



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

PROPIEDADES TÉRMICAS DE BICAPAS DE MATERIALES COMPUESTOS CON ESTRUCTURA FRACTAL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA:

M.C. JUAN JOSÉ REYES SALGADO

ASESOR(ES):

**DR. VÍCTOR DOSSETTI ROMERO
DR. JOSÉ LUIS CARRILLO ESTRADA**

DICIEMBRE 2014

Agradecimientos

Agradezco a CONAVyT (PROMEP/103.5/10/7296) y a la VIEPBUAP (DORV-EXC13-I y CAEJEXC14-G), por el apoyo parcial de este trabajo.

Agradezco al Dr. R. Silva Gonzalez (BUAP), por su ayuda en la toma de las micrografías con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Agradezco a la Dra. M.E. Mendoza (BUAP), por su ayuda en la toma de micrografías con el microscopio óptico de transmisión.

Agradezco al Dr. A. Méndez Blas (BUAP) y al Dr. E. Quiroga González (BUAP), por el equipo óptico suministrado durante el desarrollo de la parte experimental.

Agradezco a mis asesores, Dr. V. Dossetti Romero (BUAP) y al Dr. J.L. Carrillo Estrada (BUAP), por todo el apoyo mostrado durante el desarrollo de este trabajo.

Agradezco a mis padres, porque gracias a su apoyo incondicional he logrado alcanzar mis metas.

Agradezco a mi hermana, por todos los consejos que me han ayudado a superar los obstáculos en la vida.

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades de transporte térmico de muestras en forma de disco, consistentes en dos capas de material compuesto. Cada capa consta de una matriz de resina poliéster en la cual se dispersaron partículas de magnetita. Estas capas compuestas se prepararon bajo la acción de un campo magnético estático, resultando en estructuras anisotrópicas de inclusiones con la formación de cadenas de partículas de magnetita paralelas a las caras de las capas. Por medio de la espectroscopia fotoacústica y de relajación térmica, se midieron experimentalmente la difusividad y conductividad térmicas efectivas de los sistemas bicapa. Dos tipos de bicapas fueron preparados. En uno, se formó una capa de material compuesto encima de una capa de resina, variando el espesor relativo de las capas y la concentración de inclusiones de la capa compuesta. Desde el punto de vista teórico, las propiedades térmicas efectivas de este tipo de bicapas corresponden a las predicciones del modelo de Mansanares *et al.*, propuesto en 1990, con base en el conocimiento de las propiedades térmicas de cada una de las capas que conforman al sistema. El segundo tipo de bicapas consta de dos capas compuestas, cada una con la misma concentración de inclusiones y el mismo espesor, donde sólo se varió sistemáticamente el ángulo entre sus estructuras de inclusiones. Para éstas, el modelo de Mansanares *et al.* predice una difusividad térmica efectiva constante, independiente del ángulo entre las estructuras de inclusiones. Sin embargo, nuestros resultados muestran un comportamiento no trivial de su difusividad y conductividad térmicas como función de este ángulo. A través de un análisis multifractal y de lagunaridad, en este trabajo explicamos la respuesta térmica observada en términos de la complejidad de la interfaz entre las capas. En este tipo de bicapas, el traslape de dominios de inclusiones y matriz en la interfaz, da origen a una resistencia térmica debida a la diferencia entre la efusividad que cada capa presenta a la otra. Los resultados de este trabajo pueden ser empleados en el desarrollo de materiales con una respuesta térmica controlable en tiempo real.

Abstract

In this work we studied the thermal transport properties of disk-like samples consisting of two layers of composite material. Each layer consists of a polymer resin matrix where magnetite particles have been dispersed. The composite layers were prepared under the action of a static magnetic field, resulting in anisotropic inclusion structures with the formation of magnetite-particles chains parallel to the faces of the samples. By means of photoacoustic spectroscopy and thermal relaxation, the effective thermal diffusivity and conductivity of the bilayer systems were experimentally measured. Two kinds of bilayers were prepared. In the first, a composite layer was formed on top of a resin layer, varying their relative thickness and the concentration of inclusions of the composite layer. From a theoretical point of view, the effective thermal properties of this kind of bilayers correspond to the predictions of the model by Mansanares *et al.*, introduced in 1990, based on knowledge of the thermal properties of each of the layers conforming the system. The second kind of bilayers consists of two composite layers, each of them with the same concentration of inclusions and the same thickness, where only the angle between their inclusion structures was systematically varied. For these, the model by Mansanares *et al.* predicts a constant effective thermal diffusivity, independent of the angle between the inclusion structures. Nonetheless, our results show a non-trivial behavior of their thermal diffusivity and conductivity as a function of this angle. Through a multifractal and lacunarity analysis, in this work we explain the observed thermal response in terms of the complexity of the interface between the layers. In this kind of bilayers, the overlap between inclusion and matrix domains at the interface, gives rise to a thermal resistance due to the difference in the effusivity that each layer presents to the other one. Results for this work can be used in the development of materials with a real-time controllable thermal response.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Materiales compuestos	1
1.2. Materiales Inteligentes	3
1.3. Propiedades térmicas de los materiales compuestos	5
1.4. Objetivos	7
2. Detalles teóricos	9
2.1. Espectroscopia Fotoacústica	9
2.1.1. Modelo de Rosencwaig y Gersho	10
2.1.2. Celda fotoacústica cerrada	12
2.1.3. Celda fotoacústica de volumen mínimo	14
2.1.4. Casos especiales	16
2.1.5. Flexión termoelástica	18
2.2. Método de relajación térmica	21
2.3. Propiedades efectivas de materiales compuestos	24
2.3.1. Propiedades térmicas en sistema de dos capas	25
2.3.2. Estructura compleja y propiedades efectivas	30
3. Detalles experimentales	37
3.1. Preparación de las inclusiones de magnetita	37
3.2. Fabricación de muestras	39
3.3. Bobinas de Helmholtz	41
3.4. Medición de la difusividad térmica	42
3.5. Medición de la capacidad calorífica volumétrica	43
4. Resultados y discusión	49
4.1. Determinación de las propiedades térmicas	49
4.2. Propiedades térmicas de las muestras MCC	49
4.3. Resistencia térmica de la interfaz	53

1.1. Materiales compuestos

Un **material compuesto** es un sistema formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más constituyentes (en escalas macroscópicas o microscópicas) con una clara interfaz que los separa, de tal manera que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí [1].

