

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00109

(22) Data de depozit: 12.02.2014

(41) Data publicării cererii:
30.09.2015 BOPI nr. 9/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONATH NR.65-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

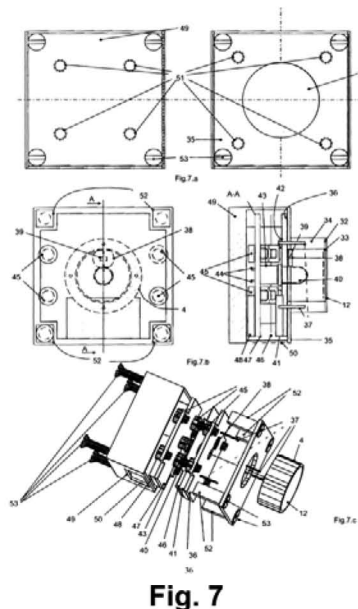
(72) Inventatori:
• POP MIRCEA NICOLAE, STR. DONATH
NR. 166B, AP. 9A, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• PANA IOAN OVIDIU,
STR. PORȚILE DE FIER NR. 2, AP. 33,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) DISPOZITIV ȘI INSTALAȚIE DE MĂSURĂ
FOTOPIROELECTRICĂ, DESTINAT EVALUĂRII ȘI
MONITORIZĂRII PROPRIETĂȚILOR TERMICE ALE
SUBSTANȚELOR CONDENSATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un dispozitiv și la o instalație de măsură fotopiroelectrică, destinate evaluării și monitorizării proprietăților termice ale substanțelor condensate. Dispozitivul conform invenției este alcătuit dintr-o diodă (25, 40) led, un senzor (23, 38) de intensitate luminoasă, un senzor (24, 39) de temperatură, montate la unul dintre capetele unui tub (18, 34) opac, astfel încât dioda (25, 40) led iradiază cu radiație modulată armonic fața superioară a senzorului (12) piroelectric, montat la capătul opus al aceluiași tub (18, 34) opac, astfel încât dioda (25, 40) led iradiază cu radiație modulată armonic fața superioară a senzorului (12) piroelectric compozit, care furnizează un semnal dependent de proprietățile termice și geometrice ale straturilor adiacente, senzorul (23, 38) de intensitate luminoasă primește o parte din radiația electromagnetică retroreflecată, iar senzorul (24, 39) de temperatură permite măsurarea componentei continue a temperaturii din interiorul tubului (18, 34). Instalația de măsură, conform invenției, cuprinde dispozitivul fotopiroelectric și o unitate centrală de comandă și control care furnizează două semnale unui circuit (CCSE) de condiționare a semnalului de excitație, care sintetizează semnalul de comandă al unei surse (SCM) de curent, astfel încât se pot desfășura operații de verificare și etalonare a instalației de măsură, și care condiționează semnalul de la senzorul (12) piroelectric și asigură măsurarea semnalelor furnizate de senzorul (23, 38) de intensitate luminoasă, și de senzorul (24, 39) de temperatură, existând posibilitatea achiziției componentelor prelucrate ale semnalului piroelectric, precum și posibilitatea achiziției doar a semnalului condiționat, furnizat de senzorul (12) piroelectric.

Revendicări: 14
Figuri: 14

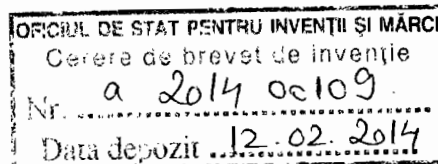


Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



130

Descrierea inventiei



a) Titlu:

DISPOZITIV SI INSTALATIE DE MASURA FOTOPIROELECTRICA, DESTINAT EVALUARII SI MONITORIZARII PROPRIETATIILOR TERMICE ALE SUBSTANTELOR CONDENSATE

b) Precizarea domeniului tehnic in care poate fi folosita inventia;

Prezenta inventie se refera la un dispozitiv, de masura calorimetrica nedistructiva care implica utilizarea unui senzor piroelectric compozit (descrie in acest document) si care permite determinarea efuzivitatii termice a unui material (solid, lichid sau semilichid) dispus drept substrat sau a difuzivitatii si efuzivitatii termice a unui material dispus drept strat intermediar al sistemului multistrat in care se propaga undele termice generate de dispozitiv. Dispozitivul se preteaza cel mai bine la determinarea proprietatilor termice ale lichidelor si la monitorizarea schimbarilor acestora. Inventia se refera si la o serie de dispozitive aditionale care asigura indeplinirea conditiilor ca lichidul investigat sa fie substratul sau unul din straturile intermediare al celulei de masura (ale sistemului multistrat in care se propaga undele termice). De asemenea inventia se refera si la un reactor chimic care permite montarea cel puțin a unui dispozitiv de masura fotopiroelectrică in vederea măsurării și monitorizării efuzivitatii termice și eventual a măsurării și monitorizării coeficientului de absorbtie optica (a lichidului continut), inaintea, in timpul si la sfarsitul unei reactii chimice.

Domeniile de aplicare sunt cele in care este necesara masurarea parametrilor termici ai unor materiale in cazul carora pcesele de transfer termic prezinta importanta. Parametrii termici ai substantei (caracteristici conductiei si inmagazinarii caldurii in substanta) sunt: i. caldura specifica volumica, ii. conductivitatea termica, iii. difuzivitatea termica si iv. efuzivitatea termica. Parametrii termici ai substantei sunt constante de material care intervin in ecuatiile de difuzie termica, ecuatii care guverneaza conductia caldurii in substanta. In cazul substantei condensate se poate asigura relativ usor conductia pur difuziva a caldurii iar presiunea nu influenteaza semnificativ difuzia caldurii. Dintre cei patru parametrii termici doi sunt independenti. Altfel spus, daca se determina doi parametrii termici specifici unui strat al celulei de masura, se pot determina si ceilalti doi parametrii, prin efectuarea unor calcule algebrice simple. Parametrii termici sunt marimi macroscopice care contin informatii

statistice despre structura intima a substantei: tipul dominant de legaturi intre molecule, compozitia chimica a unui amestec, tipul de atomi, tipul de retea cristalina in solide, etc. Deci, masurand parametrii termici se pot constata (in mod nedestructiv) schimbari ale structurii si starii substantei de altfel dificil de evaluat prin metode nedestructive. Un tip aparte de schimbari ale substantei condensate al caror studiu a fost deseori efectuat cu ajutorul tehnicii PPE este cel cauzat de tranzitiile de faza, cand structura intima a materiei sufera schimbari care se reflecta inclusiv in modificarea parametrilor termici ai substantei. *Deci, dispozitivul de masura fotopiroelectrica permite inclusiv evaluarea calitativa si cantitativa a schimbarilor structurale sau compositionale ale substantei, care determina modificarea parametrilor termici ai substantei. Deoarece dispozitivul fotopiroelectric (DPPE) de masura permite caracterizarea totala a lichidelor, fiind necesara o cantitate mica de substanta, acesta poate fi utilizat pentru determinarea proprietatilor termice ale nanofluidelor destinate generarii locale a caldurii (termogenezei) si/sau facilitarii transferului de caldura.*

c) Indicarea stadiului anterior al tehnicii si indicarea documentelor care stau la baza acestuia;

Dispozitivul fotopiroelectric la care se refera inventia, face parte din clasa dispozitivelor de masura calorimetrica bazate pe excitarea unui sistem cu un flux alternativ de caldura [*Kraftmakher Y, Modulation calorimetry and related techniques, physics reports 356, 2002, pp.1-117*]. DPPE se bazeaza pe tehnica fotopiroelectrica de masura care implica utilizarea unui senzor piroelectric (PE) pentru detectarea undelor termice generate prin iradierea periodica a unui material optic absorbant [*Almond D. P. and Patel P. M, Photothermal Science and Techniques, Chapman and Hall, London 1996; E. Marin Moares, Basic Principles of thermal wave physics and related techniques, in Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments, Ch1, pp.1-27 Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009*]. DPPE utilizeaza configuratia FPPE de masura [*Dadarlat D and Neamtu C, Recent developments of photopyroelectric calorimetry of liquids, in Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments, Ch3, pp.65-97, Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009; Chirtoc M, Glorieux C and Thoen J, Thermophysical properties and critical phenomena studied*

by the photopyroelectric (PPE) method, in *Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments*, Ch5, pp.125-158, Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009], care presupune iradierea directa a senzorului PPE (a electrodului obtinut prin metalizarea unei suprafete a materialului PE planar).

DPPE a rezultat ca urmare a activitatilor recente de cercetare recente privind sistemele de masura PPE in configuratie FPPE de detectie, care au avut drept finalitate inclusiv dezvoltarea unui model matematic care permite descrierea analitica a campului termic intr-un sistem de masura FPPE multistrat cu un numar mare de straturi [Dadarlat D, *Photopyroelectric calorimetry of solids*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010; 101(1):397-402; 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]. Instalatiile de masura PPE experimentale, necesita fie senzori din LiTaO_3 cu fetele metalizate sau senzori din PVDF. LiTaO_3 este un material casant iar fetele metalizate ale acestuia pot suferi alterari mecanice sau chimice, fapt care cauzeaza fie degradarea semnalului PPE, fie distrugerea iremediabila a senzorului. PVDF este un material polimeric care se prezinta sub forma unor folii subtiri, lipsite de rigiditate mecanica, usor deformabile. In cadrul instalatiilor experimentale, o atentie deosebita trebuie acordata pozitiei spotului luminos pe suprafata senzorului PPE [Dadarlat D and Neamtu C, *Recent developments of photopyroelectric calorimetry of liquids*, in *Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments*, Ch3, pp.65-97, Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009] si constantei in timp a acesteia. O serie de incinte specializate au fost dezvoltate recent pentru continerea lichidului investigat, dispus drept substrat al celulei de masura multistrat [Pop M.N, Dadarlat D, Streza M. and Tosa V, *Photopyroelectric Investigation of Thermal Effusivity of Binary Liquid Mixtures by FPPE-TWRC Method*, *Acta Chim. Slov.* 2011, 58, 549-554]. O metoda autoconsistenta de caracterizare totala a unui lichid din punctul de vedere al proprietatilor sale termice, a fost dezvoltata recent [D. Dadarlat, Pop M. N., *Self-consistent photopyroelectric calorimetry for liquids*, *International Journal of Thermal Sciences*, Volume 56, June 2012, pp.19-22]. DPPE a fost dezvoltat pentru a incorpora doua elemente importante ale sistemelor de masura de laborator: senzorul piroelectric compozit, si sursa de excitatie optica, rezultand un sistem compact, care poate fi utilizat drept parte constituenta a unor instalatii industriale sau de laborator.

Instalatiile de masura pot contine mai multe DPPE, fiecare necesitand un semnal de comanda si furnizand o serie de semnale, dintre care cel mai important este semnalul PPE. DPPE a fost dezvoltat pentru a introduce in circuitul economico-comercial rezultatele recente ale cercetarii desfasurate la INCDTIM, Cluj-Napoca Romania. DPPE impreuna cu dispozitivele aditionale permit dispunerea facila a unui lichid drept substrat sau drept strat intermediar al celulei de masura, permit efectuarea masuratorilor cu scanarea frecventei de modulare a radiatiei si/ sau cu scanarea grosimii unui strat lichid al celulei de masura care evolueaza de la stadiul de substrat lichid la cel de strat intermediar al sistemului multistrat. De asemenea, o serie de dispozitive aditionale propuse, permit schimbarea automata a lichidului investigat si spalarea, respectiv uscarea cavitatii care contine lichidul (dispozitivele aditionale prezinta posibilitatea conectarii la tuburile flexibile care transporta fluidele), inaintea reurnplerii cu un nou esantion de proba.

Senzorul PE continut de DPPE este unul compozit, obtinut prin suprapunerea mai multor straturi: senzor piroelectric - strat adeziv – strat exterior. Stratul exterior este astfel ales incat sa prezinte o rezistenta mare la substante corozive si eventual sa fie izolator din punct de vedere electric. De asemenea senzorul PPE compozit este prevazut cu un strat izolator aplicat pe contactele sale electrice astfel incat semnalul PPE sa nu fie alterat de eventualele puncti de lichid sau umezeala formate in mod accidental. Configuratia de masura FPPE si gradul mare de izolare electrica permite obtinerea unui semnal PE cu raport semnal – zgomot foarte bun (mai bun de 100, pentru intreagul domeniu de frecvente scanate). DPPE contine inclusiv sursa de radiatie utilizata pentru excitatie, aflata de aceeasi parte cu suprafata interna a senzorului PPE. DPPE a fost optimizat pentru a fi utilizat cu metoda detectiei sincrone, care presupune utilizarea unui detector cu calare de faza (care poate fi atat un instrument dedicat, cat si un modul software care ruleaza pe o platforma hardware). Pe langa sursa de excitare, DPPE mai contine un senzor de temperatura si un senzor de intensitate optica, astfel incat se pot efectua operatii de calibrare a semnalului de excitatie, eventual rulate in mod automat de catre sistemul de control al instalatiei de masura. O varianta mai dezvoltata a DPPE, descrisa de asemenea in prezentul brevet, presupune inclusiv utilizarea unui preamplificator si a unei surse de curent integrate in carcasa DPPE. Astfel, aceasta varianta poate fi utilizata pentru a efectua masuratori calorimetrice automatizate in locatii indepartate si inaccesibile. Deci, datorita configuratiei de masura aleasa, DPPE este un dispozitiv complex care contine de o parte a senzorului PE sursa de excitatie, senzorii aditionali si eventual

circuitele electronice aditionale, toate ansamblate intr-o configuratie robusta si constanta in timp, astfel incat pe fata opusa a senzorului (protejata printr-un material rezistent la factorii mecano-chimici care ar putea altera procesele de masura) sa poata fi dispusa substanta investigata. In felul acesta se obtine o separatie foarte buna intre excitatia optica si undele termice generate ca urmare a excitatiei optice.

