



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

"PROPIEDADES DE TRANSPORTE TÉRMICO DE MATERIALES COMPUESTOS CON ESTRUCTURA COMPLEJA"

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE
MATERIALES)**

**PRESENTA:
FERNANDO CERVANTES ÁLVAREZ**

**ASESOR(ES):
DR. VÍCTOR DOSSETTI ROMERO
DR. JOSÉ LUIS CARRILLO ESTRADA**

JULIO 2014

Resumen

En este trabajo se desarrolla un estudio de las propiedades de transporte térmico de muestras compuestas laminares, constituidas por una matriz de resina poliéster con inclusiones de magnetita y de geles de silicato también con partículas magnéticas. Por medio de la espectroscopía fotoacústica y del método de relajación térmica, se midieron experimentalmente la difusividad y efusividad térmicas, junto con la capacidad calorífica volumétrica. En el caso de las muestras de resina la concentración de inclusiones magnéticas se varió sistemáticamente, con el fin de estudiar los cambios ocurridos en su conductividad térmica. En el caso de los geles solo se prepararon tres muestras con la misma concentración. En ambos casos se consideraron tres clases de estructuras: una isotrópica y dos anisotrópicas. En el caso de la matriz de resina los resultados muestran un decremento en la conductividad térmica en algunas de las muestras anisotrópicas. El análisis de estos resultados indican que la formación de estructuras largas de cadenas de inclusiones de magnetita, conllevan al desarrollo de dominios de magnetita y resina alternados. Para estas muestras, la conductividad térmica de la estructura de inclusiones de magnetita tiene un valor menor que la de la resina y la magnetita mismas, mostrando que la conductividad térmica es altamente dependiente de las propiedades estructurales de los arreglos de inclusiones. En el caso de los geles la conductividad térmica se incrementó al agregar las inclusiones. En este trabajo se correlaciona la complejidad de la estructura de inclusiones con la respuesta térmica observada, por medio de un análisis multifractal y de lagunaridad. Los datos experimentales se compararon con la bien conocida aproximación de medios efectivos de Maxwell-Garnett para materiales compuestos, sin embargo, las muestras anisotrópicas con matriz de resina, que presentan una caída en la conductividad térmica medida, no pueden describirse con esta aproximación. Los resultados de este trabajo, pueden usarse directamente en el desarrollo de materiales compuestos con conductividad térmica ajustable por medio del control de los procesos de agregación de la estructura de inclusiones.

Abstract

In this work, we study the thermal transport properties of platelike composite samples made of polyester resin with magnetite inclusions and of silicate gels with magnetite inclusions too. By means of photoacoustic spectroscopy and thermal relaxation, the thermal diffusivity, conductivity and volumetric heat capacity of the samples were experimentally measured. In the resin samples the volume fraction of inclusions was systematically varied in order to study the changes in the effective thermal conductivity of the composites. For the gels only three samples were prepared with the same concentration. In both cases three kinds of inclusion structures were considered: one isotropic and two anisotropic. For the resin matrix composites our results show a decrease in the thermal conductivity of some of the anisotropic samples. Our analysis indicates that the development of elongated inclusion structures leads to the formation of magnetite and resin domains in a multilayered fashion. For these samples, the thermal conductivity of the magnetite inclusion structure has a lower thermal conductivity than that of the magnetite and resin themselves, thus rendering their effective thermal conductivity highly dependent on the structural properties of the inclusion arrangement. In the case of gels the thermal conductivity is increased by adding the inclusions. We correlate the complexity of the inclusion structure with the observed thermal response by a multifractal and lacunarity analysis. All the experimental data are contrasted with the well known Maxwell-Garnett's effective media approximation for composite materials, however, anisotropic samples that show a drop in their measured thermal conductivity cannot be described by this approximation. Results of this work can be used to direct the development of composite materials with tuned effective thermal conductivities by controlling the aggregation processes in the inclusion structure.

Índice general

Resumen	I
Contenido	III
1. Introducción	1
1.1. Materiales compuestos	1
1.2. Antecedentes	4
1.3. Propiedades térmicas de materiales compuestos	6
1.4. Objetivos	9
1.4.1. Objetivos generales	9
1.4.2. Objetivos particulares	9
2. Metodología	10
2.1. Espectroscopía fotoacústica	10
2.2. Modelo de Rosenzweig y Gersho	12
2.2.1. Medición de la difusividad térmica de sólidos	18
2.2.2. Medición de la efusividad térmica de líquidos	21
2.3. Método de relajación térmica	23

2.4. Geles de silicato	26
2.5. Aproximación de medios efectivos	29
2.5.1. Campo de Lorentz	30
2.5.2. Aproximación de Maxwell-Garnett	33
2.5.3. Aproximación de Bruggeman	34
2.5.4. Estructura compleja y propiedades efectivas	36
3. Síntesis de materiales y detalles experimentales	38
3.1. Síntesis	38
3.1.1. Preparación de inclusiones	38
3.1.2. Muestras sólidas	39
3.1.3. Geles de silicato con inclusiones de magnetita	42
3.2. Arreglos experimentales	43
3.2.1. Bobinas de Helmholtz	43
3.2.2. Espectroscopía fotoacústica	44
3.2.3. Relajación térmica	49
4. Resultados y discusión	53
4.1. Muestras sólidas	53
4.1.1. Medición de la difusividad térmica	57
4.1.2. Medición de la capacidad calorífica volumétrica	57
4.1.3. Aproximación de medio efectivo	60
4.1.4. Estructura de inclusiones y la conductividad térmica	64
4.2. Geles de silicato con inclusiones de magnetita	68

4.2.1. Medición de la efusividad térmica	68
4.2.2. Medición de la capacidad calorífica volumétrica	70
4.2.3. Estructura de inclusiones y la conductividad térmica	72
Conclusiones	76
Bibliografía	78

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales compuestos

El estudio de los materiales compuestos (o *compósitos*), es actualmente de gran interés para la ciencia, tanto básica como aplicada. Esto se debe a que en la fenomenología tan diversa que éste tipo de materiales presenta, están involucradas preguntas fundamentales de la física de sistemas fuera de equilibrio y de sistemas inhomogéneos. Por otra parte, estos sistemas son excelentes prospectos para una amplia gama de posibles aplicaciones como en biomateriales, en sistemas de purificación, en la industria aeroespacial y en la de la construcción, así como en catalizadores, etcétera [1, 2].

Los materiales compuestos están constituidos por dos o más materiales con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes. Los materiales que conforman a estos compósitos forman una mezcla tal, que se describe como si en ellos coexistieran dos o más fases [3]. Si uno de los componentes sirve de soporte estructural a los otros, por su presencia mayoritaria, se le denomina *matriz*. El resto de los materiales presentes en menor cantidad se denominan *inclusiones*. Dependiendo de la forma de estas últimas, es posible obtener una gran variedad de estructuras, que por su morfología general, se clasifican como: compósitos granulares, fibrilares, laminares,

aglomerados, entre otros (en la Figura 1.1 se muestran diagramas y fotografías de algunos de ellos). En este trabajo estamos interesados en estudiar compósitos granulares y fibrilares.



Figura 1.1: Tipos de compósitos clasificados por su estructura.

Los materiales compuestos se suponen heterogéneos a escalas del tamaño de las inclusiones, sin embargo, a escalas mucho mayores y bajo ciertas condiciones, son considerados homogéneos [3, 4]. Generalmente, las propiedades físicas de los compósitos no son descritas como promedios aritméticos simples de las propiedades de sus componentes. Esto se debe a que en la interfaz entre la matriz y las inclusiones se generan excitaciones que no existen en los medios por separado, las cuales, bajo ciertas condiciones, son determinantes en las propiedades físicas del sistema compuesto, como se muestra en la Figura 1.2 [5].

Una gran variedad de los materiales compuestos se generan por procesos de agregación [6, 7]. Se ha mostrado que dichos procesos, en sistemas reales, ocurren necesariamente en varias etapas y que en éstas se refleja el predominio secuencial

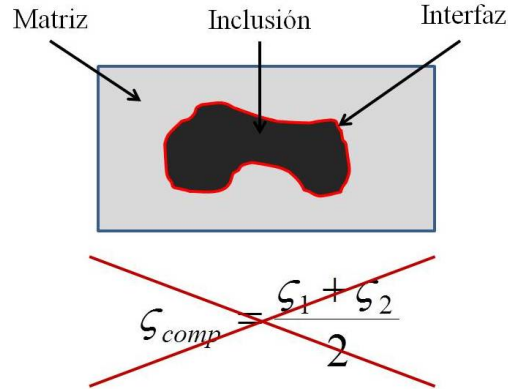


Figura 1.2: El valor de una propiedad física en un compuesto, no es el promedio aritmético de los valores de dicha propiedad de sus componentes, ya que en la interfaz se generan excitaciones que no existen en sus componentes por separado.

de las interacciones más importantes del sistema. En consecuencia, el proceso de agregación deja una huella en la estructura final del material compuesto, de la que es posible extraer información útil mediante el análisis de las correlaciones que coexisten en la estructura de dicho material [8]. Estas correlaciones son susceptibles de describirse mediante relaciones de escalamiento. El conjunto de las relaciones de escalamiento que coexisten en una estructura dada, determinan lo que se conoce como la estructura jerárquica del sistema [9]. La caracterización de la estructura jerárquica, sus transformaciones en diferentes condiciones físicas y las variables externas que inducen cambios en la misma, constituyen un esquema bien definido que posibilita la investigación teórica y experimental de las propiedades físicas de materiales compuestos y, en general, de estructuras complejas [10]. En particular, en el estudio experimental de los compósitos, se ha hecho uso de diferentes técnicas de caracterización, tales como: microscopía óptica y electrónica, diferentes espectroscopías como fotoacústica [11,12], difracción de rayos X, de electrones y de neutrones, entre otras [5].

Por otro lado, para el estudio teórico de materiales complejos se han desarrollado diversas herramientas entre las que destaca el análisis multifractal. Este análisis permite la caracterización de la estructura jerárquica (o compleja) de los sistemas,

mediante el cálculo de las llamadas medidas de la complejidad. Estas incluyen la dimensión fractal generalizada, el espectro de singularidades, el coeficiente de lagunaridad, la distribución radial de masa, entre otras, las cuales permiten caracterizar cuantitativamente la estructura de inclusiones en sus diferentes etapas de agregación [13, 14]. De manera adicional, también se han usado otras que tienen cierta analogía con algunas cantidades termodinámicas, por ejemplo, la entropía de Hausdorff, la entalpía configuracional, la densidad de energía libre, etcétera [15].

Las cantidades, conceptos y procedimientos antes mencionados, forman en la actualidad una parte del conjunto de técnicas y herramientas en las que se fundamenta la llamada *teoría de medios efectivos* (TME). Esta última se ha desarrollado a lo largo de varias décadas, específicamente con el objetivo de explicar y predecir propiedades físicas de este tipo sistemas inhomogéneos [16–18]. La TME pretende describir un sistema compuesto, modelándolo como un medio homogéneo equivalente, con las propiedades físicas del compuesto. Por supuesto, la TME adopta como punto de partida el conocimiento de las propiedades físicas de las componentes por separado [16].

1.2. Antecedentes

Una clase de materiales compuestos que ha llamado la atención recientemente la constituyen los fluidos que presentan una respuesta reológica importante, particularmente los fluidos electro-reológicos y las dispersiones magneto-reológicas (DMR) [19]. Este tipo de fluidos compuestos, como se mencionó anteriormente, se caracterizan por el hecho de que algunas de sus propiedades físicas, principalmente las mecánicas, cambian drásticamente con la aplicación de campos externos. Por ejemplo, en condiciones óptimas y para concentraciones de partículas del orden de 0.35 en fracción de volumen, el módulo cortante en una dispersión magneto-reológica experimenta un cambio de varios órdenes de magnitud bajo la aplicación de un campo magnético estático, transformando la dispersión de un fluido viscoso a un cuerpo sólido. Las

propiedades reológicas de estos fluidos se han estudiado bajo diversas condiciones. Por ejemplo, se ha estudiado la dependencia de las propiedades reológicas de dispersiones bajo la influencia de campos estáticos y perturbaciones, y con el uso de técnicas de dicroísmo óptico, se han estudiado experimentalmente sus propiedades bajo la influencia de campos magnéticos rotantes. También se ha caracterizado mediante relaciones de escalamiento la longitud de los aglomerados de partículas y el efecto que la polidispersidad tiene sobre la respuesta reológica [20]. En cuanto al aspecto teórico se refiere, se han propuesto modelos que suponen estructuras formadas por una superposición de cadenas lineales de partículas relativamente ordenadas y se ha encontrado que dichos modelos son incapaces de reproducir los resultados experimentales de la viscosidad efectiva y el módulo cortante [21].

Adicionalmente, se ha mostrado que en el régimen de baja concentración de partículas, la aplicación simultánea de un campo magnético estático y uno perturbativo, consistente en un campo oscilatorio de baja amplitud, produce un cambio drástico en la viscosidad y en el módulo cortante [20]. Para concentraciones intermedias y altas, resultados recientes muestran que la aplicación de una perturbación magnética, en conjunto con un campo estático, sobre la estructura formada por agregados complejos, producen cambios que se cuantifican y asocian a procesos de reordenamiento [8, 12, 13]. En estas condiciones, es posible hacer una analogía con los procesos de *recocimiento de una estructura vítrea*. En este tipo de procesos, la temperatura es elevada hasta un valor cercano al punto de fusión, para después permitir que el sistema se enfríe lentamente, dando pie a que las partículas alcancen sus estados de mínima energía. Esto evita el desarrollo de estados arrestados, permitiendo que el sistema alcance un estado donde la estructura de partículas es ordenada. Por supuesto esto repercute en las propiedades reológicas de la dispersión, afectando otras propiedades físicas en principio. En particular, el estudio de este tipo de materiales se ha concentrado principalmente en sus propiedades dieléctricas y mecánicas [22–24], tanto en el aspecto teórico como en el experimental [12, 17, 18, 25, 26], sin embargo, poco se sabe sobre sus propiedades de transporte térmico y acústico.

Para este propósito, enfocamos nuestra atención en los geles y en particular en

los hidrogeles de silicato de sodio, que son materiales en los que es posible, mediante la manipulación de algunas variables, controlar en cierta medida los procesos de polimerización. Esto permite intervenir en el proceso de formación de la estructura porosa, que es característica de estos materiales. Recientemente, se ha mostrado que esto se logra mediante la inclusión de partículas de magnetita y la aplicación de campos magnéticos mientras el sistema se encuentra en la fase sol [27]. Una vez que ha terminado el proceso de polimerización, los hidrogeles obtenidos son medios compuestos granulares en los que algunos de los poros son ocupados por las inclusiones, lo que modifica y permite controlar hasta cierto grado su estructura porosa, mientras que el entramado polimérico forma la matriz. También se ha mostrado que es posible, mediante la aplicación de esfuerzos cortantes, frustrar el proceso de polimerización [27]. Dadas las dimensiones de los poros que es posible conseguir en este tipo de geles, la estructura porosa se ve modificada por las inclusiones, lo cual afecta notoriamente las propiedades de transporte térmico y acústico del medio [28]. De manera adicional, es posible afectar este tipo de propiedades con el desarrollo de una estructura de inclusiones, como se mostrará más adelante.

En esta tesis investigamos teórica y experimentalmente algunas propiedades térmicas, tales como la difusividad, la efusividad, la conductividad y la capacidad calorífica, de materiales compuestos con inclusiones magnéticas, las cuales presentan una estructura compleja, que se ha tratado de controlar mediante la fracción de volumen de inclusiones y la aplicación de campos magnéticos.

1.3. Propiedades térmicas de materiales compuestos

Entender cómo controlar las propiedades térmicas efectivas de materiales compuestos, mediante la manipulación de su composición y estructura interna, es un tema de gran interés en la actualidad, por sus posibles aplicaciones en diferentes tipos de sistemas: estos comprenden desde dispositivos electrónicos hasta reactores de fusión. Experimentalmente, se ha investigado cómo estas propiedades se ven

afectads variando el tamaño y la fracción de volumen de los componentes [29–31], mediante el control de la microestructura y las propiedades de la interfaz de las inclusiones [32], por medio de tensiones mecánicas (estirando el material para orientar a uno de los componentes en la dirección de estiramiento) [33], controlando la morfología de las inclusiones [34,35], y fabricando compósitos con multicapas, en los cuales el flujo de calor por difusión se guía para obtener la conducción térmica deseada [36].

Por otro lado, la espectroscopía fotoacústica en combinación con el método de relajación térmica, han mostrado su utilidad y confiabilidad como herramientas para la investigación de algunas propiedades térmicas de materiales con estructura compleja, tales como la capacidad calorífica, la difusividad, la efusividad y la conductividad térmicas [25]. De manera particular, la espectroscopía fotoacústica se ha usado para caracterizar las propiedades de transporte térmico (efusividad y difusividad térmicas) de diferentes materiales como líquidos transparentes, polímeros, polvos y muestras sólidas, materiales porosos, bicapas, etcétera [12, 29, 37–47]. En el caso de las bicapas, se ha propuesto un método para el cálculo de las propiedades térmicas efectivas en función de la frecuencia de modulación del haz incidente [48]. El principio del efecto fotoacústico es la conversión del calor inducido por la iluminación en un material (colocado dentro de una celda), en ondas acústicas, cuando dicho material es irradiado con un haz modulado. De forma complementaria, el método de relajación térmica permite medir la capacidad calorífica volumétrica de muestras pequeñas [25]. Experimentalmente, la muestra se coloca dentro de una celda cerrada en la cual se realiza un vacío parcial. Posteriormente, la muestra se ilumina provocando que su temperatura aumente hasta alcanzar un valor máximo y el equilibrio térmico entre la cara iluminada y la no iluminada. Logrado lo anterior, la iluminación se interrumpe y se deja que la muestra se enfríe principalmente a través de procesos radiativos. El tiempo característico que tarda la muestra en enfriarse, hasta la temperatura ambiente, se denomina como tiempo de relajación térmica. Conociendo la diferencia entre la temperatura máxima alcanzada y la ambiental, y el tiempo de relajación, es posible determinar el calor específico del material, si su densidad es conocida [49]. Aplicando la espectroscopía fotoacústica de manera con-

junta con el método de relajación térmica, es posible determinar la conductividad térmica de distintos materiales.

En cuanto al aspecto teórico se refiere, las teorías de medios efectivos tradicionales pretenden determinar las propiedades del medio compuesto, con base en el conocimiento de las propiedades correspondientes de las fases constituyentes. En este sentido nuestra propuesta difiere drásticamente. Lo que nosotros proponemos, es desarrollar un enfoque teórico para estimar las propiedades efectivas con base en el conocimiento de las medidas cuantitativas de la complejidad del medio compuesto. Esto es motivado por el hecho bien conocido de que la interfaz entre las inclusiones y la matriz en un material compuesto, tienen un papel preponderante en la determinación de sus propiedades efectivas.

En este trabajo estudiamos las propiedades térmicas de dos clases de materiales compuestos. Los primeros consisten en una matriz de resina poliéster e inclusiones de partículas magnéticas. Los otros también contienen inclusiones de partículas magnéticas, pero en este caso, la matriz es un gel de silicato. Se prepararon tres tipos de muestras para dos clases de materiales compuestos, modificando la estructura formada por las inclusiones: una isotrópica, en la cual las inclusiones están distribuidas aleatoriamente y dos anisotrópicas, que tienen una estructura formada por cadenas de inclusiones. En el caso de las muestras isotrópicas, la dispersión de las inclusiones se hizo tan aleatoria como fue posible. En las muestras anisotrópicas se aplicó un campo magnético constante durante el proceso de polimerización, resultando en dos tipos distintos de estructura de inclusiones, dependiendo de la orientación de las cadenas de magnetita: perpendiculares o paralelas a las caras de las muestras. La concentración de inclusiones, medida en fracción de volumen, se varió sistemáticamente en todos los casos con el fin de observar el efecto sobre las propiedades de transporte térmico de las diferentes muestras.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivos generales

1. Determinar experimentalmente las propiedades térmicas de materiales compuestos granulares con inclusiones magnéticas, controlando su estructura mediante la aplicación de campos magnéticos.
2. Relacionar la complejidad de la estructura de inclusiones con las propiedades térmicas efectivas de dichos materiales.

1.4.2. Objetivos particulares

1. Preparar muestras de dos tipos de materiales compuestos, uno formado por una matriz de resina y el otro por una matriz de gel de silicato, ambos con inclusiones magnéticas en diferentes concentraciones y estructura de inclusiones.
2. Caracterizar sus propiedades térmicas mediante la medición de sus coeficientes de difusividad y efusividad, respectivamente, y la capacidad calorífica volumétrica, para así determinar su conductividad térmica.
3. Estudiar mediante microscopía óptica y análisis multifractal, la estructura formada por las inclusiones dentro de los compósitos.
4. Correlacionar los cambios estadísticos de la estructura compleja de inclusiones y las variaciones de la impedancia térmica dentro de dichos materiales, con su conductividad térmica efectiva.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Espectroscopía fotoacústica

En el año de 1880, Alejandro Graham Bell [50,51] descubrió que cuando un rayo de luz solar era interrumpido periódicamente al incidir sobre un sólido encerrado dentro de una celda, era posible escuchar o percibir cierto sonido con la ayuda de un tubo auditivo fijado a la celda. Motivados por tal descubrimiento John Tyndall y Wilhelm Röntgen encontraron que ocurría exactamente lo mismo con un gas encerrado en una celda. Posteriormente, Bell continuó sus experimentos con una gran variedad de materiales sólidos, líquidos y gaseosos, provocando con su trabajo un repentino pero breve interés. Por un largo periodo de tiempo, el efecto fotoacústico fue relegado y tomado como una simple curiosidad sin valor práctico y quedó en el olvido. Tuvo que pasar medio siglo para que el efecto fotoacústico volviera a tomarse en cuenta y se consolidara en una técnica espectroscópica bien establecida y comprendida, usada principalmente en el análisis de gases. El efecto fotoacústico que se genera en el gas, proviene de la absorción de los fotones de la luz incidente por parte de este. Esto deriva en un incremento en la energía cinética de las moléculas que constituyen al gas, lo que provoca que la presión dentro de la celda fluctúe. No obstante, el efecto fotoacústico en sólidos fue aparentemente ignorado por 90 años.

El interés en el efecto fotoacústico en sólidos, revivió con el desarrollo de una

técnica que demostró ser de gran utilidad en la investigación espectroscópica de materiales sólidos y semisólidos [52–55]. A esta técnica se le llamo *espectroscopía fotoacústica de sólidos*. En dicha técnica, la muestra a estudiar se coloca dentro de una celda cerrada que contiene un gas, como el aire atmosférico, y un micrófono de alta sensibilidad. La muestra dentro de la celda se ilumina con un haz de luz mecánicamente pulsado o modulado. La señal analógica producida en el micrófono es monitorizada por un amplificador sintonizado (del inglés *lock-in*). Posteriormente la amplitud y la fase de la señal fotoacústica, captada por el micrófono, son graficadas como función de la frecuencia de modulación. La espectroscopía fotoacústica también permite medir el espectro de absorción óptica fijando la frecuencia de modulación mientras se varía la frecuencia del haz [52].

Una de las principales ventajas que la espectroscopía fotoacústica ofrece, es que se logran espectros similares a los obtenidos para la absorción óptica de cualquier tipo de material sólido o semisólido, sin importar si es cristalino, polvo, amorfo, gel, etc. Esta característica se debe a que sólo la luz absorbida se convierte en calor dentro de la muestra y posteriormente en sonido. La luz dispersada, la cual representa un serio problema cuando se trabaja con materiales sólidos en algunas de las técnicas espectroscópicas convencionales, no representa ninguna dificultad en el caso de la espectroscopía fotoacústica. También se ha encontrado, experimentalmente, los espectros de absorción óptica de materiales totalmente opacos [55]. Por esto, la espectroscopía fotoacústica se ha aplicado en el análisis de sólidos y semisólidos orgánicos y biológicos, así como en el análisis de superficies y procesos de desexcitación [56, 57].

En un principio, Alejandro Graham Bell atribuyó el efecto fotoacústico observado en sólidos esponjosos al movimiento del aire atrapado dentro de sus poros, provocado por el calentamiento y enfriamiento cíclico, que a su vez era ocasionado por el haz de luz modulado que incidía sobre el material. En contraste, la teoría de Rayleigh [58] suponía que el efecto fotoacústico era producido por un movimiento mecánico del sólido. Por otro lado, Preece [59] dedujo de sus experimentos, que el sólido no sufre ningún movimiento mecánico substancial y sugirió que el efecto fotoacústico se debía a la expansión y contracción del aire contenido en la celda.

Por último Mercadier [60], quien también realizaba estudios experimentales, concluyó que el sonido se debía a un movimiento vibratorio producido por el calentamiento y enfriamiento alternado—debido a la radiación intermitente—de la capa de gas adyacente a la superficie iluminada.

Experimentalmente, se encontró que los gases absorbidos no intervienen de manera significativa en la generación de la señal fotoacústica. También se observó que la expansión y la contracción térmica de una muestra sólida o cualquier otra vibración mecánica inducida térmicamente, son muy pequeñas en magnitud para influir en la señal fotoacústica generada [26]. A partir de ciertas consideraciones teóricas y experimentales, se infiere que la señal acústica, en la celda fotoacústica, proviene del flujo de calor periódico del sólido hacia el gas que lo rodea, conforme el sólido es iluminado periódicamente por el haz de luz modulado mecánicamente. Una capa de gas relativamente delgada, de aproximadamente 0.1 cm de espesor para una frecuencia de modulación de 100 Hz y adyacente a la superficie del sólido, es la que responde térmicamente al flujo periódico de calor proveniente del sólido. La referida capa de gas actúa como un pistón y es ésta la que genera la señal acústica detectada en la celda. La magnitud de las fluctuaciones periódicas de la presión dentro de la celda, es proporcional a la cantidad de calor que el sólido desprende, por lo que existe una correspondencia significativa entre la señal acústica y la cantidad de luz absorbida por el sólido.

2.2. Modelo de Rosencwaig y Gersho

El modelo propuesto en 1976 por Rosencwaig y Gersho [26], es un modelo unidimensional que considera el flujo de calor en la dirección de iluminación. Este modelo establece que la luz absorbida por la muestra se convierte, en forma parcial o en su totalidad, en calor por medio de procesos de desexcitación no radiativos dentro del sólido. Como se muestra en la Figura 2.1, la celda fotoacústica considerada en este modelo tiene forma cilíndrica, con un diámetro D y una longitud L y supone que la longitud L es pequeña en comparación a la longitud de onda de la señal acústica,

por lo cual, el micrófono detectará el promedio de las fluctuaciones de la presión dentro de la celda. La forma de la muestra es discoidal con un diámetro D y un espesor l . La muestra está montada de forma tal, que su superficie frontal se encuentra en contacto directo con el gas contenido dentro de la celda, mientras que la parte posterior se encuentra en contacto con un material base que tiene una baja conductividad térmica de espesor l_b . Por lo tanto, la longitud de la columna de gas contenida dentro de la muestra es $l_g = L - l - l_b$. Por último, el modelo supone que ni el gas, ni el material base o respaldo absorben la luz.

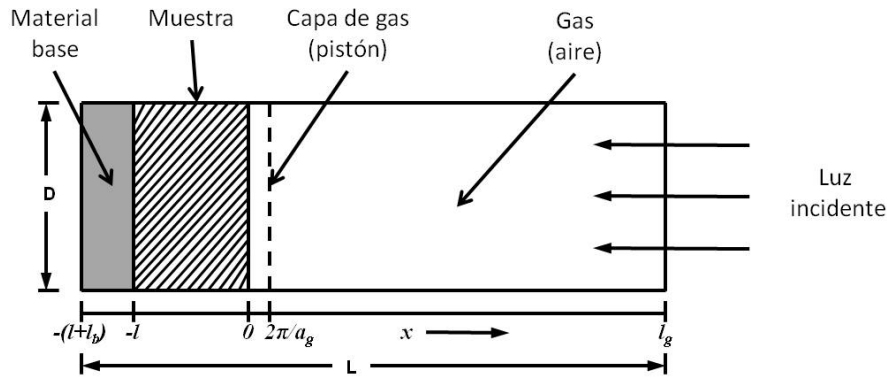


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la sección transversal de la celda fotoacústica cerrada simple.

En este modelo se definen los siguientes parámetros: k_i es la conductividad térmica del material i ($\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$), ρ_i es la densidad del material i (g cm^{-3}), C_i es el calor específico del material i ($\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$), $\alpha_i = k_i/\rho_i C_i$ es la difusividad térmica del material i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ es el coeficiente de difusión térmica del material i (cm^{-1}) y $\mu_i = 1/a_i$ es la longitud de difusión térmica del material i (cm). El subíndice i cambia por s, g y b para referirse a sólido, gas y material base, respectivamente. Finalmente, ω es la frecuencia de modulación del haz de luz que incide sobre la muestra en radianes por segundo (rad s^{-1}).