El estudio de los materiales compuestos es actualmente de gran interés para la ciencia, tanto básica como aplicada. Esto se debe a que sus propiedades físicas presentan cambios importantes como función de su composición con respecto a las propiedades físicas de sus componentes. Como consecuencia, estos sistemas son excelentes prospectos para una amplia gama de aplicaciones. Como se mencionó antes los materiales compuestos se componen de dos o más materiales con propiedades físicas o químicas significativamente diferentes. Los materiales que conforman a este tipo de sistema se encuentran en una mezcla tal que puede describirse como la coexistencia de dos o más fases [2]. A la componente mayoritaria, la cual sirve de soporte estructural a las otras, se le denomina *matriz*. El resto de los materiales presentes se denominan *inclusiones*. Con base en el tipo de matriz, podemos clasificarlos como materiales compuestos de matriz polimérica (CMP), compuestos de matriz metálica (CMM) y compuestos de matriz cerámica (CMC). Dependiendo de la forma de las inclusiones, es posible obtener una gran variedad de estructuras que, por su morfología general, se clasifican como materiales compuestos granulares, fibrilares, laminares, aglomerados, entre otros [1] (ver, por ejemplo, Figura 1.1).

Obviamente, estos materiales son no homogéneos a escalas del tamaño de las inclusiones; sin embargo, a escalas mucho mayores y bajo ciertas condiciones pueden considerarse como homogéneos [2, 3]. Generalmente, las propiedades físicas de los materiales compuestos no corresponden a un promedio aritmético simple de las propiedades de sus componentes. Esto se debe a que en las interfaces entre la matriz y las inclusiones, se generan excitaciones que no existen en los medios por separado. Estas excitaciones pueden llegar a ser determinantes en las propiedades físicas del sistema compuesto [4]. Este hecho se ilustra en la Figura 1.2.

El estudio teórico de este tipo de materiales ha inspirado el desarrollo de lo que se

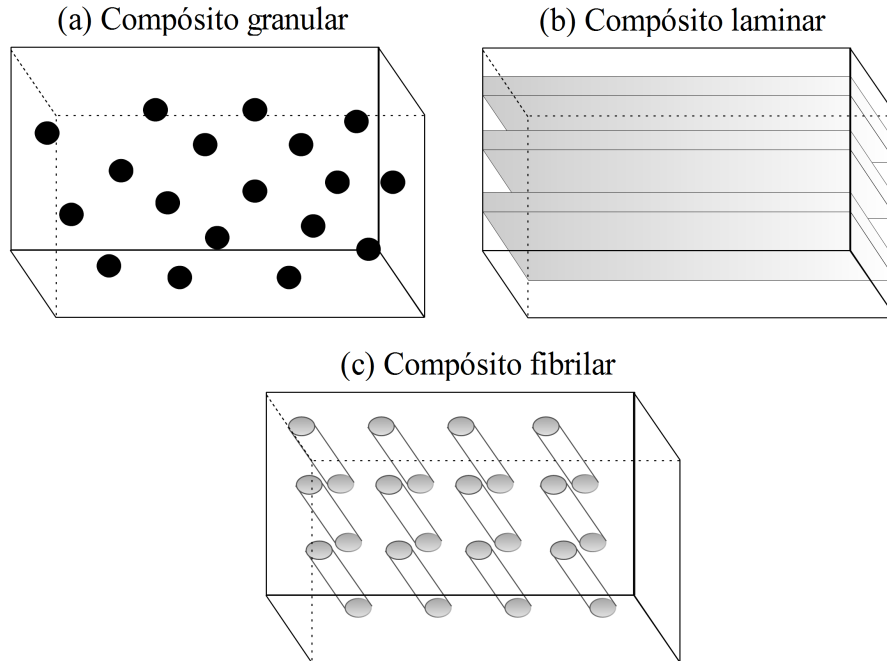


Figura 1.1: Diagrama esquemático de materiales compuestos (a) granulares, (b) laminares y (c) fibrilares.

conoce como teoría de medios efectivos (TME), la cual se ha desarrollado a lo largo de varias décadas. El objetivo específico de esta teoría es explicar y predecir propiedades físicas de sistemas inhomogéneos, modelándolos como un medio homogéneo con propiedades físicas equivalentes a las del material compuesto. Esto por supuesto adopta, como punto de partida, el conocimiento de las propiedades físicas de sus componentes por separado [5, 6, 7].

Una hipótesis importante para el desarrollo de esta teoría es que las inclusiones se encuentran distribuidas de forma homogénea e isotrópica dentro de la matriz. Cuando este no es el caso, la TME tiene un alcance limitado, es decir, cuando la estructura de inclusiones es inhomogénea, anisotrópica y compleja, más aún, si esta presenta propiedades fractales.