Brevetul obtinut de Hagins et al. [*William A. H, Chevy C, Shuko Y, Pyroelectric calorimeter, US 5030012*], descrie un dispozitiv bazat in principal pe tehnica de masura BPPE care presupune iradierea probei cu o radiatie modulata si masurarea variatiei temperaturii la extremitatea probei aflata in contact cu senzorul piroelectric. Dispozitivul brevetat de acestia presupune plasarea probei solide sau lichide pe suprafata unui senzor PPE. In acest fel, in cazul probelor opace este necesara controlarea grosimii probei iar raportul semnal-zgomot diminueaza pe masura ce creste grosimea probei. O metoda similara, bazata pe principiile de masura PT, dezvoltata pentru investigarea probelor solide a fost propusa de A Mandelis si A M. Munidasa [*Andreas Mandelis, Mahendra Munidasa, Non-contact photothermal method for measuring thermal diffusivity and electronic defect properties of solids, US 5667300*]. O metoda similara de investigare a difuzivitatii termice a materialelor este descrisa de A. Popescu si D. Savastru [*Popescu A si Savastru D, Metoda nein vaziva si dispozitiv de masura a coeficientului de difuzie termica, RO 127565-B1*]. Dispozitivul propus de acestia necesita utilizarea a doua raze laser, una pentru modificarea temperaturii si cealalta pentru sondarea mediului fluid din apropierea suprafetei incalzite. Spre diferenta de aceste metodele descrise mai sus, DPPE nu implica iradierea substantei investigate (fapt care poate conduce la alterarea compozitiei in special a substantelor organice) ci doar incalzirea locala a probei cu o temperatura de maxim 0,1 grade peste temperatura ambientala, astfel incat practic nu apar schimbari in substanta investigata. De altfel, metoda fotopiroelectrica, fiind o metoda de contact, beneficiaza de sensibilitatea foarte mare a senzorului PPE la variatia temperaturii conferindu-i o sensibilitate foarte mare metodei PPE.

d) Expunerea inventiei in termeni care sa permita intelegerea problemei tehnice si a solutiei asa cum este revendicata precum si avantajele inventiei in raport cu stadiul anterior al tehnicii;

DPPE este un dispozitiv care permite evaluarea in principal a efuzivitatii termice a unui material dispus drept substrat al celulei de masura PPE si a difuzivitatii si efuzivitatii termice a unui material dispus drept strat intermediar al

celulei de masura. Undele termice generate pe fata senzoului PPE aflata in interiorul DPPE se propaga prin senzoul compozit, strabat straturile sistemului si se sting in substratul celulei de masura. Pentru a realiza un dispozitiv a carui functionare se bazeaza pe configuratia FPPE de masura a fost necesara inlocuirea sursei de radiatie laser, utilizata in general in instalatiile de laborator, [Almond D.P and Patel P.M, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman and Hall, London 1996] cu o sursa de radiatie de tipul unei diode LED. Astfel se reduc considerabil atat costurile cat si dimensiunile sistemului de masura, inclusiv deoarece intensitatea radiatiei utilizate pentru excitatia optica poate fi modulata direct din sursa de alimentare, prin intermediul unui semnal de comanda. In consecinta, nu mai sunt necesare modulatoarele externe (acusto - optice) sau chopperle mecanice, prezente in majoritatea instalatiilor de masura PPE, utilizate pentru modularea intensitatii radiatiei laser. Deci, DPPE este de fapt o varianta miniaturala, prevazuta sa fie robusta: i. din punct de vedere mecanic, ii. din punct de vedere termic, minimalizandu-se pierderile laterale de energie termica (in vederea asigurarii cat mai precise a aproximatiei propagarii unidimensionale a undelor termice in sistemul multistrat) si iii. din punct de vedere optic, indeplinindu-se conditiile constantei ariei si pozitiei spot-ului iluminat de pe suprafata senzoului piroelectric expus in interiorul DPPE.

Pentru ca un strat de lichid sa se constituie drept substrat al celulei de masura, acesta trebuie sa fie caracterizat printr-o grosime fizica mult superioara lungimii de difuzie termica. Pentru aceasta, lichidul necesita introducerea sa intr-un recipient care sa asigure indeplinirea conditiei de grosime. Pentru ca lichidul investigat sa se constituie drept strat intermediar al celulei de masura multistrat, grosimea acestuia trebuie sa fie comparabila cu lungimea de difuzie termica in mediul lichid. Pentru aceasta, lichidul trebuie dispus sub forma unui film subtire cuprins intre suprafata sensibila a senzoului PPE si suprafata plana, a unui substrat solid. Dispozitivele aditionale propuse in prezentul brevet au fost dezvoltate sa indeplineasca aceste conditii. De asemenea, inventia se refera si la un dispozitiv aditional care permite implementarea metodei autoconsistente de masura, necesitand doar un DPPE si la un reactor chimic care permite studiul reactiilor chimice in mediu fluid, cu ajutorul DPPE sau a actiunii fizico - chimice (coroziune, dizolvare, etc.) exercitate de un fluid asupra unui material solid.

Noutatea adusa de prezenta inventie consta in :

- DPPE este un dispozitiv fotopiroelectric destinat determinarii proprietatilor termice ale materiei, care are o asemenea topologie incat permite separarea totala intre excitatia luminoasa (care actioneaza pe fata superioara a sensorului) si fluxul termic (preluat de pe fata opusa a acestuia), existand posibilitatea monitorizarii intensitatii radiatiei de excitatie prin masurarea unui esantion din radiatia retroreflectata de pe suprafata sensorului si a monitorizarii cavitatii in care se face excitatia (si in care se gaseste sensorul de intensitate luminoasa).
- DPPE implica utilizarea unui senzor PPE compozit, care prezinta o suprafata cu imunitate ridicata la factorii chimici si mecanici, senzorul putand fi utilizat pentru detectia undelor termice si a tuturor undelor electromagnetice modulate periodic (de exemplu, a radiatiei optice) si fluxurilor de particulele modulate periodic, care interactionand cu un strat absorbant corespunzator (fie stratul exterior al sensorului, fie un material depus pe acesta) genereaza unde termice. Configuratia de masura a DPPE si configuratia de straturi a sensorului compozit sunt astfel alese incat se poate obtine un raport semnal-zgomot mai mare decat 100, pentru orice configuratie de straturi adiacente.
- DPPE poate fi produs la dimensiuni foarte mici, prin utilizarea unor componente miniaturale (in capsule SMD – Surface Mount Device). Astfel se poate obtine o versiune simpla (DPPEs), miniaturala a DPPE (10mm in inaltime si 20 mm in diametru) permite integrarea facila in instalatii de laborator sau industriale
- Se pot obtine variante foarte mici de asemenea dispozitive calorimetrice, care contin variante miniaturale de surse de excitatie (eventual numai pastila semiconductoare si dispozitivul fotopiroelectric obtinut prin depunere de straturi subtiri)
- O versiune complexa (DPPEC) a DPPE care contine inclusiv un preamplificator al semnalului furnizat de senzorul PE si o sursa de curent modulabila intern (bucla de reactie a curentului se inchide in interiorul DPPEs, in imediata proximitate a impedantei de sarcina), prezinta o imunitate sporita la perturbatii electromagnetice, astfel permitand utilizarea la distante relativ indepartate de sistemul de comanda si control,
- Instalatia de masura contine o unitate de comanda si control (eventual, poate fi folosit un calculator personal, PC) care comanda functionarea unui amplificator cu detectie sincrona, care i) conditioneaza semnalul piroelectric,

extragand componentele acestuia, conditioneaza semnalele provenite de la senzorul de intensitate luminoasa, de la senzorul de temperatura, permitand inclusiv achizitia semnalului piroelectric conditionat si ii) furnizeaza semnalul de excitatie si nivelul de curent continuu unui circuit de conditionare a semnalului de excitatie care furnizeaza la randul sau tensiunea de comanda a sursei modulabile de curent; in felul acesta se pot efectua operatiile de calibrare a instalatiei si se poate sintetiza un semnal piroelectric cu un grad inalt de monocromaticitate.

- DPPE poate fi redus doar la nivelul in care contine exclusiv senzorul piroelectric, eventual circuitul preamplificatorului de semnal piroelectric si un senzor de temperatura, utilizabil pentru a detecta undele termice provenite dinspre stratul cu imunitate ridicata la factori chimici si mecanici.
- DPPE fi redus doar la nivelul in care contine exclusiv senzorii de temperatura si sursa de excitatie luminoasa (care poate genera radiatie laser, radiatie, UV, radiatie IR, radiatie in domeniu vizibil cu diverse spectre de emisie) si eventual circuitul sursei de curent, astfel obtinandu-se o sursa de radiatie electromagnetica, a carei intensitate poate fi reglata prin modificarea tensiunii de comanda.
- Un dispozitiv aditional, termostatat permite determinarea efuzivitatii termice a lichidului investigat prin metoda scanarii frecventei de modulare a radiatiei, dar permite determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidelor, prin realizarea unor masuratori cu scanarea grosimii lichidului investigat
- Un dispozitiv aditional, permite determinarea efuzivitatii termice a lichidului investigat prin metoda scanarii frecventei de modulare a radiatiei si automatizarea proceselor de spalare si uscare a cavitatii, intre procesele de masura
- Un dispozitiv aditional, permite determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidului investigat prin metoda scanarii frecventei de modulare a radiatiei si automatizarea proceselor de spalare si uscare a cavitatii, intre procesele de masura
- Un dispozitiv aditional, permite determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidului investigat, prin metoda scanarii frecventei de modulare a radiatiei si utilizand metoda autoconsistenta de masura si automatizarea proceselor de spalare si uscare a cavitatii, intre procesele de masura

- Un reactorul chimic, prevazut cu posibilitatea termostatarii si cu posibilitatea amestecarii lichidului continut, pe care se monteaza un DPPE, permite investigarea efuzivitatii termice a reactantiilor inainte de inceperea reactiei chimice, permite evaluarea modificarii efuzivitatii termice a lichidului continut, in timpul reactiei si evaluarea efuzivitatii termice a produsului de reactie.
- Un reactorul chimic, prevazut cu posibilitatea termostatarii si cu posibilitatea amestecarii lichidului continut, pe care se monteaza un DPPE, si care prezinta o fereastră transparenta, diametral opusa dispozitivului fotopiroelectric, permite efectuarea unor masuratori optice in paralel cu cele calorimetrice si/sau studiiul reactiilor fotochimice.

e) Prezentarea pe scurt a desenelor explicative

Figura 1. In figura este prezentat senzorul compozit, vedere de sus, vedere in sectiune transversala si lupa, in zona sectiunii transversale unde sunt dispuse cele doua contacte electrice dintre electrozii senzorilor si extremitatile conductorilor care preiau semnalul PPE. Notatiile din figura se refera la: 1. Placa circulara (suprafata exterioara a senzorului compozit destinata sa protejeze dispozitivul senzorial), 2. Strat epoxidic conductor din punct de vedere electric, 3. Senzor piroelectric, 4. Contact electric la stratul epoxidic si deci la electrodul rece, 5. Contact electric la electrodul superior al senzorului (electrodul cald), 6, 7. Picaturi adeziv epoxidic pentru rigidizarea contactelor, 8. Strat de lac izolator, 9, 10. Fire conductoare cu camasa izolatoare, 11. Cablu ecranat.

Figura 2. In figura sunt prezentate aplicatiile posibile ale senzorului compozit. Astfel, in Fig. 3, a, b si c sunt prezentate posibilitatile de detectie a undelor termice generate pe fata superioara, pe fata inferioara si pe cele doua fete. Undele termice pot fi generate prin iradiere directa. In Fig. 3, d este prezentata posibilitatea utilizarii senzorului PPE compozit pentru detectia selectiva a unei anumite benzi spectrale din spectrul radiatiei incidente iar in Fig. 3, e si f sunt prezentate aplicatii pentru detectia undelor mecanice generate de un generator extern si a undelor mecanice autogenerate si reflectate de catre un perete solid. Notatiile din figura se refera la: 12. Senzor piroelectric compozit, 13. Radiatie incidenta modulata periodic, 14. Lichid, 15. Strat optic absorbant selectiv, 16. Generator vibratii mecanice, 17. Perete solid.

Figura 3. In figura este prezentat DPPEs, caracterizat prin dimensiuni reduse, vedere de sus, vedere de jos, vedere si in sectiune transversala. Acesta contine in

principal 3 senzori (senzor piroelectric, senzor de temperatura miniatural si fotorezistenta), o sursa de excitatie luminoasa si un divizor de tensiune. Notatiile din figura se refera la: 12. Senzor piroelectric compozit, 18. Tub material opac, izolator din punct de vedere termic, 19. Strat adeziv epoxidic, 20. Adeziv siliconic, cu rol de etansare, 21. Conductor ecranat, 22. Placa circuit imprimat, 23. Fotorezistenta, 24. Senzor de temperatura miniatural, 25. LED, 26. Conectori cu pini, 27. Inel izolator circular, 28. Placa metalica, 29. Fante pentru pini, 30. Orificii fixare DPPES, 31. Tije metalice pentru fixare ansamblu.

Figura 4. In figura este reprezentata schema electrica a circuitului de pe placa de circuit imprimat din alcatuirea DPPES.

Figura 5. In figura este reprezentata schema bloc de conectare a DPPES in instalatia de masura controlata de PC. Notatiile din figura se refera la: PC – Calculator personal, CCSE – Circuit conditionare semnal de excitatie, SCM- Sursa de curent modulabila, ADS – Amplificator cu detectie sincrona, DPPES – Dispozitiv PPE simplu.

Figura 6. In figura este reprezentata schema electrica a CCSE.

Figura 7. In figura este prezentat DPPEC, vedere de sus, vedere de jos (Fig.7.a), vedere de sus DPPEC fara carcasa exterioara metalica, vedere in sectiune transversala (Fig.7.b) si vedere componente DPPEC dezansamblat (Fig.7.c). DPPEC este caracterizat prin faptul ca pe langa senzori si sursa de excitare, mai contine doua circuite electronice, unul corespunzator sursei de curent modulabile si unul corespunzator preamplificatorului cu banda de trecere redusa, destinat conditionarii semnalului PE. Notatiile din figura se refera la: 12. Senzor piroelectric compozit, 32. Strat adeziv epoxidic, 33. Adeziv siliconic, 34. Tub material opac, izolator din punct de vedere termic, 35. Piesa metalica frontala, 36. Placa circuit imprimat A, 37. Tije metalice fixare, 38. Fotorezistenta, 39. Senzor de temperatura miniatural, 40. Extremitate LED, 41. Conector A, 42. Lipitura cositor, 43. Tub metalic, 44. Terminale LED, 45. Ansamblu fixare infiletat, 46. Placa metalica cu rol de ecranare, 47. Placa circuit imprimat B, 48. Conector B, 49. Carcasa metalica exterioara, 50. Fanta accesare conectori, 51. Gauri filet interior pentru fixare dispozitiv, 52. Piese metalice rigidizare structura, 53. Suruburi ansamblare DPPEC.

Figura 8. In figura este prezentata schema electrica a circuitului de pe placa de circuit imprimat A si deci a preamplificatorului de semnal piroelectric.

Figura 9. In figura este prezentata schema electrica a circuitului de pe placa de circuit imprimat B si deci, schema sursei de curent modulabile.

Figura 10. In figura este prezentata schema bloc de conectare a DPPEC in instalatia de masura controlata de PC.

Figura 11. In figura sunt prezentate aplicatii simple pentru determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a solidelor cu ajutorul DPPE. In Fig. 11 a este prezentata o metoda de masura a efuzivitatii termice a unui substrat solid. In Fig. 11. b si c sunt prezentate doua metode de masura a efuzivitatii si difuzivitatii termice a unui strat solid dispus drept strat intermediar intr-un sistem cu substrat solid respectiv lichid. Notatiile din figura se refera la: 54. DPPE, 55. Fluid de cuplaj, 56. Substrat solid, 57. Strat intermediar solid, 58. Cilindru sticla, 59. Substrat lichid.