La señal fotoacústica se genera por un aumento periódico de la temperatura ocasionado por la absorción de luz en la muestra, por ello, es necesario conocer cómo varía la temperatura dentro de la celda fotoacústica con respecto al tiempo y a la posición. El modelo de Rosencwaig y Gersho supone que la luz que incide sobre

la muestra es monocromática, con una longitud de onda λ y una intensidad

$$I = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos \omega t)r, \quad (2.1)$$

donde I_0 es el flujo (W cm^{-2}) del haz monocromático incidente. Si β es el coeficiente de absorción óptica de la muestra sólida (cm^{-1}) para la longitud de onda λ , entonces la densidad de calor producida en cualquier punto x de la muestra debido a la luz absorbida en dicho punto, está dada por

$$\frac{1}{2}\beta I_0 \exp(\beta x)(1 + \cos \omega t). \quad (2.2)$$

Los valores de x se consideran en $x \in [-l, 0]$, que corresponde al espesor de la muestra como se observa en la Figura 2.1. El haz incide en $x = 0$, es decir, sobre la superficie de la muestra. La longitud de la columna de aire se extiende de $x = 0$ hasta $x = l_g$ y el material base de $x = -l$ hasta $x = -(l + l_b)$.

La ecuación de difusión térmica de la muestra, teniendo en cuenta que la fuente de calor cubre su superficie es

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\beta x)[1 + \exp(j\omega t)] \quad (-l \leq x \leq 0), \quad (2.3)$$

donde $A = \beta I_0 \eta / 2k_s$, ϕ es la temperatura y η es la eficiencia con la cual la luz con longitud de onda λ se absorbe y se convierte en calor por medio de procesos de desexcitación no radiativos. Se considera que la eficiencia η es igual a uno ($\eta = 1$), lo cual es bastante razonable para muestras sólidas que se encuentran a temperatura ambiente. Las ecuaciones de difusión térmica para el material base y la columna de gas son

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (-l - l_b) \leq x \leq -l), \quad (2.4)$$

y

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (0 \leq x \leq l_g). \quad (2.5)$$

Al resolver este sistema de ecuaciones, se obtiene una solución compleja para $\phi(x, t)$. Sólo la parte real de esta solución tiene un significado físico, es decir, representa la variación de la temperatura dentro de la celda con respecto a la temperatura ambiente, en función de la posición y del tiempo. Así, la temperatura dentro de la celda esta dada por

$$T(x, t) = \text{Re}[\phi(x, t)] + \Phi, \quad (2.6)$$

donde Re indica que sólo se toma en cuenta la parte real de la solución compleja y Φ representa a la temperatura ambiente. El procedimiento completo para obtener la solución explícita de $\phi(x, t)$ se describe en [26]. Aquí, sólo se presentan los resultados más relevantes del modelo. También debemos mencionar que para todas las frecuencias ω de interés, las longitudes de difusión térmica del gas μ_g y del material base μ_b , son muy pequeñas en comparación con su espesor l_g y l_b respectivamente (la longitud de difusión térmica en el aire $\mu_g \sim 0.02$ cm para $\omega = 360$ rad s⁻¹). Esta característica simplifica los cálculos, puesto que las componentes sinusoidales de las soluciones se atenúan lo suficiente para aproximarlas a un valor igual a 0 en las paredes de la celda.

Recordemos que la fuente principal de la señal fotoacústica proviene del flujo periódico de calor del sólido hacia el gas que lo rodea. Este proceso periódico de difusión ocasiona una variación, también periódica, de la temperatura del gas adyacente. La componente de la temperatura en el gas, que depende del tiempo, decrece hasta 0 rápidamente con respecto a la distancia medida desde la superficie del sólido. A una distancia igual a $2\pi/a_g = 2\pi\mu_g$, donde μ_g y a_g son la longitud de difusión térmica del gas y el coeficiente de difusión térmica, respectivamente, la variación periódica de la temperatura en el gas se ve completamente amortiguada. Con base en lo anterior se define una frontera, mostrada en la Figura 2.1, cuyo espesor es igual a $2\pi\mu_g$ (dicha frontera tiene un espesor aproximado de 0.1 cm a una frecuencia de 100 Hz). Sólo esta delgada capa de gas es capaz de responder térmicamente a

la variación periódica de la temperatura presente en la muestra. La capa de gas se expande y se contrae periódicamente por el calentamiento cíclico, y se piensa que actúa como un “pistón” acústico sobre el resto de la columna de gas, generando una onda de presión que viaja a través de ella.

Si suponemos que el resto de la columna de gas responde a la acción de dicho pistón adiabáticamente, la presión acústica en la celda producida por el desplazamiento del pistón se aproxima a un proceso adiabático para un gas ideal, i.e.,

$$PV^\gamma = \text{cte.}, \quad (2.7)$$

donde P es la presión, V es el volumen del gas dentro de la celda y γ es la razón de los calores específicos a presión y volumen constantes. Así, el incremento de la presión dentro de la celda es

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x, \quad (2.8)$$

donde P_0 y V_0 son la presión y la temperatura ambiental respectivamente, y δV es el incremento de volumen de la capa de gas adyacente que actúa como pistón. Al resolver la ecuación de difusión térmica en el sólido y considerando el desplazamiento del pistón del gas, debido al calentamiento periódico, tratándolo como un gas ideal, consideramos entonces que el incremento de la presión dentro de la celda esta dado por

$$\delta P(t) = Q \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{4})], \quad (2.9)$$

donde Q es una cantidad compleja con la siguiente dependencia

$$Q = Q(\gamma, P_0, T_0, l_g, a_g, l_b, a_b, l_s, a_s, \beta), \quad (2.10)$$

Interpretar la expresión completa para $\delta P(t)$ es un tanto difícil, debido a la complejidad de la dependencia de Q . No obstante, analizamos algunos casos límite para

los cuales la expresión se simplifica notablemente. Estos casos se agrupan de acuerdo con la opacidad óptica de los sólidos, determinada por la longitud de absorción óptica

$$\mu_\beta = \frac{1}{\beta}, \tag{2.11}$$

en relación con el espesor l del sólido. Para ambas categorías de opacidad óptica (ópticamente transparentes y ópticamente opacos), se consideran tres casos de acuerdo a la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica μ_s , en comparación con el espesor l del sólido y su longitud de absorción óptica μ_β . En la Tabla 2.1 se muestran los 6 casos límite y la dependencia de la señal fotoacústica en función de la frecuencia del pulso incidente.

Tabla 2.1: Aquí se muestran los 6 casos límite en los cuales la expresión de Q se simplifica, clasificados de acuerdo a la opacidad óptica del sólido en comparación con su espesor y la dependencia de la señal fotoacústica en función de la frecuencia del pulso incidente.

	Sólidos ópticamente transparentes $\mu_\beta > 1$	Sólidos ópticamente opacos $\mu_\beta \ll 1$
Sólidos térmicamente delgados	$\mu_s \gg l$ $\mu_s > \mu_\beta$ Dependencia ω^{-1}	$\mu_s \gg l$ $\mu_s \gg \mu_\beta$ Dependencia ω^{-1}
Sólidos térmicamente delgados	$\mu_s > l$ $\mu_s < \mu_\beta$ Dependencia ω^{-1}	$\mu_s < l$ $\mu_s > \mu_\beta$ Dependencia ω^{-1}
Sólidos térmicamente gruesos	$\mu_s < 1$ $\mu_s \ll \mu_\beta$ Dependencia $\omega^{-3/2}$	$\mu_s \ll l$ $\mu_s < \mu_\beta$ Dependencia $\omega^{-3/2}$

Resumiendo lo anterior, la señal fotoacústica es generada por el flujo periódico de calor desde el sólido hacia una delgada capa de gas adyacente, la cual produce a su vez una onda de presión periódica que se detecta como una señal acústica dentro de la celda fotoacústica. El análisis de los resultados obtenidos con este modelo, muestran que la señal fotoacústica es gobernada en último término por la magnitud de la longitud de difusión térmica (μ_s) del sólido. Así, un sólido ópticamente opaco no es necesariamente fotoacústicamente opaco (o fotoacústicamente grueso).

El valor de la longitud de difusión térmica (μ_s) cambia variando la frecuencia (ω) de modulación del haz incidente, por lo tanto, es posible obtener el espectro de absorción óptica de cualquier sólido, incluso de los más opacos. Por otro lado, la longitud de difusión térmica se encuentra directamente relacionada con la difusividad térmica del material (α_s), por lo que, usando esta técnica, se obtiene su valor. Lo anterior se logra a partir de la medición de la amplitud de la señal fotoacústica y de la diferencia de fase entre la señal de modulación y la de la señal generada en función de (ω).

2.2.1. Medición de la difusividad térmica de sólidos

En 1987, Perondi y Miranda [38] propusieron una nueva configuración para determinar la difusividad térmica de muestras sólidas laminares. En esta configuración, las muestras se montan directamente sobre un micrófono circular de electreto. Dada la colocación de la muestra, externa al sistema de detección, se le dio el nombre de espectroscopía fotoacústica de celda abierta, donde la cámara frontal de aire del micrófono funciona como celda fotoacústica. En la Figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático de la sección transversal de la celda utilizada en esta técnica.

El diseño típico de la clase de micrófono empleado en esta técnica, consta de un diafragma metalizado de electreto (consistente en una laminilla de $12\ \mu\text{m}$ de teflón recubierta con una película metálica de 500 a $1000\ \text{Å}$ de espesor) y una placa metálica posterior, separada del diafragma por una capa de aire de aproximadamente $45\ \mu\text{m}$. El electrodo del diafragma y la placa metálica están conectadas por medio de una resistencia R . La entrada frontal para el sonido u ondas acústicas, es un orificio circular de aproximadamente 2.5 mm de diámetro, mientras que la cámara frontal de aire, adyacente a la cara metalizada del diafragma, tiene aproximadamente 1 mm de profundidad. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra, debido a la absorción de la luz que incide sobre ella, la presión en la cámara frontal de aire oscila a la misma frecuencia del haz modulado, provocando que el diafragma se flexione generando, a su vez un voltaje V a través de la resistencia R . Aquí, se utiliza la cámara frontal de aire del micrófono como la cámara de gas usada en

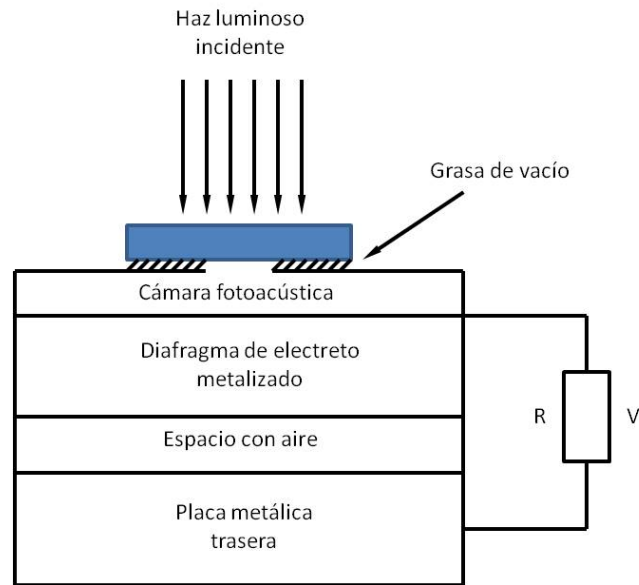


Figura 2.2: Diagrama esquemático de la sección transversal de la celda fotoacústica utilizada en la técnica de espectroscopía fotoacústica de celda abierta. En esta configuración, la cámara frontal de aire de un micrófono de electreto se usa como cámara fotoacústica de volumen mínimo (ver detalles en el texto).

otras variantes de la técnica fotoacústica. Por esta razón, también se le denomina espectroscopía fotoacústica de volumen mínimo. Esta configuración ofrece la ventaja de que la cámara fotoacústica y el transductor se encuentran incorporados en un solo dispositivo, lo que repercute en la disminución de ruido durante la medición.

Es bien sabido que la señal fotoacústica generada por muestras laminares tiene dos contribuciones principales. La primera se debe al fenómeno de difusión térmica y la segunda al flexionamiento termoelástico [37,38]. Existen modelos bien establecidos para distinguir cual de las dos contribuciones es la dominante, así que es posible determinar la difusividad térmica (α_s) a partir de la dependencia de la señal fotoacústica medida con respecto a la frecuencia de modulación $f = \omega/2\pi$ (aquí la frecuencia de modulación se mide en Hz) [25,38].

Lo primero que se debe precisar, es si la muestra es térmicamente delgada o gruesa. Ambos regímenes de comportamiento están delimitados por una frecuencia

de corte:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2}, \quad (2.12)$$

donde l_s es el espesor de la muestra.

Una muestra térmicamente delgada cumple con la condición $f \ll f_c$. En este caso, la amplitud de la señal fotoacústica decrece proporcionalmente como $f^{-1.5}$ conforme la frecuencia de modulación se incrementa, independientemente de las propiedades de la muestra. Además, la fase ϕ_{td} es independiente de la frecuencia de modulación.

Una muestra térmicamente gruesa debe satisfacer la condición $f \gg f_c$. En este régimen, si el fenómeno dominante es el flexionamiento termoelástico, la amplitud de la señal fotoacústica decrece como $p_{el} \propto f^{-1}$ y su fase ϕ_{el} se aproxima a 90° siguiendo la función:

$$\phi_{el} \simeq \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1}{\sqrt{b_s f} - 1} \right], \quad (2.13)$$

donde b_s es el parámetro de ajuste. Por otro lado, si el fenómeno de difusión térmica es el dominante en la generación de la señal fotoacústica, la amplitud p_{td} y la fase ϕ_{td} de la señal, dependen de la frecuencia de la siguiente manera:

$$p_{td} = \frac{1}{f} \exp \left[-\sqrt{b_s f} \right] \quad (2.14)$$

y

$$\phi_{td} = -\frac{\pi}{2} - \sqrt{b_s f}. \quad (2.15)$$

Independientemente del modelo utilizado, el valor de la difusividad térmica se estima a través de la siguiente relación:

$$\alpha_s = \frac{\pi l_s^2}{b_s}. \quad (2.16)$$

2.2.2. Medición de la efusividad térmica de líquidos

La espectroscopía fotoacústica se usa actualmente en un gran número de estudios en distintas ramas de la ciencia. En particular, se ha utilizado para estudiar una gran variedad de propiedades de la materia condensada, dentro de las que se incluyen propiedades térmicas y ópticas, entre otras [61–66].

En el caso particular de propiedades térmicas, la espectroscopía fotoacústica se ha empleado en la caracterización de distintos tipos de muestras, a través de la medición de la difusividad térmica [61–64], la capacidad calorífica volumétrica [68] y la efusividad térmica [67, 69]. Las primeras mediciones de la efusividad térmica de líquidos, sólo se podían realizar en muestras transparentes. Sin embargo, utilizando la configuración tradicional de la celda fotoacústica cerrada [26], esta limitación técnica fue superada [70]. Lo anterior se logró usando a la muestra líquida de interés como material base o de respaldo. En la Figura 2.3 se muestra un diagrama esquemático de la sección transversal de la celda fotoacústica para líquidos.

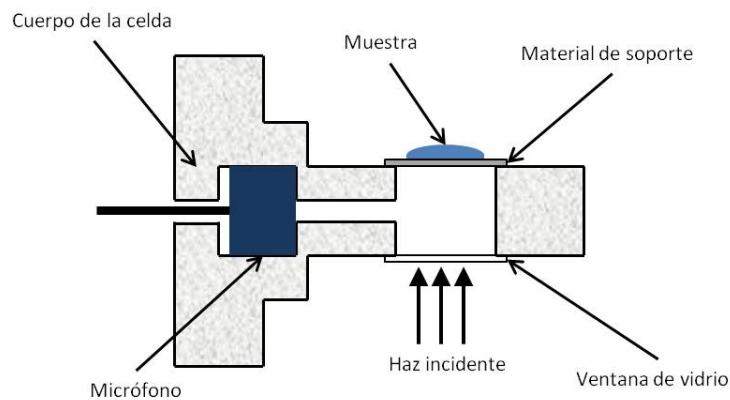


Figura 2.3: Diagrama esquemático de la sección transversal de la celda fotoacústica para la medición de la efusividad térmica de líquidos.

La configuración típica de una celda fotoacústica cerrada, se ha usado normal-

mente para caracterización óptica de materiales, no obstante, también es útil para medir la efusividad térmica de líquidos. La efusividad térmica se define como

$$e = (k\rho c)^{1/2}, \quad (2.17)$$

y representa esencialmente la impedancia térmica de la muestra, es decir, su habilidad de intercambiar calor con el ambiente. Esta cantidad es un parámetro relevante en los procesos de calentamiento o enfriamiento superficial, así como también en los procesos de templado y de ignición [71].

Suponiendo un flujo de calor unidimensional en el sistema, el cual es consecuencia de una fuente de luz modulada, además de que el material de soporte y la muestra se encuentran en el régimen térmicamente delgado, el origen de la señal fotoacústica en el modelo propuesto por Rosencwaig y Gersho se enuncia con la expresión

$$\delta P_F = \frac{Y}{\sqrt{2}a_g a_s} \frac{1}{\sqrt{b^2 + 2bx + 2x^2}}, \quad (2.18)$$

donde Y es un coeficiente independiente de la frecuencia de modulación, y a_g y a_s son el coeficiente de difusión térmica del aire y del material de soporte, respectivamente. Los coeficientes de absorción térmica, se definen como $a_i = [\alpha_i/(\pi f)]^{1/2}$, donde α_i es la difusividad térmica y el subíndice i designa el material g, s y b para aire, soporte y muestra, respectivamente, y $b = e_b/e_s$ es la razón de efusividades térmicas de la muestra y el material de soporte, donde la efusividad térmica de este último es conocida. La x es una cantidad adimensional, definida como el cociente entre la frecuencia de modulación y la frecuencia de corte $x = (f/f_c)^{1/2}$. Recordemos que la frecuencia de corte es la frecuencia umbral entre el comportamiento térmicamente delgado y el térmicamente grueso.

Tomando en cuenta las mismas condiciones, pero considerando como la muestra al aire e ignorando el coeficiente de efusividades por su valor tan pequeño, la ecuación (2.18) se reduce a

$$\delta P_F^A = \frac{Y}{2a_g a_s} \frac{1}{x}. \quad (2.19)$$

Analizando la ecuación (2.19), se observa que la señal fotoacústica decae en función de la frecuencia de modulación de forma proporcional a $f^{-3/2}$.

Realizando la división entre las ecuaciones (2.18) y (2.19), finalmente se obtiene

$$R = \frac{\delta P_F}{\delta P_F^A} = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\left(\frac{b}{2x}\right) + 2\left(\frac{b}{2x}\right)^2}}. \quad (2.20)$$

De esta última ecuación, el cociente de efusividades b se obtiene como un parámetro de ajuste sobre un conjunto de datos experimentales. Conociendo el cociente de efusividades, es fácil determinar el valor de la efusividad térmica de la muestra.

2.3. Método de relajación térmica

La medición de la capacidad calorífica se realiza generalmente por medio de técnicas adiabáticas, usando métodos de calentamiento pulsado o continuo, los cuales requieren un buen aislamiento térmico. Mantener una condición adiabática al analizar muestras pequeñas resulta difícil, ya que la fuga térmica a través de la punta del termómetro, que se encuentra en contacto con ella, no es despreciable. El método de relajación térmica, permite la medición de la capacidad calorífica volumétrica de muestras pequeñas, aún con la existencia de fuga térmica [49]. En esta técnica de medición, la muestra se suspende, montada en la punta de un termopar, en medio de un gas de intercambio térmico y dentro de una cámara metálica, la cual funciona a su vez como baño térmico. Si se suministra un flujo constante de calor Q , iluminando la muestra, su temperatura se incrementará hasta que la diferencia de temperatura entre ella y el baño térmico alcanza un valor máximo ΔT_m . Esto ocurre en un tiempo característico llamado tiempo de relajación τ .

Es posible usar helio, aire a presión atmosférica o aire a baja presión como gas de intercambio. Anteriormente se mencionó que, la pared metálica de la cámara

funciona como baño térmico, manteniendo constante la temperatura dentro de la cámara. En un estado de equilibrio termodinámico y en ausencia de fuentes de radiación, la temperatura dentro de la cámara será igual a la de su pared metálica.

Cuando una de las caras de la muestra se ilumina con un flujo constante de luz, se genera un desequilibrio térmico entre la cara anterior y posterior de la muestra. Este fenómeno se describe aproximadamente con una ecuación unidimensional, cuando el espesor de la muestra l_s es mucho menor que su dimensión transversal. Entonces, la condición de la conservación de energía es la siguiente:

$$I_0 - \sigma T_i^4 - \sigma T_n^4 = \frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx, \quad (2.21)$$

donde I_0 es el flujo de luz incidente sobre la cara anterior de la muestra, σ es la constante de Stefan-Boltzmann, T_i es la temperatura de la cara iluminada, T_n es la temperatura de la cara no iluminada, ρ es la densidad de masa de la muestra y c es el calor específico a presión constante. Para esta técnica, ambas caras de la muestra a medir se pintan de negro mate, con un esmalte alquidálico, para que su emisividad sea aproximadamente igual a 1 y su comportamiento sea como el de un cuerpo negro [49].

En periodos largos de tiempo, cuando se alcanza el equilibrio y los flujos de radiación incidente y emitida se cancelan mutuamente, ambas caras de la muestra se encuentran a una temperatura de saturación, $T_{i,\max}$ y $T_{n,\max}$, para la cara iluminada y la no iluminada, respectivamente. La condición

$$l_s \left(\frac{dT(x, t)}{dx} \right) \ll T_i(t) \approx T_n(t) \quad (2.22)$$

se cumple a cabalidad, por los valores que l_s e I_0 tienen en los experimentos, y por lo tanto $T_{i,\max} \approx T_{n,\max}$.

Tomando en cuenta que el valor de c no depende de la posición y que es constante, la ecuación (2.21) se resuelve de manera aproximada para la disminución de la temperatura de la cara no iluminada, desde $T_{n,\max}$ hasta $T_{n,0}$ cuando se interrumpe la iluminación, resultando la siguiente expresión

$$T_n(t) = T_{n,0} + (T_{n,\max} - T_{n,0}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right), \quad (2.23)$$

donde $T_{n,0}$ es la temperatura inicial de la muestra, es decir, antes de que se inicie el proceso de iluminación y calentamiento de la muestra. El tiempo de relajación térmica para este proceso de enfriamiento es

$$\tau_d = \frac{\rho c l_s}{8\sigma T_{n,0}^3}. \quad (2.24)$$

Ajustando la ecuación (2.23) a los datos experimentales, producto de una medición de decaimiento de temperatura, se estima el valor del tiempo de relajación térmica τ_d . Sustituyendo este valor en la ecuación (2.24) se calcula el valor de la capacidad calorífica volumétrica ρc .

Por otro lado, la condición (2.22), también permite resolver la ecuación (2.21) para un proceso de incremento de temperatura. De manera aproximada, cuando la muestra se ilumina espontáneamente con un flujo constante, se produce un calentamiento en la cara no iluminada desde $T_{n,0}$ hasta $T_{n,\max}$ descrito por

$$T_n(t) = T_{n,0} + (T_{n,\max} - T_{n,0}) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right), \quad (2.25)$$

donde el tiempo de relajación térmica para este proceso está dado por

$$\tau_i = \frac{\rho c l_s}{8\sigma T_{n,\max}^3}. \quad (2.26)$$

Ajustando la ecuación (2.25) a los datos experimentales de un proceso de incremento de temperatura, se estima el valor del tiempo de relajación τ_i , mientras que la capacidad calorífica volumétrica se calcula ahora a partir de la ecuación (2.26). Detalles de la solución de la ecuación (2.21) para los distintos procesos de decaimiento e incremento de temperatura, se presentan en la referencia [72].

Para muestras sólidas, en combinación con la difusividad térmica α_s , la conductividad térmica k de la muestra se obtiene a partir de la relación

$$k = \alpha \rho c. \quad (2.27)$$

Para muestras líquidas, la conductividad térmica se obtiene a partir de la relación (2.17) con el valor de la efusividad térmica.

2.4. Geles de silicato

Los geles de silicato se describen como una red tridimensional de partículas coloidales de sílica cohesionadas. La red es el resultado de la unión de monómeros de ácido silícico (H_4SiO_4) generada por medio de puentes de oxígeno. Una de las características principales de estos geles, es que cuentan con una superficie específica mayor a $5 \text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro de las partículas que conforman a estos geles varía entre 1 y 100 nm y por lo general se forman en medios acuosos [73].

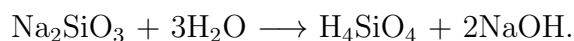
Los geles de silicato se obtienen por medio de la neutralización de un silicato soluble con algún ácido. Los términos *alcogel* y *acuagel* se emplean para especificar qué solvente se usó, y por tanto, cuál es el líquido ocluido en los poros del gel. Un *xerogel*, es un gel al que se le ha extraído el líquido, provocando que la estructura se comprima y que la porosidad se reduzca en cierto grado debido a las fuerzas de tensión superficial. Un *aerogel* es un tipo especial de xerogel, al que se le ha extraído el líquido por medio de algún proceso de evaporación supercrítico para evitar cualquier colapso o cambio en la estructura.

Los usos y aplicaciones de los geles de silicato se agrupan de acuerdo con las siguientes funciones: reforzar y endurecer sólidos orgánicos, aminorar la adhesión entre superficies sólidas, incrementar la adhesión en adhesivos, incrementar la viscosidad y tixotropía en líquidos, como surfactantes, absorbentes, bases catalizadoras, fuentes de silicio reactivo, sembrado de nubes, en cromatografía en columna y como medio de crecimiento cristalino [73–77].

Formación de geles de silicatos

Al disolver un silicato en agua, se obtiene ácido silícico (en la Figura 2.4 se muestra un monómero de dicho ácido) e hidróxido de sodio como se muestra en la

siguiente reacción:



Conforme transcurre el tiempo, estos monómeros se enlazan formando partículas de sílica individuales, que a su vez se unen y forman agregados. Este proceso inicia tan pronto se ha diluido el silicato. Debido a la alta carga superficial de las partículas, este proceso es extremadamente lento, por tanto, para acelerarlo, la solución de silicato (que al principio es alcalina) debe neutralizarse con una solución ácida. Parece contradictorio el hecho de que un ácido diluido produzca una solución alcalina sin embargo, el ácido silícico es un ácido débil, por lo que predomina el carácter alcalino del hidróxido de sodio formado en la reacción.

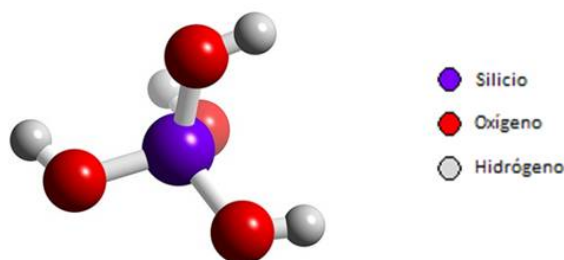


Figura 2.4: Monómero de ácido silícico.

Por otro lado, un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido. La hidrólisis y condensación del sol, permite la formación de un gel. En el caso del ácido silícico existen dos grupos de soles. En el primero se encuentran aquellos que tienen un pH igual a 4.5 o menor y una viscosidad creciente conforme transcurre el tiempo. En el otro grupo, están los soles con pH igual a 7 o mayores, que son relativamente estables y donde la viscosidad permanece igual o incluso decrece. Este comportamiento se debe a que en las soluciones alcalinas, las partículas poseen una mayor carga negativa provocando que estas soluciones sean más estables debido a la repulsión existente entre las partículas. Si a estas soluciones se les adiciona alguna sal soluble, la carga de las partículas disminuirá y se provocará la gelificación del sol. Regresando al primer caso, si la solución es ácida, la presencia de carga

es menor y ocurre la agregación, lo que provoca que la viscosidad se incremente y el sol gelifique. Que el sol sea ácido o básico genera diferencias estructurales en el producto obtenido. En los soles ácidos, se forman estructuras fibrilares o reticulares provenientes de los puentes de oxígeno que se crean entre las partículas de sílica (ver Figura 2.5). En el caso de los soles básicos, se forman agregados de gran tamaño, los cuales precipitan individualmente sin que se forme un gel.

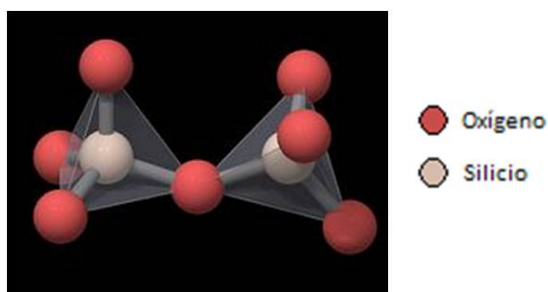


Figura 2.5: Puente de oxígeno entre monómeros de ácido silícico.

Etapas de formación de un gel de silicato

En la formación de estos geles se reconocen tres etapas [73]:

1. Polimerización de monómeros para formar partículas.
2. Crecimiento de las partículas.
3. Unión de las partículas en cadenas ramificadas, las cuales forman redes que se extienden por el medio líquido, engrosando los puntos de unión hasta formar un gel.

La formación de geles de silicato inicia cuando el ácido silícico recién formado, comienza a condensarse, generando inmediatamente partículas coloidales. Posteriormente, cuando la solución se ha diluido a causa del proceso de condensación, el crecimiento de las partículas es lento. Si la concentración de sílica es 1 % o mayor, las partículas ya formadas son capaces de unirse y generar una estructura muy abierta

pero rígida y continua, que se extiende por todo el medio líquido. Tanto en la formación de partículas como en la unión de éstas, el mecanismo es el mismo, es decir, la *condensación* para formar uniones Si–O–Si (ver Figura 2.5). En el proceso de formación, la condensación genera partículas masivas de sílica, mientras que en la unión, las partículas se agregan por medio de uniones Si–O–Si. En esta segunda etapa, el número de uniones es menor en comparación con las existentes en las partículas mismas, pero son suficientes para ligarlas y mantenerlas en una posición fija unas con respecto a otras. Este par de procesos genera una red compleja, semirrígida y muy porosa de cadenas ramificadas.