En este trabajo, se estudiaron las propiedades térmicas de materiales compuestos por una matriz de resina poliéster con inclusiones de partículas de magnetita mineral, en particular, sistemas bicapa donde cada capa puede constar de un material compuesto. Los materiales con matriz polimérica, con partículas metálicas y no metálicas, son estudiados en la actualidad debido a sus aplicaciones, que se pueden encontrar hasta en reactores de fusión [8]. En general, estos materiales son interesantes debido al hecho de que sus propiedades térmicas son semejantes a las propiedades de sus inclusiones, mientras que las propiedades mecánicas y los métodos de procesamiento son semejantes a las de los plásticos. Sin embargo, se ha encontrado que los materiales CMP pueden ser extremadamente útiles para aplicaciones como disipadores de calor en el embalaje de electrónicos, lo que requiere de nuevos compuestos con conductividad térmica relativamente alta [9]. De manera adicional, en los últimos años se han desarrollado otras como actuadores [10], prótesis dentales [11], y las que aprovechan sus

características como semiconductores [12].

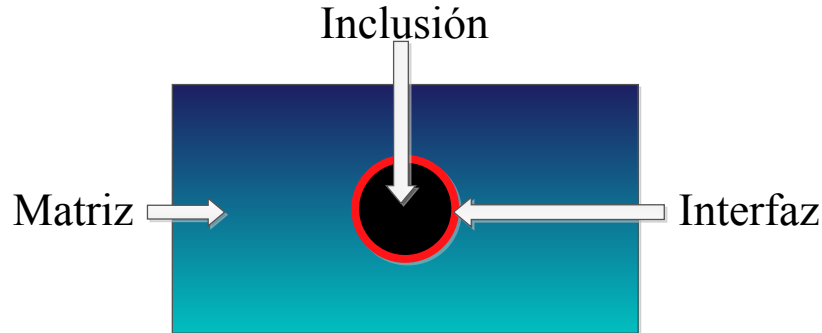


Figura 1.2: Diagrama esquemático donde se ilustra para una inclusión embebida en una matriz dada la interfaz entre ellas. En dicha interfaz pueden generarse excitaciones que no existen en las componentes del material compuesto por separado.

Una de las ventajas que representa el utilizar una matriz polimérica, radica en la posibilidad de incorporarle partículas con respuesta magnética en diferentes fracciones de volumen durante su fase líquida, de tal forma que las partículas pueden ser dispersadas de manera homogénea. En contraste, bajo la acción de campos magnéticos, estas partículas se agregan dando lugar a la formación de cadenas cuya distribución puede derivar en una estructura compleja. Posteriormente, cuando la resina alcanza su fase sólida, las partículas y/o cadenas permanecerán en su posición, haciendo posible caracterizarlas mediante técnicas experimentales destinadas para sólidos.

1.2. Materiales Inteligentes

Los materiales inteligentes son aquellos que poseen una o más propiedades que pueden ser modificadas significativamente de manera controlada por un estímulo externo (tales como tensión mecánica, temperatura, humedad, pH o campos eléctricos o magnéticos) de manera reversible [1]. Estos materiales también son denominados como activos o multifuncionales [13].

Por su sensibilidad y respuesta, estos materiales pueden ser utilizados para el diseño y desarrollo de sensores y/o actuadores. Algunos de estos materiales se conocen ya desde hace muchos años, pero la mayoría se han desarrollado recientemente. En algunos casos estos materiales constan de componentes orgánica e inorgánicas, haciendo su comportamiento diverso debido a su sensibilidad a una amplia variedad de fenómenos físicos y químicos. En la actualidad en el desarrollo de nuevas tecnologías como la microelectrónica ha posibilitado el diseño y la síntesis de estructuras orgánico-poliméricas con propiedades activas predefinidas [13].

Por ejemplo, hace no muchos años uno podía maravillarse ante pantallas de cristal líquido (LCD) que permitieron el desarrollo de dispositivos electrónicos móviles como ordenadores, teléfonos móviles, etc. Posteriormente pudimos presenciar la aparición de los OLEDs (Organic Light-Emitting-Diodes), lo que permitió el desarrollo de pantallas con base en multicapas de polímeros que emiten luz ante pequeños estímulos eléctricos, permitiendo el desarrollo de dispositivos más ligeros y flexibles. Ya se

comercializan video cámaras con este tipo de pantallas (Kodak Easyshare LS633), así como lámparas planas para sistemas de seguridad y señalización [13]. El desarrollo de materiales inteligentes también ha permitido la fabricación de prótesis con el uso de aleaciones con memoria de forma (SMA), las cuales constan de los llamados alambres musculares, que son alambres delgados de alta resistencia mecánica, compuestos por una aleación de Níquel y Titanio (comercialmente “Nitinol”) [14].

Los materiales inteligentes pueden agruparse de acuerdo con en el tipo de estímulo al que responden o comportamiento que presentan como [14]:

- **Materiales electro y magnetoactivos.** Son materiales que actúan o reaccionan ante cambios eléctricos o magnéticos, ampliamente empleados en el desarrollo de sensores. Desarrollos recientes basados en materiales conductores poliméricos, han dado paso a los EAPs (Electro Active Polymers), lo cual ha derivado en el desarrollo de músculos artificiales.
- **Materiales piezoeléctricos.** Son materiales con la capacidad para convertir la energía mecánica en energía eléctrica y viceversa, ampliamente utilizados como sensores y actuadores, vibradores, micrófonos, etc. En la actualidad, además de los de tipo cerámico, existen polímeros piezoeléctricos como el PVDF, que en forma de capas delgadas es fácilmente incorporable en plásticos y materiales compuestos.
- **Materiales electro y magnetoreológicos.** Son materiales capaces de alterar su propiedades reológicas ante variaciones del campo aplicado. Éstos consisten en suspensiones de partículas con respuesta eléctrica o magnética en diversos tipos de fluidos (aceites hidrocarburos, silicon o agua), bajo la acción de un campo este tipo de materiales pueden cambiar su viscosidad, por ejemplo, de forma rápida y reversible. Por eso, han encontrado su aplicación, por ejemplo, en amortiguadores inteligentes con aplicaciones automotrices o de ingeniería civil.
- **Materiales fotoactivos.** En este tipo de materiales pueden darse fenómenos como la electroluminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, es decir, luminiscencia en general. En el caso de materiales electroluminiscentes estos emiten luz cuando son expuestos a impulsos eléctricos, mientras que los fluorescentes y fosforescentes responden a estímulos de iluminación. Materiales electroluminiscentes se han dispuesto en forma de películas delgadas (lámparas planas) se ha combinado con piezas plásticas mediante técnicas como IMD (del inglés In Mold Decoration) para el desarrollo de objetos tridimensionales que emiten luz.
- **Materiales cromoactivos.** En este tipo de materiales presentan una respuesta termocrómica, fotocromica o piezocrómica, es decir, son materiales que modifican su color ante cambios de temperatura, luz o presión, respectivamente. Los materiales termocrómicos pueden ya encontrarse en forma de etiquetas de control de temperatura (termómetros), artículos de hogar (sartenes), juguetes (estampas que al frotar muestran una imagen), etc.

- **Materiales con memoria de forma.** Se definen como aquellos materiales capaces de “recordar” su forma, es decir, capaces de recuperar su forma inicial después de haber sido deformados. Este efecto de memoria de forma se puede producir por un cambio térmico o magnético en algunas aleaciones metálicas SMA y algunos materiales poliméricos.

Hoy en día, los materiales inteligentes se aplican en sistemas de monitorización y control activo en muchos procesos y en algunos productos. Más aún, estos materiales pueden llegar a ser incorporados durante el proceso de elaboración de un producto dado, de manera integrada, lo que permite combinar diferentes materiales activos en un sólo diseño, reduciendo y simplificando los procesos de fabricación. En el sector de envases y embalajes, los materiales activos permiten garantizar la calidad de los productos, además de ayudar a controlar los procesos de producción y distribución, mediante envases que controlan la duración del contenido (películas de polímeros biocidas), defendiéndolo contra la contaminación por microorganismos por ejemplo [14].

1.3. Propiedades térmicas de los materiales compuestos

Controlar la conducción térmica en materiales compuestos implica cambios en su estructura y composición, que es un área de estudio de interés por sus potenciales aplicaciones como baterías poliméricas, polímeros conductores [15, 16], diodos orgánicos emisores de luz [17], compósitos con nanotubos de carbono [18], análogos térmicos a transistores eléctricos [19], entre otras. En particular, el control de la estructura de inclusiones parece ser prometedor, ya que permite ajustar las propiedades térmicas del material compuesto sin tener que cambiar los materiales que lo componen [20]. Por otro lado, el estudio de la conducción térmica en sistemas multicapa es de gran interés, debido al aumento en el desarrollo de recubrimientos para aplicaciones que abarcan desde dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, pegamentos y turbinas entre otros [21]. Este tipo de estudios podrían conducir al desarrollo de materiales inteligentes con una respuesta térmica controlable en tiempo real, que han tenido gran demanda en aplicaciones como el control de temperatura en naves espaciales y satélites [22], en interruptores térmicos [23, 24], y en la “electrónica” de calor (*heattronics*) [25, 26] por mencionar algunos. Vale la pena señalar algunos avances realizados con fluidos magnéticos, en la dirección de poder controlar sus propiedades térmicas como función de la concentración de partículas y la aplicación de campos magnéticos. En este tipo de fluidos se puede observar que la formación de cadenas por las partículas embebidas mejora en gran medida su conductividad térmica en la dirección de las cadenas [27, 28, 29, 30, 31].

Para entender mejor estas estructuras complejas, es necesario mencionar que un fractal es una estructura geométrica cuyo volumen escala con una potencia no entera con respecto al espacio que ocupa y con propiedades de autosimilaridad [32, 33]. Objetos fractales se han utilizado para calcular la resistencia térmica de contacto entre superficies en lo que respecta a la transferencia de calor. En la literatura, es posible encontrar estudios donde la rugosidad de las superficies de contacto se modela como

una curva de Koch [34], que es un fractal matemático. Empleando fractales, también se ha buscado determinar la conductividad térmica de materiales compuestos reforzados con fibras unidireccionales [35, 36] y se han desarrollado modelos autosimilares para calcular la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos con base en la analogía eléctrica-térmica [37, 38, 39]. Esto es de particular importancia para los sistemas bicapa que pretendemos estudiar dentro de este trabajo, ya que en su interfaz se da el acoplamiento de las estructuras de inclusiones (que pueden tener propiedades fractales) de las capas compuestas que conforman dichos sistemas. En general, el estudio de la resistencia térmica de la interfaz en sistemas bicapa es interesante, ya que dicha resistencia no siempre puede explicarse con base en las propiedades térmicas de las capas que conforman al sistema [40].

En cuanto a los enfoques experimentales, la técnica fotoacústica (FA) en combinación con el método relajación térmica (MRT) han demostrado ser técnicas no destructivas fiables y útiles para medir las propiedades térmicas de diferentes tipos de materiales [20, 41, 42, 43]. Sobre el primero, existe un esfuerzo en curso para extender la técnica fotoacústica para la caracterización de sistemas multicapa, con el propósito de determinar su difusividad térmica efectiva a partir del conocimiento de las propiedades térmicas de las capas mismas [44, 45, 46, 47, 48]. En particular, para sistemas bicapa, hay algunos aspectos a tener en cuenta, tales como el espesor térmico de las capas y su efusividad, que resulta ser importante en la interfaz con respecto a su resistencia térmica [49, 50, 51]. Por otro lado, el MRT se ha utilizado complementariamente para la medición de la capacidad calorífica volumétrica de muestras pequeñas [52, 53, 54]. En conjunto, estas técnicas permiten la determinación de la conductividad térmica de diferentes tipos de muestras.