Figura 12. In figura este prezentat un dispozitiv aditional pentru determinarea precisa a proprietatilor termice ale lichidelor (Fig.12.a), vedere de sus, vedere in sectiune transversala si vedere in sectiune transversala cu ansamblul alcatuit din DPPE si dispozitivul aditional in cauza, prevazut cu posibilitatea termostatarii tuturor straturilor prin care se propaga unda termica. In Fig.12.b este prezentat un ansamblu de masura care permite efectuarea scanarii grosimii stratului intermediar lichid, cu substrat solid iar in Fig.12.c este prezentat un montaj care permite efectuarea scanarii grosimii stratului intermediar lichid, cu substrat lichid si strat separator. Notatiile din aceste figuri se refera la: 54. DPPE, 60. Inele izolatoare din punct de vedere electric, 61. Tub opac, izolator termic, 62. Tub metalic acoperit cu strat izolator, 63. Infasurari rezistive, 64. Senzori de temperatura miniaturali, izolati din punct de vedere electric, 65. Capac opac, izolator acustic si termic, 66. Suprafata fixare, 67. Material izolator termic, 68. Tija solida actionata de sistem variatie a grosimii, 69. Ansamblu fixare a sistemului de variatie a grosimii, 70. Recipient cu lichid substrat, 71. Lichid substrat, 72. Strat solid separator, 73. Strat intermediar lichid.

Figura 13. In figura sunt prezentate: i. un dispozitiv aditional pentru determinarea efuzivitatii termice a lichidelor (Fig. 13.a), vedere de sus, vedere in sectiune transversala si vedere in sectiune transversala cu ansamblul alcatuit din DPPE si dispozitivul aditional in cauza, ii. un dispozitiv aditional pentru determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidelor (Fig. 13.b), vedere de sus, vedere in sectiune transversala, vedere in sectiune transversala cu ansamblul alcatuit din DPPE si dispozitivul aditional in cauza si lupa in proximitatea unui racord si iii. a unui dispozitiv aditional pentru determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidelor utilizand metoda autoconsistenta de masura, vedere de sus, vedere in sectiune transversala, vedere in sectiune transversala cu ansamblul alcatuit din DPPE si

dispozitivul aditional in cauza si lupa in proximitatea unui racord. Toate aceste trei dispozitive sunt prevazute cu posibilitatea umplerii automate cu lichid, spalarii si uscarii cavitatii interioare. Notatiile din figura se refera la: 54. DPPE, 74. Stuturi racordare tuburi flexibile, prevazute cu filet exterior la unul din capete, 75. Gauri cu filet interior, 76. Corp dispozitiv, izolator din punct de vedere termic, 77. Prag opritor pentru suprafata sensibila a DPPE, 78. Orificii fixare corp dispozitiv pe DPPE, 79. Dop prevazut cu filet interior la una din extremitati, 80. Prag fixare strat separator, 81. Strat separator, 82. Cavitate substrat, 83, Cavitate strat intermediar,

Figura 14. In figura este prezentat un reactor chimic (eventual prevazut cu posibilitatea termostatarii lichidului continut) care permite atasarea unui DPPE pentru determinarea efuzivitatii termice a lichidului continut inainte, in timpul si la finalul unei reactii chimice. In Fig. 14.a este prezentat un reactor chimic care permite instalarea unui DPPE si care prezinta o fereastră auxiliara, prin care lichidul investigat poate fi iradiat. In Fig. 14.b este prezentat ansamblul alcatuit din DPPE si reactorul chimic iar in Fig. 14.c sunt prezentate sectiuni prin acest ansamblu, in cazul in care se masoara si se monitorizeaza efuzivitatea termica a lichidului continut si in cazul in care se evalueaza procesele de coroziune sau de dizolvare ale unui solid subtire, cuplat termic cu suprafata sensibila a DPPE prin intermediul unui fluid de cuplaj. Notatiile din figura se refera la: 54. DPPE, 84. Piese metalice termostatate, 85. Orificiu accesare reactor, 86. Balon sticla, 87. Orificiu accesare balon, 88. Orificii imbinare piese metalice, 89. Gura balon, 90. Orificii fixare DPPE, 91. Fereastră secundara, 92. Radiatie electromagnetica, 93. Solid subtire termic, 94. Strat adeziv siliconic, 95. Fluid de cuplaj, 96. Suruburi metalice pentru rigidizare ansamblu DPPE – Piesa metalica termostatata.

f) Expunerea detaliata a inventiei pentru care se solicita protectia

Dispozitivul de masura PPE necesita utilizarea unui senzor compozit [Fig.1] alcatuit prin suprapunerea a patru straturi succesive: i. o placa circulara (1) din material izolator sau conductor din punct de vedere electric (de exemplu: sticla, bachelita, teflon, inox, aur) cu grosimea cuprinsa in intervalul: $10\mu\text{m} \div 200\mu\text{m}$, ii. un strat de rasina epoxidica conductoare (2), iii. un senzor piroelectric (material piroelectric cu fetele taiate perpendicular pe axa de polarizare maxima, cu electrozi metalici depusi pe cele doua fete ale sale) cu grosimea cuprinsa in intervalul: $50\mu\text{m} \div 200\mu\text{m}$ si iv. un strat de lac (8) incolor cu rolul de izolare electrica si protectie chimica

a electrozilor si contactelor electrice ale senzorului compozit. Suprafata exterioara a placii circulare (1) constituie suprafata cu rezistenta sporita (mecanica si chimica) a senzorului PPE compozit. Doua fire din material conductor, prevazute cu o camasa izolatoare sunt lipite cu rasina epoxidica conductoare, pe stratul de rasina epoxidica conductoare si prin cositorire sau cu rasina epoxidica conductoare pe electrodul superior al senzorului. Aceste fire transmit semnalul electric de la electrozii senzorului. Peste contactele electrice (4 si 5) se pot dispune doua picaturi de adeziv epoxidic (6 si 7) care inglobeaza inclusiv camasa izolatoare a firelor in vederea rigidizarii mecanice a acestora. Electrocul cald al senzorului (electrodul superior), contactele electrice si extremitatile stratului conductor (2) sunt acoperite cu un strat izolator din lac transparent (8) cu grosimea cel mult de ordinul zecilor de micrometri. Astfel, daca se neglijeaza influenta stratului de lac izolator si a celor doi electrozi metalici de pe fetele materialului PE asupra propagarii undelor termice, senzorul compozit poate fi asimilat din punctul de vedere al undelor termice, unui sistem multistrat cu trei straturi: strat1 – senzor, strat2 – rasina epoxidica si strat3 – placa circulara.

Senzorul compozit (12) este destinat detectiei undelor termice generate prin iradierea electrodului cald (Fig.2.a), dar poate fi utilizat drept senzor de radiatie electromagnetica sau particule atomice si nucleare (13), putand fi iradiat (Fig. 2.b) pe fata protejata cu placa circulara (1) sau pe ambele fete simultan sau alternativ (Fig. 2.c), eventual cu radiatii de natura diferita. Daca pe suprafata exterioara a placii circulare (1) cu absorbtie redusa pentru tipul de radiatie utilizat se depune un strat de material absorbant cu absorbtie selectiva (15), senzorul compozit se poate utiliza drept senzor selectiv (de exemplu: senzor spectroscopic de banda ingusta, Fig.2.d). Deoarece materialele piroelectrice prezinta intodeauna si proprietati piezoelectrice, senzorul compozit poate fi utilizat drept detector de unde mecanice care se propaga intr-un lichid (14), undele putand fi atat generate (Fig.2.e) de un generator extern (16) cat si de insasi materialul piezoelectric (Fig.2.f) si reflectate de catre un perete rigid (17).

DPPES este alcatuit (Fig.3) dintr-un senzor piroelectric compozit (12) atasat la capatul unui tub (18) obtinut dintr-un material opac, izolator din punct de vedere termic (de exemplu: din ebonita neagra cu grosimea peretelui de cel putin 1mm). Senzorul compozit este atasat cu ajutorul unui strat de adeziv epoxidic (19) astfel incat doar placa circulara (1) sa se afle in contact cu tubul. In jurul imbinarii, se poate aplica (in interiorul tubului) un strat de adeziv siliconic (20) astfel incat sa se asigure

etanseitatea jonctiunii dintre tub si placa circulara (1). Conductorul coaxial, ecranat (21) asigura transmiterea semnalului de la senzorul piroelectric la placa circulara (22) de circuit imprimat. Placa de circuit imprimat contine de asemenea o fotorezistenta (23), un senzor de temperatura miniatural (24), de exemplu, un termistor realizat in tehnologie SMD si incapsulat in capsula de tipul SM0402, SM0603, plasat din punct de vedere topografic sub fotorezistenta mentionata anterior, astfel incat radiatia optica reflectata de pe senzorul compozit sa nu ilumineze senzorul de temperatura. De asemenea pe suprafata inferioara (dinspre senzorul piroelectric) a placii de circuit imprimat este dispusa si o dioda LED in tehnologie SMD (25). Conectorii (26) permit interconectarea dispozitivului de masura cu instrumentatia de masura si control adiacenta. Placa de circuit imprimat este distantata cu ajutorul unui inel circular (27), izolator din punct de vedere electric, de o placa metalica de fixare a dispozitivului (28), prevazuta cu doua fante (29) prin care se poate accesa conectorii (26) si cu patru gauri pentru fixare (30) situate in colturile placii.

Schema electrica a circuitului realizat pe placa de circuit imprimat (22) este reprezentata in (Fig.4). In (Fig. 5) este reprezentata schema bloc de conectare a DPPEs intr-o instalatie de masura care presupune modularea armonica a excitatiei optice si detectia sincrona a semnalului PPE, instalatie controlata de un PC. Achizitia semnalului PPE si analiza sincrona a acestuia are drept rezultat obtinerea a doua componente ale semnalului: a fazei (defazajul fata de semnalul de excitatie) si a amplitudinii, componentele Euler ale unui semnal complex.

In (Fig.6) este reprezentata schema electrica a CCSE. CCSE permite sinteza unui semnal electric de comanda a SCM, prin suprapunerea unei componente continue preluate de la iesirea AuxOut1 a ADS peste semnalul sinusoidal furnizat de acelasi dispozitiv, dupa ce a fost modificata (atenuata respectiv amplificata) fiecare componenta in parte. Aceasta este cea mai simpla metoda de obtinere a unei excitatii optice armonice cu un grad inalt de monocromaticitate cu ajutorul unei diode LED (caracterizata printr-o caracteristica volt – amperica neliniara). CCSE este astfel conceput incat asigure sa sintetizeze semnalului de comanda al sursei de curent utilizand chiar numai semnalele furnizate de la o placa de sunet sau de la orice dispozitiv care contine cel putin un convertor analog-digital controlat de un PC. Schema electrica a SCM este redada in (Fig. 9) care contine pe langa SCM (portiunea incadrata in chenar) si alte elemente de circuit.

Dispozitivul complex de masura PPE (Fig.7) este alcatuit dintr-un senzor PPE compozit (12) atasat la capatul unui tub opac, izolator din punct de vedere termic si

optic (34) cu ajutorul unui strat de rasina epoxidica (32). Pe interiorul tubului opac, intre tub si suprafata senzorului compozit se poate dispune un strat de adeziv siliconic (33), intocmai ca si in cazul dispozitivului simplu de masura PPE. Tubul opac este fixat cu ajutorul a patru tije metalice (37) care sunt atasate in peretii tubului opac cu adeziv epoxidic, strabat piesa metalica frontala (35) aflata la baza tubului de bachelita, strabat placa de circuit imprimat A (36), pe suprafata superioara a acesteia fiind lipite cu cositor (42). Placa metalica (35) este prevazuta cu un orificiu al carui diametru este egal cu diametrul interior al tubului de bachelita (Fig.7.c). Prin acest orificiu cavitatea interioara a tubului in care se afla senzorul PPE compozit comunica cu o parte din suprafata inferioara a placii de circuit imprimat A (36) pe care se gaseste lipit un senzor de temperatura (39) in capsula SMD0603, SMD0402 si o fororezistenta (38) ale carei terminale strabat placa de circuit imprimat A. Placa de circuit imprimat A (36) prezinta la randul sau un orificiu central destinat trecerii extremitatii frontale a LED-ului (40) prin aceasta. LED-ul este astfel dispus incat sa asigure iradierea partii centrale a senzorului compozit si este fixat prin cositorire intr-o a doua placa de circuit imprimat B (47), terminalele acestuia (44) fiind inconjurate de un tub metalic (43), cu rol de ecranare, conectat la masa placii (47). De asemenea, cu rol de ecranare, intre cele doua placi de circuit imprimat, la mijlocul distantei dintre ele este dispusa o placa metalica (46). Placa metalica (46) este de asemenea prevazuta cu un orificiu central si strabatuta de tubul metalic (43). Doi conectori (41 si 48), montati pe suprafata fiecărei placi de circuit imprimat, asigura transmiterea semnalelor si tensiunilor electrice de la si inspre DPPEC. Pentru fixarea celor doua placi de circuit imprimat si a placii metalice (46) sunt utilizate patru perechi de elemente mecanice modulare infiletate (45), prevazute cu un filet exterior la un capat si cu filet interior la capatul opus, care odata montate alcatuiesc patru coloane marginale ale DPPEC (Fig. 7.b), infiletate in piesa metalica frontala (35). Intreg anasamblul de placi de circuit imprimat, impreuna cu elemenele de fixare si de rigidizare este acoperit de o carcasa superioara metalica (49) prevazuta cu o fanta laterala (50) care permite accesarea celor doi conectori (41 si 48) in vederea interconectarii DPPEC. Aceasta carcasa este fixata cu patru suruburi (53) care se infileteaza la extremitiile a patru piese metalice (52), fixate la randul lor cu ajutorul a patru suruburi (53) in piesa metalica frontala (35). Astfel se asigura rezistenta mecanica dispozitivului. Pe suprafata exterioara a carcasei metalice si pe suprafata exterioara a placii metalice (35) se gasesc cate patru gauri (51) prevazute cu filet interior, destinate fixarii dispozitivului DPPEC.

Schema electrica a circuitului electronic realizat pe placa de circuit imprimat A (36) este redată în Fig. 8 iar schema electrica a circuitului realizat pe placa de circuit imprimat B (47) este redată în Fig. 9. În Fig. 10 este reprezentată schema propusă de conectare a DPPEC în instalația de măsură care presupune detectia sincronă a semnalului PPE.

DPPE asigură sursa de excitație optică fixată astfel încât să ilumineze central un sistem multistrat cu simetrie axială: aer- strat1, senzor PPE (3) – strat2, rasina epoxidică conductoare (2) – strat3, placă metalică circulară (1). Stratul optic absorbant este electrodul metalic cald al senzorului piroelectric (3). Energia electromagnetică absorbită este în mare parte convertită prin mecanisme directe și indirecte (specifice caracteristicilor spectrale ale radiației incidente și materialului suprafeței absorbante) în energie termică localizată pe suprafața senzorului PPE optic absorbant. Propagarea căldurii în materie (prin mecanisme difuzive) este descrisă de către ecuația de difuzie termică. Dacă radiația optică este modulată periodic în amplitudine, se cunoaște că sunt generate unde termice [D. P. Almond and P. M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman and Hall, London 1996; E. Marin Moares, *Basic Principles of thermal wave physics and related techniques*, in *Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments*, Ch1, pp.1-27 Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009] care se propaga în straturile sistemului descris mai sus. Recent s-a dezvoltat un formalism matematic corespunzător fenomenelor caracteristice propagării undelor termice în substanța condensată (caz în care se poate obține relativ facil transferul pur difuziv de căldură) și se cunoaște [Mandelis A, *Diffusion - Wave Fields: Mathematical Methods and Green Functions*, New York – Springer, 2001] că undele termice sunt caracterizate prin lungimea de difuzie termică dependentă de frecvența de modulare a radiației (f) și de difuzivitatea (α) mediului în care se propaga aceste unde: $\mu = \sqrt{\alpha/(\pi f)}$. Lungimea de difuzie termică este un parametru care are dimensiunile unei lungimi. Undele termice generate la suprafața senzorului piroelectric se propaga prin fiecare strat al sistemului (caracterizat printr-o difuzivitate specifică), la interfața dintre straturi având loc un transfer de căldură dependent de coeficienții de reflexie ai undelor termice. Coeficienții de reflexie ai undelor termice sunt dependenți de difuzivitățile celor două medii care vin în contact. Astfel, propagarea undelor termice în substanță depinde de cei doi parametri termici (difuzivitatea și difuzivitatea termică), de proprietățile

geometrice ale fiecarui strat in care difuzeaza caldura, de frecventa de modulare a radiatiei si de amplitudinea undelor termice in punctul de generare al acestora.

