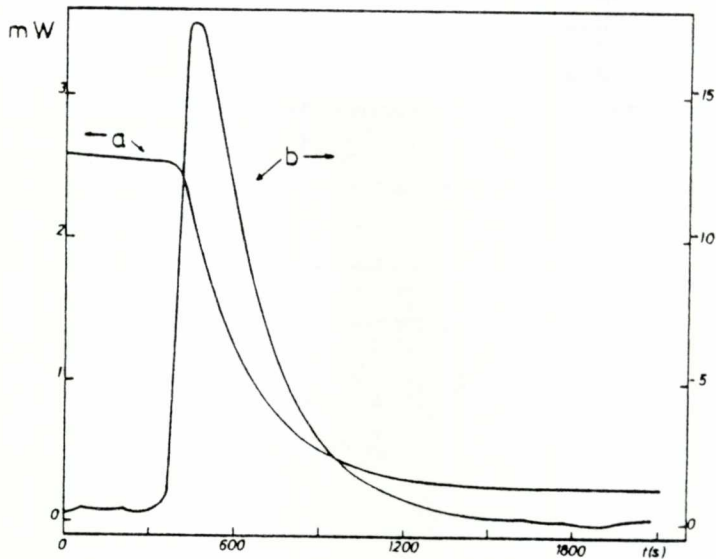


Fig. 13.- a) El retorn a zero d'un termograma al tallar la injecció
 b) Derivació numèrica del retorn, utilitzat com el termograma d'una impulsió de Dirac per obtenir la funció de transferència.

conèixer la potència dissipada just abans de tallar la injecció (alçada del graó) per tal de tenir ben definit el guany estàtic del sistema al utilitzar la FT així obtinguda. Amb aquest procediment, la relació senyal/soroll en el termograma generat per derivació és més favorable que en l'obtingut amb una injecció de curta durada, permetent disposar d'una FT en que el límit freqüencial imposat pel soroll arriba aproximadament fins a $3,5 \cdot 10^{-2}$ Hz (fig.12).

3.3. Resultats. Comparació amb altres tècniques de deconvolució

Treballant amb les FT obtingudes derivant el retorn a zero del termograma, s'ha procedit a calcular les termogènesis per anàlisi harmònica. Es presenten els resultats donant l'evolució de la fracció molar amb el termograma brut i la termogènesi obtinguda al començament de la mesura (fig. 14), així com l'aspecte global de termograma i termogènesi per tota la manipulació (fig. 15)

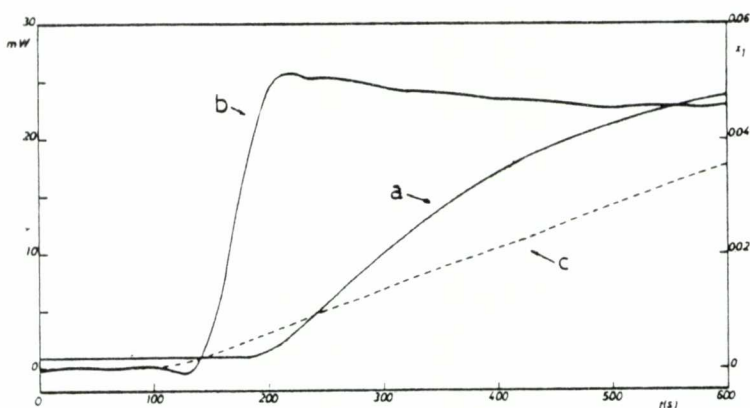


Fig. 14. a) Termograma (DUB 30) escala vertical arbitrària
 b) Termogènesi obtinguda (T30A38)
 c) Fracció molar del component injectat

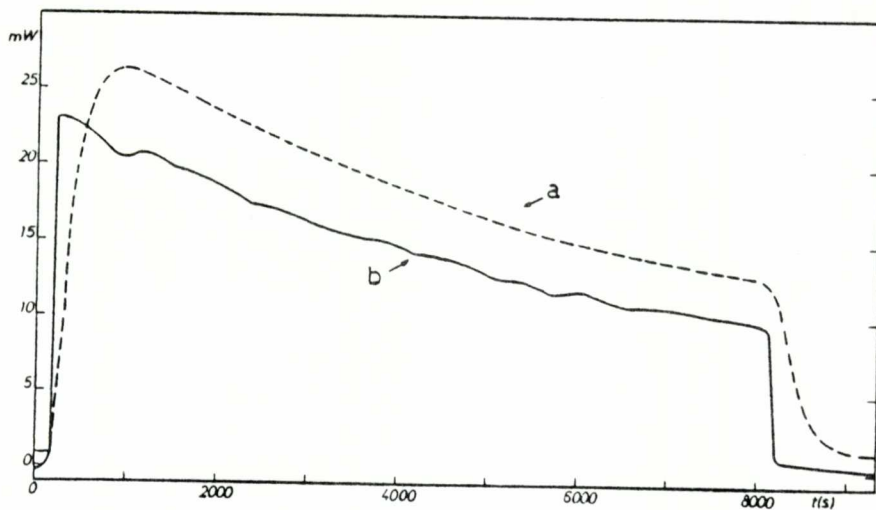


Fig. 15.- a) Aspecte global del termograma (DUB 30) escala vertical arbitrària.
b) Termogènesi corresponent (T30B30)