2.5. Aproximación de medios efectivos

Desde la invención de la aproximación de medios efectivos, ésta se ha usado como base en el estudio de un gran número de materiales inhomogéneos a escala macroscópica. Su uso se ha generalizado para la solución de problemas de diversa índole, como los relacionados con cantidades que varían en el espacio (la función dieléctrica, el módulo elástico o la conductividad eléctrica y térmica son algunas de dichas cantidades). Existen muchos materiales con éstas características. Un ejemplo, son los materiales compuestos constituidos por granos dieléctricos y granos conductores acomodados de forma aleatoria u ordenada. Otro ejemplo son las muestras policristalinas, consistentes en un material anisotrópico. Sin embargo, incluso en materiales más sencillos y que se consideran uniformes en su constitución, existen fluctuaciones en su densidad, composición y temperatura. En estos medios o materiales inhomogéneos, ciertos parámetros toman valores diferentes en distintas regiones del medio [78].

Si las inhomogeneidades son lo suficientemente grandes, de tal forma que en cada parte del espacio, la conducta del material es controlada por ecuaciones macroscópicas constitutivas, sólo es necesario encontrar una manera razonable de promediar las variaciones estadísticas existentes en el material. En tal caso, los mismos problemas básicos surgen en diferentes campos como el flujo térmico, la difusión y las

propiedades elásticas [79].

Aquí se tratarán dos aproximaciones de medio efectivo para determinar las propiedades de un medio compuesto, que aunque son las más comunes, no son las únicas. La primera de ellas, fue desarrollada por Maxwell y Garnett, para la cual debe existir una clara distinción entre la matriz y las inclusiones del material. La otra aproximación fue desarrollada por Bruggeman, la cual se aplica en materiales para los cuales no es fácil distinguir entre la matriz y las inclusiones.

2.5.1. Campo de Lorentz

El campo de Lorentz es uno de los conceptos fundamentales de la aproximación de medios efectivos. Lorentz consideró que las ecuaciones de Maxwell operan en un nivel microscópico, en términos de los campos electromagnéticos \mathbf{E} y \mathbf{B} , los cuales varían en el espacio y en el tiempo en dicha escala. A través de un promedio adecuado, se obtienen las ecuaciones de Maxwell macroscópicas que incluyen a \mathbf{E} y \mathbf{B} y los campos derivados \mathbf{D} y \mathbf{H} , los cuales incluyen todos los efectos debidos a la polarización del medio. El campo de desplazamiento $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ y el campo magnético $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$, son válidos sólo a primer orden, cuando se ignoran las polarizaciones cuadrupolares y de orden mayor. Estos campos derivados, están constituidos por el campo externo aplicado, más un complemento que proviene de las entidades polarizables que conforman el medio. Los campos de polarización se denotan como \mathbf{P} y \mathbf{M} , respectivamente. El campo de Lorentz se inventó con el fin de establecer este tipo de relaciones constitutivas. Lorentz propuso que el campo local, \mathbf{E}_{loc} , que experimenta una molécula, no es el campo macroscópico promedio \mathbf{E} . Dicho campo local, es resultado de todos los campos eléctricos producidos por fuentes externas y del campo eléctrico producido por todas las moléculas polarizadas del sistema, sin tomar en cuenta el campo producido por la molécula analizada. Para evaluar el campo local \mathbf{E}_{loc} , se define una cavidad esférica macroscópicamente pequeña, pero microscópicamente grande, alrededor de una molécula determinada. Como se muestra en la Figura 2.6, el dieléctrico que se encuentra fuera de la cavidad

En el caso del campo cercano (\mathbf{E}_{cerc}), su valor es igual a 0 por la disposición simétrica de las moléculas en el sistema que se está analizando (correspondiente a una red cúbica). Por lo tanto, el valor del campo local \mathbf{E}_{loc} queda expresado como:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (2.33)$$

Esta es la famosa relación del campo local de Lorentz, la cual fue utilizada en el desarrollo de otra relación conocida actualmente como la relación de Clausius-Mossotti, que quizás fue una de las primeras fórmulas que relaciona una propiedad macroscópica (la constante dieléctrica ϵ) con una propiedad microscópica (en este caso la polarizabilidad molecular α). El planteamiento de esta relación es sencillo y se fundamenta en el concepto del campo local de Lorentz. Para mostrar su validez, primero se debe encontrar la conexión existente entre el momento dipolar de la molécula con el campo local \mathbf{E}_{loc} , por medio la polarizabilidad α . Para empezar, el momento dipolar de una molécula \mathbf{p} es:

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_{\text{loc}}, \quad (2.34)$$

entonces, la polarización del cristal es:

$$\mathbf{P} = \sum_j N_j \mathbf{p}_j = \sum_j N_j \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc}}(j). \quad (2.35)$$

La suma se realiza sobre todas las moléculas, numeradas por la j , cuyas polarizabilidades son α_j con un campo local $\mathbf{E}_{\text{loc}}(j)$ en dicho punto y N_j es el número de moléculas por unidad de volumen. Suponiendo que el valor del campo local es el mismo en todos los puntos, se sustituye su valor en la ecuación anterior:

$$\mathbf{P} = \sum_j N_j \mathbf{p}_j = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} \right). \quad (2.36)$$

De aquí se obtiene el valor de la susceptibilidad dieléctrica:

$$\chi = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j}. \quad (2.37)$$

La relación de Clausius-Mossotti se escribe usualmente en términos de la constante dieléctrica $\epsilon + 4\pi\chi$, quedando entonces:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j. \quad (2.38)$$

Al escribir de esta forma la relación de Clausius-Mossotti, es evidente la relación entre una propiedad macroscópica (ϵ) y una microscópica (α).

2.5.2. Aproximación de Maxwell-Garnett

La aproximación de Maxwell-Garnett, es una extensión de la relación de Clausius-Mossotti, aplicada a materiales compósitos [16]. En esta aproximación, se propone un modelo conveniente para la polarizabilidad microscópica α de la inclusión. Una manera sencilla de calcular la polarizabilidad, es usar un modelo simple, como el de una molécula esférica con una constante dieléctrica ϵ_1 y con un radio a . La polarizabilidad en tal caso es:

$$\alpha = \left(\frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \right) a^3. \quad (2.39)$$

Sustituyendo la ecuación (2.39) en (2.38), se obtiene:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2\epsilon} = \eta_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2}. \quad (2.40)$$

Esta es la fórmula de Maxwell-Garnett, donde η_1 es la fracción de volumen de las moléculas o las inclusiones. Existen dos maneras de ver al sistema. En la primera, el sistema se encuentra constituido por una matriz con una constante dieléctrica ϵ_0 , con inclusiones de cierto tipo (embebidas) con constante dieléctrica ϵ_1 y ocupando una fracción de volumen η_1 . En tal caso, la ecuación (2.40) queda como:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \eta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0}. \quad (2.41)$$

Otra forma de escribirla es:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{3\eta_1\gamma_1}{1 - \eta_1\gamma_1}\epsilon_0, \quad (2.42)$$

donde

$$\gamma_1 = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{\epsilon_1 + 2\epsilon_0}. \quad (2.43)$$

El sistema también se construye de manera contraria, por una matriz con constante dieléctrica ϵ_1 , e inclusiones con constante dieléctrica ϵ_0 y una fracción de volumen η_0 . En este caso, la ecuación (2.40) quedaría como:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon + 2\epsilon_1} = \eta_0 \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_0 + 2\epsilon_1}. \quad (2.44)$$

Esta aproximación presenta algunos inconvenientes. El primero de ellos, es que solamente se aplica a sistemas donde es fácil distinguir la matriz de las inclusiones, ya que las ecuaciones (2.41) y (2.44) no llegan al mismo resultado aunque las concentraciones η_1 y η_0 sean complementarias, es decir, $\eta_0 + \eta_1 = 1$. Otro inconveniente es que, en esta aproximación, no se llega a un valor de concentración crítico η_c . Por ejemplo, un conductor permanecerá siempre como conductor, a menos que todos los elementos que constituyen el compósito sean reemplazados por un material aislante; la mayoría de los compósitos no se comportan de esta manera. Por último, otro inconveniente es su generalización para aplicarla a compósitos con más de dos materiales constituyentes.

2.5.3. Aproximación de Bruggeman

Bruggeman hizo algunas mejoras significativas a la aproximación de Maxwell-Garnett, tratando a las componentes de una forma simétrica [16]. En esta se considera un sistema binario con componentes con fracción de volumen η_1 y η_2 , y con constante dieléctrica ϵ_1 y ϵ_2 , respectivamente. Además, se utiliza un modelo más simple, el cual consiste en un sistema homogéneo con una constante dieléctrica efectiva ϵ , que contiene una inclusión esférica de radio a y constante dieléctrica ϵ_1 embebida en él. Lejos de la inclusión, el campo es constante e igual a \mathbf{E}_0 . Cerca de la inclusión el campo es:

$$\mathbf{E}_{\text{fuera}} = \left(E_0 + 2\frac{C_1}{r^3} \right) \cos \theta \hat{r} + \left(-E_0 + \frac{C_1}{r^3} \right) \sin \theta \hat{\theta} \quad (2.45)$$

y

$$\mathbf{E}_{\text{dentro}} = -A_1 \cos \theta \hat{r} + A_2 \sin \theta \hat{\theta}, \quad (2.46)$$

donde \hat{r} y $\hat{\theta}$ son vectores unitarios, y C_1 y A_1 están dados por

$$C_1 = \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) a^3 E_0, \quad (2.47)$$

y

$$A_1 = \left(\frac{3\epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) E_0, \quad (2.48)$$

los cuales corresponden a los momentos dipolares equivalentes, que generan los campos dentro y fuera de la inclusión esférica. Con estas expresiones, se calcula la desviación del flujo eléctrico producto de la polarización de la inclusión. En el caso de una inclusión esférica, el flujo se calcula tomando un disco cuya área es igual a πa^2 en un plano normal al eje z , que es paralelo al campo \mathbf{E}_0 , es decir, $\theta = \frac{\pi}{2}$. La desviación del flujo está dada entonces por:

$$\Delta\Phi_1 = 2\pi \left(\int_0^a dr r D - \int_0^a dr r \epsilon E_0 \right) = 2\pi a^2 \epsilon E_0 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 - 2\epsilon} \right). \quad (2.49)$$

La gran contribución de Bruggeman, es la hipótesis de que el valor promedio de la desviación del flujo es 0, es decir:

$$\eta_1 \Delta\Phi_1 + \eta_2 \Delta\Phi_2 = 0. \quad (2.50)$$

Esta hipótesis suena razonablemente física y se espera que este hecho sea verdad para las desviaciones de flujo exactas, si es que fueran conocidas (no hay una prueba rigurosa de este teorema [16]). Usando las desviaciones de flujo o polarizaciones calculadas en (2.49), se tiene que:

$$\eta_1 \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right) + \eta_2 \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon}{\epsilon_2 + 2\epsilon} \right) = 0. \quad (2.51)$$

Esta es la forma más conocida de las aproximaciones de medio efectivo. A diferencia de la aproximación de Maxwell-Garnett, esta aproximación da lugar a un umbral crítico y se generaliza a un gran número de componentes sin dificultad, es decir

$$\sum_i \eta_i \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon}{\epsilon_i + 2\epsilon} \right) = 0. \quad (2.52)$$

Considerando la forma en que se obtuvieron, ambas aproximaciones son exactas a primer orden en fracción de volumen. A segundo orden, la aproximación de Maxwell-Garnett presenta un error del 50 %, mientras que la de Bruggeman es más inexacta aún, presentando un error del 100 %.

2.5.4. Estructura compleja y propiedades efectivas

No obstante que se trata de un problema del cual la comunidad científica tiene conciencia desde hace ya más de un siglo, la teoría de medios efectivos no ha tenido avances significativos desde hace un largo tiempo. Esto se debe al papel preponderante de las interfaces en la determinación de las propiedades efectivas físicas de un material dado, como ya se había mencionado. Más aún, cuando la estructura de inclusiones es compleja—incluyendo estructuras con propiedades fractales—los enfoques tradicionales fallan, haciendo evidente sus limitaciones.

Así, la descripción teórica de los sistemas con estructura compleja aún se considera un problema básicamente abierto. En este trabajo adoptamos un enfoque y una metodología diferentes, al tratar de describir las propiedades térmicas de composites granulares y fibrilares. En nuestro grupo de trabajo, nos encontramos desarrollando una propuesta que consiste en describir microscópicamente las impedancias térmica y acústica, para asociarlas con las propiedades estructurales del sistema mediante las llamadas medidas cuantitativas de la complejidad. A partir de ahí, tratar entonces de calcular estadísticamente las propiedades térmicas del sistema, relacionándolas con las características fractales de la estructura. Para éste fin usamos el coeficiente de lagunaridad, que permite cuantificar estadísticamente el grado de homogeneidad y la textura de la estructura formada por las inclusiones. Se dice que este coeficiente cuantifica el número y tamaño de brechas (en inglés *gappiness*) y el grado de horadación (en inglés *hole-iness*), es decir, permite cuantificar el grado de homogeneidad e invariancia traslacional de una estructura. Por tanto, entre otras cosas, permitiría cuantificar el número y tamaño de la interfaz en principio [80].

En esta tesis, damos un primer paso en esa dirección, al correlacionar mediciones cuantitativas de la complejidad en la estructura matriz/inclusiones, con las propie-

dades efectivas (térmicas en nuestro caso) de los materiales compuestos estudiados.

Capítulo 3

Síntesis de materiales y detalles experimentales

3.1. Síntesis

3.1.1. Preparación de inclusiones

La preparación de las muestras compuestas comienza por la obtención de las inclusiones a partir de cristales de magnetita mineral. Éstas se obtuvieron a través de un proceso de molienda mecánica, realizada con un mortero y un pistilo de ágata. La magnetita es un óxido de hierro (Fe_3O_4) de color negro y sólo presenta una fase cristalina [81]. Además, la magnetita es estable en condiciones ambientales y se encuentra presente en la naturaleza. Su peso molecular es $231.55 \text{ g mol}^{-1}$ y su densidad es iguala a 5.2 g cm^{-3} [82]. Se utilizó magnetita como material para las inclusiones, por su buena respuesta magnética, ya que algunas de las muestras se prepararon en presencia de un campo magnético. El campo magnético se aplicó para modificar la estructura de las inclusiones embebidas en la resina. Los cristales de magnetita, mostrados en la Figura 3.1(a), se trituraron en el mortero hasta que el tamaño de las partículas fue menor a $44 \mu\text{m}$. Para asegurar lo anterior, el polvo producido tras la trituración se pasó a través de un tamiz. En las Figuras 3.1(b) y 3.1(c), se

presentan un par de micrografías del polvo obtenido, las cuales se produjeron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL mod. JSM7800F, con distintos factores de magnificación. En estas micrografías se observa que existe una polidispersidad en el tamaño de las inclusiones.

Posteriormente, para asegurar que las inclusiones eran de magnetita, se analizó una muestra del polvo con la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 3.2 se muestra el difractograma obtenido con un difractómetro PANalytical Empyrean (Cu K_{α} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), en un rango 2θ desde 10° hasta 80° . Comparando la ubicación y la amplitud relativa de los picos del difractograma con los reportados en la ficha PDF (*Powder Diffraction File*), con código de referencia 01-089-0691, se determinó que el material usado para las inclusiones es magnetita en forma cristalina [83]; cada sustancia cristalina tiene su patrón de difracción característico que se utiliza para su identificación. Con respecto a la forma de los picos, es importante notar que son agudos, lo cual implica que el material tiene un buen grado de cristalinidad. Si no fuera así, los picos se ensancharían como consecuencia de la falta de periodicidad de la red cristalina. En cuanto a sus posiciones, si éstas fueran distintas, el patrón de difracción pertenecería a otro material [84, 85].

3.1.2. Muestras sólidas

Las muestras se prepararon en bulto dentro de una celda de plástico cúbica, de aproximadamente 3 cm^3 de volumen. Se preparó una muestra para cada tipo de estructura y para cada concentración de inclusiones. La matriz de estas muestras, constituida por resina de poliéster, utiliza peróxido como catalizador, con el fin de acelerar el proceso de solidificación. Con el catalizador agregado, 100 g de resina poliéster permanecen en estado de gel durante 14 minutos. Por otro lado, el tiempo de curado para la misma cantidad de resina es de alrededor de 22 minutos. Las muestras en bulto preparadas en este trabajo son mucho menores que 100 g (aproximadamente 3 g de resina), por lo cual, el tiempo de curado es mucho menor. Además, es importante mencionar que la viscosidad de la resina y el tamaño de las inclusiones, previenen o evitan la sedimentación de éstas últimas du-

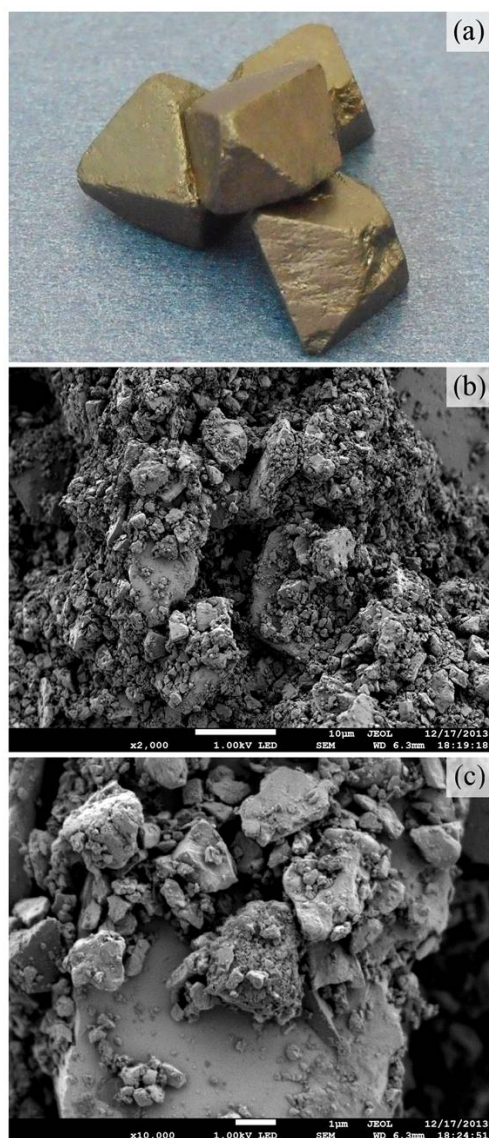


Figura 3.1: En (a), fotografía de los cristales de magnetita de los cuales se obtuvieron las inclusiones. En (b) y (c), micrografías electrónicas de barrido del polvo obtenido después de la trituración y tamizado con dos ampliaciones, $\times 2000$ y $\times 10000$, respectivamente. Nótese la polidispersidad en el tamaño de las inclusiones.

rante la preparación de las muestras. Por esta razón, las inclusiones de magnetita se agregaron y mezclaron con la resina antes de añadir el catalizador, con el objetivo de que las inclusiones se dispersaran homogéneamente dentro de la matriz

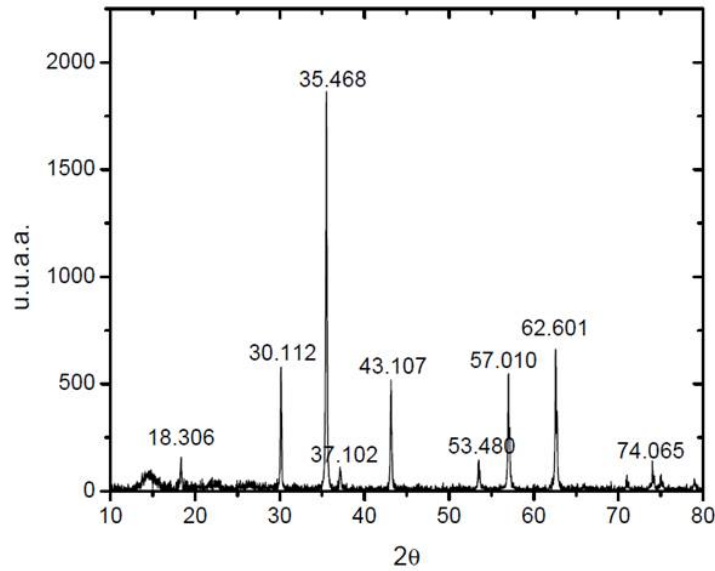


Figura 3.2: Difractograma de rayos X de una muestra del polvo obtenido de la molienda de los cristales de magnetita mostrados en la Figura 3.1(a).

de resina. Se prepararon 3 tipos de muestras denominadas isotrópicas, anisotrópicas longitudinales y anisotrópicas transversales respectivamente. Aquí los términos isotrópico y anisotrópico se refieren a la forma en que las inclusiones se encuentran dispersadas dentro de la matriz y no al valor que toma determinada propiedad física según la dirección en que se mide. En el caso de las muestras anisotrópicas, justo después de agregar el catalizador, se aplicó un campo magnético durante el proceso de polimerización con un par de bobinas de Helmholtz, para asegurar la uniformidad del campo aplicado. La presencia del campo magnético indujo la formación de cadenas de partículas de magnetita dentro de la matriz. La intensidad del campo magnético aplicado siempre fue la misma en todos los casos e igual a 12.17 kA m^{-1} , independientemente de la concentración de inclusiones.

Para asegurar que las muestras alcanzaron su dureza máxima, estas se desmoldaron después de 8 horas, contadas a partir de su preparación. Después, se extrajo una sección de alrededor de 1 cm^3 del centro de cada muestra en bulto, con el fin de eliminar cualquier distorsión en la estructura formada por las inclusiones, ocasionada

por el contacto de la superficie de la muestra con el molde. Por último, de cada una de las secciones centrales, se obtuvieron laminillas cuadradas de aproximadamente 7 mm por lado y 1 mm de espesor. En el caso de las muestras isotrópicas se obtuvo sólo una laminilla. En el caso de las muestras anisotrópicas, las cuales fueron sometidas a un campo magnético, se extrajeron dos laminillas de la sección central: una perpendicular a la dirección de las líneas del campo aplicado (muestra anisotrópica longitudinal) y una paralela a la dirección de las líneas del campo aplicado (muestra anisotrópica transversal). Para que ambas caras de las laminillas fueran paralelas, cada una de éstas se lijó y pulió hasta obtener el grosor deseado, usando un dado metálico consistente en un cilindro de 3.5 cm de diámetro con un émbolo de 1 cm de diámetro. Para cada muestra compuesta (isotrópica, anisotrópica longitudinal y anisotrópica transversal) la concentración de inclusiones η_m , medida en fracción de volumen, se varió sistemáticamente dentro de un intervalo que va desde 0.013 hasta 0.089.

Adicionalmente, se prepararon dos laminillas más: una sólo de resina, es decir, sin inclusiones y la otra de magnetita sólida. Ésta última se extrajo de uno de los cristales mostrados en la Figura 3.1(a). Dichas laminillas se utilizaron para determinar las propiedades térmicas de los dos materiales constituyentes de las muestras compuestas. Los valores obtenidos se usaron posteriormente en la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett, para comparar los resultados de las mediciones experimentales.

3.1.3. Geles de silicato con inclusiones de magnetita

Los geles se prepararon a partir de la neutralización de una solución de metasilicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma 97 %) con una solución de ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, JT Baker 99.9 %), ambas soluciones con una concentración 1M. En la preparación de estos geles, el pH de la mezcla de soluciones es importante, ya que de él depende que se obtenga un precipitado si el pH es mayor a 10, o que se forme un gel cuando el pH se encuentra entre 6 y 10. El tiempo de gelificación también depende del pH. Si está por debajo de 6, se obtiene un gel en un lapso de

tiempo mayor a una hora. Si el valor del pH es bajo, la solución es estable y no ocurre la gelificación.

Los geles se obtuvieron añadiendo, gota a gota, la solución de silicato de sodio a la de ácido acético. El pH se controló variando la cantidad de solución de silicato de sodio añadida. Para que la mezcla de soluciones fuera homogénea, ésta se preparó en jeringas de 1 ml de volumen y se agitaron manualmente. De igual forma que en las muestras sólidas, las inclusiones usadas en estas muestras son partículas de magnetita con un tamaño menor a $44 \mu\text{m}$ (ver Sección 3.1.1). Durante la preparación de las muestras, las inclusiones se agregaron a la solución de ácido acético en una concentración de 0.004 en fracción de volumen. Después que las inclusiones se dispersaron homogéneamente, mediante agitación, se añadió la solución de silicato de sodio y se realizó un nuevo proceso de mezclado dentro de la jeringa. La polimerización del gel se dio dentro de la jeringa también. Posteriormente, se extrajeron porciones de aproximadamente 5 mm de espesor para su medición. Como en el caso de las muestra sólidas, se obtuvieron tres tipos de muestras, una isotrópica y dos anisotrópicas (longitudinal y transversal), para cada concentración. De igual manera las muestras anisotrópicas, se prepararon en presencia de un campo magnético, cuya intensidad fue igual a 12.17 kA m^{-1} , en todos los casos. Para la aplicación del campo magnético, la jeringa se colocó dentro del par de bobinas de Helmholtz durante el proceso de polimerización. Esto provocó que las inclusiones se alinearan con las líneas de campo. Como resultado del proceso de polimerización, la estructura de inclusiones queda atrapada dentro del gel sin cambios aparentes de sus propiedades estructurales.

3.2. Arreglos experimentales

3.2.1. Bobinas de Helmholtz

Para la aplicación de los campos magnéticos, se fabricaron un par de bobinas de Helmholtz. Se escogieron este tipo de bobinas ya que generan un campo magnético

uniforme. Las bobinas se fabricaron con ayuda de un devanador y de un par de carretes contruidos con madera y acrílico. Entre cada capa de devanado, se colocó una película de barniz aislante para reforzar la estructura, proteger el aislamiento del alambre magneto y para mejorar la disipación del calor generado por el efecto Joule en las bobinas. En la Figura 3.3 se muestra una fotografía del devanador utilizado en la fabricación de las bobinas de Helmholtz.

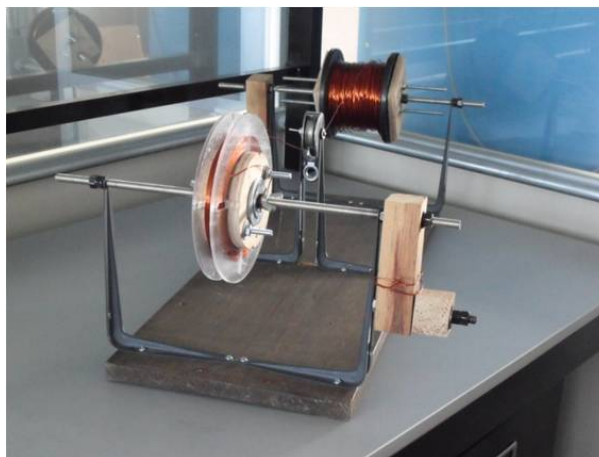


Figura 3.3: Devanador utilizado en la fabricación de las bobinas de Helmholtz.

En la fabricación de estas bobinas se utilizó alambre magneto calibre 14. El diámetro interior de las bobinas es de 6 pulgadas y su corriente máxima de operación es 10 A. El número total de vueltas en cada bobina es igual a 352. Con ayuda de un gaussímetro de la marca HIRST modelo GM08, se caracterizó la magnitud del campo generado por las bobinas en función de la corriente. Estos resultados se presentan en la Figura 3.4 donde se aprecia un claro comportamiento lineal.

3.2.2. Espectroscopía fotoacústica

Muestras sólidas

La espectroscopía fotoacústica de celda abierta es una técnica que permite medir la difusividad térmica de muestras sólidas con forma laminar. En la Figura 3.5 se

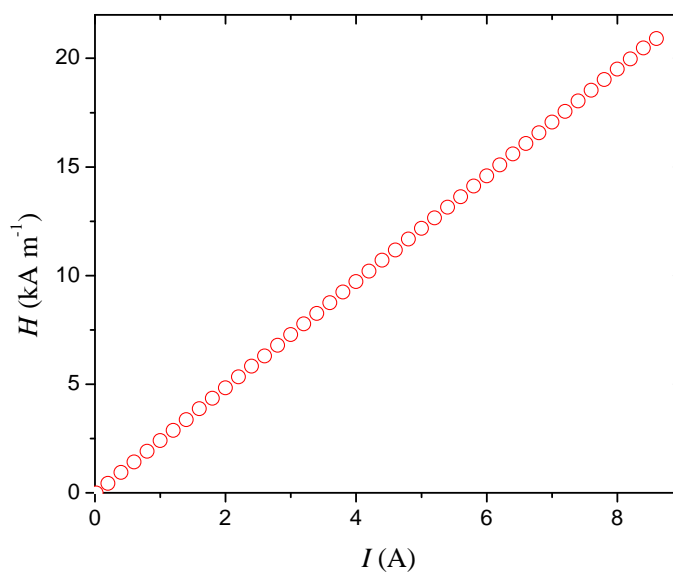


Figura 3.4: En la gráfica se muestra el comportamiento del campo magnético contra la corriente de las bobinas de Helmholtz.

muestra el diagrama esquemático del arreglo experimental empleado en este trabajo.