Stratul la suprafata caruia se genereaza undele termice este senzorul piroelectric caracterizat prin coeficientul piroelectric p . In momentul in care intre fetele acestui senzor apare o diferenta de temperatura (ΔT), in material are loc o schimbare a modului polarizarii spontane: $\Delta P_s = p\Delta T$, care determina o variatie a cantitatii de sarcina depusa pe cele doua fete ale materialului: $\Delta Q_{pol} = pA\Delta T$. A fiind suprafata iradiata a senzorului PPE. Daca se scurtcircuitueaza cele doua fete ale materialului piroelectric, curentul de scurtcircuit este descris de expresia: $i_p = pA(d\bar{T}_p/dt)$, in care, prin termenul $(d\bar{T}_p/dt)$ se face referire la variatia temporara a temperaturii medii in materialul piroelectric. Deci, materialul piroelectric produce un semnal electric in conditiile in care exista o diferenta de temperatura, variabila in timp, intre fetele materialului. Schema echivalenta a senzorului piroelectric este alcatuita dintr-un generator de curent in paralel cu rezistenta parazita a materialului piroelectric si cu capacitatea parazita a structurii.

Deci, in conditiile excitarii senzorului piroelectric cu radiatie optica modulata periodic, undele termice determina aparitia (in circuitul electric) a unui curent electric variabil periodic, care este de fapt semnalul piroelectric. Semnalul piroelectric depinde de coeficientul piroelectric al senzorului, de caracteristicile geometrice ale senzorului, de intensitatea radiatiei incidente, de caracteristicile impedantei de sarcina (impedanta echivalenta a circuitului de transmisie si prelucrare a semnalului PE), de parametrii termici ai senzorului si de parametrii termici si geometrici ai tuturor straturilor celulei de masura. Pentru a elimina dependenta semnalului PPE de caracteristicile electrice ale senzorului si ale sistemului, in practica se utilizeaza o procedura de normalizare care consta in efectuarea raportului intre spectrul semnalului PPE (variata semnalului PPE in functie de parametrul de control care este in cazul cel mai general frecventa de modulare a radiatiei) pentru o configuratie de masura cunoscuta si spectrul semnalului PPE pentru configuratia necunoscuta (care contine stratul de interes). Semnalul piroelectric normalizat este descris de expresia:

$$V_N = \frac{(R_{1a}R_{12}e^{-2(j+1)x_1} - 1) \left[(e^{-(j+1)x_1} - 1) - \rho_{12}e^{-2(j+1)x_1} (e^{(j+1)x_1} - 1) \right]}{(R_{1a}\rho_{12}e^{-2(j+1)x_1} - 1) \left[(e^{-(j+1)x_1} - 1) - R_{12}e^{-2(j+1)x_1} (e^{(j+1)x_1} - 1) \right]}$$

in care: $x_1 = L_1/\mu_1 = L_1/(\sqrt{\alpha_1/\pi f})$ este raportul dintre grosimea fizica a senzorului piroelectric si lungimea de difuzie termica in acest material, α este difuzivitatea termica a senzorului, f este frecventa de modulare a radiatiei optice, L_1 este grosimea senzorului piroelectric, $j = \sqrt{-1}$ este coeficientul complex, $R_{1a} = (1-b_{1a})/(1+b_{1a})$ este coeficientul de reflexie al undelor termice la interfata senzor aer iar R_{1a} si ρ_{12} sunt coeficientii de reflexie (complexi) ai undelor termice, corespunzatori configuratiei cunoscute, respectiv configuratiei necunoscute. Daca stratul de interes este substratul lichid aflat in contact cu senzorul piroelectric compozit, se cunoste ca marimea termica care influenteaza propagarea undelor termice in sistem este efuzivitatea termica a substratului [Pop M.N, Dadarlat D, Streza M. and Tosa V, *Photopyroelectric Investigation of Thermal Effusivity of Binary Liquid Mixtures by FPPE-TWRC Method, Acta Chim. Slov. 2011, 58, 549-55; 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*] iar coeficientii de reflexie ai undelor termice sunt descrisi de ecuatiile:

$$\rho_{12} = \frac{(1-b_{21})((1+b_{32})(1+b_{43})+(1-b_{43})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}) + ((1-b_{32})(1+b_{43})+(1-b_{43})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3})(1+b_{21})e^{-2\sigma_1 L_1}}{(1+b_{21})((1+b_{32})(1+b_{43})+(1-b_{43})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}) + ((1-b_{32})(1+b_{43})+(1-b_{43})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3})(1-b_{21})e^{-2\sigma_1 L_1}}$$

$$R_{12} = \frac{(1-b_{21})((1+b_{32})(1+b_{r3})+(1-b_{r3})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}) + ((1-b_{32})(1+b_{r3})+(1-b_{r3})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3})(1+b_{21})e^{-2\sigma_1 L_1}}{(1+b_{21})((1+b_{32})(1+b_{r3})+(1-b_{r3})(1-b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}) + ((1-b_{32})(1+b_{r3})+(1-b_{r3})(1+b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3})(1-b_{21})e^{-2\sigma_1 L_1}}$$

unde: $b_{ji} = e_j/e_i$ este raportul efuzivitatilor a doua straturi succesive, $x_i = L_i/\mu_i = L_i/(\alpha_i/\pi f)$ este raportul dintre grosimea stratului al i-ilea si lungimea de difuzie termica in acest material caracterizat prin difuzivitatea termica α_i si dimensiunea fizica L_i . In ecuatiile de mai sus, $b_{43}=e_4/e_3$ iar $b_{4r}=e_4/e_r$, e_r este efuzivitatea termica a unui fluid de referinta (aer sau un lichid cu efuzivitatea termica cunoscuta) iar e_4 este efuzivitatea termica a lichidului de interes.

Daca stratul de interes este stratul intermediar lichid aflat in contact cu senzorul piroelectric compozit si cu un substrat cu efuzivitatea termica cunoscuta (e_5), se cunoste ca parametrii termici care influenteaza propagarea undelor termice in sistem sunt difuzivitatea, efuzivitatea termica si grosimea stratului intermediar [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] iar coeficientii de reflexie ai undelor termice sunt descrisi de ecuatiile recursive:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2(j+1)x_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2(j+1)x_2}} & R_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2(j+1)x_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2(j+1)x_2}} \\ \rho_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_3}} & R_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_3}} \\ \rho_{34} &= \frac{(1-b_{43}) + \rho_{45}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_4}}{(1+b_{43}) + \rho_{45}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_4}} & R_{34} &= \frac{(1-b_{r3}) + R_{45}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_r}}{(1+b_{r3}) + R_{45}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_r}} \\ \rho_{45} &= \frac{(1-b_{54})}{(1+b_{54})} & R_{45} &= \frac{(1-b_{5r})}{(1+b_{5r})} \end{aligned}$$

Extragerea parametrilor termici ai substantei investigate se realizeaza cu ajutorul unor instrumente numerice (programe software specializate) care efectueaza fit-area datelor experimentale normalizate, utilizand modelul matematic (ecuatiile descrise mai sus). Fit-area datelor experimentale presupune determinarea punctului de minim al unei functii de tipul „hi-patrat”, calculata din comportamentul datelor experimentale (variata componentelor semnalului PT in functie de parametrul de control) si comportamentul datelor teoretice in functie de parametrul de control, pentru diverse valori ale parametrilor termici de interes (ce urmeaza a fi determinati). Astfel, valorile obtinute pentru parametrii termici de interes, sunt cele corespunzatoare minimumului functiei hi-patrat.

In cazul in care materialul investigat este substratul lichid al DPPE (grosimea fizica este de zece ori mai mare decat lungimea de difuzie termica in substanta, pentru frecventa minima de modulatie), determinarea efuzivitatii termice a acestuia presupune fit-area datelor experimentale normalizate (a amplitudinii si fazei, sau doar a fazei semnalului, in functie de frecventa de modulare a radiatiei), parametrul de fit fiind efuzivitatea termica a substratului. In cazul in care stratul investigat este stratul lichid intermediar (x_i in mediul corespunzator, la frecventa minima a domeniului scanat al frecventelor de modulatie este comparabil cu unitatea), daca se cunoaste grosimea fizica a lichidului necunoscut, prin efectuarea unei fit-ari a datelor experimentale cu un singur parametru de fit se pot determina oricare din cei doi parametri termici (difuzivitatea su efuzivitatea termica) caracteristici acestuia, daca se cunoaste celalalt parametru. Totodata prin fit-area datelor experimentale cu doi parametri de fit, din moment ce efuzivitatea si difuzivitatea termica intervin in moduri diferite asupra semnalului piroelectric (fapt care reiese din ecuatiile descrise mai sus), se pot determina simultan atat difuzivitatea cat si efuzivitatea termica a stratului

intermediar. In cazul in care substratul este unul solid (Fig.11.a), intre suprafata senzitiva a DPPE (54) si substrat (56) este necesara dispunerea unui strat de fluid de cuplaj (55), pentru a asigura cuplajul termic. Lichidul de cuplaj umecteaza suprafetele solide si umple golurile de aer din asperitatiile acestora. Daca grosimea stratului de fluid de cuplaj este foarte mica, influenta acestuia se poate neglija. In cazul in care este necesara determinarea ambelor proprietati termice ale unui material solid (Fig.11.b), acesta se poate dispune drept stratul intermediar (57), pozitionat pe suprafata sensibila a DPPE, cu un substrat solid (corp omogen masiv - 56) dispus deasupra si cuplat termic cu ajutorul unui strat de lichid de cuplaj (55). Datele de normalizare corespund la doua cofiguratii de masura cu doua materiale cu efuzivitatiile termice cunoscute, dispuse drept substrat [Pop M.N, *Contact and Noncontact Continuous Thickness Evaluation Using Photothermal Techniques, AIP Conference Series, 1565 (1), p145*], caz in care coeficientii de reflexie ai undelor termice sunt descrisi de ecuatiile recursive:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2(j+1)x_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2(j+1)x_2}} & R_{12} &= \frac{(1-b_{21}) + \rho_{23}(1+b_{21})e^{-2(j+1)x_2}}{(1+b_{21}) + \rho_{23}(1-b_{21})e^{-2(j+1)x_2}} \\ \rho_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_3}} & R_{23} &= \frac{(1-b_{32}) + \rho_{34}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_3}}{(1+b_{32}) + \rho_{34}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_3}} \\ \rho_{34} &= \frac{(1-b_{r3}) + R_{45}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_4}}{(1+b_{r3}) + R_{45}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_4}} & R_{34} &= \frac{(1-b_{r3}) + R_{45}(1+b_{32})e^{-2(j+1)x_4}}{(1+b_{r3}) + R_{45}(1-b_{32})e^{-2(j+1)x_4}} \\ \rho_{45} &= \frac{(1-b_{r14})}{(1+b_{r14})} & R_{45} &= \frac{(1-b_{r24})}{(1+b_{r24})} \end{aligned}$$

in care $b_{r14}=e_{r1}/e_4$ este raportul dintre efuzivitatiile termice ale stratiului solid investigat si cea a primului material de referinta, caracterizat prin efuzivitatea termica e_{r1} iar $b_{r24}=e_{r2}/e_4$, este raportul dintre efuzivitatiile termice ale stratiului solid investigat si cea a celui de-al doilea material de referinta, caracterizat prin efuzivitatea termica e_{r2} . Precizia determinarii proprietatiilor termice ale solidelor, utilizand aceasta metoda este alterata de prezenta straturilor de lichid de cuplaj. O metoda mai precisa de determinare a ambelor proprietati termice ale unui solid dispus drept strat intermediar este prezentata in (Fig. 11.c). Pe suprafata placii solide (stratul intermediar investigat - 57), opusa celei care vine in contact cu suprafata sensibila a DPPE (53) este dispus un lichid cu efuzivitatea termica cunoscuta (substrat lichid - 59), continut intr-un cilindru (58) izolator din punct de vedere termic (de exemplu, din sticla) cu diametrul interior cel putin egal cu diametrul suprafetei sensibile a DPPE.

Pentru determinarea foarte precisa a efuzivitatii termice in special a lichidelor este propus dispozitivul aditional din (Fig.12). DPPE (54) se monteaza pe o suprafata plana de fixare (66) cu suprafata sensibila in sus. Dispozitivul aditional este alcatuit dintr-un tub opac, izolator din punct de vedere optic sau termic, cum este cazul bachelitei negre (61), cu diametrul exterior egal cu cel al tubului pe care este fixat senzorul PPE compozit al DPPE si cu diametrul interior cel mult egal cu diametrul interior al tubului la capatul caruia este instalat senzorul compozit. Tubul opac (61) este fixat (se poate utiliza adeziv siliconic pentru rigidizare si etansare) in interiorul unui tub metalic (62) acoperit pe suprafata exterioara cu un strat subtire, izolator din punct de vedere electric. Pe suprafata exterioara a tubului metalic se gasesc pozitionate inele izolatoare din punct de vedere electric (60). La mijlocul distantei dintre doua inele izolatoare, pe suprafata tubului (62) este instalat cate un senzor de temperatura miniatural (de exemplu termistor - 64) impreuna cu cei doi conectori destinati transmiterii semnalelor. Cel putin unul din electrozii termistorului este izolat din punct de vedere electric. Se poate utiliza un strat gros de adeziv siliconic dispus pe suprafata termistorilor si contactelor acestora. Peste termistori, pe suprafata tubului (62) se bobineaza cate o rezistenta (63). Tubul metalic (62) se monteaza in jurul tubului opac al DPPE (54) astfel incat tubul (61) sa fie in contact mecanic cu circumferinta DPPE. Un strat de adeziv siliconic poate fi folosit pentru a etansa imbinarea. Un capac opac, izolator din punct de vedere termic (65) este utilizat pentru inchiderea si izolarea dispozitivului. Intreg sistemul alcatuit din DPPE si dispozitivul aditional poate fi inglobat intr-un material izolator din punct de vedere termic si acustic (67, de exemplu: spuma poliuretana, vata minerala, polistiren expandat, etc). Lichidul investigat se introduce in cavitatea formata din senzorul PPE (suprafata sensibila a DPPE), tubul (61) si capacul izolator. Dispozitivul permite caracterizarea foarte precisa a lichidelor (pot fi investigate si solide prelucrate astfel incat sa poata fi introduse in cavitatea de masura). Cavitatea de masura asigura izolarea optica, termica si mecanica (de principalele tipuri de factori perturbativi). Sistemul de incalzire, impreuna cu sistemul de senzori de temperatura poate fi utilizat pentru termostatarea sistemului multistrat in care se propaga undele termice, la o temperatura constanta, usor superioara celei ambientale. In Fig. 12.a este prezentata o posibilitate de utilizare a DPPE impreuna cu dispozitivul aditional propus, pentru efectuare masuratorilor cu scanarea grosimii lichidului investigat sau cu doi parametri de control: frecventa de modulare a radiatiei si grosimea stratului investigat. Ansamblul este alcatuit din: un sistem de fixare si sustinere (69) a

sistemului care asigura variatia grosimii lichidului prin apropiere tije solide (63) de suprafata senzorului. Acest ansamblu poate fi folosit pentru determinarea difuzivitatii si efuzivitatii termice a lichidului sau pentru determinarea efuzivitatii termice a materialului solid din care este alcatuita extrmitatea tije (68). In capatul tije (68) se poate pozitiona un dispozitiv (Fig. 12.c) alcatuit dintr-un recipient (70) in care se gaseste lichidul substrat (71), izolat de lichidul (73, cu rol de strat intermediar) a carui grosime este scanata, cu ajutorul unui strat solid separator (72).