La utilització d'una tècnica deconvolutiva com l'anàlisi harmònica permet disposar de la potència dissipada per afraccions molars al voltant de $4 \cdot 10^{-3}$ si comencem la injecció sobre un component pur dins de la cèl.lula. Sense correcció, podriem estimar la potència directament a partir del termograma per afraccions molars superiors a $6 \cdot 10^{-2}$, es a dir per afraccions molars on el termograma ha assolit l'estat quasiestacionari.

Podem veure la inadequació d'una FT obtinguda amb el sistema benzè-ciclohexà quan és utilitzada per tractar un sistema diferent, p.ex. el cas de la injecció de metilacetona sobre n-heptà. (fig. 16).

Aquests tipus de manipulacions experimentals han estat estudiades des del punt de vista del tractament de la resposta, per altres mètodes de deconvolució. Concretament, el filtratge invers numèric o analògic²²⁻²³, amb

correccions corresponents a dues o tres constants de temps i un zero porta a resultats del tot comparables amb els de l'anàlisi harmònica. Per una banda, quant a la correcta

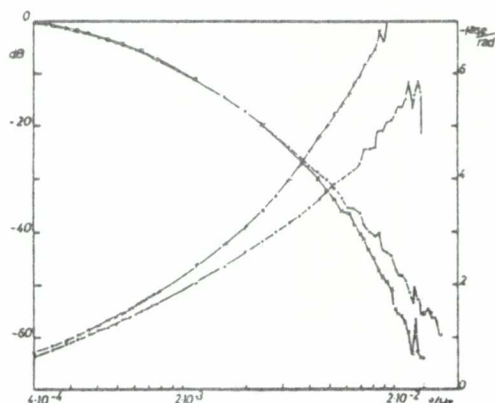


Fig. 16.- *1) FT corresponent al sistema benzè-ciclohexà (FAU30A)
 *) FT corresponent al sistema metiletilacetona-n-heptà (FAD41B)

identificació del sistema, ens trobem amb les dificultats ja expressades referents al canvi de composició i de quantitat del contingut dins la cèl.lula. Això fa que una constant de temps al principi de la manipulació hagi de canviar se per tenir una bona correcció després de dues hores d'injecció, per exemple.

Per altre banda, si bé a priori l'ús de correctors parcials limita l'espectre freqüencial, o domini per al qual la deconvolució pot considerar-se satisfactòria, més fortament que una tècnica com l'anàlisi harmònica, no és significatiu aquest aspecte: ja hem dit que es tracta d'un dispositiu amb una relació senyal/soroll prou baixa com per no permetre una utilització de la FT més enllà de 60 dB en els millors casos (fig. 12).

4. CLOENDA

Hem aplicat l'anàlisi harmònica per corregir els enregistraments calorimètrics obtinguts durant la transformació martensítica de l'aliatge Cu-Zn-Al. Hem calculat la funció de transferència del sistema utilitzant pics isolats enregistrats durant la transició i que hem associat a una impulsió de Dirac. Per justificar que efectivament aquest pic no té estructura interna l'hem examinat prèviament mitjançant les possibilitats dinàmiques del filtratge invers.

Els resultats obtinguts de la deconvolució per anàlisi harmònica són comparables als obtinguts per filtratge invers (correcció de pols i zeros de la funció de transferència).

Aquests resultats s'han comparat amb l'enregistrament de l'E.A. (nombre de comptes per unitat de temps). S'observa que ambdues corbes presenten una molt bona correlació. Això ens permet adoptar un criteri per determinar l'eficàcia dels mètodes numèrics de deconvolució en aquests cas particular.

La bona relació senyal/soroll de les transformacions martensítiques permet apropar-se força a la termogènesi, és a dir, utilitzar una tècnica que faci una deconvolució intensa. Això presuposa introduir un filtre invers, ben complet, obtingut mitjançant els retorns experimentals dels termogrames, o assolir una bona funció de transferència experimental d'un senyal hipotèticament conegut. Així arribem a disposar d'un espectre freqüencial en tot el domini de relacions senyal/soroll i, a continuació, l'aplicació de la transformació de Fourier ens dona una termogènesi satisfactòria.

La correcció dels termogrames corresponents a barreges líquides es manifesta útil sobretot per determinar la potència al començar la injecció. L'obtenció de diferents funcions de transferència segons el nivell i composició del líquid dins de la cèl.lula per camins diferents al de la dissipació Joule, fa que aquest tipus d'aplicació de les tècniques de deconvolució tingui també interès per ell mateix, des del punt de vista de la prèvia identificació del sistema. Aquest aspecte podriem dir que és comú als dos exemples tractats, ja que es presenta també en les experiències fetes per estudiar les transformacions martensítiques, si bé les dificultats concretes no són pas les mateixes com ja s'ha explicat.