En este trabajo, por medio de la técnica FA en combinación con el MRT, estudiamos las propiedades térmicas de sistemas bicapa compuestos. Las capas consisten en una matriz de resina de poliéster con inclusiones de magnetita en polvo, las cuales presentan una estructura anisotrópica fractal, resultante de la aplicación de un campo magnético en la dirección paralela a las caras de las capas durante su preparación. Se estudiaron dos tipos de muestra bicapa. Para el primero se prepararon bicapas de resina y material compuesto (BRC), en las que se varió la fracción de volumen de las inclusiones en la capa compuesta, así como el espesor relativo de las capas. Para el otro tipo, se prepararon bicapas material compuesto y material compuesto (BCC), con capas del mismo espesor y concentración de inclusiones para cada capa. Para éstas, se varió sistemáticamente el ángulo entre las estructuras de inclusión de las capas compuestas. Las propiedades térmicas efectivas de las BRC pueden describirse mediante modelos bien establecidos, sin embargo, las BCC exhiben un comportamiento no trivial en su conductividad térmica efectiva como función del ángulo entre sus estructuras anisotrópicas de inclusiones. Los resultados de este trabajo confirman nuestros hallazgos previos [20], donde el aumento de la resistencia térmica se asoció con la formación de dominios de resina y agregados de magnetita superpuestos. En este caso, esta superposición se induce a propósito en la interfaz de los sistemas bicapa, variando el ángulo entre las estructuras de inclusiones, lo que da origen a una resistencia térmica en la interfaz de este tipo de bicapas. Estudiar esta resistencia térmica de interfaz es uno de los objetivos de este trabajo.

1.4. Objetivos

Objetivos generales

1. Determinar experimentalmente las propiedades térmicas efectivas de sistemas bicapa de materiales compuestos y su relación con los cambios en la complejidad de su estructura de inclusiones.
2. Desarrollar una “teoría de medios efectivos” que permita explicar y predecir las propiedades de transporte térmico en bicapas de materiales compuestos con estructura fractal.

Objetivos particulares

1. Preparar bicapas de materiales compuestos con estructura fractal y caracterizar sus propiedades de transporte térmico, mediante la medición de su difusividad y conductividad térmicas, así como su capacidad calorífica volumétrica, en diversas condiciones de concentración de partículas y dirección e intensidades de campos magnéticos aplicados.
2. Estudiar y cuantificar la complejidad de la estructura de inclusiones de cada capa de material compuesto que se empleará para el desarrollo de sistemas bicapa en relación con sus propiedades térmicas.
3. Estudiar las propiedades de transporte térmico de sistemas bicapa, en particular, estudiar la resistencia térmica de su interfaz en relación con el acoplamiento de las estructuras de inclusiones de las capas a los lados de la misma.
4. Establecer, mediante medidas de la complejidad de la estructura de inclusiones de las capas y de la interfaz, relaciones fenomenológicas que permitan explicar y predecir las propiedades de transporte térmico efectivas en bicapas de materiales compuestos con estructura fractal.

2.1. Espectroscopia Fotoacústica

En 1980, Alexander Graham Bell [55, 56] descubrió que materiales dispuestos en forma de discos muy delgados, emitían sonido al ser expuestos a luz solar que era interrumpida rápidamente con un disco ranurado, el cual giraba con cierta frecuencia. A este efecto lo llamó **efecto fotoacústico** (FA). Este efecto no sólo se observó en sólidos, sino también en líquidos y gases. En el reciente siglo, el efecto fotoacústico ha sido analizado y se ha establecido como una técnica con la cuál se puede determinar las propiedades térmicas y ópticas de diversos materiales, a través de lo que se conoce como la **espectroscopia fotoacústica** (EFA). En la EFA, la muestra a estudiar se coloca dentro de una celda cerrada que contiene un gas, como el aire atmosférico, por ejemplo, y un micrófono de alta sensibilidad. La muestra dentro de la celda se ilumina con un haz de luz mecánicamente modulado, mientras que la señal analógica producida por el micrófono es alimentada a un amplificador sintonizado (del inglés lock-in). Posteriormente, la amplitud y la fase de la señal fotoacústica son analizadas para conocer las propiedades físicas de la muestra.

La EFA puede emplearse en más de una forma. Por ejemplo, si se mantiene fija la frecuencia de modulación f y se utiliza un monocromador en conjunto con la fuente de luz, con el fin de iluminar la muestra con una luz monocromática, puede obtenerse la dependencia de la intensidad de la señal FA como función de la longitud de onda λ de la luz. De esta forma, el espectro FA que se obtiene corresponde, al menos cualitativamente, al espectro de absorción óptica de la muestra. Una de las principales ventajas de usar la espectroscopia fotoacústica, en este caso, es que se puede obtener el espectro de absorción óptica de cualquier tipo de material sólido o semisólido, sin importar si es cristalino, polvo, amorfo, gel, etc. Esto se debe a que sólo la luz absorbida es convertida en sonido [57].

Si se se varia la frecuencia de modulación f , con una fuente de luz policromática o monocromática, el espectro FA generado puede emplearse para obtener las propiedades térmicas de la muestra, como son la difusividad y la efusividad térmicas. En el presente trabajo, utilizaremos esta última variante de EFA, siendo una técnica cuya ventaja es ser una no destructiva, lo que nos permite caracterizar una misma muestra

de formas distintas, por ejemplo, en otro tipo de experimentos.