In Fig. 13 sunt prezentate o serie de dispozitive aditionale care se instaleaza in jurul suprafetei sensibile a DPPE si care permit circularea fluidelor (lichidele investigate, solventi pentru spalare, aer pentru uscare) prin cavitatea de masura, in mod automat, lichidele fiind aduse la dispozitiv prin intermediul unor tuburi si putand fi propulsate de pompe comandate de PC – ul sau de sistemul de comanda si control. In felul acesta se poate automatiza intreg procesul de schimbare a lichidului investigat fara a fi necesara interventia unui operator uman. Dispozitivele propuse asigura de fapt obtinerea grosimii potrivite pentru ca lichidul investigat sa fie gros termic (substrat lichid), in vederea determinarii efuzivitatii termice a acestuia sau ca lichidul sa fie dispus drept strat intermediar (cu grosime fizica cunoscuta) intr-o celula multistrat, in vederea determinarii difuzivitatii termice si/sau a efuzivitatii termice a acestuia.

In Fig.13.a este prezentat un dispozitiv alcatuit dintr-un material izolator din punct de vedere termic opac (de exemplu, bachelita neagra) sau transparent (de exemplu, plexiglas, caz in care, se poate observa starea continutului cavitatii de masura. Dispozitivul aditional este alcatuit din corpul dispozitivului (76), prevazut cu un orificiu central cu diametrul interior egal cu diametrul exterior al tubului opac al DPPE (54), cu patru gauri transversale cu filet interior (75), comunicante cu orificiul central. DPPE se instaleaza astfel incat circumferinta suprafetei sensibile sa se sprijine pe circumferinta unui prag opritor (77). Cavitatea dintre suprafata sensibila a DPPE si suprafata plana situata la extremitatea orificiului central comunica cu cele patru canale transversale si alcatuieste cavitatea substratului (82). Patru gauri (78) din corpul (76) permit rigidizarea ansamblului format din dispozitivul propus si DPPE cu ajutorul a patru suruburi care strabat piesa (76) si se infileteaza in piesa frontala a DPPEC (35) sau in piesa metalica (28) a DPPEs. Un numar de maxim de patru stuturi (74) prevazute cu filet exterior la o extremitate si cu un racord pentru tuburi polimerice flexibile la capatul opus permite racordarea la tuburile de transport ale fluidelor. Gaurile comunicante nefolosite pot fi astupate cu un dop (79), prevazut cu

filet la una din extremitati. Imbinarile dintre corpul DPPE si corpul piesei (76), ca si imbinarile dintre staturile (74) si corpul piesei (74) pot fi etansate cu adeziv siliconic. In Fig. 13.b este prezentat un dispozitiv additional care permite dispunerea automata lichidului investigat drept strat intermediar intr-un sistem de masura multistrat, prin constrangerea lichidului sa circule (si sa stationeze in timpul proceselor de masura) intre suprafata sensibila a DPPE si extremitatea inchisa, plana, a corpului dispozitivului; aceasta este cavitatea stratului intermediar (83). In Fig. 13.c este prezentat un dispozitiv additional care contine doua cavitati separate printr-un strat separator (81), de exemplu: sticla, fixat pe circumferinta unui prag (80), cu adeziv siliconic care are inclusiv rolul de etansant. Cavitatea (83) din apropierea suprafetei sensibile a DPPE asigura conditia ca lichidul continut sa fie un strat intermediar al sistemului multistrat iar cavitatea distala (82) asigura conditia ca lichidul continut sa indeplineasca rolul de substrat al sistemului. Acest dispozitiv permite determinarea ambelor proprietati termice ale unui lichid utilizand un lichid suplimentar cu proprietati termice cunoscute si prin aplicarea tehnicii autoconsistente de masura [D. Dadarlat, M. N. Pop, *Self-consistent photopyroelectric calorimetry for liquids, International Journal of Thermal Sciences, Volume 56, June 2012, pp. 19–22*]. Prima determinare experimentală se efectuează cu lichidul cunoscut dispus drept strat intermediar; astfel se determina efuzivitatea termică a lichidului necunoscut care se afla în cavitatea (82) iar a doua determinare experimentală se efectuează cu lichidul necunoscut drept strat intermediar și cu lichidul cunoscut drept substrat; astfel se determina difuzivitatea termică lichidului necunoscut, efuzivitatea termică fiind deja cunoscută.

In Fig. 14 este prezentata o varianta de reactor chimic, prevazuta cu posibilitatea masurarii si monitorizarii efuzivitatiei termice a lichidului continut (Fig.14.a), cu posibilitatea masurarii si monitorizarii unei reactii chimice in conditiile iradierii lichidului continut, existand posibilitatea determinarii energiei electromagnetice absorbite de lichidului continut (Fig.14.b) si cu posibilitatea studierii fenomenelor de corodare dizolvare a unui strat solid subtire, sub actiunea lichidului continut (Fig.14.b). Reactorul chimic este alcatuit in principal dintr-un balon din sticla (86), prevazut cu doua orificii laterale obtinute prin indepartarea mecanica a calotelor sferice din sticla. Unul din orificii este inchis cu suprafata sensibila a DPPE (54) iar celalalt este inchis cu o fereastră aditională transparentă (91). Balonul din sticla este incastrat intre doua piese metalice (84, eventual termostatate), fiecare prevazuta cu o cavitate in care intra o portiune din balon, cu cate un orificiu (87) prin care se poate

accesa balonul si cu portiune prin care trece gatul balonului (85). Cele doua piese metalice se imbina cu ajutorul a patru suruburi care strabat orificiile (88). In momentul in care cele doua piese metalice sunt ansamblate, balonul de sticla este cuprins intre ele iar gatul acestuia strabate orificiul (85) astfel incat gura balonului (89) sa fie situata deasupra celor doua piese metalice. DPPE este fixat pe suprafata exterioara a unei piese metalice, cu patru suruburi (96) care strabat patru orificii (90) ale piesei metalice, tubul opac al acestuia strabate piesa metalica si suprafata sensibila a acestuia inchide unul din orificiile obtinute prin decuparea balonului. Imbinariile dintre balonul de sticla, suprafata sensibila a DPPE, respectiv dintre fereastra aditionala si balon sunt etansate cu adeziv siliconic (94), care prezinta o rezistenta sporita la agenti chimici corozivi. Fereastra aditionala poate fi utilizata i. pentru observarea continutului reactorului, ii. pentru iradierea continutului acestuia cu radiatie electromagnetica (92), pentru studiul reactiilor fotochimice sau pentru a masura coeficientul de absorbtie optica al lichidului, utilizand drept senzor spectroscopic chiar suprafata sensibila a DPPE. O solutie simpla de iradiere a lichidului de reactorul chimic consta in instalarea in dreptul ferestrei secundare (92), a unui dispozitiv, derivat din DPPE, caruia ii lipseste senzorul piroelectric (si eventual preamplificatorul de semnal), in locul senzorului fiind montata o placa transparenta (din sticla). Acest dispozitiv are doar rolul de iradiere si permite masurarea intensitatii radiatiei luminoase imprastiate de lichid (dependenta de turbiditatea lichidului). Daca in locul suprafetei sensibile a DPPE se dispune un solid (93) care indeplineste conditia de grosime pentru a fi strat intermediar, si pe suprafata exterioara a stratului solid se dispune suprafata sensibila a DPPE, intre acestea existand un strat de lichid de cuplaj (95), se obtine un sistem multistrat care permite studiul reactiilor de corodare sau dizolvare a solidului in lichidul din recipient. Reactorul chimic prezentat este astfel conceput incat sa poata fi accesat continutul acestuia prin gura balonului (89), unde pot fi dispuse sisteme de titrare (eventual automate), termometre, pH-metre, etc. Si incat sa poata fi utilizate piese magnetice dedicate de agitare (plasate pe fundul balonului de sticla - 86), actionate de un camp magnetic generat de un dispozitiv specific, situat sub ansamblul de piese metalice (84).

las

Bibliografie

- Kraftmakher Y., *Modulation calorimetry and related techniques, physics reports 356, 2002, pp.1–117*
- Almond D.P and Patel P. M, *Photothermal Science and Techniques, Chapman and Hall, London 1996*
- Marin Moares E, *Basic Principles of thermal wave physics and related techniques, in Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments, Ch1, pp.1-27 Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009*
- Dadarlat D and Neamtu C, *Recent developments of photopyroelectric calorimetry of liquids, in Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments, Ch3, pp.65-97, Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009*
- Chirtoc M, Glorieux C and Thoen J, *Thermophysical properties and critical phenomena studied by the photopyroelectric (PPE) method, in Thermal Wave Physics and Related Photothermal techniques: Basic Principles and Recent Developments, Ch5, pp.125-158, Ed. by E. Marin, Transworld Research Network, Kerala, India, 2009*
- Dadarlat D, *Photopyroelectric calorimetry of solids, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010; 101(1):397-402*
- 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*
- Pop M.N, Dadarlat D, Streza M. and Tosa V, *Photopyroelectric Investigation of Thermal Effusivity of Binary Liquid Mixtures by FPPE-TWRC Method, Acta Chim. Slov. 2011, 58, 549–554*
- Dadarlat D, Pop M.N, *Self-consistent photopyroelectric calorimetry for liquids, International Journal of Thermal Sciences, Volume 56, June 2012, pp.19–22*
- William A. H, Chevy C, Shuko Y, *Pyroelectric calorimeter, US 5030012*
- Andreas M, Mahendra M, *Non-contact photothermal method for measuring thermal diffusivity and electronic defect properties of solids, US 5667300*
- Popescu A si Savastru D, *Metoda nein vaziva si dispozitiv de masura a coeficientului de difuzie termica, RO 127565-B1*
- Mandelis A, *Diffusion - Wave Fields: Mathematical Methods and Green Functions, New York – Springer, 2001*

12

107

- Pop M.N, *Contact and Noncontact Continuous Thickness Evaluation Using Photothermal Techniques*, *AIP Conference Series*, 1565 (1), pp.145

11

Revendicari

1. Dispozitiv fotopiroelectric pentru masurarea proprietatilor termice ale materiei condensate, **caracterizat prin aceea ca**, este alcatuit dintr-o dioda LED (25, respectiv 40), un senzor de intensitate luminoasa (23, respectiv 38), un senzor de temperatura (24, respectiv 39), montate la unul din capetele unui tub opac, izolator din punct de vedere termic (18, respectiv 34), si dintr-un senzor piroelectric (12) montat la capatul opus al aceluasi tub opac, astfel incat LED-ul iradiaza cu radiatie modulata armonic fata superioara a senzorului (12) care furnizeaza un semnal dependent de proprietatile termice si geometrice ale straturilor adiacente, senzorul de intensitate luminoasa primeaste o parte din radiatia electromagnetica retroreflectata, senzorul de temperatura fiind situat in interiorul tubului fara sa fie iradiat direct sau indirect.
2. Senzor fotopiroelectric compozit, multistrat, **caracterizat prin aceea ca**, prezinta o suprafata exterioara (1) cu rezistenta sporita la agenti chimici sau actiuni mecanice, peste care este aplicat un strat de adeziv (2) cu proprietati conductoare (din punct de vedere electric), peste care este positionat senzorul piroelectric (3), astfel incat exista posibilitatea preluarii semnalului electric de pe aceeasi fata a sistemului multistrat, destinat detectiei undelor termice, a radiatiei electromagnetice modulate periodic, incidente pe oricare dintre fetele sale sau pe un material depus pe suprafata exterioara, destinat detectiei fluxurilor de particulele nucleare sau atomice modulate periodic, care in urma interactiunii cu materialul de pe suprafata de incidenta pot da nastere la unde termice si drept senzor, respectiv generator de unde mecanice.
3. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, este alcatuit din componente electronice miniaturale astfel incat sa fie caracterizat prin dimensiuni reduse.
4. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, este alcatuit doar din senzorul piroelectric compozit (12), conform revendicarii 2 si din sursa de excitatie miniaturala.
5. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, prezinta o imunitate sporita la perturbatii electromagnetice, continand un preamplificator al semnalului fotopiroelectric, conform inventiei si o sursa de curent care comanda LED-ul, conform inventiei, care utilizeaza un circuit integrat stabilizator de tensiune, conectat in configuratie stabilizatoare de curent, prevazut cu posibilitatea modificarii curentului prin sarcina, cu ajutorul

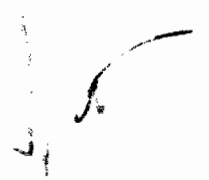
lis

unei tensiuni de comanda, ambele circuite fiind incorporate in carcasa dispozitivului, in proximitatea generatorului de semnal respectiv a sursei de excitatie.