Hi ha problemes importants que convindrà precisar en els dos tipus de mesures. En les transformacions sòlid-sòlid caldrà afinar les mesures experimentals per fomentar el nombre de pics isolats. És a dir, caldrà augmentar el nombre de possibles funcions de transferència perquè això ens doni la incertitud real de la FT segons el lloc on es dissipa l'energia. Això, associat amb una anàlisi feta amb models calorimètrics, pot donar una certa informació sobre els llocs actius de transformació.

En segon lloc, les dissolucions fan evident que, o es milloren remarcablement les relacions senyal/soroll, o el filtratge invers és llargament suficient per al nivell de correcció a què podem arribar. De tota manera caldrà millorar el coneixement del canvi de la funció de transferència amb el contingut i la quantitat, per avaluar els límits reals d'incertesa sobre la potència dissipada.

5. AGRAÏMENTS

Els contactes internacionals han estat parcialment suportats per l'Ambaixada de França. EC i AP agraeixen especialment un ajut per a viatges de la CIRIT i AP una beca d'estada científica d'alt nivell del CIES.

REFERÈNCIES

- 1.- B.Lüthi, W.Rehwald in Structural Phase Transitions Eds. K.A.Müller and H.Thomas, Springer Verlag, Heidelberg 1981 p.131
- 2.- A.L.Roitburd, G.V.Kurdjumov Mater. Sci. Engng. 39 (1979) 141
- 3.- L.Kaufmann, M.Cohen Prog. Met. Phys. 7 (1958) 165
- 4.- J.C.Tong, C.M. Wayman Acta Metall 22 (1974) 887
- 5.- Shape Memory Effect in Alloys. Ed. J.Perkins, Plenum Press, New York 1975
- 6.- L.Delaey, R.V. Krishnan , H. Tas, H.Warlimont J. of Mat. Sci. 9 (1974) 1521-1555
- 7.- G.R.Speich, R.M.Fischer in Acoustic Emission, ASTM, STP 505 (1975) 140.
- 8.- R.Pascual, M.Ahlers, R.Rapaccioli, W.Arneodo Scripta Metall 9 (1975) 79
- 9.- A. Planes, D.Rouby, J.L.Macqueron, M.Morin, G.Guenin, J.of Phys. D:Appl. Phys. 15 (1982) 89
- 10.- M.Born, K.Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, London 1966
- 11.- P.A.Fleury, Comment on Solid State Physics 4 (1972) 6-149
- 12.- Structural Phase Transition Ed. K.A.Müller and H.Thomas Springer Verlag, Heidelberg 1981
- 13.- K.R.Keller, J.J.Hamak Phys. Rev. 154 (1967) 628
- 14.- G.Guenin, M.Morin, P.F.Gobin, W.Dejonghe, L.Delaey; Scripta Metall. 11 (1977) 1071
- 15.- S.Zirinski, Acta Metall. 4 (1956) 164
- 16.- P.C.Clapp, Phys. Status Solidi (b) 57 (1973) 561
- 17.- H.Warlimont, L.Delaey Prog in Mat.Sci. Eds. B.Chalmers, J.W.Christian, T.B.Massalski V.18 Pergamon Press, Oxford 1974
- 18.- A.Planes, J.L.Macqueron; Journées de Calorimetrie et A. T.D., AFCAT, Barcelona, 1980 p.1.7.1.
19. A.Planes, J.L.Macqueron. Journées de Calorimetrie et A. T.D., AFCAT, Geneve 1982 p.I.10.64

- 20.- E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals, J.L.Macqueron, J.P. Dubes, H.Tachoire; *Thermochim. Acta* 53 (1982) 29.
- 21.- E.Calvet, H.Prat; *Recent Progress in Calorimetry* Pergamon Press 1963
- 22.- J.P.Dubes, H.Tachoire; *Thermochim. Acta* 51 (1981) 239
- 23.- R.Kecharvarz, J.P.Dubes, H.Tachoire; *Thermochim. Acta* 53 (1982) 39
- 24.- J.Navarro, E.Rojas, V.Torra; *Rev. Gen. Therm.* 12 (1973) 1137
- 25.- J.L.Macqueron, J.Navarro, V.Torra; *An.Fís.* 75 (1979) 159
- 26.- E.Cesari, V.Torra, J.L. Macqueron, R.Prost, J.P.Dubes, H.Tachoire. *Thermochim. Acta* 53 (1982) 1
- 27.- E.Cesari, V.Torra, J.L.Macqueron, R.Prost, J.P.Dubes, H.Tachoire. *Thermochim. Acta* 53 (1982) 17
- 28.- A.Planes, J.L.Macqueron, M.Morin, Guenin, L.Delaey Submitted to *Int.Conf. on Mart. Trans.* Leuven 1982
- 29.- W. de Jonghe, R. de Batist, L.Delaey, M. de Bonte in *Shape Memory Effects in Alloys*. Ed. J.Perkins, Plenum Press, New York 1975, p. 451.