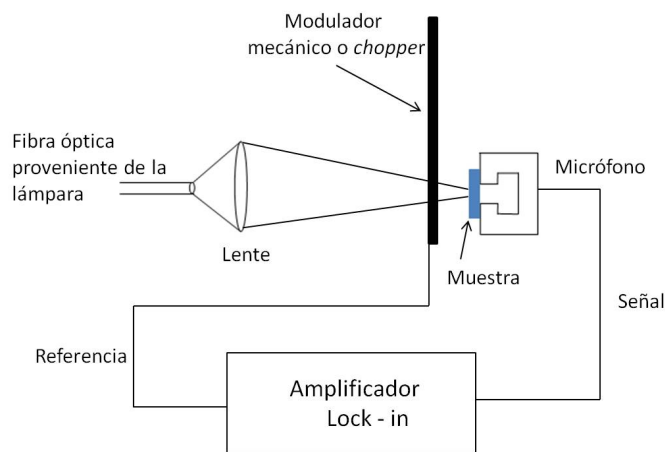


Figura 3.5: Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para la medición de la difusividad térmica α_s , usando la espectroscopía fotoacústica de celda abierta.

En este arreglo, la muestra se monta directamente sobre un micrófono de electro de la marca Radio Shack modelo 270-0090. El haz de luz proveniente de una

lámpara con filamento de tungsteno (Thorlabs OLS1), con una potencia de 150 W, es modulado mecánicamente. Para esto se utilizó un equipo (en inglés *chopper*) de la marca Stanford Research Systems (SRS) modelo SR540. El haz se enfoca con ayuda de un lente biconvexo sobre la superficie de la muestra. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra, por la absorción de luz modulada, el micrófono produce una señal que se monitorizó con un amplificador sintonizado (en inglés *lock-in*) también de la marca SRS modelo SR530, como función de la frecuencia de modulación. La cara iluminada de las muestras se pintó de color negro mate, con el fin de garantizar una buena absorción óptica; la capa de pintura tiene un espesor aproximado de $30\ \mu\text{m}$. Para polarizar el micrófono se usó una fuente de corriente directa de la marca EXTECH modelo 382270. En la Figura 3.6 se muestra una fotografía del arreglo experimental con el que se realizaron las mediciones en el laboratorio.

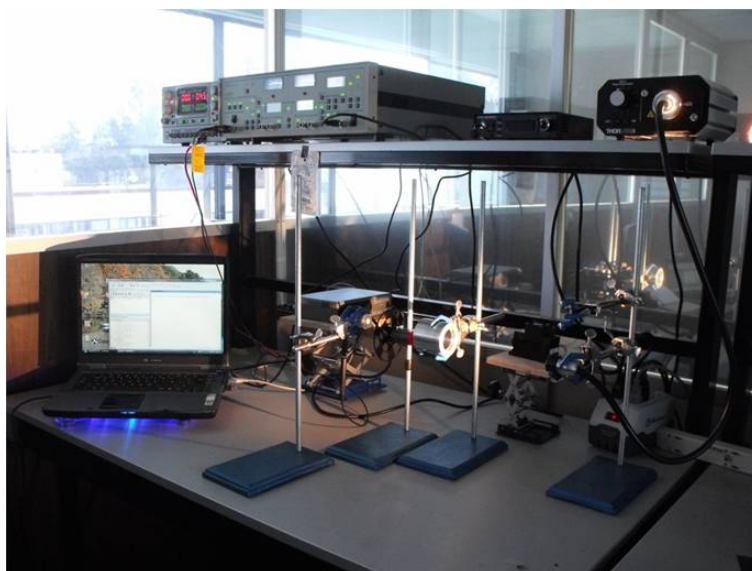


Figura 3.6: Arreglo experimental empleado en el laboratorio para la medición del espectro fotoacústico de muestras sólidas.

En la Figura 3.7, se observa con mayor detalle el montaje de la muestra sobre el micrófono de electroreto. Para adherir la muestra y sellar herméticamente la cámara fotoacústica, que es la cavidad del micrófono, se utilizó grasa de vacío. También se

aprecia la carcasa fabricada en aluminio, que es el soporte del lente que enfoca el haz de luz modulado sobre la superficie de la muestra. En la fotografía se observa el momento en que el haz de luz incide sobre la muestra completamente.

El amplificador sintonizado utilizado, cuenta con un puerto serial RS 232 a través del cual se controla automáticamente por medio de una computadora. El control del amplificador se realiza a través de un programa desarrollado en MATLAB. La captura y almacenamiento de los datos experimentales, también se obtiene a través del amplificador de forma automática. Este amplificador de doble fase mide simultáneamente la amplitud y el desfase de la señal obtenida con respecto a la señal de referencia, la cual es producida por el modulador mecánico. En consecuencia la señal proveniente del micrófono también se encuentra modulada con la misma frecuencia. En cuanto a su fase, la interacción del haz de luz con la muestra provoca un desfase entre la señal de referencia y la de la salida del micrófono. Se elimina una gran cantidad de ruido proveniente de señales que no se encuentran moduladas con la misma frecuencia que la señal de referencia, por que el amplificador es sintonizado.

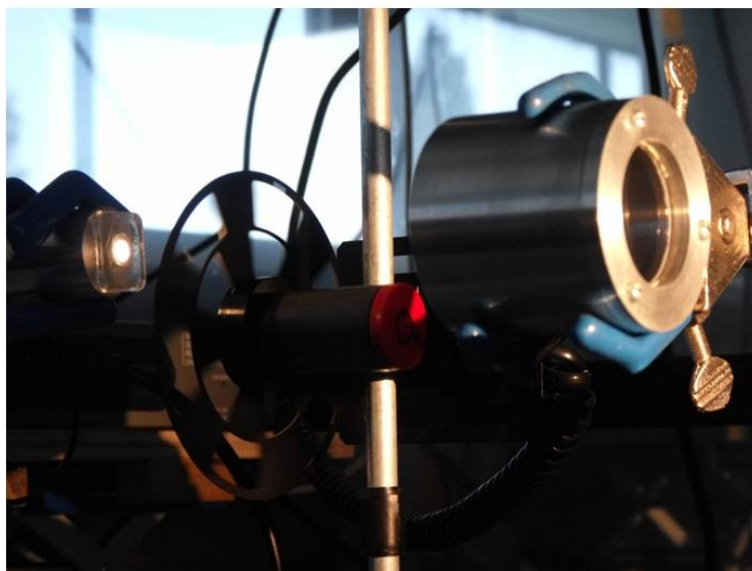


Figura 3.7: Detalle del montaje de la muestra sobre micrófono de electro.

El modulador mecánico (o *chopper*) funciona de forma manual o automática y

tiene tres rangos de de frecuencia de operación: de 0 a 40 Hz, de 0 a 400Hz y de 0 a 4000 Hz. La selección del rango de operación se hace con un botón de cola de ratón de tres pasos. El controlador de este equipo varia la frecuencia de revolución de un motor en el que va montado el disco decodificador de lámina con ranuras espaciadas periódicamente. Las ranuras y las secciones opacas del disco son de la misma dimensión y forma. Para el control automático, el modulador cuenta con una entrada de referencia de voltaje, con un rango de 0 a 10 volts. En el proceso automático de adquisición de datos la frecuencia de operación del modulador mecánico es seleccionada con un voltaje de referencia proveniente del amplificador sintonizado; la respuesta del modulador es lineal con respecto al voltaje de referencia. En este caso, un voltaje de 0 volts corresponde a una frecuencia de 0 Hz, mientras que un voltaje de 10 volts corresponde a la frecuencia máxima del rango de funcionamiento elegido.

Muestras de geles

Para la medición de muestras de geles se construyó una celda especial de acrílico, que en términos de la teoría de espectroscopía fotoacústica, corresponde a una celda cerrada. En la Figura 3.8 se muestra un diagrama esquemático de la configuración del arreglo experimental utilizado en la caracterización fotoacústica de geles.

Para irradiar las muestras, en esta configuración se uso un láser azul de la marca LASEVER modelo LSR 473NL-100, cuya longitud de onda es de 473 nm y una potencia variable de hasta 110 mW. El láser se uso al 90 % de su potencia durante los experimentos. De manera adicional se empleo un espejo para desviar el haz de luz 90° como se muestra en la Figura 3.8. En la misma, también se muestra la sección transversal de la celda fabricada en acrílico para la medición de muestras de geles.

Para detectar las variaciones de la presión que se producen dentro de la cámara fotoacústica, se usó también un micrófono de electreto. El sellado de la cámara fotoacústica en esta configuración se realizó con silicón por la parte posterior al micrófono y con grasa de vacío entre la laminilla de soporte y la celda.

En la Figura 3.9 se muestra un acercamiento de la celda fotoacústica para líqui-

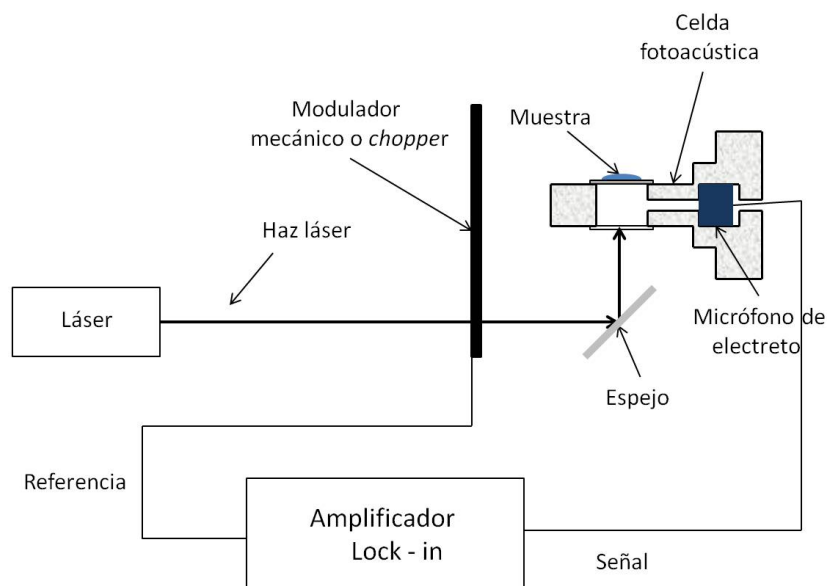


Figura 3.8: Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para la caracterización de geles.

dos en funcionamiento, en ella se aprecia como el haz incide sobre la muestra después de reflejarse y desviarse 90° en el espejo de primera superficie.

3.2.3. Relajación térmica

En la Figura 3.10 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para la medición de la relajación térmica de muestras sólidas y de geles. En el caso de muestras sólidas, ambas caras de la muestra se pintaron de color negro para que su emisividad se aproxime a 1 y así aplicar el modelo correspondiente de los discutidos en la Sección 2.3. En el caso de muestras de geles, las cuales son blandas y con un alto contenido de líquido, estas se colocaron en un recipiente fabricado con papel aluminio de $20 \mu\text{m}$ de espesor. Este recipiente, de forma cilíndrica, tiene un diámetro aproximado de 7 mm y una altura de $1348 \mu\text{m}$. La parte posterior del recipiente se pintó de negro para garantizar una emisividad cercana a 1. Además, dadas sus dimensiones y el espesor del papel aluminio utilizado, este recipiente tiene

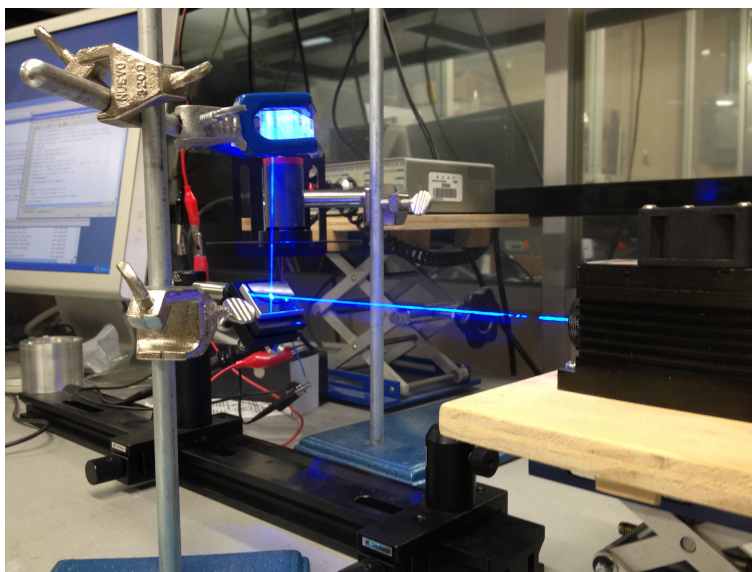


Figura 3.9: Arreglo experimental empleado en el laboratorio para la medición del espectro fotoacústico de muestras de geles.

una capacidad calorífica despreciable en comparación con la del gel que soportará. De esta manera, el gel se coloca en el recipiente (llenando su volumen hasta el borde) para su caracterización. Cabe señalar, que el líquido contenido en el gel tiene una emisividad cercana a 1 en sí mismo.

Para realizar la medición, la muestra (sólido o gel) se coloca dentro de la cámara de vacío con una de sus caras expuesta hacia la parte superior, de la que proviene el haz de luz. Este haz, provoca que la temperatura de dicha muestra se incremente hasta alcanzar un valor máximo o de saturación. La cara posterior de la muestra se pone en contacto con un termopar tipo K para monitorizar su temperatura. Para garantizar un buen contacto térmico entre la muestra y el termopar, se utilizó grasa de silicón en el punto de contacto. En la Figura 3.11 se muestra una fotografía del arreglo experimental utilizado para determinar la capacidad calorífica volumétrica de una muestra dada.

El termopar se conectó a un monitor de la marca EXTECH modelo EV-15, el cual consta de una interfaz que permite su conexión a una PC mediante un puerto

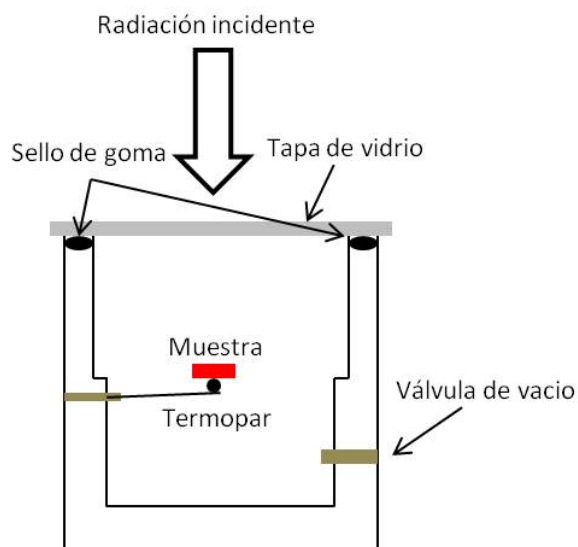


Figura 3.10: Diagrama esquemático del arreglo experimental para la medición de la capacidad calorífica volumétrica utilizando el método de relajación térmica.

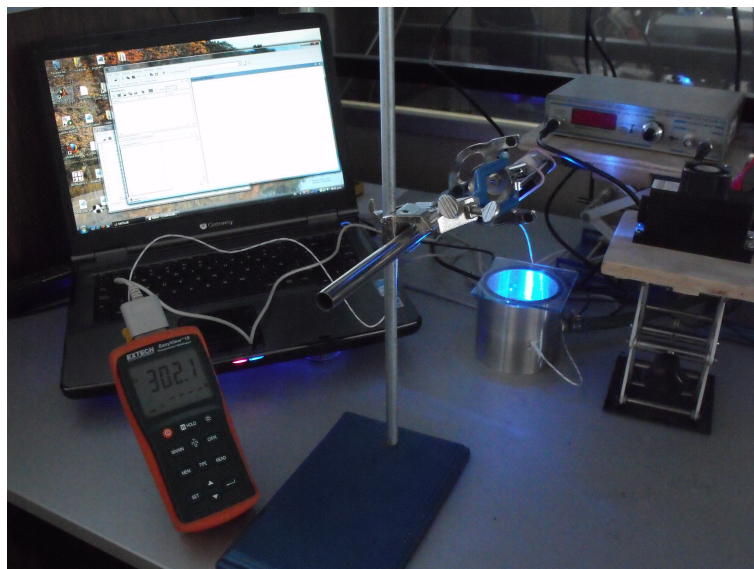


Figura 3.11: Arreglo experimental montado en el laboratorio para implementar el método de relajación térmica.

USB para la toma y almacenamiento de datos. Para iniciar la medición, una vez colocada la muestra en contacto con el termopar dentro de la cámara de vacío,

ésta se cierra con un capelo de vidrio acoplado con un o-ring para garantizar un sellado hermético. Posteriormente se enciende la bomba de vacío, la cual permanece encendida durante la realización de los experimentos. La baja presión que se alcanza dentro de la cámara es de alrededor de 450 mm de Hg. La razón de vaciar la celda de medición es eliminar la pérdida de calor por convección y conducción, dejando que la muestra se enfríe por radiación y se asemeje lo mejor posible a un cuerpo negro. En estas condiciones se realizan los incrementos y decrementos de temperatura como se discutió en la Sección 2.3.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Muestras sólidas

Este tipo de muestras laminares, de aproximadamente 1 mm de espesor, están constituidas por una matriz de resina poliéster e inclusiones de magnetita cuyo tamaño es menor a $44 \mu\text{m}$. La concentración de las inclusiones, medida en fracción de volumen, se varió sistemáticamente. Se obtuvieron y analizaron tres tipos de muestras: una isotrópica y dos anisotrópicas para cada concentración. Esta clasificación se encuentra en función de la estructura formada por las inclusiones dentro de la matriz de resina. En el caso de las muestras isotrópicas, la dispersión de las inclusiones dentro de la matriz se hizo tan aleatoria como fue posible. En el caso de las muestras anisotrópicas, se obtuvieron dos tipos distintos, denominados como longitudinales y transversales. En el primero, las cadenas formadas por las inclusiones de magnetita son perpendiculares a las caras de la muestra. En el segundo, las cadenas son paralelas a las caras de la muestra. En la Figura 4.1 se presentan micrografías de una selección de muestras la cual comprende los 3 tipos de muestras fabricadas.

Los incisos (a) al (d) de la Figura 4.1 corresponden a muestras isotrópicas, (d) y (e) corresponden a muestras anisotrópicas longitudinales y (g) y (h) corresponden a muestras anisotrópicas transversales. Las micrografías se tomaron con un microscopio óptico con una magnificación $\times 80$. Para obtener las micrografías, fue necesario

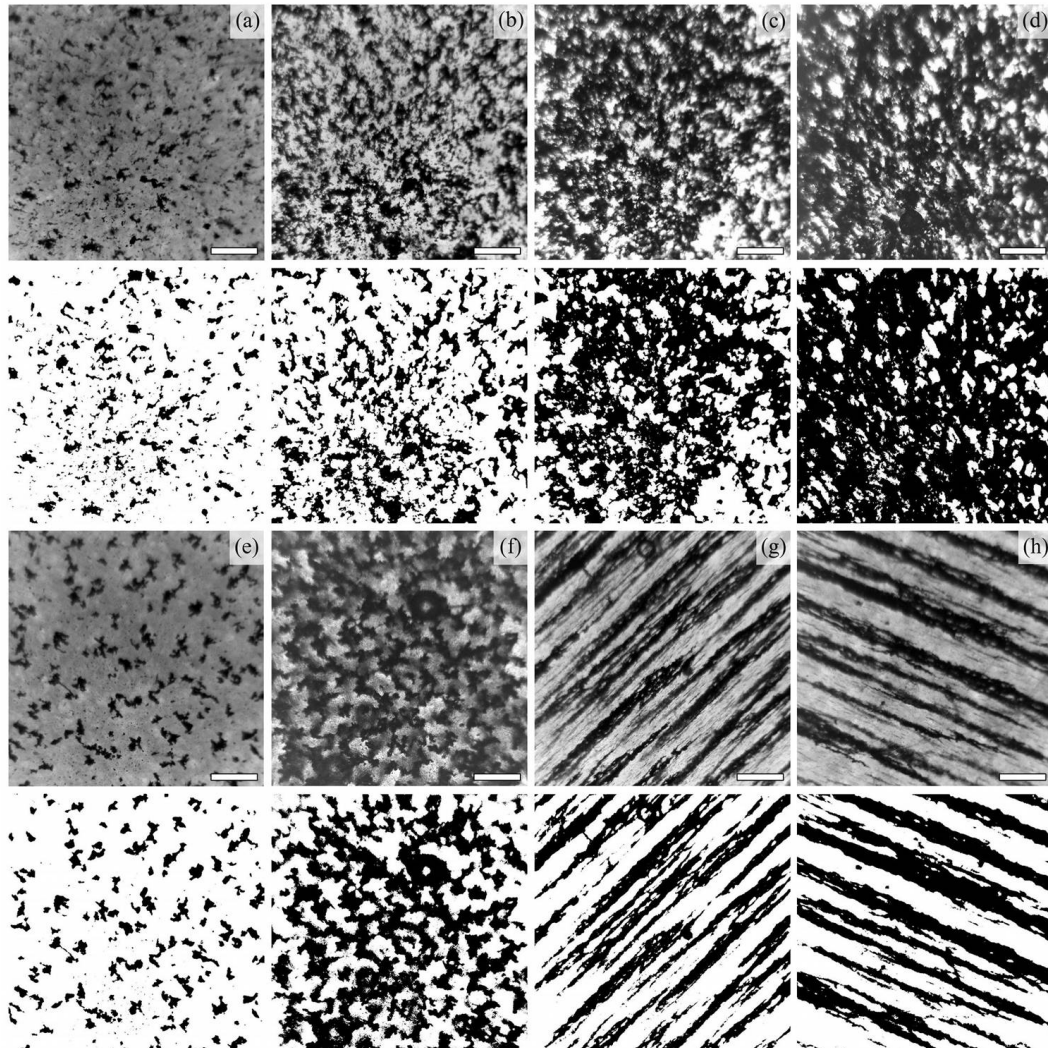


Figura 4.1: Micrografías de muestras sólidas seleccionadas (filas nones) y sus imágenes binarizadas correspondientes (filas pares), tomadas con un microscopio óptico a una amplificación igual a $\times 80$. La barra de escala ubicada en la esquina inferior derecha de cada micrografía corresponde a $500 \mu\text{m}$. Las micrografías de los incisos (a) al (d), corresponden a las muestras isotrópicas con concentración de inclusiones $\eta_m = 0.034, 0.066, 0.077, 0.089$, respectivamente. Los incisos (e) y (f) corresponden a muestras anisotrópicas longitudinales con $\eta_m = 0.042, 0.064$, respectivamente. Los incisos (g) y (h) corresponden a muestras anisotrópicas transversales con $\eta_m = 0.033, 0.041$, respectivamente. En las micrografías (f), (g) y (h) se observa la formación de estructuras largas de partículas de magnetita y de dominios de magnetita y de resina.

obtener una laminilla adicional de la sección central de cada muestra compuesta, la cual se lijó y pulió hasta lograr un espesor de alrededor de $100 \mu\text{m}$. Este proceso permitió observar unas cuantas capas de la estructura formada por las inclusiones de magnetita, como se aprecia en las imágenes binarizadas correspondientes, presentadas en las filas pares de la Figura 4.1. Posteriormente, la estructura de las inclusiones se caracterizó por medio de un análisis multifractal y de lagunaridad, tal y como se muestra más adelante en el texto.

La polidispersidad de las partículas de magnetita usadas en este trabajo provocó que éstas se agregaran, es decir, las partículas de gran tamaño tienden a estar cubiertas por partículas más pequeñas, como se observa en los incisos (b) y (c) de la Figura 3.1. Este hecho impidió una mejor disolución de las partículas en la resina, lo que a su vez produjo una menor homogeneidad en la dispersión de las inclusiones. Por lo anterior y con el objetivo de lograr una mayor certeza del valor de la concentración de inclusiones η_m , se midió la densidad de las muestras compuestas y se calculó la concentración de inclusiones con la siguiente expresión:

$$\eta_m = 1 - \frac{\rho - \rho_m}{\rho_r - \rho_m}, \quad (4.1)$$

donde ρ , ρ_r y ρ_m son las densidades de la muestra compuesta, de la resina y de la magnetita, respectivamente. Para calcular la densidad de cada muestra compuesta se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se tomó la fotografía de una de las caras de cada muestra junto con una escala de referencia.
2. La fotografía se procesó con el software *ImageJ* para determinar el área de la cara fotografiada.
3. El espesor de la muestra, l_s , se midió con un micrómetro digital y se calculó su volumen.
4. Por último, la muestra compuesta se pesó en una balanza analítica y se calculó su densidad de masa ρ .

Como ejemplo, el cálculo de la muestra sólida de magnetita arrojó un valor igual a 5.2 g m^{-3} , el cual es muy cercano al valor reportado que es 5.17 g m^{-3} [82]. Los resultados obtenidos para η_m , l_s y ρ se presentan en la Tabla 4.1 para cada una de

Tabla 4.1: Resumen de los resultados de las propiedades de las muestras sólidas estudiadas en este trabajo. La segunda sección de la tablas corresponde a las muestras isotrópicas, mientras que la tercera y cuarta corresponden a las muestras longitudinales y transversales, respectivamente.

η_m (f.v.)	l_s (μm)	ρ (kg/m^3)	$\alpha_s \times 10^{-6}$ (m^2/s)	$\rho c \times 10^5$ ($\text{J/m}^3\text{K}$)	k (W/mK)
Resina	1032	1100	24.65 ± 1.08	8.36 ± 0.48	20.60 ± 1.48
Magnetita	908	5200	48.49 ± 3.60	13.30 ± 0.35	64.49 ± 5.12
0.013	1047	1150	28.96 ± 0.66	6.96 ± 0.19	20.14 ± 0.70
0.032	1020	1230	29.45 ± 0.81	7.30 ± 0.26	21.49 ± 0.96
0.034	1066	1240	31.78 ± 0.69	6.68 ± 0.17	21.21 ± 0.71
0.062	973	1360	29.25 ± 0.75	7.07 ± 0.27	20.67 ± 0.94
0.066	1024	1370	29.60 ± 1.23	6.94 ± 0.16	20.55 ± 0.97
0.076	980	1410	29.66 ± 0.75	7.00 ± 0.18	20.76 ± 0.74
0.077	980	1420	30.97 ± 0.83	7.13 ± 0.20	22.06 ± 0.85
0.089	895	1470	24.85 ± 0.49	9.10 ± 0.26	22.63 ± 0.78
0.016	962	1168	30.90 ± 0.62	6.84 ± 0.22	21.13 ± 0.81
0.042	1014	1273	31.66 ± 1.52	6.73 ± 0.22	21.31 ± 0.81
0.049	996	1304	31.86 ± 0.44	6.73 ± 0.19	21.44 ± 0.66
0.061	953	1352	28.25 ± 0.99	8.14 ± 0.14	22.98 ± 0.89
0.064	956	1364	22.43 ± 0.29	6.99 ± 0.15	15.67 ± 0.40
0.069	998	1383	22.91 ± 0.51	6.33 ± 0.18	14.49 ± 0.51
0.014	805	1158	22.62 ± 0.31	7.20 ± 0.20	16.28 ± 0.50
0.023	960	1194	31.60 ± 1.52	5.47 ± 0.19	17.27 ± 1.02
0.033	982	1238	33.51 ± 0.42	5.77 ± 0.18	19.34 ± 0.66
0.039	900	1261	30.29 ± 0.28	6.79 ± 0.23	20.57 ± 0.73
0.041	981	1271	28.41 ± 0.69	6.58 ± 0.16	18.69 ± 0.64
0.044	1002	1281	23.73 ± 0.56	7.38 ± 0.19	17.50 ± 0.60
0.051	995	1310	19.08 ± 0.98	6.56 ± 0.18	12.51 ± 0.72
0.052	995	1316	15.95 ± 0.69	6.94 ± 0.23	11.06 ± 0.60

las muestras compuestas sólidas estudiadas. Los métodos utilizados para la medición de estas cantidades solamente arrojan errores sistemáticos en su determinación, por lo que son ignorados.

4.1.1. Medición de la difusividad térmica

Para verificar que el equipo para la medición de la difusividad térmica operaba adecuadamente, se realizaron mediciones de calibración de forma sistemática de la difusividad térmica de una muestra de Fe con un espesor $l_s = 745 \mu\text{m}$. En esta muestra, el fenómeno de difusión térmica domina en la generación de la señal fotoacústica. El valor de la difusividad térmica se obtuvo ajustando las ecuaciones (2.14) y (2.15) a los datos experimentales. El valor medido fue igual a $2.39 \pm 0.12 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, que concuerda con el valor reportado $2.3 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [82].

En la Figura 4.2 se muestra la dependencia típica de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación para las muestras compuestas que se estudiaron. En particular, los resultados mostrados en dicha figura corresponden a la muestra isotrópica con concentración de inclusiones $\eta_m=0.076$. La amplitud p_{el} en función de la frecuencia de modulación f , presenta una pendiente igual a -1.1 en la gráfica log-log de la Figura 4.2(a), lo que implica que el efecto de flexionamiento termoelástico domina en la generación de la señal fotoacústica. Este comportamiento se presentó en todas las muestras compuestas estudiadas, incluyendo a la de resina y a la de magnetita puras. Conforme a lo discutido en el Capítulo 2, el valor de la difusividad térmica se obtiene ajustando la ecuación (2.13) a los datos experimentales de la fase de la señal fotoacústica como se muestra en la Figura 4.2(b). Los valores de la difusividad térmica de cada muestra compuesta se presentan en la Tabla 4.1.