6. Instalatie de masura fotopiroelectrică **caracterizata prin aceea ca**, este comandata de o unitate centrala de comanda si control care controleaza un amplificator cu detectie sincrona), care furnizeaza doua semnale (un semnal sinusoidal si un nivel de curent continuu) unui circuit de conditionare a semnalului de excitatie (CCSE), care sintetizeaza semnalul de comanda a sursei de curent (SCM), astfel incat se pot desfasura operatii de etalonare a instalatiei de masura si care conditioneaza semnalul de la senzorul piroelectric (12) si semnalele de la senzorii de intensitate luminoasa (23, respectiv 38) si de temperatura de temperatura (24, respectiv 39), existand posibilitatea achizitiei componentelor prelucrate ale semnalului piroelectric si posibilitatea achizitiei doar a semnalului conditionat, furnizat de senzorul (12).
7. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, utilizeaza doar senzorul piroelectric (12), circuitul de conditionare al semnalului piroelectric si senzorul de temperatura (24, respectiv 39).
8. Sursa de excitatie optica miniaturala, conform revendicarii 1 **caracterizata prin aceea ca** utilizeaza doar o dioda LED (25, respectiv 40), sursa de curent miniaturala, conform inventiei, un senzor de intensitate luminoasa (23, respectiv 38) si un senzor de (24, respectiv 39), prevazuta cu posibilitatea reglarii intensitatii luminoase prin intermediul unei tensiuni de comanda.
9. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** prezinta montat in jurul suprafetei sensibile a unui dispozitiv aditional, care formeaza o cavitate cu simetrie axiala, izolata, din punct de vedere optic si termic, care prezinta un sistem de incalzire concentric, etajat de-a lungul inaltimei cavitatii, prevazut cu posibilitatea masurarii si cresterii temperaturii pe fiecare nivel de inaltime.
10. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** prezinta montat in jurul suprafetei sensibile a un dispozitiv aditional care impreuna cu suprafata sensibila a dispozitivului fotopiroelectric alcatuieste cavitatea substratului (82) care poate fi umpluta, spalata si uscata prin circularea unor fluide introduse si evacuate prin patru stuturi dispuse de-a lungul a patru directii ortogonale intre ele si pe axa de simetrie a dispozitivului de masura fotopiroelectric.

lis

11. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** prezinta montat in jurul suprafetei sensibile a un dispozitiv aditional care impreuna cu suprafata sensibila a dispozitivului fotopiroelectric alcatuieste cavitatea stratului intermediar (83) care poate fi umpluta, spalata si uscata prin circularea unor fluide introduse si evacuate prin patru stuturi dispuse de-a lungul a patru directii ortogonale intre ele si pe axa de simetrie a dispozitivului de masura fotopiroelectric.
12. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** prezinta montat in jurul suprafetei sensibile un dispozitiv aditional care impreuna cu suprafata sensibila a dispozitivului fotopiroelectric alcatuieste cavitatea stratului intermediar (83) separata prin intermediul unui strat solid separator de cavitatea substratului (82), astfel incat, fiecare cavitate poate fi umpluta, spalata si uscata prin circularea unor fluide introduse si evacuate prin cate patru stuturi (pentru fiecare cavitate) dispuse de-a lungul a patru directii ortogonale intre ele si pe axa de simetrie a dispozitivului de masura fotopiroelectric.
13. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in jurul suprafetei sensibile a acestuia, se monteaza un balon din sticla (86), cuprins intre doua piese metalice (84) prevazute cu cate un orificiu (85), prin care se poate accesa balonul de sticla, cu doua cavitati mulate peste profilul balonului de sticla, astfel incat atunci cand piesele metalice sunt impreunate, gura balonului (89) sa iasa inafara pieselor metalice si astfel incat balonul de sticla sa prezinte cel putin o deschidere unde se monteaza suprafata sensibila a dispozitivului fotopiroelectric.
14. Dispozitiv fotopiroelectric, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, in jurul suprafetei sensibile a acestuia, se monteaza un balon din sticla (86), cuprins intre doua piese metalice (84) prevazute cu cate un orificiu (85), prin care se poate accesa balonul de sticla, cu doua cavitati mulate peste profilul balonului de sticla, astfel incat atunci cand piesele metalice sunt impreunate, gura balonului (89) sa iasa inafara pieselor metalice si astfel incat balonul de sticla sa prezinte cel putin o deschidere unde se monteaza suprafata sensibila a dispozitivului fototermic si o a doua deschidere, diametral opusa, unde se monteaza o fereastră din sticla, astfel incat cea de-a doua fereastră sa poata fi utilizata pentru iradierea lichidului, continut in balonul de sticla, cu radiatie electromagnetica (92).



Desene explicative

Figura 1

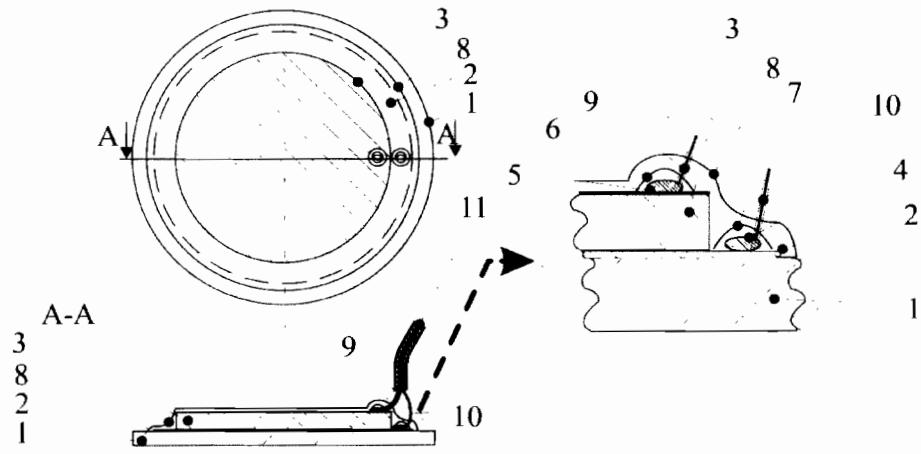


Figura 2

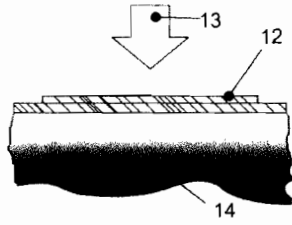


Fig.2. a

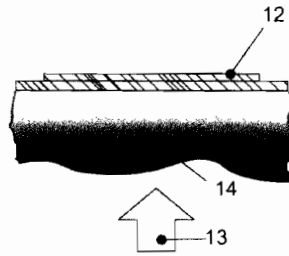


Fig.2. b

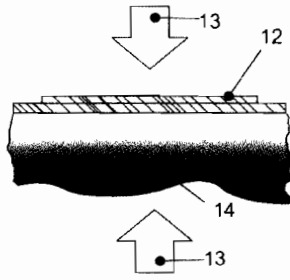


Fig.2. c

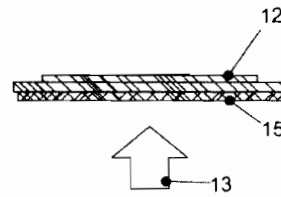


Fig.2. d

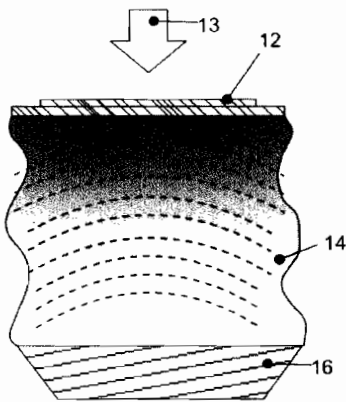


Fig.2. e

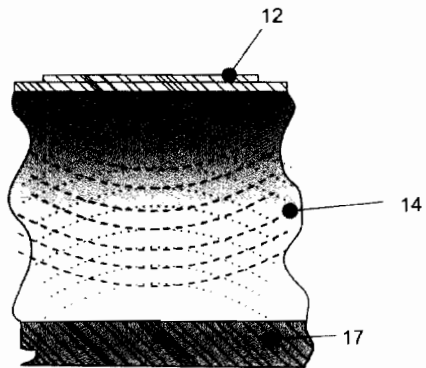


Fig.2. f

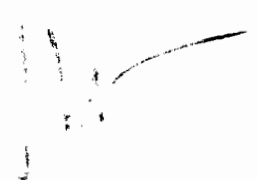
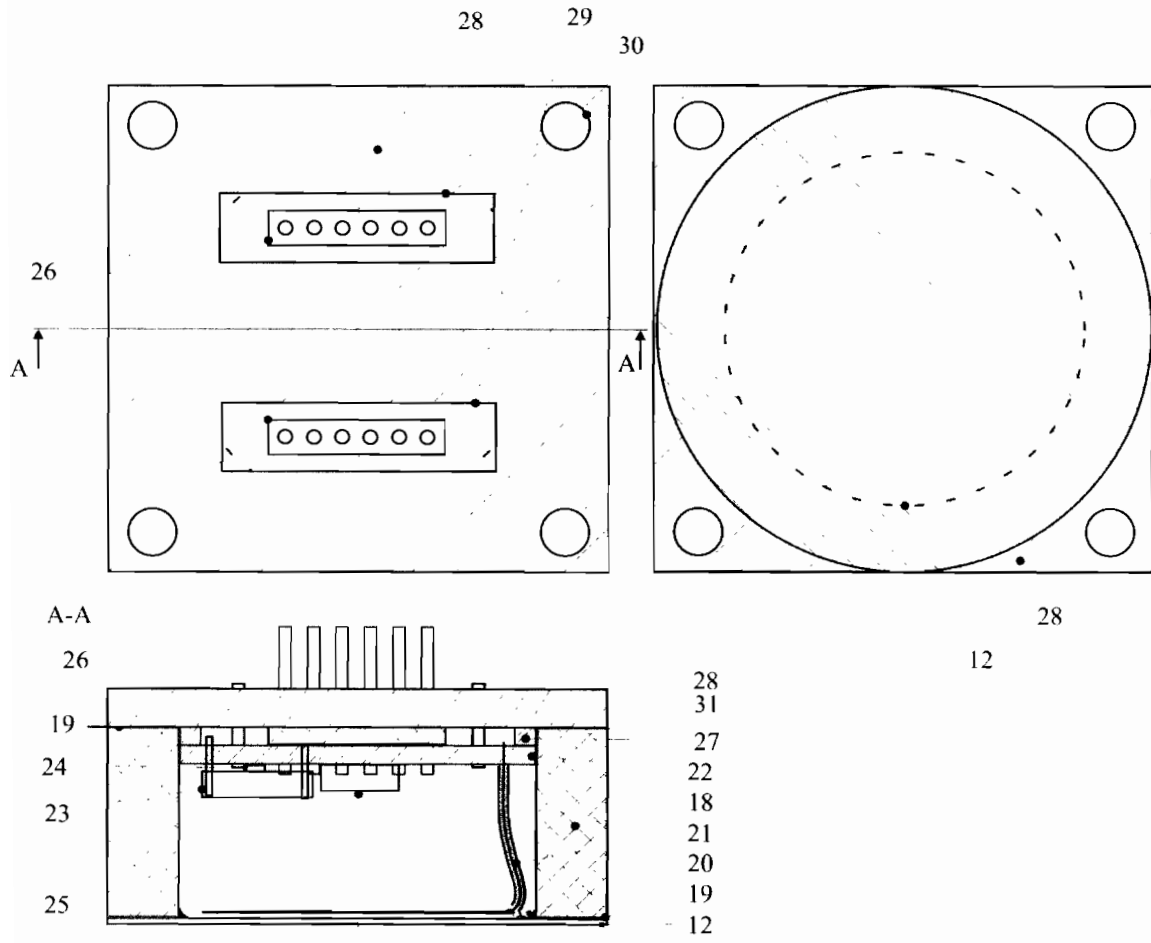


Figura 3



100

Figura 4

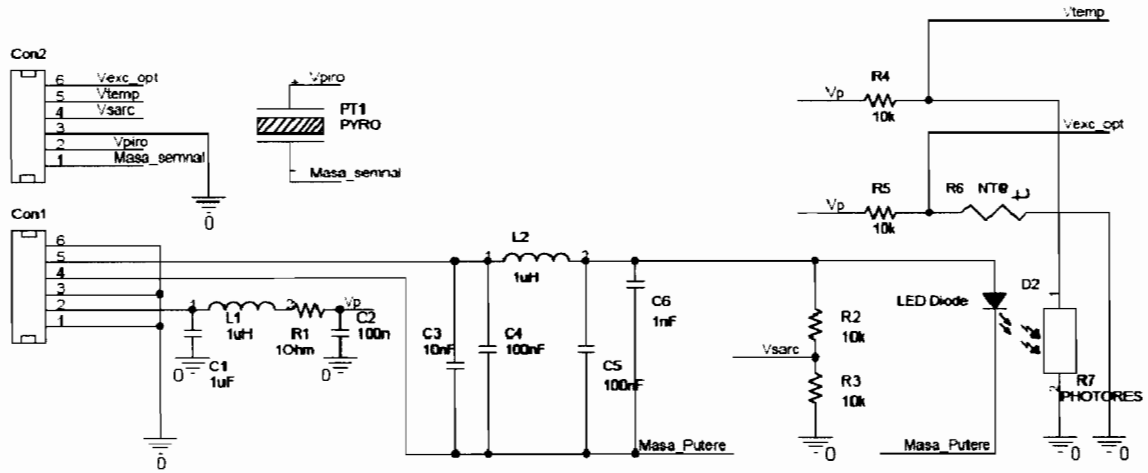
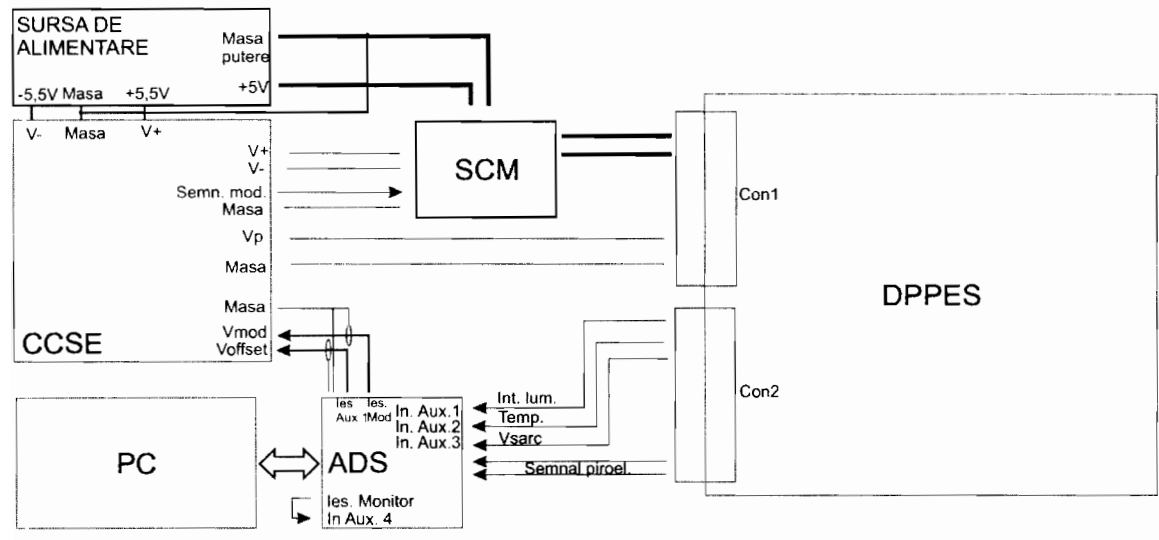


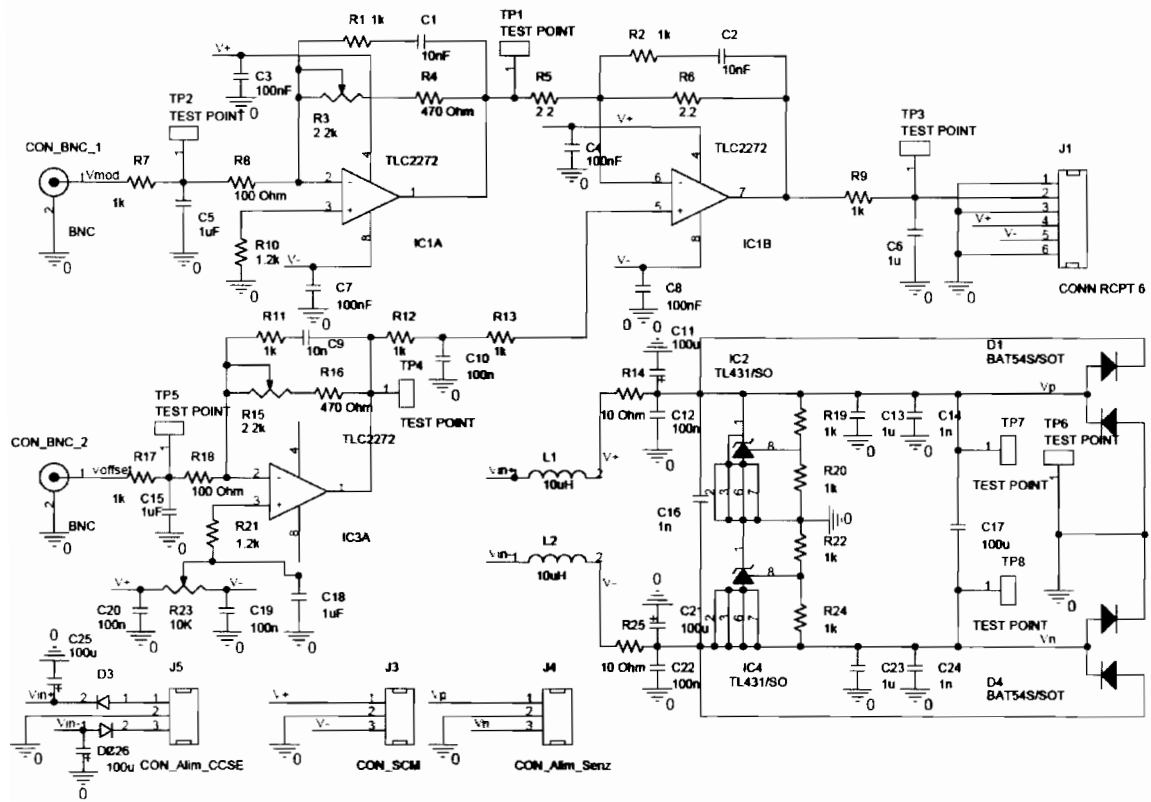
Figura 5



Handwritten marks at the bottom right of the page.