2.1.1. Modelo de Rosencwaig y Gersho

Para analizar el espectro FA y poder determinar las propiedades térmicas de una muestra dada, se han desarrollado modelos que permiten realizar este análisis. Por ejemplo, el modelo propuesto por Rosencwaig y Gersho [58], considera una celda fotoacústica cerrada con forma de cilindro. La celda tiene un diámetro D y una longitud L , que es pequeña comparada a la longitud de onda de la señal fotoacústica. El micrófono acoplado a la celda detecta el cambio de la presión producida por el aire en la misma. La muestra tiene un espesor l_s y es montada sobre un material de fondo (consistente en un buen aislante térmico) de espesor l_b , de tal manera que la superficie frontal de la muestra se encuentra expuesta al gas (aire) dentro de la celda (ver Figura 2.1).

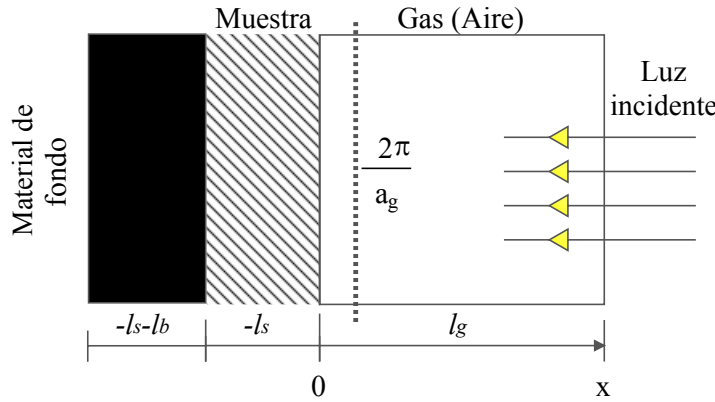


Figura 2.1: Sección transversal de la celda fotoacústica cerrada considerada en el modelo de Rosencweig y Gersho.

En el modelo de Rosencwaig y Gersho, se supone que la fuente de luz monocromática modulada incide sobre la muestra con una intensidad tal:

$$I = \frac{I_o}{2}(1 + \cos 2\pi ft), \quad (2.1)$$

donde I_o es la intensidad de luz incidente con unidades de Wm^{-2} , β el coeficiente de absorción óptica (m^{-1}) de la muestra para cada longitud de onda λ (m) y f es la frecuencia de modulación (Hz). La densidad de calor producida para cualquier punto x , debida a la luz absorbida en este punto dentro del sólido está dada por:

$$\frac{1}{2}\beta I_o e^{\beta x}(1 + \cos 2\pi ft) \quad (2.2)$$

La ecuación de difusión térmica en la muestra está descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta I_o \eta}{2k_s} e^{\beta x}(1 + e^{j2\pi ft}) \quad (2.3)$$

Siendo T la temperatura, η la eficiencia de conversión de calor en un proceso de desexcitación no radiativo ($\eta = 1$), k_s es la conductividad térmica de la muestra ($\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)

y α_s es la difusividad térmica de la muestra ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Por otro lado, para el material de fondo y el gas, las ecuaciones de difusión de calor están dadas por:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.5)$$

Considerando la temperatura como la parte real de la solución $T(x, t)$, de las ecuaciones 2.3- 2.5 se tiene:

$$T(x, t) = \text{Re}[T(x, t)] + T_0. \quad (2.6)$$

La solución general $T(x, t)$ para cada una de las secciones de la celda son:

$$T_b(x, t) = (1/l_b)(x + l_s + l_b)W_0 + We^{e_i(x+l)+j2\pi ft}, \quad -l_s - l_b \leq x \leq -l_s \quad (2.7)$$

$$T_s(x, t) = e_1 + e_2x + de^{\beta x} + [Ue^{\sigma_s x} + Ve^{-\sigma_s x} - Ee^{\beta x}]e^{j2\pi ft}, \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (2.8)$$

$$T_g(x, t) = (1 - x/l_g)\theta_0 + \theta e^{-\sigma_g x + j2\pi ft}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (2.9)$$

Donde W, U, V, E y θ son constantes complejas, e_1, e_2, d, W_0 y θ_0 son constantes reales, y $\sigma_i = (1 + j)a_i$ y $a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$, que salen después de aplicar condiciones de frontera. Despreciando transitorios, la solución general independiente del tiempo (DC) supone que para el material de fondo y para el gas la temperatura (relativa a la temperatura ambiente) es cero en los bordes de la celda ($x = l_g$). Las cantidades E y d están determinadas por:

$$d = \frac{I_0 \eta}{2\beta k_s}, \quad (2.10)$$

$$E = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}, \quad (2.11)$$

en relación con la función sinusoidal de la ecuación 2.3.

En la solución general para las ecuaciones 2.7 a 2.9 se ha omitido la componente exponencial creciente, ya que para todas las frecuencias de modulación f de interés, la longitud de difusión térmica es pequeña comparada con el espesor del gas y del material de fondo, es decir, $\mu_g \ll l_g$ y $\mu_b \ll l_b$. De esta forma, las componentes dependientes del tiempo (AC) son suficientemente amortiguadas para que ésta sea cero en los bordes de la celda.

Las condiciones de continuidad de temperatura y flujo en las superficies de la muestra están dadas por:

$$T_g(0, t) = T_s(0, t), \quad (2.12)$$

$$T_b(-l_s, t) = T_s(-l_s, t), \quad (2.13)$$

$$k_g \frac{\partial T_g}{\partial x}(0, t) = k_s \frac{\partial T_s}{\partial x}(0, t), \quad (2.14)$$

$$k_b \frac{\partial T_b}{\partial x}(-l_s, t) = k_s \frac{\partial T_s}{\partial x}(-l_s, t), \quad (2.15)$$

donde los subíndices s , b y g identifican a la muestra, al material de fondo y al gas, respectivamente.