4.1.2. Medición de la capacidad calorífica volumétrica

En la Figura 4.3 se presenta la gráfica de un experimento de relajación térmica típico de las muestras compuestas estudiadas en este trabajo. Los resultados muestra-

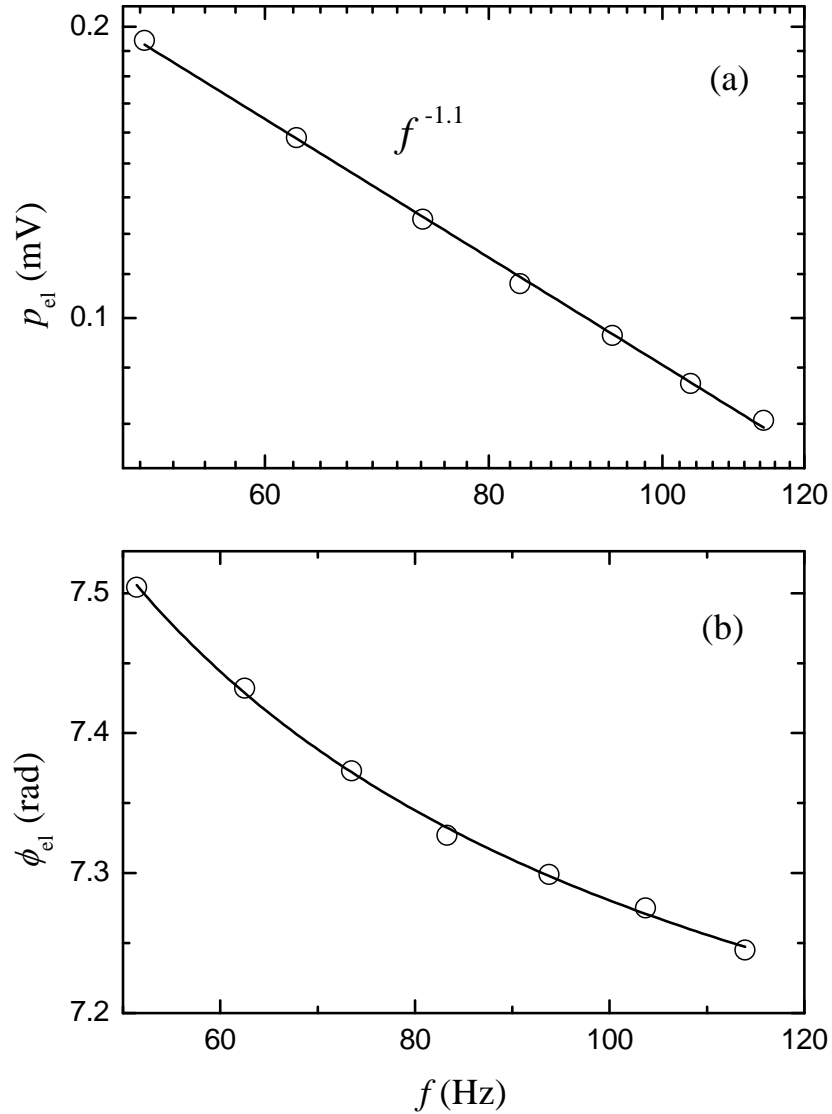


Figura 4.2: Dependencia típica de la amplitud p_{el} (a) y de la fase ϕ_{el} (b) de la señal fotoacústica en función de la frecuencia f de modulación. Los círculos en la gráfica log-log en (a) corresponden a la amplitud medida de la señal fotoacústica en mV, mientras que la línea sólida corresponde a la pendiente ajustada de la curva. En este caso, la pendiente es igual a -1.1 , lo que indica que el flexionamiento termoelástico domina en la generación de la señal fotoacústica. Los círculos en (b) corresponden a la fase medida de la señal fotoacústica, en tanto que la línea sólida corresponden al ajuste de los datos experimentales con la ecuación (2.13). Los resultados mostrados aquí corresponden a la muestra isotrópica con una concentración de inclusiones $\eta_m=0.076$.

dos en la gráfica corresponden a la temperatura medida T_n (círculos), en función del tiempo, de la cara no iluminada de la muestra isotrópica con una concentración de inclusiones $\eta_m = 0.076$, en tanto que la línea sólida corresponde al ajuste a los datos experimentales con la ecuación (2.23). De este es posible conocer el tiempo de relajación térmica τ_d . Conociendo este parámetro, se calcula entonces el valor de la capacidad calorífica volumétrica ρc a partir de la ecuación (2.24). Como ya se conoce el valor de la difusividad térmica de cada muestra, también se calcula el valor de la conductividad térmica usando la relación (2.27).

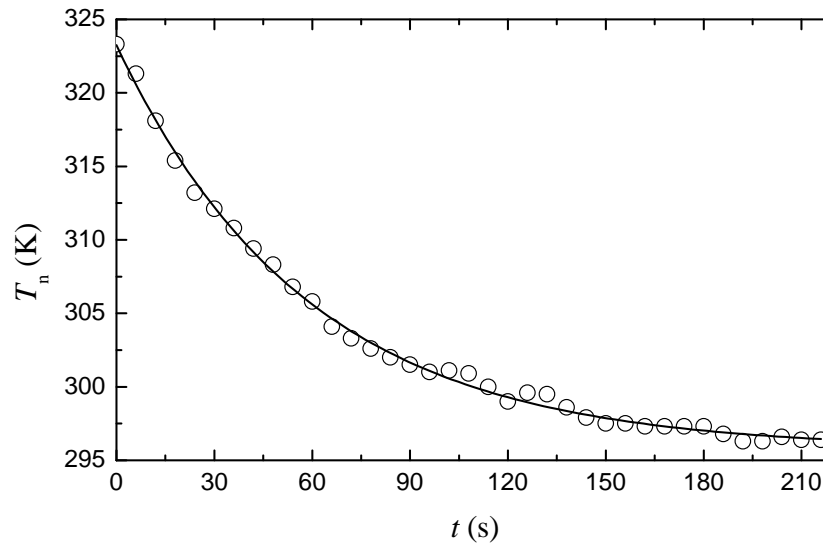


Figura 4.3: Gráfica típica de un experimento de relajación térmica de una muestra compuesta sólida. Los círculos corresponden a la temperatura medida T_n de la cara no iluminada en función del tiempo t . Estos resultados corresponden a la muestra anisotrópica con una concentración $\eta_m = 0.076$. La línea sólida corresponde al ajuste de los datos experimentales con la ecuación (2.23).

En la Tabla 4.1 se presenta el compendio de los resultados obtenidos para las propiedades térmicas de todas las muestras compuestas sólidas sintetizadas y analizadas en este trabajo. El error en el cálculo de la conductividad térmica k , se determinó propagando los errores resultantes de los ajustes con los modelos correspondientes, a los datos experimentales de la difusividad térmica α_s y de la capacidad calorífica volumétrica ρc .

4.1.3. Aproximación de medio efectivo

La aproximación de medio efectivo se ha empleado en el estudio de una gran variedad de materiales que a nivel macroscópico se consideran heterogéneos. Por ejemplo, la aproximación de medio efectivo se usa para estimar las propiedades efectivas en sistemas en los que se encuentran inclusiones embebidas y dispersadas aleatoriamente dentro de una matriz continua. Dentro de estas propiedades se encuentran incluidas la función dieléctrica, el módulo elástico, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, siendo ésta última propiedad la de interés en este trabajo.

Para calcular la conductividad térmica efectiva de las muestras compuestas, se utilizó la aproximación de Maxwell-Garnett, que es uno de los métodos de aproximación más usados. Aquí, la aproximación de Maxwell-Garnett se aplicó a sistemas de dos componentes, donde uno de ellos se considera como un continuo (resina poliéster) que soporta al otro (inclusiones de magnetita). Además, las muestras compuestas estudiadas se prepararon en el régimen de baja concentración. Para evaluar su conductividad térmica efectiva se utilizó la siguiente ecuación:

$$k = k_r + \frac{3\eta_m\gamma}{1 - \eta_m\gamma} k_r \quad (4.2)$$

con

$$\gamma = \frac{k_m - k_r}{k_m + 2k_r}, \quad (4.3)$$

donde k_m y k_r son las conductividades térmicas de la magnetita y la resina, respectivamente, en tanto que η_m es la fracción de volumen ocupado por las partículas

de magnetita. En particular, estas expresiones deben predecir el valor de la conductividad térmica efectiva de las muestras isotrópicas, en las que las inclusiones se encuentran dispersadas aleatoriamente dentro de la matriz.

En la Figura 4.4(a) se presenta la conductividad térmica medida de las muestras isotrópicas (línea negra punteada con círculos vacíos), de las muestras anisotrópicas longitudinales (línea roja punteada con cuadros sólidos) y de las muestras anisotrópicas transversales (línea punteada azul con triángulos sólidos) en función de la concentración medida en fracción de volumen de partículas de magnetita η_m . La línea negra sólida corresponde a la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett, dada por las ecuaciones (4.2 y (4.3). Como era de esperarse, los resultados obtenidos de las mediciones experimentales de las muestras isotrópicas, concuerdan bastante bien con la aproximación de Maxwell-Garnett. Tomando en cuenta que la magnetita tiene una conductividad térmica mayor (más de dos veces, como se muestra en la Tabla 4.1) que la matriz de resina poliéster, la conductividad térmica efectiva de estas muestras se incrementa conforme la concentración de inclusiones aumenta. Desarrollo recientes de herramientas numéricas para el análisis de propiedades térmicas de materiales compuestos, han incrementado el rango de predicción de las teorías de medio efectivo, al incluir materiales en los que la concentración de inclusiones no es necesariamente baja, siempre y cuando éstas permanezcan aleatoriamente dispersas [86].

De manera contraria, las muestras anisotrópicas longitudinales presentan una disminución en el valor de su conductividad térmica por arriba de una concentración de inclusiones $\eta_m = 0.061$, mientras que en las muestras anisotrópicas transversales se observa un comportamiento no trivial en función de η_m , como se aprecia en la Figura 4.4, ya que el valor de su conductividad térmica es menor que el de las muestras isotrópicas.

Se ha observado que el desorden existente en algunos sitios cristalográficos afecta significativamente la conductividad térmica en los cristales mixtos y que el desorden en la distribución de masa incrementa la dispersión anarmónica de fonones, a través de un cambio en sus modos propios de vibración, dando como resultado un

incremento de la resistividad térmica [87–89]. Además, un modelo desarrollado para muestras compuestas anisotrópicas con inclusiones en forma de alambre y cilíndricas (de dimensiones nanométricas), donde el flujo de calor se aplica en la dirección longitudinal a las inclusiones, predice una disminución de la conductividad térmica efectiva, debida a la existencia de dispersión superficial adicional en relación al transporte balístico de fonones [90]. A pesar de que las muestras compuestas estudiadas en este trabajo no son cristalinas, la formación de estructuras *cuasi-continuas* de inclusiones y el desarrollo de *dominios* en algunas de las muestras anisotrópicas, se interpretan como la explicación al decremento de su conductividad térmica efectiva observado.

En particular, la sección transversal de las cadenas de magnetita en las muestras anisotrópicas longitudinales, se incrementa conforme η_m lo hace, tal y como se aprecia en los incisos (e) y (f) de la Figura 4.1. Observe, que en las muestras con $\eta_m \leq 0.061$, las estructuras formadas por las partículas de magnetita se encuentran aisladas y son conmensurables con las que se encuentran presentes en las muestras isotrópicas con una concentración similar. Además, las cadenas de magnetita se encuentran distribuidas con mayor uniformidad dentro de la matriz en estas muestras, que en el caso de las muestras isotrópicas. En estas muestras se observa, además, una correspondencia muy buena con los valores de la aproximación de medio efectivo; en algunos casos es mucho mejor que la de las muestras isotrópicas. En contraste, es sólo en las muestras anisotrópicas longitudinales con una concentración $\eta_m > 0.061$, donde la estructura formada por las inclusiones presenta un efecto contraintuitivo, con una gran disminución en el valor de su conductividad térmica. Como se aprecia en la Figura 4.1(f), por arriba de esta concentración “crítica”, la sección transversal de las cadenas de magnetita crece tanto que las cadenas se agregan lateralmente, dando lugar a la formación de estructuras largas, que a su vez producen dominios de magnetita y resina.

Obviamente, el comportamiento de este tipo de muestras no se describe con la aproximación de Maxwell-Garnett, ya que las inclusiones no se encuentran aleatoriamente distribuidas. Para ello, se realizó un análisis de la estructura formada por las inclusiones.

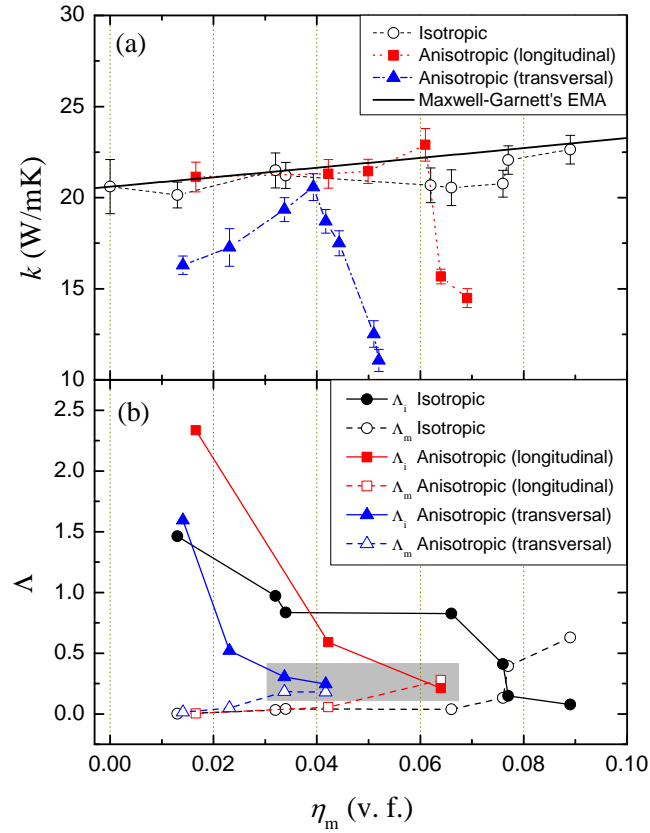


Figura 4.4: En (a), las curvas con líneas discontinuas corresponden a la conductividad térmica medida k , de las muestras estudiadas en este trabajo en función de la concentración de inclusiones η_m . Las barras transversales corresponden a la propagación del error experimental, en tanto que la curva sólida negra corresponde a la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett, dada por las ecuaciones (4.2) y (4.3). Observe la concordancia entre la aproximación y las muestras isotrópicas, y la dependencia no trivial de k en función de η_m de las muestras anisotrópicas. (b) Lagunaridad promedio Δ de muestras seleccionadas. Las curvas continuas con símbolos sólidos corresponden a la lagunaridad promedio de la estructura formada por las inclusiones, Λ_i , en tanto que las líneas punteadas con símbolos vacíos corresponden a la lagunaridad promedio de la matriz, Λ_m . Note como Λ_i o Λ_m mantienen un valor bajo, mientras que la otra tiene un valor alto en el caso de las muestras isotrópicas. Contrariamente, en el caso de las muestras anisotrópicas (longitudinales y transversales) con concentraciones lo suficientemente altas (las que se encuentran dentro del recuadro gris en la figura), cuyo comportamiento no es descrito por la aproximación estándar de Maxwell-Garnett, los valores de Λ_i y Λ_m son moderados y commensurados por la formación de dominios de inclusiones y matriz.

4.1.4. Estructura de inclusiones y la conductividad térmica

Con el fin de explicar la disminución de la conductividad térmica de algunas de las muestras anisotrópicas, se analizó la multifractalidad y la lagunaridad de algunas de ellas.

En la Figura 4.5 se muestran el espectro de singularidades, $f(\alpha)$, y la dimensión fractal generalizada, $D(Q)$, típicos de las muestras isotrópicas en 4.5(a) y 4.5(d), de las muestras anisotrópicas longitudinales en 4.5(b) y 4.5(e) y de las muestras anisotrópicas transversales en 4.5(c) y 4.5(f), respectivamente. Estos resultados se obtuvieron usando el accesorio *FracLac* para *ImageJ*, a partir de imágenes binarizadas como las que se muestran en las filas pares de la Figura 4.1. En estas imágenes, los patrones negros corresponden a la estructura formada por las inclusiones y las áreas blancas a la matriz de resina. Este programa calcula ambas cantidades utilizando el método de conteo de cajas, el cual se ha aplicado exitosamente para este tipo de análisis en otros sistemas [15,91]. Cuando la imagen analizada contiene un patrón con propiedades multifractales, la función $D(Q)$ vs. Q es decreciente y presenta una forma sigmoideal alrededor de $Q = 0$. En las muestras analizadas, esto ocurre en el caso de las muestras isotrópicas y de las muestras anisotrópicas longitudinales, ejemplificadas en la Figura 4.5(d) y 4.5(e). En el caso de las muestras anisotrópicas transversales, estas presentan un patrón monofractal ya que la gráfica de $D(Q)$ muestra una tendencia horizontal para $Q > 0$ como se observa en la Figura 4.5(f).

La dimensión fractal generalizada usualmente es utilizada en combinación con otras medidas multifractales como el espectro de singularidades $f(\alpha)$. Éste último se usa para caracterizar la variedad contenida dentro de un patrón en relación a la escala de observación. Los objetos monofractales presentan una variación menor que los multifractales en la dependencia de $f(\alpha)$ con respecto a α . El espectro de singularidades de un objeto monofractal converge a un valor (observe, por ejemplo, la Figura 4.5(c)), en tanto que el espectro de uno multifractal típicamente presenta una joroba (como las que se observan en las Figuras 4.5(a) y 4.5(b)). Los resultados del comportamiento del espectro de singularidades obtenidos, confirman los

de la dimensión fractal generalizada, es decir, que la estructura formada por las inclusiones en las muestras isotrópicas y anisotrópicas longitudinales presentan características multifractales, mientras que las muestras anisotrópicas transversales son monofractales.

De manera adicional, se obtuvo la lagunaridad promedio de la estructura de in-

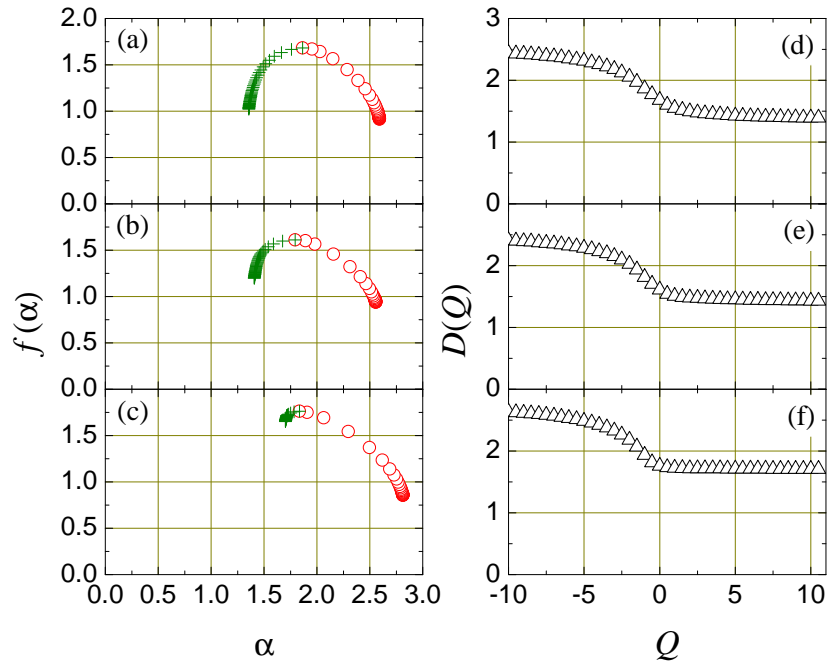


Figura 4.5: Espectro de singularidades $f(\alpha)$ y dimensión fractal generalizada $D(Q)$ típicos de una muestra isotrópica, (a) y (d), de una muestra anisotrópica longitudinal, (b) y (e), y de una muestra anisotrópica transversal, (c) y (f), respectivamente. Observe la forma de joroba de $f(\alpha)$ de las muestras isotrópica y anisotrópica longitudinal en (a) y (b). Esta característica en combinación con la ligera pendiente negativa de $D(Q)$ para $Q > 0$ en (d) y (e), son indicativos de la existencia de una estructura de inclusiones multifractal. En contraste, las muestras anisotrópicas transversales presentan un $f(\alpha)$ convergente y truncado, además de que la dependencia de $D(Q)$ con respecto a Q para $Q > 0$ es horizontal, como se observa en (c) y (f), respectivamente. Estos comportamientos son característicos de una estructura de inclusiones monofractal. En particular, los resultados presentados aquí corresponden a la muestra isotrópica con $\eta_m = 0.034$ en (a) y (d), a la muestra anisotrópica longitudinal con $\eta_m = 0.042$ en (b) y (e), y a la muestra anisotrópica transversal con $\eta_m = 0.033$ en (c) y (f).

clusiones, Λ_i , y de la matriz, Λ_m , con *FracLac* a partir de las imágenes binarizadas. Los resultados se presentan en la Figura 4.4(b). De forma concisa, un análisis de lagunaridad es un método a multiples escalas de observación usado para describir patrones de dispersión espacial [92]. A diferencia de las mediciones, como la de la dimension fractal, que describen que cantidad del espacio está ocupado, la lagunaridad describe como es que se ocupa dicho espacio. En este sentido, la lagunaridad es un parámetro que describe la distribución del tamaño de los espacios o lagunas en la estructura. Una lagunaridad grande refleja una gran distribución en el tamaño de las lagunas o brechas. Dicho de otra forma, un alto grado de “espaciamiento” u horadación. La lagunaridad también se ha definido como textura visual, inhomogeneidad, invariancia rotacional y traslacional, etc. La lagunaridad se ha aplicado al estudio de varios sistemas, como los microvasculares [93].

En la Figura 4.4(b) se observa que en las muestras isotrópicas, Λ_i (curva negra sólida con círculos sólidos negros) o Λ_m (curva negra punteada con círculos negros vacíos) mantienen un valor bajo mientras que la otra lo tiene alto. Este es el mismo caso que para las muestras anisotrópicas longitudinales, en las que el valor de su conductividad térmica concuerda con la aproximación de medio efectivo (con $\eta_m \leq 0.061$), donde Λ_i (curva roja sólida con cuadros sólidos) es grande mientras que Λ_m (curva roja punteada con cuadros vacíos) se mantiene baja. Esta conducta se asocia con el hecho de que las inclusiones o la estructura formada por éstas dentro de la matriz se encuentran aleatoriamente distribuidas, lo cual cumple cabalmente con las condiciones de la aproximación de medio efectivo usada en este trabajo. Consecuentemente, tanto la estructura de inclusiones como la matriz mantienen un alto grado de homogeneidad y una invariancia rotacional y traslacional. Por otro lado, incluso cuando algunas de las muestras anisotrópicas transversales con valores bajos de η_m presentan ésta misma conducta, donde Λ_i (curva azul sólida con triángulos sólidos) es grande y Λ_m (curva azul punteada con triángulos vacíos) es baja, estas muestras junto con el resto de la anisotrópicas transversales no concuerdan con la aproximación de medio efectivo, ya que no cumplen con la condición de aleatoriedad en la distribución de las inclusiones. Esto se debe claramente a la formación de cadenas largas de partículas de magnetita a lo largo de la matriz, todas alineadas en

la misma dirección.

Es interesante destacar que las muestras anisotrópicas longitudinales con $\eta_m > 0.061$, tienen valores moderados y commensurables de Λ_i y Λ_m . Ocurre lo mismo con las muestras anisotrópicas transversales conforme η_m se incrementa, tal conducta se recalca en la Figura 4.4, con los datos que se encuentran dentro del recuadro gris, asociados probablemente con la formación de dominios de inclusiones y de matriz. Obsérvese, por ejemplo, las Figuras 4.1(f), 4.1(g) y 4.1(h), en donde se identifican estructuras grandes y alargadas de partículas de magnetita entrelazadas con porciones de matriz con una muy baja concentración de inclusiones o incluso sin ellas. Desde el punto de vista del análisis de la lagunaridad, esta estructura contiene cierto grado de homogeneidad, así como invariancia traslacional y rotacional, tanto en la estructura de inclusiones como en la matriz misma. Es importante recordar que las muestra de las que se obtuvieron las imágenes son muy delgadas ($\sim 100 \mu\text{m}$) y que en ellas solo se observan unas cuantas capas de la estructura de inclusiones. Se debe extrapolar esto al espesor de las muestras ($\sim 1 \text{ mm}$) que se caracterizaron térmicamente, donde los dominios de las estructuras de inclusiones y de la matriz se superponen desordenadamente, y donde cada capa presenta una impedancia térmica alta o resistividad térmicas a la que se encuentra debajo de ella, dificultando el transporte de calor en la dirección de iluminación.

Lo observado en este trabajo es consistente con la predicción del modelo desarrollado para estructuras fractales tipo árbol propuesto por Yu y Li [95]. En dicho trabajo se encontró que la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos con este tipo de estructura de inclusiones, decrece conforme la longitud de los ramales o la densidad de la estructura se incrementa. Además, concluyen que la conductividad térmica de la red misma es menor, incluso en varios ordenes de magnitud, que la del material original. En las muestras compuestas sólidas de este trabajo, que presentan cadenas largas de inclusiones con una estructura fractal o multifractal, parece que ocurre lo citado anteriormente. Es decir, una disminución de la conductividad térmica efectiva e incluso que la estructura de inclusiones tiene una conductividad térmica menor que la de la magnetita y la de la resina mismas.

Los resultados hasta aquí presentados, para las muestras sólidas estudiadas en esta sección, han sido publicados en la revista *Journal of Physics D: Applied Physics* [96].

4.2. Geles de silicato con inclusiones de magnetita

Estas muestras están constituidas por una matriz de gel de silicato de sodio con inclusiones de magnetita, con un tamaño menor a $44 \mu\text{m}$. Se fabricaron tres muestras, una isotrópica y dos anisotrópicas (longitudinal y transversal como en el caso de las muestras sólidas), con una concentración propuesta en fracción de volumen $\eta_m = 0.004$, en los tres casos. En la Figura 4.6 se presentan las micrografías de las tres muestras fabricadas en la parte superior. El inciso (a) de la Figura 4.6 corresponde a la muestra isotrópica, el inciso (b) corresponde a la muestra anisotrópica longitudinal y el inciso (c) corresponde a la muestra anisotrópica transversal. Las micrografías se tomaron con un microscopio óptico con un factor de magnificación $\times 80$. Para obtener las micrografías, fue necesario preparar cada muestra derramando el gel con inclusiones de magnetita sobre una caja de petri, a modo de que la muestra tuviera un espesor de alrededor de $130 \mu\text{m}$. Este proceso permitió observar unas cuantas capas de la estructura formada por las inclusiones de magnetita, como se aprecia en las imágenes binarizadas correspondientes, presentadas en la segunda fila de la Figura 4.6. En el caso de las muestras anisotrópicas longitudinal y transversal, después de derramado el gel con inclusiones se aplicó un campo magnético durante el proceso de polimerización. Posteriormente, la estructura de las inclusiones se caracterizó por medio de un análisis multifractal como se muestra más adelante.

4.2.1. Medición de la efusividad térmica

Como en el caso de la difusividad térmica, para verificar que el arreglo experimental para la medición de la efusividad térmica operaba adecuadamente, se realizaron mediciones de calibración de forma sistemática de la efusividad térmica

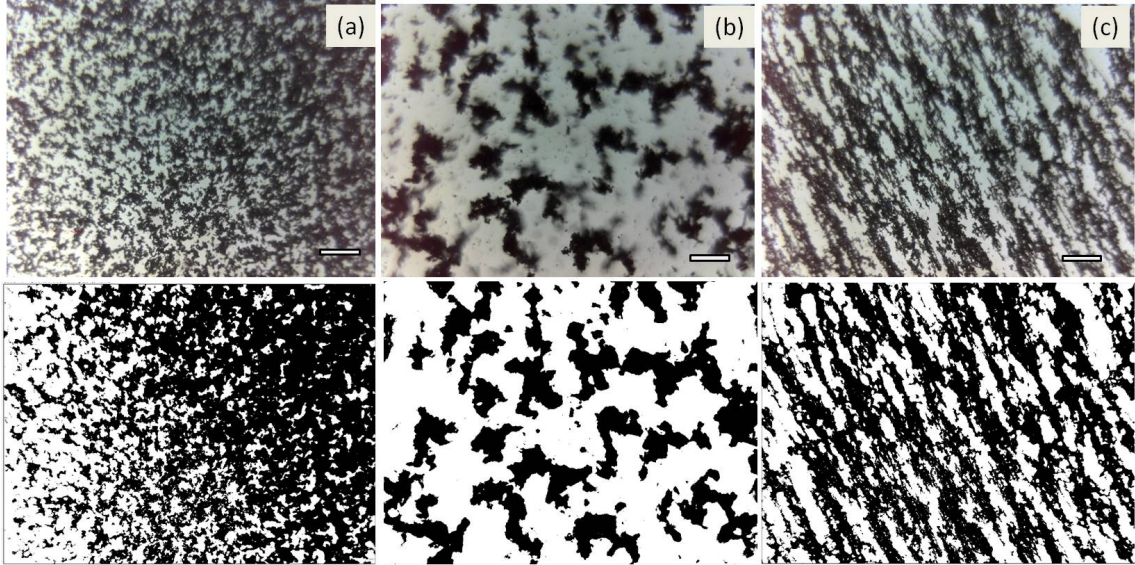


Figura 4.6: Micrografías de las tres muestras compuestas y sus imágenes binarizadas correspondientes, tomadas con un microscopio óptico a una amplificación igual a $\times 80$. La barra de escala ubicada en la esquina inferior derecha de cada micrografía corresponde a $500 \mu\text{m}$. La micrografía del inciso (a) corresponde a la muestra isotrópica. El inciso (b) corresponde a la muestra anisotrópica longitudinal, mientras que el inciso (c) a la anisotrópica transversal. Las tres muestras tienen una concentración $\eta_m = 0.004$, medida en fracción de volumen. La muestra isotrópica en (a) presenta una estructura de inclusiones muy similar a muestras isotrópicas de resina con magnetita. En contraste, la muestra anisotrópica transversal del inciso (c) presenta claros dominios de magnetita y matriz. Por otro lado, la muestra anisotrópica longitudinal del inciso (b) se encuentra en un estado intermedio, donde no se ha alcanzado la concentración de inclusiones para la formación de dominios de magnetita y de resina.

de una muestra de agua. El valor de la efusividad térmica se obtuvo ajustando la ecuación (2.20) a los datos experimentales. El valor medido fue igual a $0.164 \pm 0.024 \text{ W s}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$, que es compatible al valor reportado $0.1588 \text{ W s}^{1/2} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^{-1}$ [94].