98

Figura 6



Handwritten signature or mark.

Figura 7

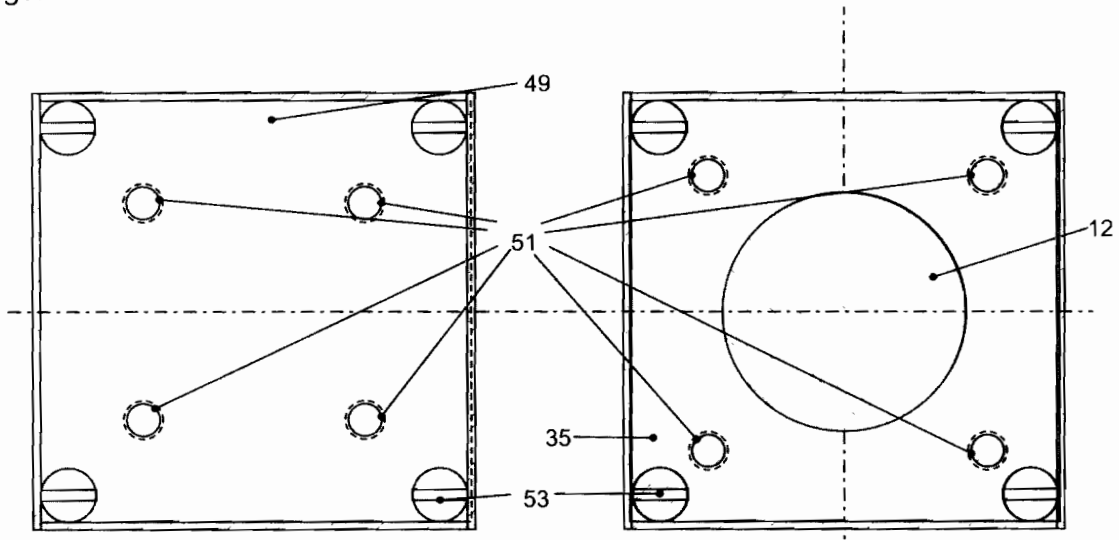


Fig.7.a

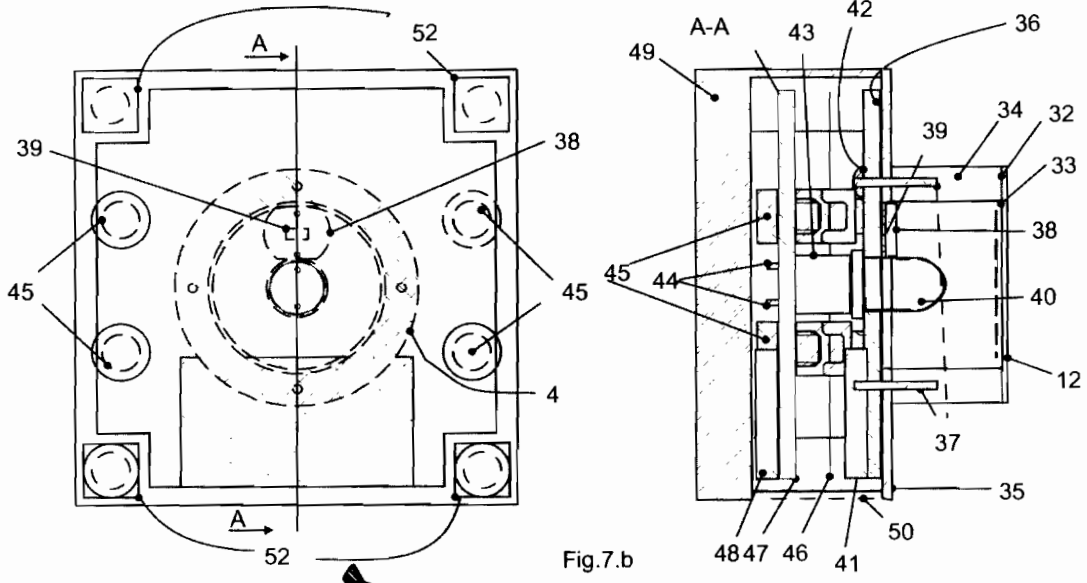


Fig.7.b

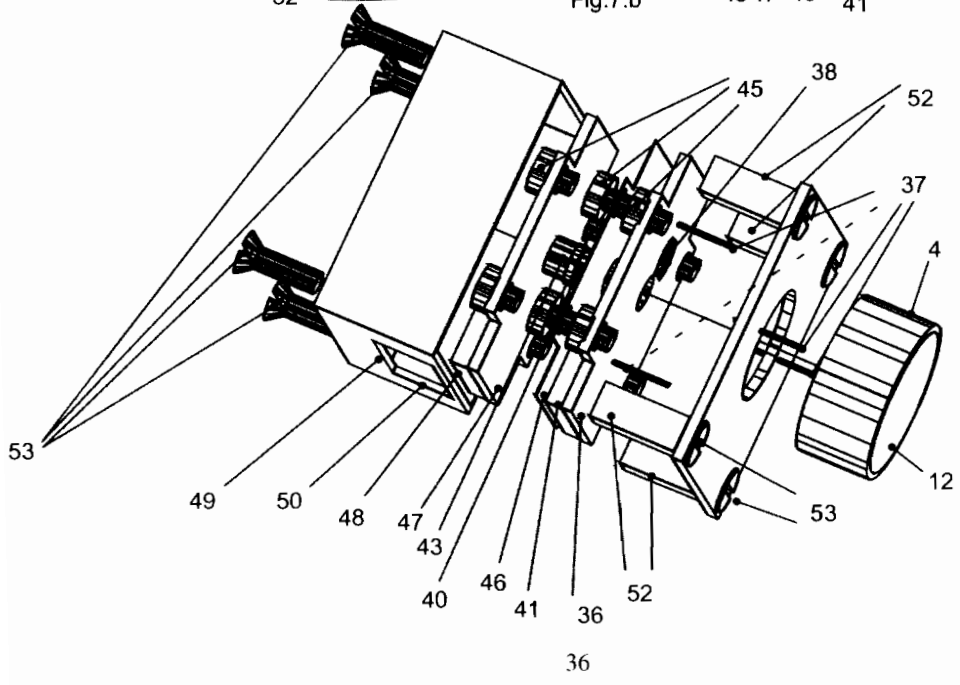


Fig.7.c

96

Figura 8

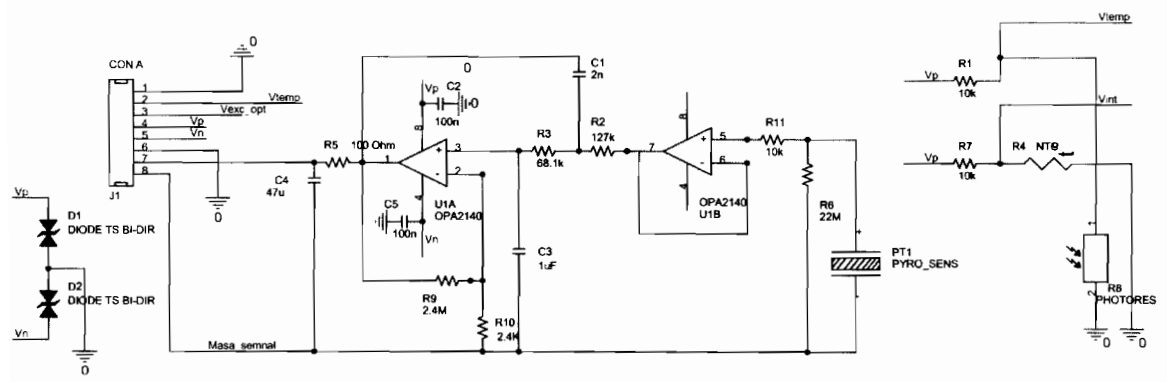


Figura 9

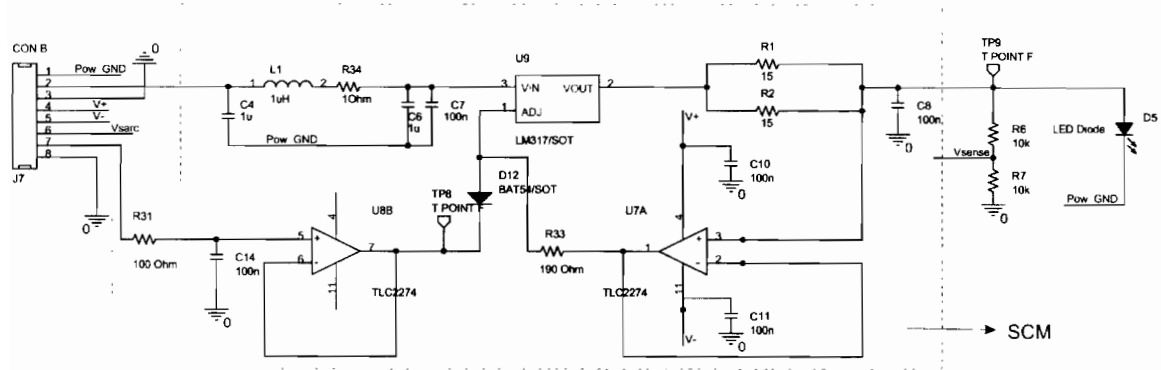
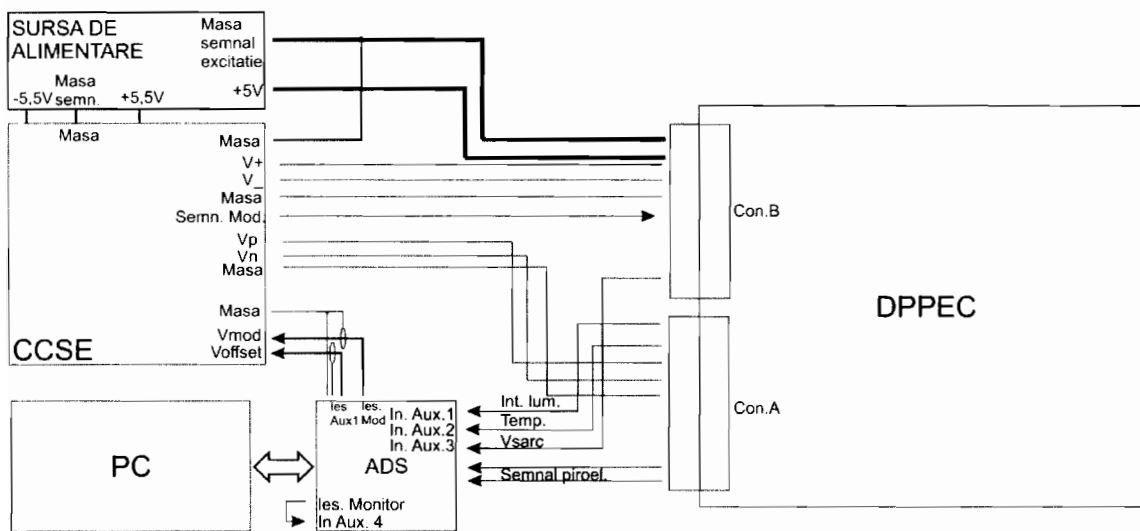


Figura 10



Handwritten signature or mark.