Usando las ecuaciones 2.12- 2.15, se obtiene:

$$\theta_0 + \theta e^{j2\pi ft} = e_1 + d + [U + V - E]e^{j2\pi ft}, \quad (2.16)$$

$$W_0 + W e^{j2\pi ft} = e_1 - e_2 l + d e^{-\beta l_s} + [U e^{-\sigma_s l_s} + V e^{\sigma_s l_s} - E e^{-\beta l_s}] e^{j2\pi ft}, \quad (2.17)$$

$$-\frac{k_g}{l_g} \theta_0 - k_g \sigma_g \theta e^{j2\pi ft} = k_s e_2 + k_s d \beta + [k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \beta E] e^{j2\pi ft}, \quad (2.18)$$

$$\frac{k_b}{l_b} W_0 - k_b \sigma_b W e^{j2\pi ft} = k_s e_2 + k_s d \beta e^{-\beta l_s} + [k_s \sigma_s (U e^{-\sigma_s l_s} - V e^{\sigma_s l_s}) - k_s \beta E e^{-\beta l_s}] e^{j2\pi ft}. \quad (2.19)$$

De estas, las componentes independientes del tiempo (DC) son:

$$\theta_0 = e_1 + d, \quad (2.20)$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l_s + d e^{-\beta l_s}, \quad (2.21)$$

$$-(k_g/l_g) \theta_0 = k_s e_2 + k_s \beta d, \quad (2.22)$$

$$(k_g/l_g) W_0 = k_s e_2 + k_s \beta d e^{-\beta l_s}. \quad (2.23)$$

Estas ecuaciones permiten determinar los coeficientes e_1 , e_2 , W_0 y θ_0 . Aplicando las ecuaciones 2.12- 2.15 a la componente sinusoidal de la solución se obtiene:

$$\theta = U + V - E, \quad (2.24)$$

$$W = U e^{-\sigma_s l_s} + V e^{\sigma_s l_s} - E e^{-\beta l_s}, \quad (2.25)$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U - k_s \sigma_s V - k_s \beta E, \quad (2.26)$$

$$k_b \sigma_b W = U k_s \sigma_s e^{-\sigma_s l_s} - k_s \sigma_s V e^{\sigma_s l_s} - k_s \beta E e^{-\beta l_s}. \quad (2.27)$$

Hasta este punto, el análisis aquí presentado es válido para cualquier tipo de celda fotoacústica, tanto para la *celda fotoacústica cerrada*, como para la *celda fotoacústica de volumen mínimo* [59], que fue la empleada en este trabajo.

2.1.2. Celda fotoacústica cerrada

En la figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático de una celda fotoacústica cerrada. Para ésta, se analiza la solución que corresponde a la sección donde se encuentra el gas (Ecuación 2.9). La solución independiente del tiempo corresponde a θ_0 dada por:

$$\theta_0 = -k_s l_g d \left[\frac{k_s \beta l_b + k_b \beta l_s - k_b - (k_s \beta - k_b) e^{-\beta l_s}}{k_s k_b l_g + k_s k_g l_b + k_b k_g l_s} \right], \quad (2.28)$$

mientras que para la solución dependiente del tiempo θ se tiene:

$$\theta = \frac{\beta I_o}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right), \quad (2.29)$$

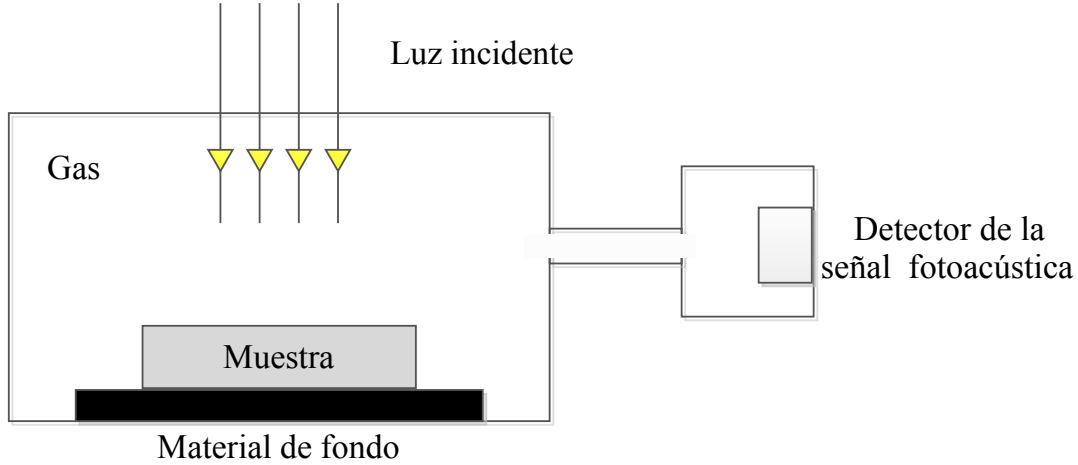


Figura 2.2: Diagrama esquemático de una celda fotoacústica cerrada.

donde

$$b = \frac{k_s a_s}{k_b a_b}, \quad (2.30)$$

$$g = \frac{k_s a_s}{k_g a_g}, \quad (2.31)$$

$$r = \frac{\beta}{2a_s}(1 - j). \quad (2.32)$$

La principal fuente de la señal acústica viene del flujo periódico de calor del sólido que está en contacto con el gas. Los procesos periódicos de difusión producen una variación periódica en la temperatura en el gas, dada por la componente dependiente del tiempo de la solución (Ecuación 2.9).