En la Figura 4.7 se muestra la dependencia típica de la amplitud de la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación de los geles con inclusiones de magnetita que se analizaron. En particular, los resultados mostrados en dicha figura corresponden a la muestra anisotrópica transversal. Como se mencionó en el Capítulo 2, el valor de la efusividad térmica e se obtiene ajustando la ecuación (2.20)

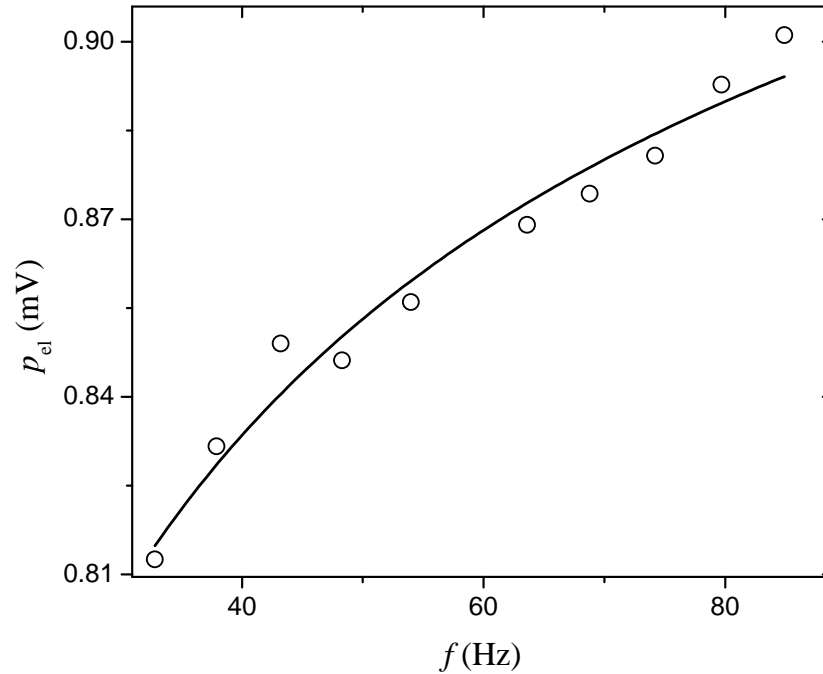


Figura 4.7: Dependencia típica de la amplitud p_{el} de la señal fotoacústica en función de la frecuencia f de modulación. Los círculos corresponden a la amplitud medida de la señal fotoacústica, en tanto que la línea sólida corresponde al ajuste con la ecuación (2.20). Los resultados mostrados aquí corresponden a la muestra anisotrópica transversal.

a los datos experimentales de la amplitud de la señal fotoacústica. Los resultado de estas mediciones se presentan en la Tabla 4.2

4.2.2. Medición de la capacidad calorífica volumétrica

En la Figura 4.8 se presentan los resultados experimentales de un incremento espontaneo de temperatura típico, para los geles con partículas de magnetita estudiados en este trabajo. Los resultados mostrados en la gráfica corresponden a la temperatura medida T_n (círculos), en función del tiempo, de la cara no iluminada (parte externa inferior del recipiente de aluminio) de la muestra isotrópica. El espesor de está configuración—recipiente de aluminio con gel—tiene un espesor $l_s = 1348\mu\text{m}$. La curva sólida corresponde al ajuste de los datos experimentales de

la ecuación (2.25), que permite determinar el tiempo de relajación térmica τ_1 . Conociendo este parámetro, se calcula el valor de la capacidad calorífica volumétrica ρc a partir de la ecuación (2.26). Como ya se conoce el valor de la efusividad térmica de cada muestra compuesta, también es posible determinar el valor de la conductividad térmica usando la relación (2.17).

En la Tabla 4.2 se presenta el compendio de los resultados obtenidos de los geles compósitos estudiados en este trabajo. El error en el cálculo de la conductividad térmica k , se determinó propagando los errores resultantes de los ajustes de los modelos correspondientes a los datos experimentales de la efusividad térmica e y de la capacidad calorífica volumétrica ρc .

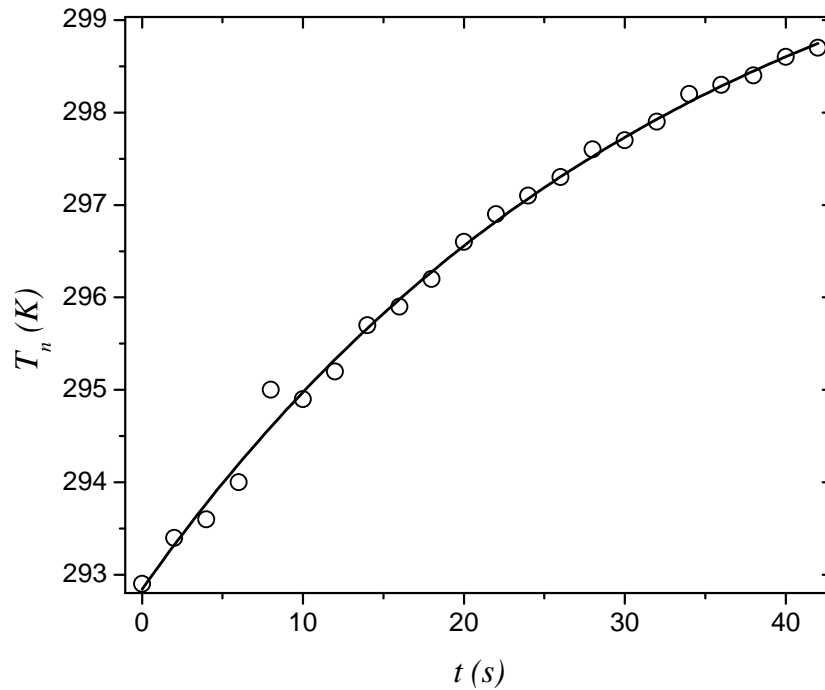


Figura 4.8: Gráfica típica de un experimento de incremento espontaneo de temperatura para un gel con inclusiones de magnetita. Los círculos corresponden a la temperatura medida T_n de la cara no iluminada en función del tiempo t . Estos resultados corresponden a la muestra anisotrópica transversal. La línea sólida corresponde al ajuste de la ecuación (2.25).

4.2.3. Estructura de inclusiones y la conductividad térmica

En la Figura 4.9 se muestra una gráfica de la conductividad térmica para las distintas muestras preparadas de gel con magnetita, con diferente estructura de inclusiones como ahí se indica. La línea horizontal discontinua corresponde a la aproximación de Maxwell-Garnett, considerando una concentración de inclusiones con una fracción de volumen, con un valor de $\eta_m = 0.004$. Se observa que la conductividad térmica de los geles con magnetita supera a la predicción hecha por la aproximación de Maxwell-Garnett, inclusive para el caso de la muestra isotrópica. Por otro lado, es evidente que la conductividad térmica del gel sin magnetita es mucho menor que la de la matriz de resina para el caso de las muestras sólidas. Esto hace especialmente sensible a los geles a incrementar su conductividad térmica con la adición de inclusiones de magnetita, para la cual, dicha propiedad tiene un valor mucho mayor. Esto se aprecia en la figura para las distintas muestras de gel, todas con la misma concentración de inclusiones. No obstante, aún es posible distinguir cambios en la conductividad térmica de los geles con inclusiones de magnetita, debidos a la forma en que estas inclusiones están distribuidas.

En la Figura 4.10 se muestra el espectro de singularidades $f(\alpha)$ y dimensión fractal generalizada $D(Q)$ para la muestra isotrópica, (a) y (d), para la muestra anisotrópica longitudinal, (b) y (e), y para la muestra anisotrópica transversal, (c) y (f), respectivamente. Observe la forma de joroba de $f(\alpha)$ para la muestra isotrópica en (a). Esta característica en combinación con la ligera pendiente negativa de $D(Q)$

Tabla 4.2: Resumen de los resultados para las propiedades térmicas de los geles con inclusiones de magnetita estudiados en este trabajo.

Muestra	e (W s ^{1/2} cm ⁻² °C ⁻¹)	$\rho c \times 10^5$ (J m ⁻³ K ⁻¹)	$k \times 10^{-8}$ (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Gel	0.093±0.01	5±0.64	1.73±0.3
Random	0.154±0.02	3.89±0.44	6.1±1
Longitudinal	0.152±0.01	2.99±0.16	7.74±0.85
Transversal	0.139±0.01	3.08±0.29	6.28±0.83

para $Q > 0$ en (d), son indicativos de la existencia de una estructura de inclusiones multifractal. En contraste, las muestras anisotrópicas (longitudinal y transversal) presentan un $f(\alpha)$ convergente y truncado, además de que la dependencia de $D(Q)$ con respecto a Q para $Q > 0$ es horizontal, como se observa en (b) y (c), y (e) y (f), respectivamente. Estos comportamientos son característicos de una estructura de inclusiones monofractal. En la Figura 4.6, es posible observar que la muestra isotrópica (Figura 4.6(a)) presenta una estructura de inclusiones muy similar a muestras isotrópicas de resina con magnetita. En contraste, la muestra anisotrópica transversal (Figura 4.6(c)) presenta claros dominios de magnetita y matriz. Por otro lado, la muestra anisotrópica longitudinal (Figura 4.6(b)) se encuentra en un estado intermedio, donde no se ha alcanzado la concentración de inclusiones para la formación de dominios de magnetita y de resina.

Con base en estas observaciones, es evidente que es necesario realizar un estu-

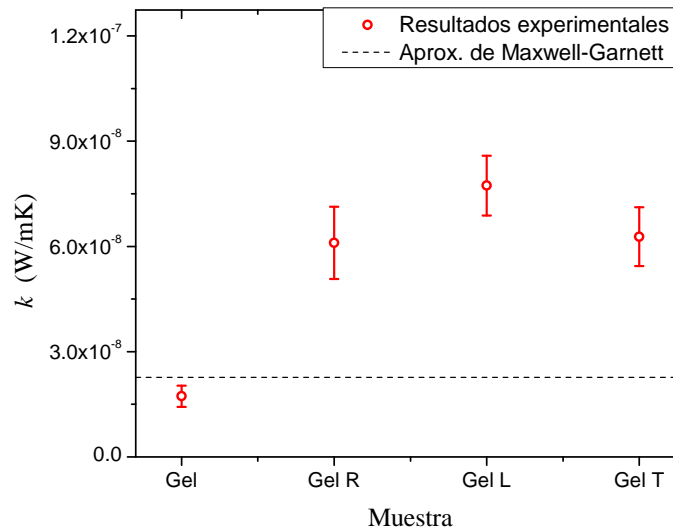


Figura 4.9: Gráfica de la conductividad térmica para los geles con inclusiones magnéticas estudiados en este trabajo. En el eje horizontal se etiqueta el tipo de gel caracterizado conforme a la estructura de inclusiones. De izquierda a derecha: gel (sin inclusiones magnéticas), gel isotrópico, gel anisotrópico longitudinal y gel anisotrópico transversal, respectivamente. La línea horizontal discontinua corresponde a la aproximación de Maxwell-Garnett con una concentración de inclusiones en fracción de volumen, con un valor de $\eta_m = 0.004$.

dio más profundo y detallado, para poder relacionar las propiedades térmicas de geles con inclusiones de magnetita con su estructura. Además, sería necesario considerar muestras de geles con distintas concentraciones de inclusiones diferentes al caso presentado. Sin embargo, realizar esta clase de estudio no es trivial ya que, a diferencia de la matriz de resina, el gel como matriz envejece cuando se evapora su contenido líquido. Este proceso comienza a suceder inmediatamente después de la preparación y polimerización del gel. Más aún, este proceso depende fuertemente de la concentración de inclusiones de magnetita, la cual altera a su vez la estructura polimérica del gel. Como consecuencia del envejecimiento del gel, la concentración de inclusiones en fracción de volumen es una cantidad que varía con el tiempo.

Los resultados aquí presentados de las propiedades térmicas de geles con inclusiones de magnetita, son considerados preliminares. Al momento, nos encontramos trabajando en esta dirección.

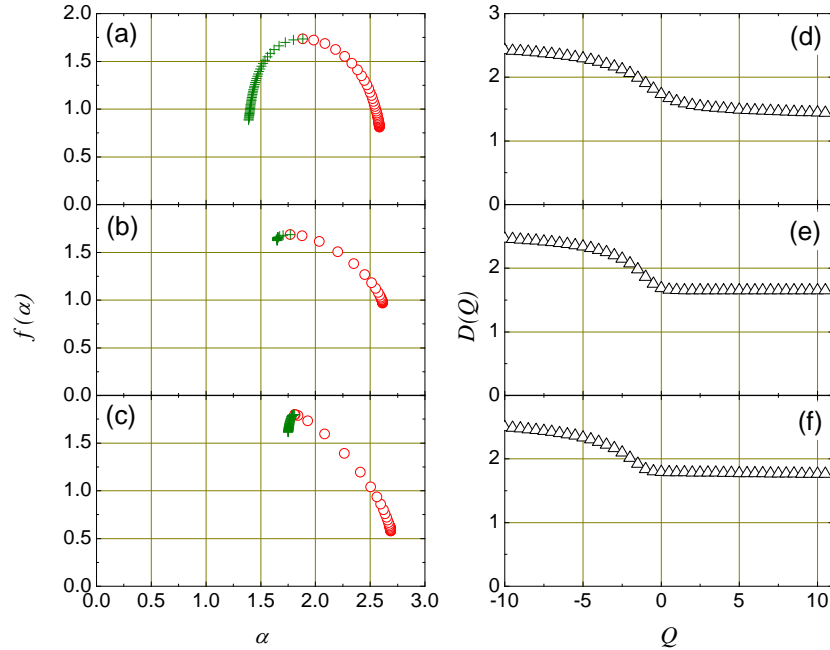


Figura 4.10: Espectro de singularidades $f(\alpha)$ y dimensión fractal generalizada $D(Q)$ para la muestra isotrópica, (a) y (d), para la muestra anisotrópica longitudinal, (b) y (e), y para la muestra anisotrópica transversal, (c) y (f), respectivamente. Observe la forma de joroba de $f(\alpha)$ para la muestra isotrópica en (a). Esta característica en combinación con la ligera pendiente negativa de $D(Q)$ para $Q > 0$ en (d), son indicativos de la existencia de una estructura de inclusiones multifractal. En contraste, las muestras anisotrópicas (longitudinal y transversal) presentan un $f(\alpha)$ convergente y truncado, además de que la dependencia de $D(Q)$ con respecto a Q para $Q > 0$ es horizontal, como se observa en (b) y (c), y (e) y (f), respectivamente. Estos comportamientos son característicos de una estructura de inclusiones monofractal. La concentración de inclusiones en todas las muestras es igual a $\eta_m = 0.004$.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la conductividad térmica de muestras compuestas isotrópicas y anisotrópicas, constituidas por matrices de resina poliéster y geles de silicato con inclusiones de partículas de magnetita embebidas con estructura fractal. En el caso de las muestras de resina, los resultados indican que todas las muestras isotrópicas y algunas de las anisotrópicas longitudinales, en las que la distribución de las inclusiones o de las estructuras de inclusiones (con estas estructuras aisladas unas de otras) es aleatoria, presentan una conductividad térmica efectiva que se puede describir utilizando una aproximación de medio efectivo estándar, como la de Maxwell-Garnett. En contraste, algunas de las muestras anisotrópicas longitudinales y todas las anisotrópicas transversales, en las que la formación de cadenas largas de partículas de magnetita, conllevan al desarrollo de dominios de magnetita y de resina estratificados, presentan una caída en sus valores de la conductividad térmica medida e incluso son menores a los de las muestras isotrópicas. El comportamiento del valor de la conductividad térmica efectiva de estas últimas muestras no describirse con la aproximación de Maxwell-Garnett, sin embargo, los resultados obtenidos son consistentes con lo reportado en el trabajo de Yu y Li [95], sobre la conductividad térmica efectiva de muestras compuestas con una estructura fractal de inclusiones. El estudio realizado en este trabajo indica que la conductividad térmica de la estructura formada por las inclusiones de magnetita, tiene una conductividad térmica menor que la de la magnetita y la resina mismas, provocando que la conductividad térmica efectiva de las muestras compuestas sea altamente dependiente de las propiedades estructurales del arreglo de partículas de magnetita dentro de la matriz.

En el caso de las muestras de geles de silicato con inclusiones de partículas magnéticas, se estudiaron 3 muestras: una isotrópica y dos anisotrópicas (longitudinal y transversa) para una sola concentración de inclusiones. Se observa un cambio ligero en la conductividad térmica de las muestras con magnetita, debido a la forma en que las inclusiones están ordenadas dentro de la matriz. Sin embargo, el contraste entre la conductividad térmica de la matriz de gel y la magnetita, es muy alto, y

todas las muestras con inclusiones presentan una conductividad térmica mayor a la predicha por la aproximación de Maxwell-Garnett para medios efectivos (incluyendo la muestra isotrópica, para la cual, esta teoría debería funcionar en principio). Como resultado de este estudio, se hace evidente que es necesario considerar distintas concentraciones de inclusiones para las diferentes estructuras, el proceso mismo de envejecimiento de los geles, así como el efecto de las distintas estructuras de inclusiones sobre la estructura polimérica del gel. Estudios en esta dirección se encuentran en desarrollo.

Los resultados de este trabajo de tesis doctoral, pueden usarse directamente en el desarrollo de materiales compuestos con una conductividad térmica a pedido, a través del control de los procesos de agregación de la estructura de inclusiones. En particular, el trabajo con matrices de gel parece prometedor, debido a la dinámica de la matriz misma y su interacción con la estructura de inclusiones.

Bibliografía

- [1] Ning Hu, *Composite and Their Applications* (In Tech, Croatia, 2012).
- [2] M. Olivares Santiago, C. Galán Marín, J. Roa Fernández, *Informes de la Construcción* **54**, 484 (2003).
- [3] G.W. Milton, *The Theory of Composites* (Cambridge University Press, 2002).
- [4] H.M. Jaeger, T. Shinbrot, and P.B. Umbanhowar, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 12959 (2000).
- [5] Ronald Fuchs, Ruben G. Barrera, and José Luis Carrillo, *Phys. Rev. B* **54** 12824, (1996).
- [6] T. Witten and L. Sander, *Phy. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- [7] T. Witten and L. Sander, *Physical Review B* **27**, 5686 (1983).
- [8] J.L. Carrillo, F. Donado, and M.E. Mendoza, *Phys. Rev. E* **68**, 061509 (2003).
- [9] R.S. Lakes, *Nature* **361**, 511 (1993).
- [10] I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials* (Oxford University Press, USA, 2005).
- [11] Rosencwaig, Allan. *Photoacoustic Spectroscopy*. John Wiley and Sons, New York. 1980.
- [12] F. Donado, M.E. Mendoza, V. Dossetti, E. López-Cruz, and J.L. Carrillo, *Ferroelectrics* **270**, 93 (2002).

-
- [13] E.M. De la Calleja, Tesis Doctoral *Estructuras Jerárquicas en Fluidos Reológicos, Asociaciones Biológicas y otros Sistemas Complejos* (IFUAP, México, 2010).
- [14] J.L. Carrillo, M.E. Mendoza, and F. Donado, J. Stat. Mech. Theory and Experiment **P06001** (2005).
- [15] Ashvin Chhabra and Roderick V. Jensen, Phys. Rev. Lett. **62** 1327 (1989).
- [16] T.C. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications* (Clarendon Press, Oxford, 1999).
- [17] F. Donado, M.E. Mendoza, and J.L. Carrillo, Physica A **295**, 81 (2001).
- [18] G.A. Paleta-Daniel, Tesis de Maestría *Resonancias Elásticas en Compósitos Granulares* (IFUAP, México, 2005).
- [19] R. Pal, *Rheology of Particulate Dispersions and Composites* (CRC Press, 2006).
- [20] F. Donado U. Sandoval, and J.L. Carrillo, Phys. Rev. E **79** 011406 (2009).
- [21] R. Tao, J. Phys. Condens. Matter. **13**, R979 (2001).
- [22] P. Wong, *Experimental Methods in the Physical Sciences, Volume 35: Methods in the Physics of Porous Media* (Academic Press, 1999).
- [23] M.-Carmen Miguel and R. Pastor-Satorras, Phys. Rev. E **59**, 826 (1999).
- [24] V. Dossetti, F.J. Sevilla, and V.M. Kenkre, Phys. Rev. E **79**, 051115 (2009).
- [25] V. Dossetti-Romero, J.A. Méndez-Bermúdez, and E. López-Cruz, J. Phys. Condens. Matter **14**, 9725 (2002).
- [26] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys **47**, 64 (1976).
- [27] F. Cervantes Alvarez, Tesis de Maestría *Preparación de Geles de Silicatos en Presencia de Campos Magnéticos* IFUAP, México, 2009.

- [28] <http://www.mcphersoninc.com/systems/photoacousticspectrometer/photoacousticspectrometer.htm>
- [29] George S.D., Saravanan S., Anantharaman M.R., Venkatachalam S., Radhakrishnan P., Nampoore V., P.N. and Vallabhan C.P.G., *Phys. Rev. B* **69**, 235201 (2004).
- [30] Agoudjil B., Ibos L., Candau Y. and Majeste J.C., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 055407 (2008).
- [31] Goyal R.K., Tiwari A.N., Mulik U.P. and Negi Y.S., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 085403 (2008).
- [32] Taguchi T., Igawa N., Yamada R. and Jitsukawa S., *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 576 (2005).
- [33] Liu J. and Yang R., *Phys. Rev. B* **81**, 174122 (2010).
- [34] Vincent C., Silvain J.F., Heintz J.M. and Chandra N., *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 499 (2012).
- [35] Boulerouah A., Longuemart S., Hus P. and Sahraoui A.H., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 055302 (2013).
- [36] Narayana S. and Sato Y., *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 214303 (2012).
- [37] Rosenzweig A. and Gersho A., *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
- [38] Perondi L.F. and Miranda L.C.M., *J. Appl. Phys.* **62**, 2955 (1987).
- [39] Yáñez-Limón J.M., González-Hernández J., Alvarado-Gil J.J., Delgadillo I. and Vargas H., *Phys. Rev. B* **52**, 16321 (1995).
- [40] Bernal-Alvarado J. and Vargas-Luna M., *Anal. Sci.* **17** 309 (2001).
- [41] George N.A., Vallabhan C.P.G., Nampoore V.P.N., George A.K. and Radhakrishnan P., *Opt. Eng.* **40**, 1343 (2001).
- [42] George N.A., *Smart Mater. Struct.* **11**, 561 (2002).

- [43] Vargas-Luna M., Gutiérrez-Juárez G., Rodríguez-Vizcaíno J.M., Varela-Nájera J.B., Rodríguez-Palencia J.M., Bernal-Alvarado J., Sosa M. and Alvarado-Gil J.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1532 (2002).
- [44] Haisch C., *Meas. Sci. Technol.* **23**, 01200 (2012).
- [45] Martínez-Torres P., Zambrano-Arjona M., Aguilar G. and Alvarado-Gil J.J., *Int. J. Thermophys.* **33**, 1892 (2012).
- [46] Delgadillo I., Cruz-Orea A., Vargaz H., Calderón A., Alvarado-Gil J.J. and Miranda L.C.M., *Opt. Eng.* **36**, 343 (1997).
- [47] Mansanares A.M., Bento A.C., Vargas H., Leite N.F. and L.C.M. Miranda, *Phys. Rev. B* **42**, 4447 (1990).
- [48] J. Tlamani-Amador and F. Pérez-Rodríguez, *J. Appl. Phys.* **104**, 093535 (2008).
- [49] Hatta I., *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 292 (1979).
- [50] A.G. Bell, *Am. J. Sci.* **20**,305 (1880).
- [51] A.G. Bell, *Phil. Mag.* **11**,510 (1881).
- [52] A. Rosencwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973).
- [53] A. Rosencwaig, *Science* **181**, 657 (1973).
- [54] A. Rosencwaig and S.S. Hall, *Anal. Chem.* **47**, 548 (1975).
- [55] A. Rosencwaig, *Phys. Today* **28**(9), 23 (1975); *Anal. Chem.* **47**, 592 A (1975).
- [56] L. Veleva, S. Thomas, E. Marrin, A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, J.J. Alvarado-Gil, P. Quintana, R. Pomes, F. Sanchez, H. Vargas and Miranda L., *Corrosion Science* **39**, 9 (1997).
- [57] I. Delgadillo, M. Vargas, A. Cruz-Orea, J.J. Alvarado-Gil, R. Baquero, F. Sánchez-Sinencio and H. Vargas, *Appl. Phys. B* **64**, 97 (1997).
- [58] Lord Rayleigh, *Nature* **23**, 274 (1881).

- [59] W.H. Preece, Proc. R. Soc. London **31**, 506 (1881).
- [60] M.E. Mercadier, C.R Acad. Sci. **92**, 409 (1881).
- [61] O. Pessoa Jr, C.L. Cesar, N.A. Patel, H. Vargas, C.C. Guizoni, L.C.M. Miranda, J. Appl. Phys. **59**, 1316 (1986).
- [62] N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L.C.M. Miranda, J. Appl. Phys. **61**, 3025 (1987).
- [63] A. Pinto Neto, H. Vargas, N.F. Leite and L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B **40**, 3924 (1989).
- [64] A. Pinto Neto, H. Vargas, N.F. Leite and L.C.M. Miranda, Phys. Rev. B **41**, 9971 (1990).
- [65] M.V. Marquezini, N. Cella, Mansanares A.M., H. Vargas, L.C.M. Miranda, Meas. Sci. Technol. **2**, 396 (1991).
- [66] C. Manfredotti, F. Fizzotti, M. Boero, and Mc. Bossi, Solid State Commun. **98**, 655 (1996).
- [67] N.F. Leite and L.C.M. Miranda, Rev. Sci. Instrum. **63** 4398 (1992).
- [68] G. Gutierrez-Juarez, M. Vargas-Luna, J.J. Camacho-Espinosa, M. Sosa, J.L. Gonzalez-Solis, J. Bernal-Alvarado, and J.J. Alvarado-Gil, Rev. Sci. Instrum. **74** 845 (2003).
- [69] J. A. Balderas-Lopez, D. Acosta-Avalos, J. J. Alvarado et al., Meas. Sci. Technol. **6** 1163 (1995).
- [70] J. A. Balderas-López, G. Gutiérrez-Juárez, M. R. Jaime-Fonseca, and F. Sánchez-Sinencio, Rev. Sci. Instrum. **70** 2069 (1999).
- [71] B.K. Bein and J. Pelzl, Plasma Diagnostics **6** 211 (1989).
- [72] G. León y L. Villaseñor, Rev. Mex. Fis. **44** 506 (1998).

- [73] Ralph K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley- Interscience, Primera edición (1976).
- [74] Mark E. Davis, *Nature* **417**, 813 (2002).
- [75] A.L. Pergament, E.L. Kasakova, G.B. Stefanovich, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2187 (2002).
- [76] A. Moreno Cárcamo, C. Tabares Muños, R. Silva González, M.E. Mendoza Álvarez, *Rev. Mex. Fis.* **39**, 443 (1993).
- [77] Heinz K. Henisch, *Crystals in Gels and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Primera edición (1988).
- [78] D. Stroud, *Appl. Phys.* **23**, 567, (1998).
- [79] R. Landauer, *AIP Conf. Proceedings*, **40**, pp. 2-45 (1978).
- [80] Roy E. Plotnick, Robert H. Gardner and Robert V. O'Neill, *Landscape Ecology* **Vol. 8** No. 3 pp 201-211.
- [81] Cornell R.M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Segunda edición (2003).
- [82] Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Edición No.85 (2004).
- [83] Zao H., Saatchi K. and Häfeli U.O., *J. Magn. Mater.* **321**, 1356 (2009).
- [84] West A.R. *Solid State Chemistry and its Applications* Great Britain: John Wiley & Sons (1997).
- [85] Cullity B.D. *Elements of X-Ray Diffraction* USA: Addison-Wesley Publishing Company (1978).
- [86] Wang M., Wang J., Pan N. and chen S., *Phys. Rev. E* **75**, 036702 (2007).
- [87] Giesting P.A. and Hofmeister A.M., *Phys. Rev. B* **65**, 144305 (2002).