Figura 11

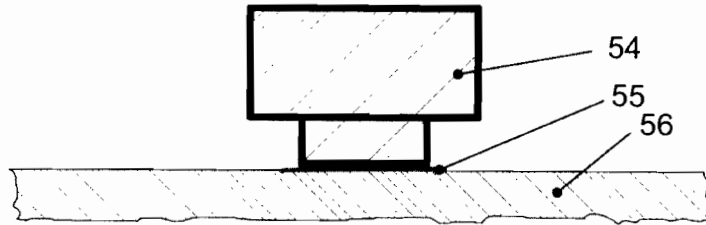


Fig. 11. a

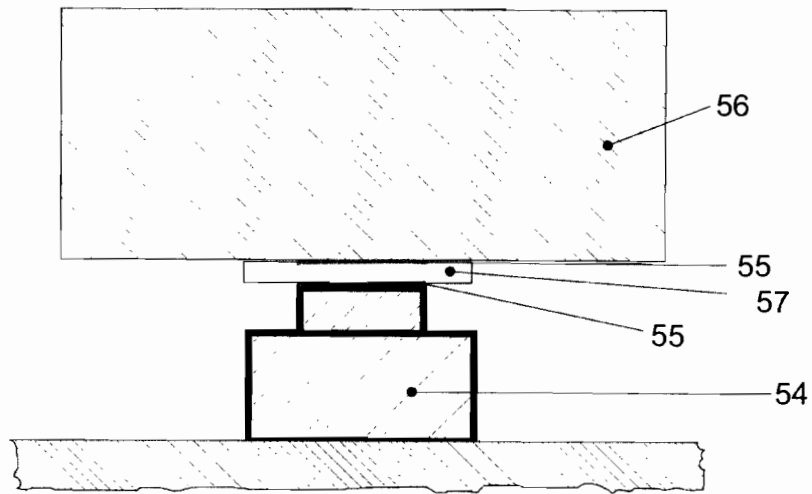


Fig. 11. b

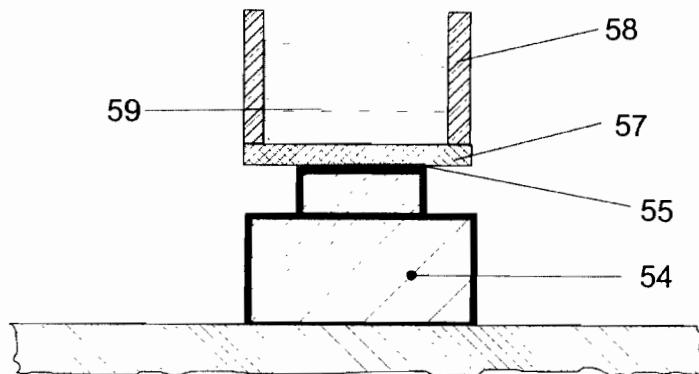
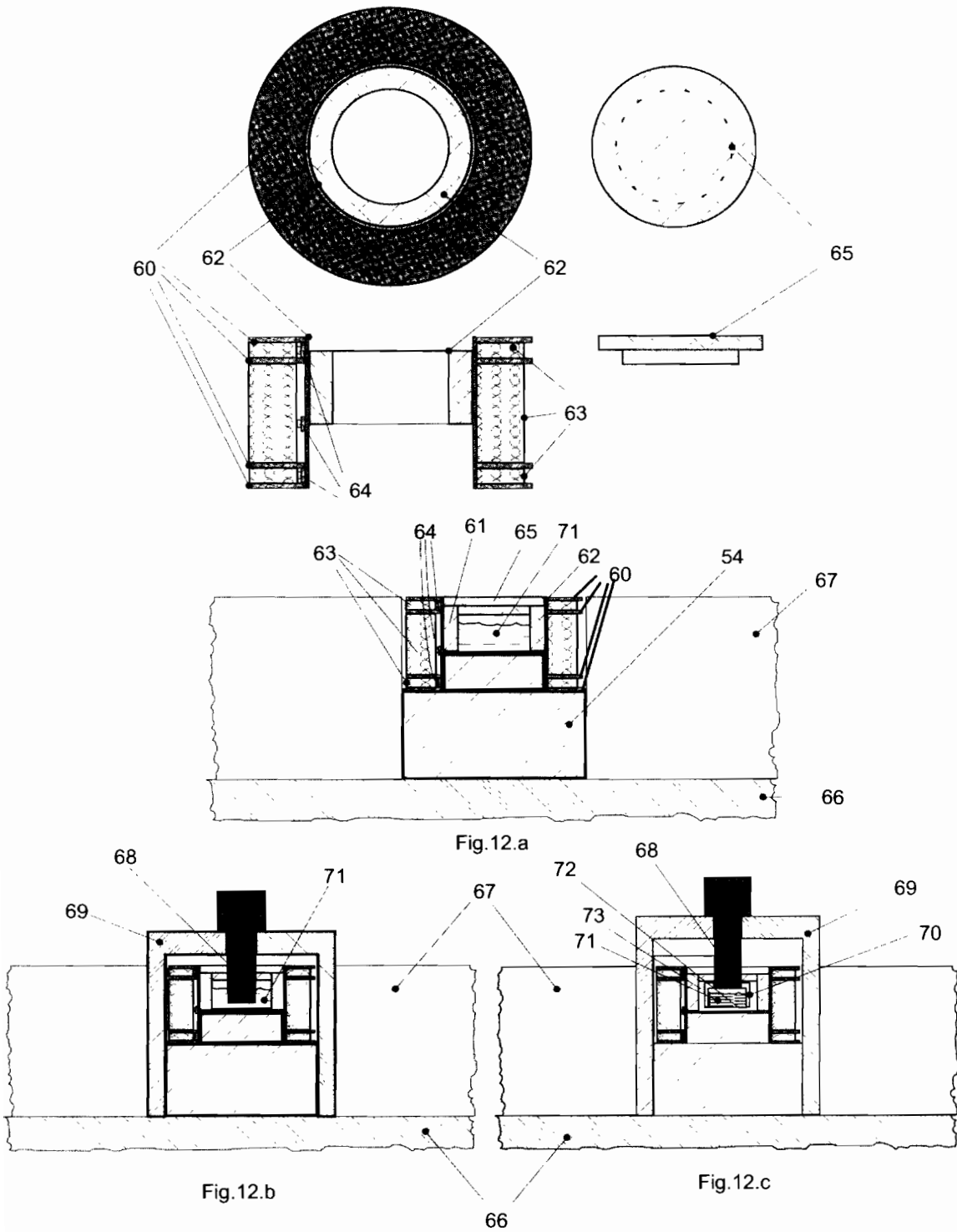


Fig. 11. c

92

Figura 12



41

Figura 13

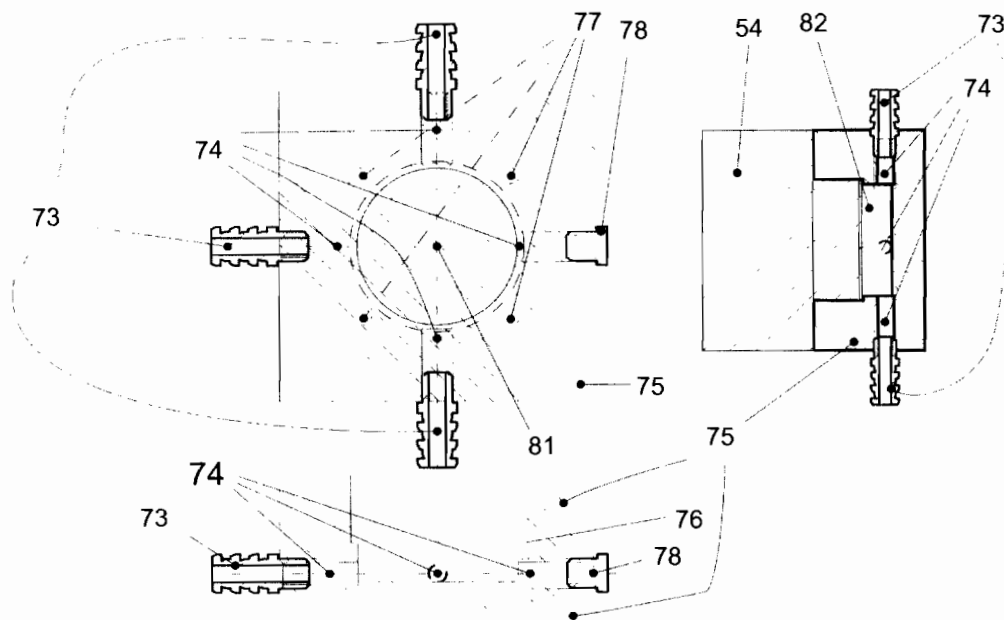


Fig.13.a

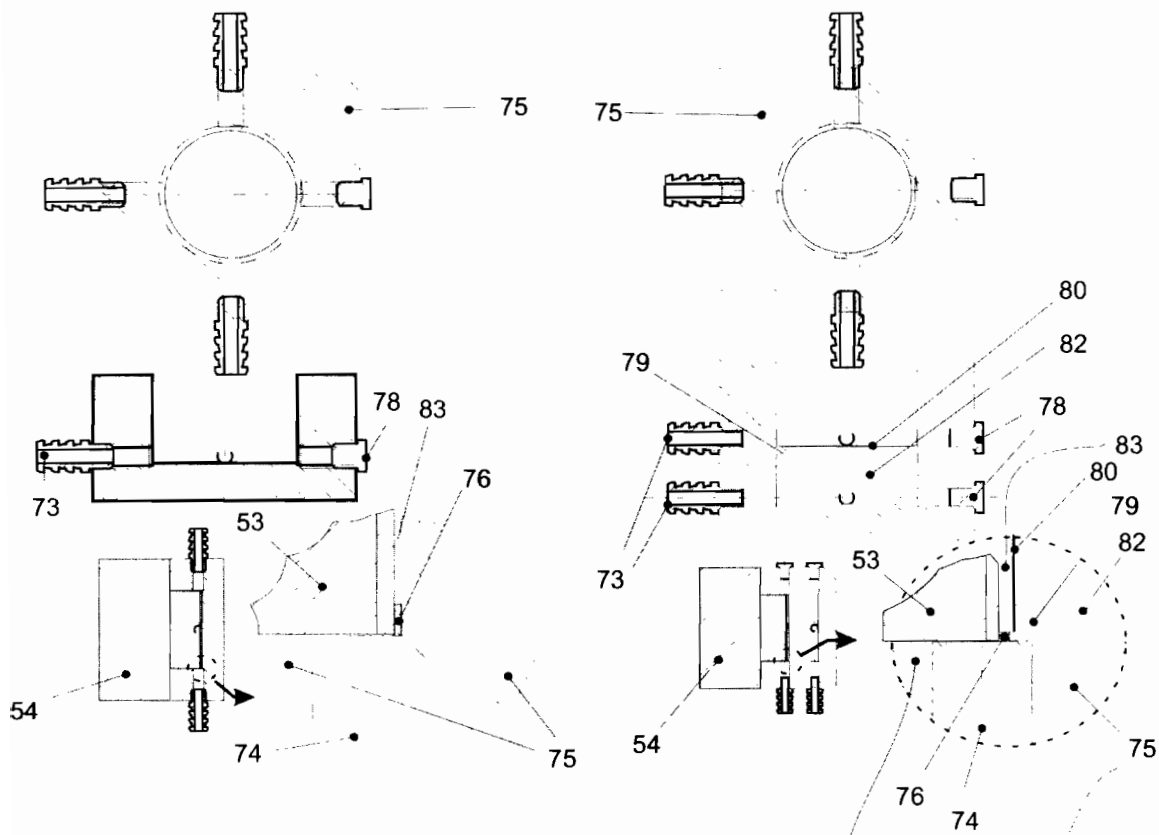


Fig.13.b

Fig.13.c



Figura 14

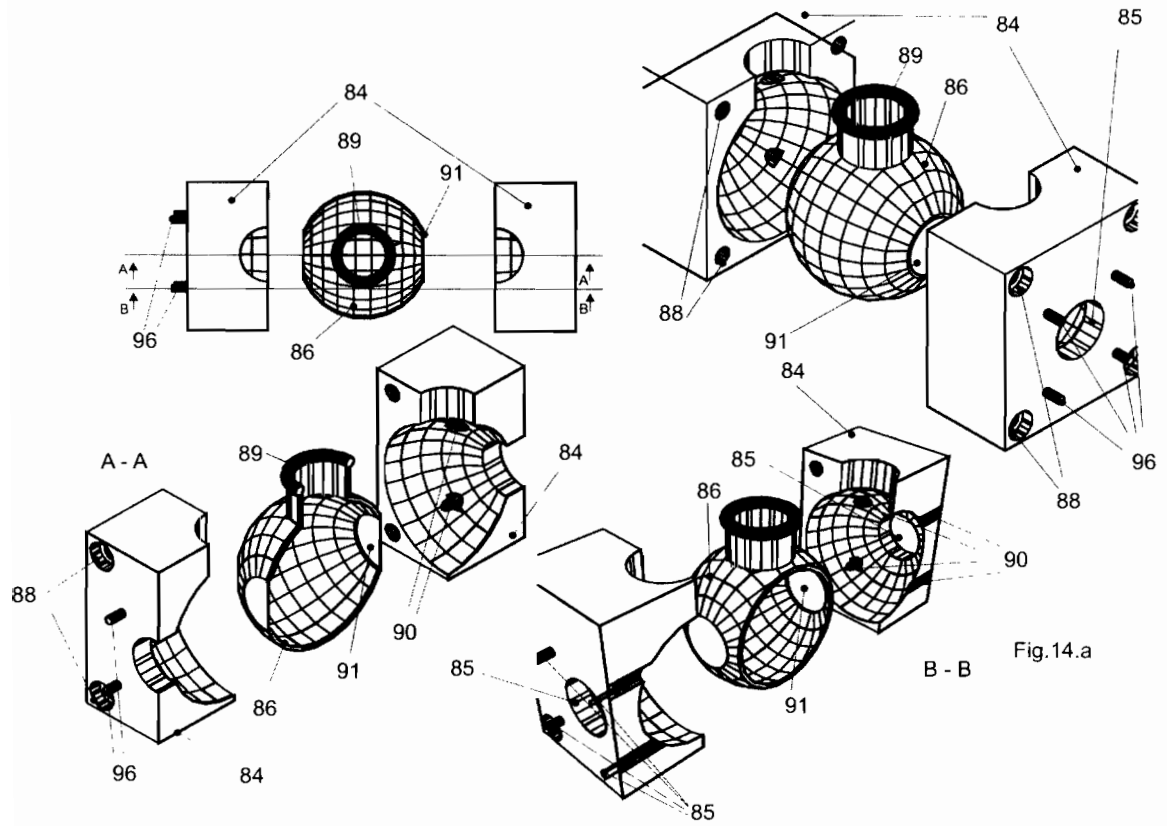


Fig.14.a

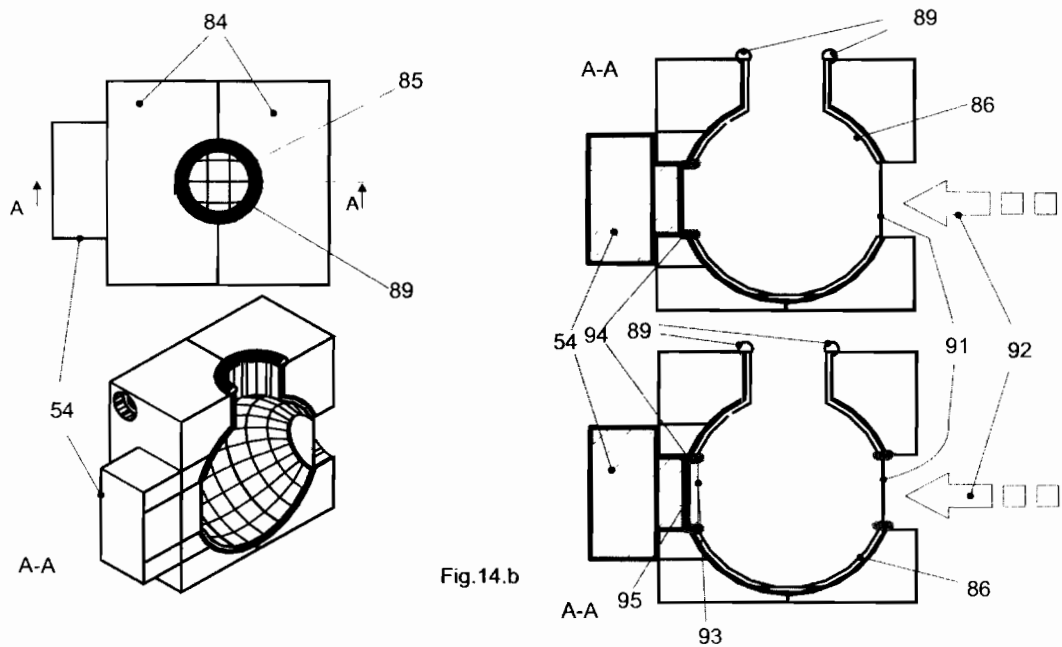


Fig.14.b