- [88] Albrecht J.D., Knipp P.A. and Reinecke T.L., Phys. Rev. B **63**, 134303 (2001).
- [89] Garg J., Bonini N., Kosinsky B. and Marzari N., Phys. Rev. Lett. **106**, 045901 (2011).
- [90] Yang R., Cheng G. and Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B **72**, 125418 (2005).
- [91] Posadas A.N.D., Giménez D., Bittelli M., Vaz C.M.P., and Flury M., Soil Sci. Soc. Am. J. **65**, 1361 (2001).
- [92] Plotnick R.E., Gardner R.H., Hargrove W.W., Prestegard K. and Perlmutter M., Phys. Rev. E **53**, 5461 (1996).
- [93] Gould D.J., Vadakkan T.J., Poché R.A. and Dickinson M.E., Microcirculation **18**, 136 (2011).
- [94] Lachaine A. and Poulet P., Appl. Phys. Lett. **45**, 953-4 (1984).
- [95] Yu B. y Li B., Phys. Rev. E. **73**, 066302 (2006).
- [96] F. Cervantes-Alvarez, J.J. Reyes-Salgado, V. Dossetti and J.L. Carrillo, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 235303 (2014).

Thermal properties of composite materials with a complex fractal structure

F Cervantes-Álvarez¹, J J Reyes-Salgado¹, V Dossetti^{1,2} and J L Carrillo¹

¹ Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Mexico

² Consortium of the Americas for Interdisciplinary Science and Department of Physics and Astronomy, University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA

E-mail: dossetti@ifuap.buap.mx

Received 3 February 2014, revised 30 March 2014

Accepted for publication 14 April 2014

Published 13 May 2014

Abstract

In this work, we report the thermal characterization of platelike composite samples made of polyester resin and magnetite inclusions. By means of photoacoustic spectroscopy and thermal relaxation, the thermal diffusivity, conductivity and volumetric heat capacity of the samples were experimentally measured. The volume fraction of the inclusions was systematically varied in order to study the changes in the effective thermal conductivity of the composites. For some samples, a static magnetic field was applied during the polymerization process, resulting in anisotropic inclusion distributions. Our results show a decrease in the thermal conductivity of some of the anisotropic samples, compared to the isotropic randomly distributed ones. Our analysis indicates that the development of elongated inclusion structures leads to the formation of magnetite and resin domains, causing this effect. We correlate the complexity of the inclusion structure with the observed thermal response through a multifractal and lacunarity analysis. All the experimental data are contrasted with the well known Maxwell–Garnett effective media approximation for composite materials.

Keywords: composite materials, fractal structure, thermal properties

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Tuning the effective thermal properties of composite materials, by controlling their internal structure and composition, is a topic of great interest nowadays due to potential applications that span many different kinds of systems: from fusion reactors to electronic devices. Experimentally, this has been achieved by varying the relative volume fraction and size of the constituents [1–3], by controlling the microstructure and interface properties of the inclusions [4], by means of mechanical strains (stretching the material to orient one of the constituents in the stretching direction) [5], by controlling the morphology of the inclusions [6, 7], and even by engineering multilayered composites where the diffusive heat flow is guided in order to obtain a desired thermal conduction [8], among other approaches.

On the other hand, experimental techniques such as the photoacoustic (PA) technique in combination with the thermal

relaxation method (TRM) have proven to be reliable and useful tools for measuring the thermal properties such as the thermal diffusivity, conductivity and heat capacities of materials [9]. In particular, the PA technique has been used to characterize the thermal transport properties (thermal diffusivity and effusivity) of materials occurring in many different forms like transparent liquids, polymers, and powdered and solid samples [1, 10–19]. The principle of the PA effect is based on the light-induced heat release and consequent generation of acoustic waves from a material, when it is irradiated with a modulated optical radiation. Complementarily, the TRM allows the measurement of heat capacities of small samples in the temperature range around room temperature [20]. Experimentally, the sample is placed inside a closed cell where a partial vacuum has been established. Then, the sample is subjected to a constant illumination so that its temperature rises, reaching a maximum, and thermal equilibrium is established between its illuminated and non-illuminated faces. Afterwards, the illumination is

interrupted and the sample is allowed to cool down mainly through radiative processes in a characteristic time known as the relaxation time. By measuring the difference between the maximum and room temperatures and the relaxation time, it is possible to determine the volumetric heat capacity of the sample [9]. From the application of both techniques, the thermal conductivity of different materials can be obtained.

In this work, by means of the PA technique in combination with the TRM, we study the thermal properties of composite platelike samples consisting of a polyester resin matrix with powdered magnetite inclusions. Three kinds of inclusion structures were considered: one isotropic and two anisotropic. For the isotropic samples, the inclusion dispersion was prepared to be as random as possible. For the anisotropic samples, a magnetic field was applied during the polymerization process, resulting in two different kinds of inclusion structures, depending on how the chains formed by the magnetite particles are oriented: perpendicular or parallel to the faces of the platelike samples. The volume fraction of inclusions was systematically varied in all cases in order to observe the effect on the effective thermal conductivity of the samples. Our results show that, as the volume fraction of the inclusions increases, the thermal conductivity of the isotropic samples behaves according to the well known Maxwell–Garnett effective medium approximation for composite materials with a random distribution of spherical inclusions [21]. In contrast, the thermal conductivity of the anisotropic *transverse* samples (those for which the magnetite chains run parallel to the faces of the samples but transverse to the illumination direction) is always smaller than the isotropic ones with a non-trivial behaviour. For the anisotropic *longitudinal* samples (in these the magnetite chains run perpendicular to the faces of the samples but along the illumination direction), those with lower volume fraction of inclusions behave in the same way as the isotropic ones; however, with further increases of the concentration of inclusions, the thermal conductivity drops. Our analysis shows that the formation of large chains of magnetite particles in some of the samples leads to the development of (inclusion and matrix) domains, causing the effective thermal conductivity to decrease in accordance with recent theoretical results [22].

2. Experimental details

In this section, we provide details regarding the sample preparation and the experimental setups for the PA technique and thermal relaxation.

2.1. Inclusion preparation

The preparation of the composite samples begins with the obtaining of the inclusions from mineral magnetite crystals through a grinding process with the use of an agate mortar and pestle. The mineral magnetite itself is a naturally occurring dark iron oxide (Fe_3O_4) with molecular weight of $231.55 \text{ g mol}^{-1}$ [23], that only presents one crystalline phase [24]. We selected magnetite as the inclusion material due to its magnetic response, given the fact that some of the samples

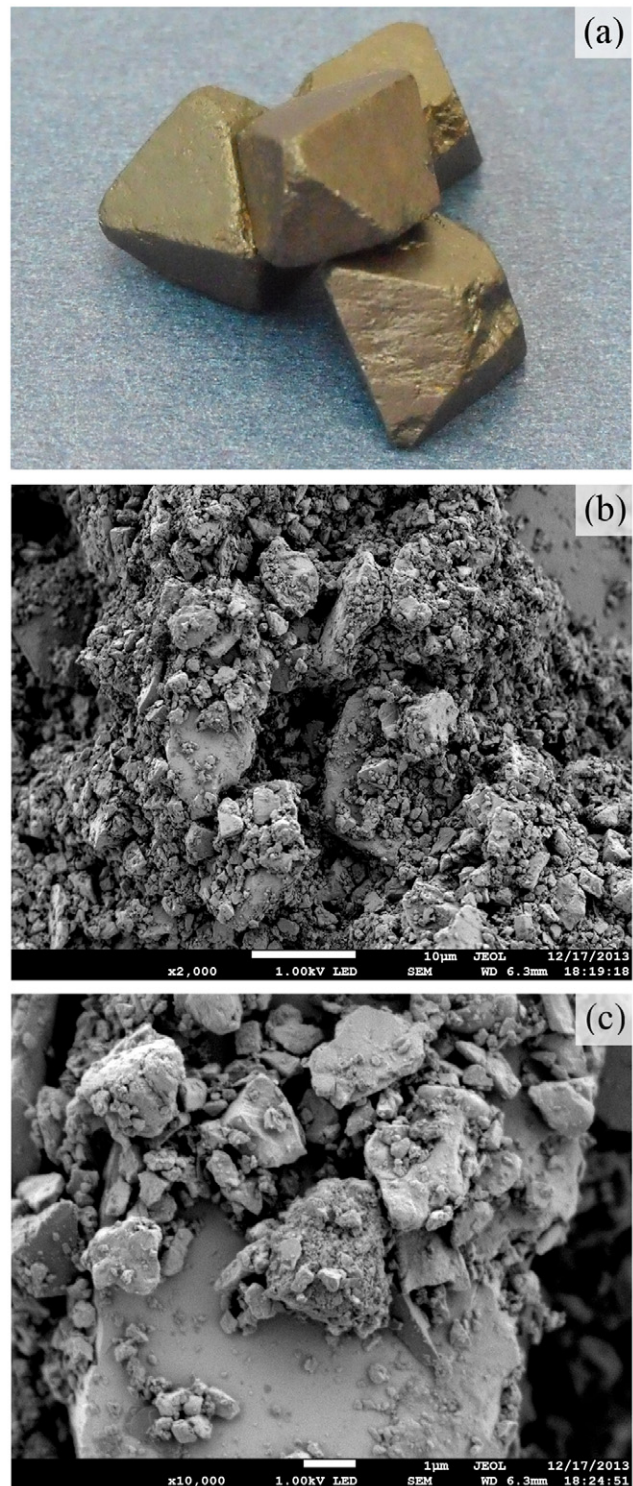


Figure 1. (a) Photograph of the mineral magnetite crystals from which the inclusions were obtained. In (b) and (c) Scanning electron micrographs of the resulting magnetite powder from the grinding and sifting process for two magnifications, $\times 2000$ and $\times 10000$, respectively. Notice the polydispersity of the grains, that goes from nanometric to micrometric scales.

were prepared in the presence of magnetic fields in order to obtain a desired inclusion structure (see below). The magnetite crystals shown in figure 1(a) were crushed in the mortar until the size of the particles obtained was less than $44 \mu\text{m}$.

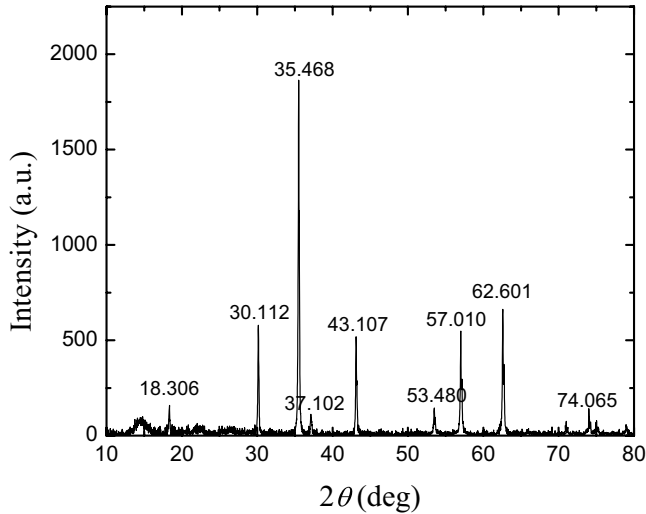


Figure 2. XRD diffractogram obtained for the magnetite powder resulting from the process of grinding of the magnetite crystals shown in figure 1(a).

We made sure of this by sifting the powder through a mesh sieve. In figures 1(b) and 1(c), scanning electron microscope (SEM) micrographs for the resulting powder with different magnification factors are presented. As is evident from the figures, the magnetite inclusions are very polydisperse, with nanometric to micrometric sizes.

Additionally, the magnetite powder was analysed with an x-ray diffractometer to characterize the magnetite crystals used in this work. Figure 2 shows the diffractogram obtained with a PANalytical Empyrean (Cu K_{α} , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) diffractometer in the 2θ range from 10° to 80° . By comparing the position and relative amplitude of the narrow peaks in the x-ray diffractogram against the Powder Diffraction File (PDF) with reference code 01-089-0691, we were able to determine that our magnetite powder was made of almost pure magnetite in its crystalline form [25].

2.2. Sample preparation

The samples were prepared in bulk in plastic cubic cells of about 3 cm^3 —one for each kind of inclusion structure and for each concentration of inclusions. The matrix of the samples, consisting of polyester resin, uses a peroxide as catalyser in order to accelerate its solidification process. The gel time for 100 g of the polyester resin at room temperature is about 14 min, while the curing time for the same amount is 22 min. Our bulk samples were much smaller than that (about 3 g), making the curing time rather fast. Additionally, the viscosity of the resin and the size of our inclusions helped to prevent any sedimentation process from taking place. For these reasons, the magnetite inclusions were aggregated and mixed with the resin before adding the catalyser so that they could be dispersed as homogeneously as possible inside the matrix. In the case of the anisotropic samples, just after adding the catalyser, a magnetic field was applied during the polymerization process through a pair of Helmholtz coils in order to ensure uniformity of the field. The presence of the magnetic field induced the formation of chains of magnetite particles inside the

matrix. The intensity of the magnetic field applied was always 12.17 kA m^{-1} , regardless of the concentration of inclusions.

We let 8 h pass before taking the bulk samples out of the molds to ensure that they had achieved maximal hardness. Then, a section of about 1 cm^3 was obtained from the centre of each bulk sample in order to avoid any possible distortions in the inclusion structure that could come from the surface in contact with the mold itself. Square platelike samples about 1 mm thick and 7 mm in linear size were later obtained from these centre sections. In the case of isotropic samples, a single slice was extracted. In the case of anisotropic samples, two slices were extracted from the centre section: one perpendicular to the direction of the applied field (for the anisotropic *longitudinal* sample) and one parallel to the direction of the applied field (for the anisotropic *transverse* one). Each of the platelike samples was then sanded and polished to the desired thickness with a special die, consisting of a cylindrical body with diameter of about 3.5 cm and a plunger with a diameter of 1 cm, to ensure that their faces were parallel. For each kind of composite sample (isotropic, anisotropic longitudinal and anisotropic transverse) the concentration of inclusions η_m , measured as a volume fraction, was systematically varied within the interval 0.013 to 0.089.

Additionally, two more platelike samples were prepared: one made of resin without inclusions and one made of solid magnetite. These samples were used to determine the thermal properties of the two constituent materials of the composite ones. The results for them were later introduced in the Maxwell–Garnett effective medium approximation (see below) in order to compare the experimental measurements with the theoretical prediction.

The odd rows in figure 3 show micrographs of selected samples, taken with an optical microscope with a magnification of $\times 80$, for the three types considered in this work: isotropic in (a) to (d), anisotropic longitudinal in (e) and (f), and anisotropic transverse in (g) and (h). In order to produce these micrographs, it was necessary to obtain an additional slice from the centre section for each composite sample, this time sanded and polished to a thickness of about $100 \mu\text{m}$. This allowed us to observe a few layers of the inclusion structure, as can be appreciated in the corresponding binarized images, shown in the even rows of the figure. Afterwards, the inclusion structure was characterized via a multifractal analysis and lacunarity measurements, as discussed later in detail in section 3.

We must mention that the polydispersity of the magnetite particles used in this work induced the aggregation of particles, i.e., large particles tend to get covered by smaller ones; see, for example, figures 1(b) and (c). This feature prevented a better dissolution of the inclusions in the resin, resulting in less homogeneous samples than desired. Because of this and in order to have a more accurate value of the concentration of inclusions, the density of the composite samples was measured, and their concentration η_m was calculated from $\eta_m = 1 - (\rho - \rho_m)/(\rho_r - \rho_m)$, where ρ , ρ_r and ρ_m correspond to the densities of the composite sample, resin and magnetite, respectively. For this, the density of the platelike samples was determined with the following procedure:

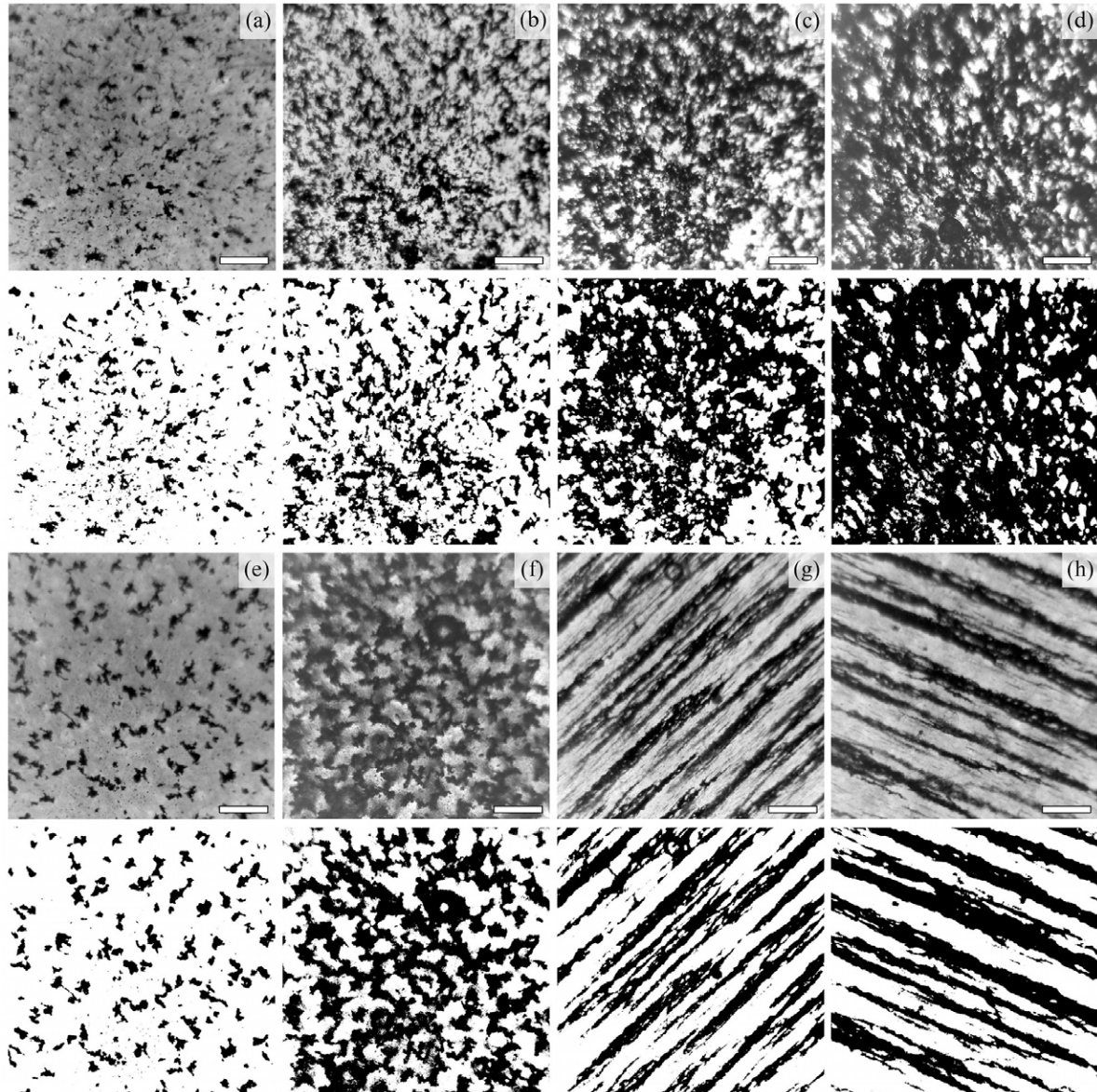


Figure 3. Micrographs of composite samples (odd rows) and their corresponding binarized images (even rows), taken with an optical microscope with a magnification $\times 80$. The white bar at the bottom right corner of the micrographs corresponds to a scale of $500 \mu\text{m}$. From (a) to (d), selected isotropic samples with volume fraction concentration of inclusions $\eta_m = 0.034, 0.066, 0.077, 0.089$, respectively, are shown. In (e) and (f), selected anisotropic longitudinal samples with $\eta_m = 0.042, 0.064$, respectively, are shown. In (g) and (h), selected anisotropic transverse samples with $\eta_m = 0.033, 0.041$, respectively, are shown. Notice the formation of large elongated structures of magnetite particles and the development of magnetite and resin domains in (f), (g) and (h). These samples have lower values of the thermal conductivity and cannot be described using the Maxwell–Garnett EMA for composite materials with a random distribution of inclusions (see the text for more details).

- (i) A photograph of one of the sample's faces was taken along with a reference scale and its area determined by processing the photograph with *ImageJ*.
- (ii) The thickness l_s of the sample was measured with a digital micrometer and its volume calculated.
- (iii) Finally, the sample was weighed using an analytical balance and its mass density ρ calculated.

As an example, the density measured from our solid magnetite sample is 5.2 g cm^{-3} , which agrees very well with the reported one, 5.17 g cm^{-3} [23]. The results obtained for η_m , l_s and ρ are presented in table 1 for each of the samples studied in this work. Given the methods used to measure these quantities,

only systematic errors are produced in their determination, and these are thus neglected.

2.3. Experimental setups

The PA technique used in this work is the well established *open-cell method* widely reported in the literature [9, 11]. The thermal diffusivity, α_s , was measured using the experimental setup represented in the schematic diagram of figure 4. In this arrangement, the sample is directly mounted onto a commercial electret microphone (in this case a RadioShack 270-0090). The beam of a 150 W tungsten lamp (Thorlabs

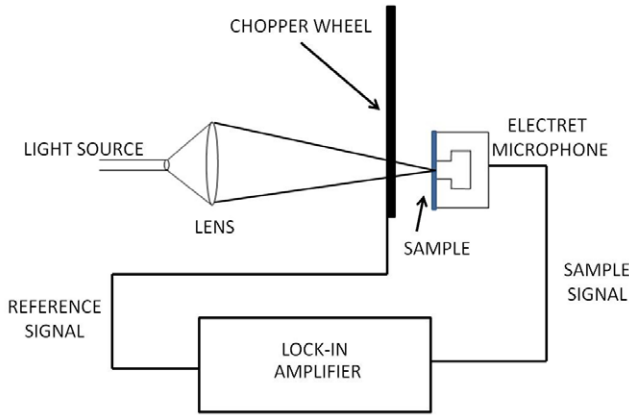


Figure 4. Schematic diagram of the experimental arrangement used to measure the thermal diffusivity, α_s , using the open-cell PA technique (see the text for details).

OLS1) was focused onto the sample and mechanically modulated with a Stanford Research Systems (SRS) optical chopper, model SR540. As a result of the periodic heating of the sample by absorption of the modulated light, the microphone produced a signal that was monitored using a lock-in amplifier (also from SRS model SR530) as a function of the modulation frequency. The illuminated face of the samples was painted with a matte black alkyd enamel in order to ensure a good absorption of light. This coating of paint amounts to about $30\ \mu\text{m}$ of the thickness of the samples.

The other property we measured is the product ρc (a.k.a. the volumetric heat capacity), corresponding to the product of the mass density and the constant pressure specific heat, respectively. For this, we used the TRM [20]. Prior to the measurement, both faces of the sample are sprayed with the matte black alkyd enamel in order to make its emissivity approximately equal to 1. As shown in the schematic diagram of figure 5, the sample is positioned inside a vacuum chamber—where a partial vacuum has been established—with one of its faces illuminated with the light beam of a solid-state 100 mW blue laser with a wavelength of 473 nm. The temperature of the opposite face (the non-illuminated face) of the sample is traced with a Type K bead-wire temperature probe connected to a thermocouple monitor (Extech EA15). As the sample is illuminated, its temperature rises to an equilibrium value above the room temperature. From the behaviour of the temperature as a function of time, the product ρc can be calculated.

3. Results and discussion

3.1. Measurement of the thermal diffusivity

It is well known that a PA signal, especially one produced from platelike samples, has two main contributions: one coming from the thermal diffusion phenomenon and the other one from the thermoelastic bending effect [10, 11]. For this, there are well established models that allow one to distinguish which one of these contributions dominates. The thermal diffusivity, α_s , is then obtained from the dependence of the detected PA

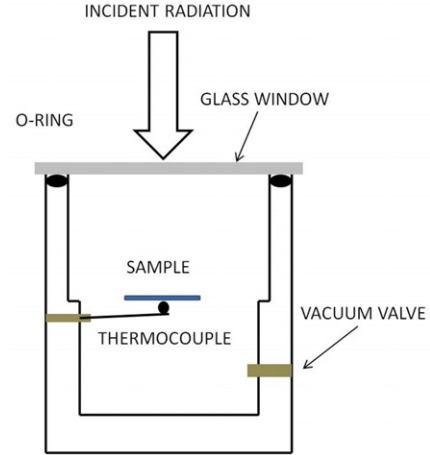


Figure 5. Schematic diagram of the experimental arrangement used to measure the product ρc using the TRM (see the text for details).

signal on the modulation frequency f , as discussed in detail in [9, 11].

In first place, one must determine whether the sample is thermally thin or thick. These two regimes are separated by a cutoff frequency given by $f_c = \alpha_s/(\pi l_s^2)$, where l_s is the thickness of the sample. A thermally thin sample fulfils the condition $f \ll f_c$ and the amplitude of the PA signal behaves as $f^{-1.5}$, independently of the properties of the sample. On the other hand, thermally thick samples fulfil the condition $f \gg f_c$. In this regime, if the thermoelastic bending contribution dominates, the amplitude of the PA signal varies as $p_{el} \propto f^{-1}$, while its phase ϕ_{el} approaches 90° as

$$\phi_{el} \simeq \frac{\pi}{2} + \arctan \left[\frac{1}{\sqrt{b_s f} - 1} \right], \quad (1)$$

where b_s is the fitting parameter. On the other hand, if the thermal diffusion phenomenon dominates in the generation of the PA signal, the amplitude, p_{td} , and phase, ϕ_{td} , of the signal have dependences on the modulation frequency of the forms

$$p_{td} = \frac{1}{f} \exp \left[-\sqrt{b_s f} \right] \quad (2)$$

and

$$\phi_{td} = -\frac{\pi}{2} - \sqrt{b_s f}. \quad (3)$$

Depending the model used, the thermal diffusivity can be estimated through the relation

$$\alpha_s = \frac{\pi l_s^2}{b_s}. \quad (4)$$

Figure 6 shows the typical dependence of the amplitude and phase of the PA signal on the modulation frequency for the composite samples that we studied. In particular, the results shown in the figure correspond to an isotropic sample with volume fraction concentration of inclusions $\eta_m = 0.076$. Notice the slope -1.1 of the amplitude p_{el} as a function of the modulation frequency f in the log-log plot of figure 6(a). This means that the thermoelastic bending effect dominates in the generation of the PA signal. This was the case for all

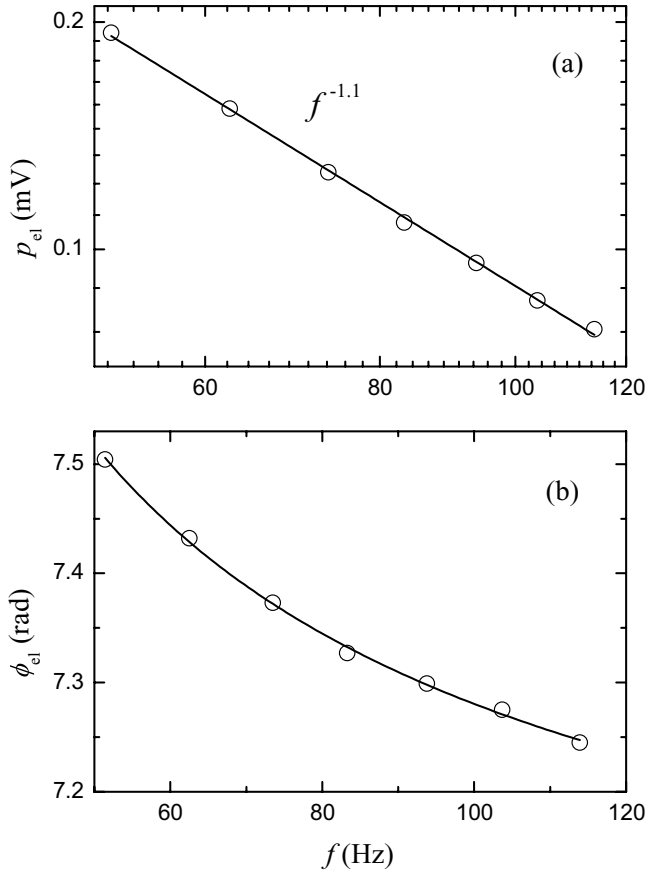


Figure 6. Typical dependence of the amplitude p_{el} (a) and the phase ϕ_{el} (b) of the PA signal on the modulation frequency f . The clear circles in the log–log plot in (a) correspond to the measured amplitude of the signal in mV, while the solid line corresponds to the fitted slope of the curve. In this case, a slope of -1.1 indicates that thermoelastic bending dominates in the generation of the PA signal. The clear circles in (b) correspond to the measured phase of the PA signal, while the solid line corresponds to a fit with equation (1). The results shown here correspond to the isotropic sample with $\eta_m = 0.076$.

of our samples, including the pure resin and pure magnetite ones. According to our discussion above, the value of the thermal diffusivity α_s is obtained by fitting the experimental data for the phase of the PA signal with equation (1) as shown in figure 6(b).

On an additional note, in order to verify that our experimental setup was operating properly, calibration measurements of the thermal diffusivity of an iron sample with thickness $l_s = 745 \mu\text{m}$ were systematically performed. For this particular sample, the thermal diffusion phenomenon dominates in the generation of the PA signal (not shown) and the thermal diffusivity value is obtained by fitting the experimental data with equations (2) and (3). We measured a value of $2.39 \pm 0.12 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ that agrees with the reported one, $2.3 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [23].

3.2. Measurement of ρc and the thermal conductivity

As shown in the schematic diagram of figure 5, one of the faces of the sample is illuminated with a constant flux of light; therefore, a lack of equilibrium between the illuminated

and non-illuminated faces of the sample is established. This phenomenon can be approximately described by a 1D equation when the thickness l_s of the sample (including the two coats of black paint) is much smaller than its transverse dimension. The conservation condition for the energy is

$$I_0 - \sigma T_i^4 - \sigma T_n^4 = \frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx, \quad (5)$$

where I_0 is the flux of incident light over the front face, σ is the Stefan–Boltzmann constant, T_i is the temperature of the *illuminated* face, T_n is the temperature of the *non-illuminated* (opposite) face, ρ is the mass density of the sample and c is its specific heat at constant pressure. In this equation we use explicitly the fact that the sample is painted with a thin coat of black paint that has an emissivity coefficient approximately equal to 1 [20].

For long times, when the equilibrium is reached and the fluxes of incident and emitted radiation cancel each other out, the illuminated and non-illuminated faces of the sample reach the saturation temperatures $T_{i, \text{max}}$ and $T_{n, \text{max}}$, respectively. Moreover, for the values of l_s and I_0 that we used in the laboratory, the condition $l_s dT(x, t)/dx \ll T_i(t) \approx T_n(t)$ is fulfilled; thus $T_{i, \text{max}} \approx T_{n, \text{max}}$.

Using the fact that c does not depend on the position and that it is practically constant in the interval of a few degrees above room temperature, equation (5) can be approximately solved for the decrease of temperature of the non-illuminated face of the sample, from $T_{n, \text{max}}$ to $T_{n,0}$, after the illumination is interrupted, with the resulting expression

$$T_n(t) = T_{n,0} + (T_{n, \text{max}} - T_{n,0}) \exp(-t/\tau_d). \quad (6)$$

Here, $T_{n,0}$ is the initial temperature of the sample before the illumination process starts. It is also the temperature that the sample reaches, for long times, after the illumination is interrupted. In this case, the mean relaxation time τ_d is given by

$$\tau_d = \frac{\rho c l_s}{8\sigma T_{n,0}^3}. \quad (7)$$

Details of this solution’s derivation can be found in [9].

Figure 7 shows a typical experiment on thermal relaxation for the composite samples studied here. The results shown in the figure correspond to the measured temperature T_n (clear circles)—as a function of time—of the non-illuminated face of the isotropic sample with $\eta_m = 0.076$, while the solid line corresponds to a fit with equation (6). Then, the value of the product ρc is obtained from equation (7), while the thermal conductivity k is calculated from the very well known relationship

$$k = \rho c \alpha_s. \quad (8)$$

A summary of the results obtained for all of the samples studied in this work is presented in table 1. The error of the thermal conductivity k was determined by propagating the errors that result from fitting the corresponding models to the experimental data in the measurements of the thermal diffusivity α_s and the volumetric heat capacity ρc .

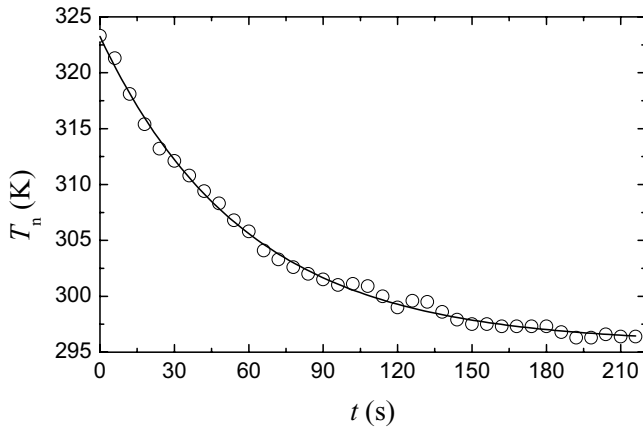


Figure 7. Typical experiment of the thermal relaxation for a composite sample. The clear circles correspond to the measured temperature T_n of the non-illuminated face of the sample as a function of the time t . These results correspond to the isotropic sample with $\eta_m = 0.076$. The solid line corresponds to a fit with equation (6).

3.3. The effective medium approximation

Since its invention, the effective medium approximation (EMA) has been employed in the study of several kinds of macroscopically inhomogeneous media. For example, the EMA can be used to estimate the effective properties of systems where a random distribution of inclusions is embedded in a given continuous matrix [26]. These properties include the dielectric function, the elastic modulus, the electrical conductivity and the thermal conductivity, the latter being the one that we are interested in here, in this work. If the inhomogeneities inside the medium are large enough, such that in each space portion of the material the behaviour of the property is described or controlled by macroscopic constitutive equations, it is only necessary to find a reasonable way of averaging the existing statistical variations in the material. Conversely, the same basic problem arises in different fields such as those of heat flow, diffusion and elastic properties [27–31].

In this work, we use the Maxwell–Garnett approximation, one of the most commonly used approximation methods. By nature of its construction, this approximation is exact only at first order in the volume fraction. At second order, there are big discrepancies with an error up to 50% [21]. In the case of composite materials, one evaluates their effective properties as a function of the properties of their components. Here, the Maxwell–Garnett approximation is applied to systems of two components, where one of them is considered as a continuum (polyester resin) that supports the other one (magnetite inclusions). Additionally, our composite samples were prepared in a regime of low concentration. In order to evaluate their effective thermal conductivity we used the following equation:

$$k = k_r + \frac{3\eta_m\gamma}{1 - \eta_m\gamma}k_r \quad (9)$$

with

$$\gamma = \frac{k_m - k_r}{k_m + 2k_r}, \quad (10)$$

where k_m and k_r are the magnetite and polyester resin thermal conductivities, respectively, while η_m is the volume fraction occupied by the magnetite particles [21]. In particular, these expressions should be able to predict the effective thermal conductivity of the isotropic samples where the inclusions are randomly distributed inside the matrix.

The broken curves with symbols in figure 8(a) show the measured thermal conductivity k for the isotropic (black dashed line with clear circles) samples and for the anisotropic longitudinal (red dotted line with solid squares) and transverse (blue dash-dotted line with solid triangles) samples as a function of the volume fraction concentration of magnetite particles, η_m . The black solid line corresponds to the Maxwell–Garnett EMA given in equations (9) and (10). As expected, our results show a good agreement between the experimental measurements for the isotropic samples with this approximation. Given the fact that magnetite has a larger (more than double according to table 1) thermal conductivity than the polyester resin matrix, the effective thermal conductivity of these samples should increase with the concentration of inclusions. Recent results on the development of numerical tools for mesoscopic systems have even extended the range of prediction for effective medium theories to include composite materials where the concentration of inclusions is not necessarily low, as long as the inclusions remain randomly distributed. Under these conditions, the effective thermal conductivity of composite samples still increases with the concentration of inclusions [32].

Contrastingly, the anisotropic longitudinal samples show a drop in the thermal conductivity for η_m above 0.061, while the anisotropic transverse samples show a non-trivial behaviour with η_m , as shown in figure 8(a), with lower thermal conductivities than the isotropic ones. It has been observed that disorder on crystallographic sites largely controls the thermal conductivity of mixed crystals and that mass disorder increases the anharmonic scattering of phonons through a modification of their vibration eigenmodes, resulting in an increase of the thermal resistivity [33–35]. Moreover, a model for anisotropic periodic composites with wire and cylindrical inclusions (nanowires and cylindrical nanowires), where the heat flow is applied in the longitudinal direction of the inclusions, predicts a decrease in the effective thermal conductivity due to the introduction of additional surface scattering in relation to the ballistic phonon transport [36]. Even though our composite samples are not crystalline, the formation of large *quasi-continuous* structures of inclusions and the development of *domains* in some of the anisotropic samples may explain the observed decrease in their effective thermal conductivity. In particular, the transverse section of the magnetite chains in anisotropic longitudinal samples increases with η_m , as can be appreciated in figures 3(e) and (f). Nonetheless, in samples with $\eta_m \leq 0.061$, these structures are isolated and commensurate with those present in isotropic samples with similar concentrations. Moreover, the magnetite chains are more evenly distributed inside the matrix than in the isotropic samples themselves. For these samples, a good correspondence with the EMA is observed—for some samples it is even better than that of similar isotropic samples! In

Table 1. Summary of the results for the properties of the samples studied in this work. The second block corresponds to the isotropic samples, while the third and fourth correspond to the anisotropic longitudinal and transverse samples, respectively.

η_m (v.f.)	l_s (μm)	ρ (kg m^{-3})	$\alpha_s \times 10^{-6}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$\rho c \times 10^5$ ($\text{J m}^{-3} \text{K}^{-1}$)	k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Resin	1032	1100	24.65 ± 1.08	8.36 ± 0.48	20.60 ± 1.48
Magnetite	908	5200	48.49 ± 3.60	13.30 ± 0.35	64.49 ± 5.12
0.013	1047	1150	28.96 ± 0.66	6.96 ± 0.19	20.14 ± 0.70
0.032	1020	1230	29.45 ± 0.81	7.30 ± 0.26	21.49 ± 0.96
0.034	1066	1240	31.78 ± 0.69	6.68 ± 0.17	21.21 ± 0.71
0.062	973	1360	29.25 ± 0.75	7.07 ± 0.27	20.67 ± 0.94
0.066	1024	1370	29.60 ± 1.23	6.94 ± 0.16	20.55 ± 0.97
0.076	980	1410	29.66 ± 0.75	7.00 ± 0.18	20.76 ± 0.74
0.077	980	1420	30.97 ± 0.83	7.13 ± 0.20	22.06 ± 0.85
0.089	895	1470	24.85 ± 0.49	9.10 ± 0.26	22.63 ± 0.78
0.016	962	1168	30.90 ± 0.62	6.84 ± 0.22	21.13 ± 0.81
0.042	1014	1273	31.66 ± 1.52	6.73 ± 0.22	21.31 ± 0.81
0.049	996	1304	31.86 ± 0.44	6.73 ± 0.19	21.44 ± 0.66
0.061	953	1352	28.25 ± 0.99	8.14 ± 0.14	22.98 ± 0.89
0.064	956	1364	22.43 ± 0.29	6.99 ± 0.15	15.67 ± 0.40
0.069	998	1383	22.91 ± 0.51	6.33 ± 0.18	14.49 ± 0.51
0.014	805	1158	22.62 ± 0.31	7.20 ± 0.20	16.28 ± 0.50
0.023	960	1194	31.60 ± 1.52	5.47 ± 0.19	17.27 ± 1.02
0.033	982	1238	33.51 ± 0.42	5.77 ± 0.18	19.34 ± 0.66
0.039	900	1261	30.29 ± 0.28	6.79 ± 0.23	20.57 ± 0.73
0.041	981	1271	28.41 ± 0.69	6.58 ± 0.16	18.69 ± 0.64
0.044	1002	1281	23.73 ± 0.56	7.38 ± 0.19	17.50 ± 0.60
0.051	995	1310	19.08 ± 0.98	6.56 ± 0.18	12.51 ± 0.72
0.052	995	1316	15.95 ± 0.69	6.94 ± 0.23	11.06 ± 0.60

contrast, it is only for the anisotropic longitudinal samples with concentration $\eta_m > 0.061$ that the inclusion structure has a counterintuitive effect, with a sharp drop in their thermal conductivity. As is apparent in figure 3(f), above this ‘critical’ concentration, the transverse section of the magnetite chains becomes so large that the chains are able to aggregate laterally, with the consequent formation of elongated structures and the development of domains of magnetite and resin. Obviously, such samples cannot be described with the Maxwell–Garnett EMA, as the inclusions are no longer randomly distributed. For these, an analysis of the inclusion structure is provided below.

3.4. The inclusion structure and thermal conduction

In order to explain the decrease in thermal conductivity for some of the anisotropic samples, we analysed the multifractality and lacunarity of some of them.

The typical singularity spectrum, $f(\alpha)$, and generalized fractal dimension, $D(Q)$, are presented for isotropic samples in figures 9(a) and (d), for anisotropic longitudinal samples in figures 9(b) and (e), and for anisotropic transverse samples in figures 9(c) and (f), respectively. These results were obtained using the plug-in *FracLac* for *ImageJ* from binarized images such as those presented in the even rows of figure 3. In these images, the black patterns correspond to the inclusion structure, while the white areas correspond to the resin matrix. This open software calculates both quantities using the box counting method, which has been successfully applied for this kind of analysis for other systems [37, 38]. When the image analysed has a pattern with multifractal properties, the function $D(Q)$ versus Q is decreasing and sigmoidal around $Q = 0$. In our samples, this occurs for the isotropic and

anisotropic longitudinal ones, exemplified in figures 9(d) and (e). In the case of anisotropic transverse samples, they show a monofractal pattern, as the plot for $D(Q)$ tends to be horizontal for $Q > 0$, as shown in figure 9(f).

The generalized fractal dimension is usually used in combination with other multifractal measures such as the singularity spectrum $f(\alpha)$. The latter is used to characterize the variety within a pattern regarding the scale at which the pattern is observed. Monofractals show less variation than multifractals in their dependence of $f(\alpha)$ on α . The singularity spectrum for a monofractal (see figure 9(c)) converges to a value, while the spectrum for a multifractal is typically humped (see figures 9(a) and (b)). From the behaviour of the singularity spectra obtained for our samples, the results obtained from the generalized fractal dimension are confirmed, in that the inclusion structures of isotropic and anisotropic longitudinal samples have multifractal characteristics, while the structure in anisotropic transverse samples is monofractal.

Additionally, the mean lacunarity of the inclusion structure, Λ_i , and that of the matrix, Λ_m , were obtained with *FracLac* from the binarized images. The results are shown in figure 8(b). In short, a lacunarity analysis is a multiscaled method for describing patterns of spatial dispersion [39]. In contrast with measures such as the fractal dimension, which describes how much space is filled, lacunarity indicates how the space is filled. In this sense, lacunarity is a parameter that describes the distribution of the sizes of gaps or *lacunae* in a given structure. Greater lacunarity reflects a greater size distribution of the lacunae or, put another way, a higher degree of ‘gappiness’, although it has been also defined as visual texture, inhomogeneity, translational and rotational invariance, etc. Nonetheless, lacunarity pertains to both gaps

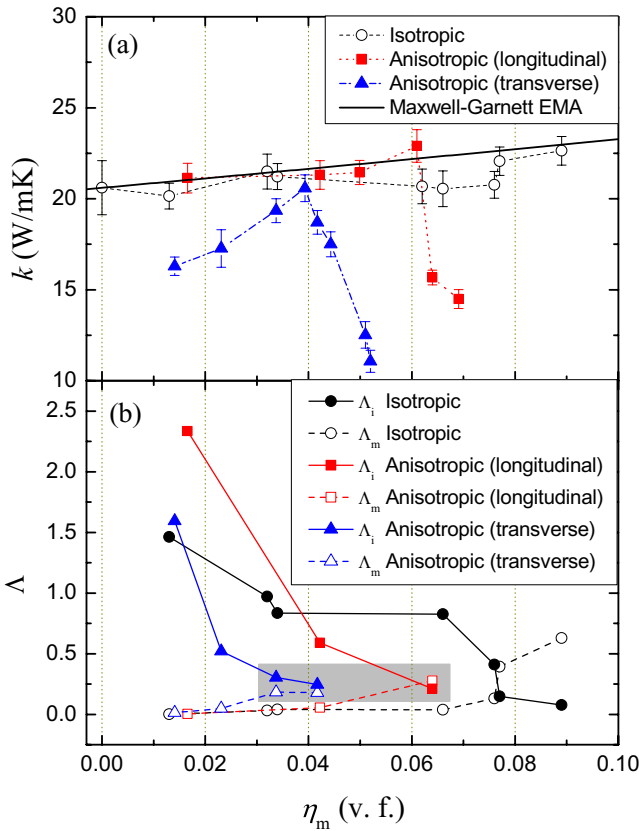


Figure 8. In (a), the curves with broken lines correspond to the measured thermal conductivity k of the samples studied here as a function of η_m . The transverse bars correspond to the propagated experimental error, while the black solid curve corresponds to the Maxwell–Garnett EMA given in equations (9) and (10). Notice the good correspondence of k on η_m for the isotropic samples and the non-trivial dependence of k on η_m for the anisotropic samples. (b) Mean lacunarity Δ for selected samples. The solid curves with solid symbols correspond to the mean lacunarity of the inclusion structure, Δ_i , while the dashed curves with clear symbols correspond to the mean lacunarity of the matrix, Δ_m . Notice how Δ_i or Δ_m remains very low while the other is high for isotropic samples. In contrast, for anisotropic (longitudinal and transverse) samples with large enough concentrations (those inside the grey square in the figure), that cannot be described by the standard Maxwell–Garnett EMA, Δ_i and Δ_m are both moderate and commensurate due to the development of inclusion and matrix domains (see the text for details).

and heterogeneity, and has been applied to the study of many different systems including microvascular ones [40].

In figure 8(b) one can appreciate that, for isotropic samples, Δ_i (the black solid curve with solid circles) or Δ_m (the black dashed curve with clear circles) remains very low while the other is high. This is also the case for the anisotropic longitudinal samples with thermal conductivities in agreement with the EMA—for these, $\eta_m \leq 0.061$ —where Δ_i (the red solid curve with solid squares) is large while Δ_m (the red dashed curve with clear squares) is very low. We associate this behaviour with the fact that the inclusions or inclusion structures formed inside the matrix are randomly distributed, thus fulfilling the conditions of the EMA used in this work. In consequence, either the inclusion structure or the matrix retains a high degree of homogeneity and translational and

rotational invariance. On the other hand, even when some of the anisotropic transverse samples with the smaller η_m show this behaviour, where Δ_i (the blue solid curve with solid triangles) is large and Δ_m (the blue dashed curve with clear triangles) very small, these samples, along with the rest of the anisotropic transverse ones, cannot be described using the EMA, as they do not fulfil the condition of having randomly distributed inclusions. This is obviously due to the formation of large chains of magnetite particles across the matrix, all aligned in the same direction.

It is interesting to note that anisotropic longitudinal samples with $\eta_m > 0.061$ have moderate values for Δ_i and Δ_m that are commensurate. This is also the case for anisotropic transverse samples as η_m increases, behaviour that is pointed out in figure 8(b) for the data inside the grey square, that can be associated with the development of domains of inclusions and matrix. See, for example, figures 3(f), (g) and (h) where one can identify large and elongated structures of magnetite particles intertwined with portions of matrix with zero or very low concentration of inclusions. From the point of view of the lacunarity analysis, this structure retains a moderate degree of homogeneity and translational and rotational invariance, both in the inclusion structure and in the matrix itself. At this point, it is necessary to remind ourselves that the samples from which these images were obtained are very thin ($\sim 100 \mu\text{m}$) and only depict a few layers of inclusion structure. One must extrapolate this to the thicker ($\sim 1 \text{ mm}$) samples that were thermally characterized, where domains of inclusion structures and matrix overlap in a disorderly fashion, each one presenting a high thermal impedance or resistivity to the one below, thus quenching the thermal transport in the direction of illumination. Our observation is consistent with the prediction of the model developed for fractal-like tree networks proposed by Yu and Li [22]. They found that the effective thermal conductivity of composites with such inclusion networks decreases with increase of the length of the branches or density of the network. Moreover, they conclude that the thermal conductivity of the network itself may be less than that of the original material by several orders of magnitude. For our composite samples which present long chains of inclusions in a fractal or multifractal structure this seems to be the case, with a drop in their effective thermal conductivity, as it is apparent that the inclusion structure has a lower thermal conductivity than the magnetite and resin themselves.

4. Conclusions

In this paper, we have studied the thermal conductivity of isotropic and anisotropic samples consisting of a polyester resin matrix with embedded inclusions of magnetite particles in a fractal structure. Our results show that all of the isotropic samples and some of the anisotropic longitudinal ones, where the distribution of inclusions or inclusion structures (with these structures isolated from each other) remains random, present an effective thermal conductivity that can be described using the standard Maxwell–Garnett effective medium approximation. In contrast, some of the anisotropic

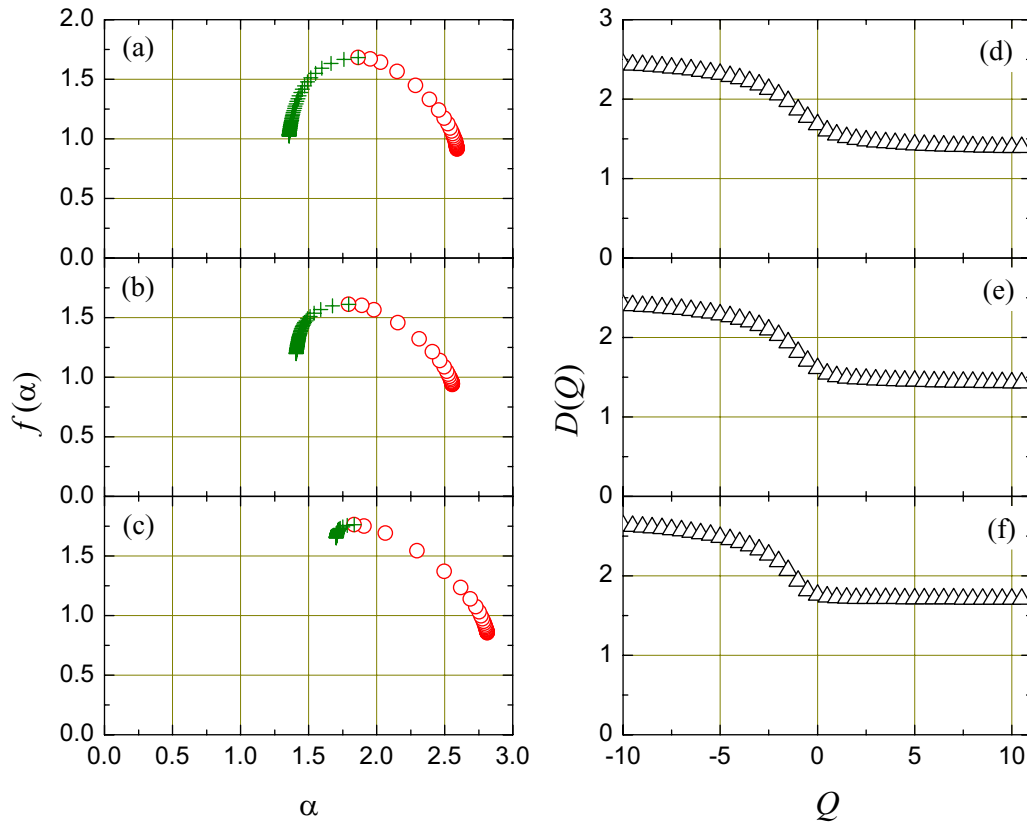


Figure 9. Typical singularity spectrum $f(\alpha)$ and generalized fractal dimension $D(Q)$ for an isotropic sample, (a) and (d), an anisotropic longitudinal sample, (b) and (e), and an anisotropic transverse sample, (c) and (f), respectively. Notice the humped shape of $f(\alpha)$ for the isotropic and the anisotropic longitudinal samples in (a) and (b). This feature, in combination with the slightly negative slope of $D(Q)$ for $Q > 0$ in (d) and (e), is a signature of a multifractal inclusion structure. In contrast, anisotropic transverse samples show a convergent and truncated $f(\alpha)$, and a flatter dependence of $D(Q)$ on Q for $Q > 0$, shown in (c) and (f), respectively. These characteristics constitute a signature of a monofractal inclusion structure. In particular, the results shown here correspond to the isotropic sample with $\eta_m = 0.034$ in (a) and (d), the anisotropic longitudinal sample with $\eta_m = 0.042$ in (b) and (e), and the anisotropic transverse sample with $\eta_m = 0.033$ in (c) and (f).

longitudinal samples and all of the anisotropic transverse ones, where the development of long chains of magnetite particles leads to the formation of magnetite and resin domains in a multilayered fashion, show a drop in their measured thermal conductivity with values lower than those of the isotropic ones. These samples cannot be described using the Maxwell–Garnett approximation; however, our results are consistent with the work of Yu and Li [22] on the effective thermal conductivity of composite samples with a fractal inclusion structure. Our study indicates that the thermal conductivity of the magnetite inclusion structure has a lower thermal conductivity than the magnetite and resin themselves, making the effective thermal conductivity of these samples highly dependent on the structural properties of the inclusion arrangement. The results of this study could be used to direct the development of composite materials with tuned effective thermal conductivities, by controlling the aggregation processes in the inclusion structure.

Acknowledgments

This work was partially supported by CONACyT and by SEP through the grant PROMEP/103.5/10/7296. The authors are

grateful to R Silva-González (BUAP) for the SEM micrographs and to M E Mendoza (BUAP) for the XRD measurements. VD is grateful to V M Kenkre (UNM) for hospitality.

References

- [1] George S D, Saravanan S, Anantharaman M R, Venkatachalam S, Radhakrishnan P, Nampoore V P N and Vallabhan C P G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235201
- [2] Agoudjil B, Ibos L, Candau Y and Majesté J-C 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 055407
- [3] Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P and Negi Y S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 085403
- [4] Taguchi T, Igawa N, Yamada R and Jitsukawa S 2005 *J. Phys. Chem. Solids* **66** 576
- [5] Liu J and Yang R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174122
- [6] Vincent C, Silvain J F, Heintz J M and Chandra N 2012 *J. Phys. Chem. Solids* **73** 499
- [7] Boulouah A, Longuemart S, Hus P and Sahraoui A H 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 055302
- [8] Narayana S and Sato Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 214303
- [9] Dossetti-Romero V, Méndez-Bermúdez J A and López-Cruz E 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 9725
- [10] Rosencwaig A and Gersho A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 64
- [11] Perondi L F and Miranda L C M 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2955

- [12] Yáñez-Limón J M, González-Hernández J, Alvarado-Gil J J, Delgadillo I and Vargas H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 16321
- [13] Bernal-Alvarado J and Vargas-Luna M 2002 *Anal. Sci.* **17** s309–11
- [14] George N A, Vallabhan C P G, Nampoore V P N, George A K and Radhakrishnan P 2001 *Opt. Eng.* **40** 1343
- [15] George N A 2002 *Smart Mater. Struct.* **11** 561
- [16] Donado F, Mendoza M E, Dossetti V, López-Cruz E and Carrillo J L 2002 *Ferroelectrics* **270** 93
- [17] Vargas-Luna M, Gutiérrez-Juárez G, Rodríguez-Vizcaíno J M, Varela-Nájera J B, Rodríguez-Palencia J M, Bernal-Alvarado J, Sosa M and Alvarado-Gil J J 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 1532
- [18] Haisch C 2012 *Meas. Sci. Technol.* **23** 012001
- [19] Martínez-Torres P, Zambrano-Arjona M, Aguilar G and Alvarado-Gil J J 2012 *Int. J. Thermophys.* **33** 1892
- [20] Hatta I 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50** 292
- [21] Choy T C 1999 *Effective Medium Theory: Principles and Applications* (New York: Oxford University Press)
- [22] Yu B and Li B 2006 *Phys. Rev. E* **73** 066302
- [23] Lide D R 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [24] Cornell R M and Schwertmann U 2003 *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (Damstadt, HE: Wiley-VCH)
- [25] Zhao H, Saatchi K and Häfeli U O 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 1356
- [26] Stroud D 1998 *Superlatt. Microst.* **23** 567
- [27] Landauer R 1978 *AIP Conf. Proc.* **40** 2
- [28] Bjorneklett A, Haukeland L, Wigren J and Kristiansen H 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 4043
- [29] Merrill W A, Diaz R E, LoRe M M, Squires M C and Alexopoulos N G 1999 *IEEE Trans. Antennas Propag.* **47** 142
- [30] Gao L and Zhou X F 2006 *Phys. Lett. A* **348** 355
- [31] Mattea M, Urbicain M J and Rotstein E 1986 *J. Food Sci.* **51** 113
- [32] Wang M, Wang J, Pan N and Chen S 2007 *Phys. Rev. E* **75** 036702
- [33] Giesting P A and Hofmeister A M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144305
- [34] Albrecht J D, Knipp P A and Reinecke T L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134303
- [35] Garg J, Bonini N, Kozinsky B and Marzari N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 045901
- [36] Yang R, Chen G and Dresselhaus M S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 125418
- [37] Chhabra A and Jensen R V 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1327
- [38] Posadas A N D, Giménez D, Bittelli M, Vaz C M P and Flury M 2001 *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65** 1361
- [39] Plotnick R E, Gardner R H, Hargrove W W, Prestegard K and Perlmutter M 1996 *Phys. Rev. E* **53** 5461
- [40] Gould D J, Vadakkan T J, Poché R A and Dickinson M E 2011 *Microcirculation* **18** 136