$$T_g(x, t) = \theta e^{-\sigma_g x + j2\pi f t}. \quad (2.33)$$

A la distancia de $2\pi/a_g = 2\pi\mu_g$, la variación periódica de la temperatura en el gas se encuentra completamente amortiguada. Esta es una buena aproximación para determinar la capa de gas que responde térmicamente a los cambios de temperatura en la superficie de la muestra [58]. La temperatura del gas promediada sobre el espacio dentro de esta capa como función del tiempo puede determinarse evaluando:

$$\bar{T}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x, t) dx. \quad (2.34)$$

De la Ecuación 2.33 y empleando la aproximación de $e^{-2\pi} \ll 1$, se obtiene:

$$\bar{T}(t) = \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} \theta e^{j(2\pi f t - \frac{\pi}{4})}. \quad (2.35)$$

Debido al calentamiento periódico, esta capa de gas se expande y contrae periódicamente, actuando como un pistón acústico sobre el resto de la columna de gas, produciendo una señal de presión acústica que viaja a través del resto de la columna de

gas. El desplazamiento de este pistón de gas puede ser estimado usando la ecuación de gas ideal como,

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{T}}{T_0} = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{4})}, \quad (2.36)$$

donde se ha fijado la temperatura promedio de esta capa de gas igual a la temperatura promedio de la superficie del sólido $T_0 = \Phi + \theta_0$, donde Φ es la temperatura ambiente en las paredes de la celda y θ_0 es el incremento en la temperatura debido a la componente estacionaria del calor absorbido.

Suponiendo que el resto de la columna del gas responde adiabáticamente, entonces la presión acústica en la celda debida al desplazamiento de este pistón de gas puede derivarse por la ley del gas adiabático.

$$PV^\gamma = const, \quad (2.37)$$

donde P es la presión, V el volumen del gas en la celda, y γ es la razón de calores específicos. Así, el incremento de presión está dado por:

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t), \quad (2.38)$$

donde P_0 y V_0 son la presión y volumen ambiente, respectivamente y $-\delta V$ es el incremento de volumen. Entonces, de la ecuación 2.36 se obtiene

$$P_{th} = Q e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{4})}, \quad (2.39)$$

donde

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0}. \quad (2.40)$$

Combinando las ecuaciones 2.29 y 2.40 se obtiene explícitamente que

$$Q = \frac{\gamma I_o P_0 \beta}{2\sqrt{2} k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right). \quad (2.41)$$

La ecuación 2.41 puede evaluarse para la magnitud y fase de la onda de presión acústica producida por el efecto fotoacústico, cuya respuesta en frecuencia pueden relacionarse con las propiedades térmicas del material, en este caso, para la celda fotoacústica cerrada.

2.1.3. Celda fotoacústica de volumen mínimo

En la celda fotoacústica de volumen mínimo, la muestra se coloca directamente sobre el detector de la señal fotoacústica [59], en este caso, un micrófono de electreto. Recibe este nombre, por que la cámara donde se genera el efecto de pistón es el espacio comprendido entre la muestra y la membrana del micrófono (Figura 2.3.a). La variación del análisis anterior sobre este tipo de celda, considera que en lugar del material de fondo lo que se tiene en realidad es una capa de aire.

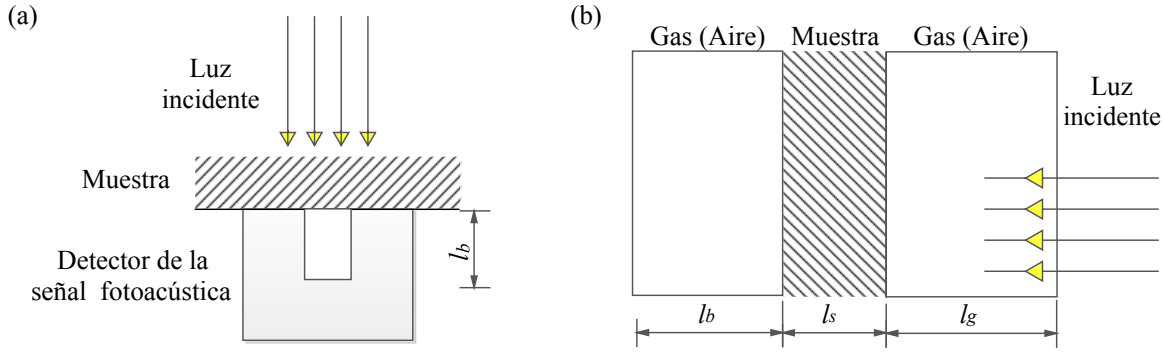


Figura 2.3: (a) Diagrama de la celda fotoacústica de volumen mínimo. (b) Vista de la sección transversal del modelo de cilindro de la celda fotoacústica de volumen mínimo.

Considerando el caso de espectroscopia fotoacústica para una celda abierta se busca la solución para los valores de W_0 y W de la ecuación 2.9. Ya que el detector se encuentra del lado del "material de fondo", que en este caso es gas (Figura 2.3.b), se obtiene la solución para la componente dependiente del tiempo W en la región del material de fondo dada por la Ecuación 2.7, es decir,

$$W = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{e^{-\beta l_s}((r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s}) + 2(g+r)}{(g+1)^2 e^{\sigma_s l_s} - (1-g)^2 e^{-\sigma_s l_s}} \right). \quad (2.42)$$

De igual forma que en el caso anterior, se tiene que la temperatura

$$T_b(x, t) = W e^{\sigma_g(x+l_s) + j2\pi ft}. \quad (2.43)$$

El promedio espacial de la temperatura en el pistón de gas como función del tiempo está dado por

$$\bar{T}(t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_{-l_s-2\pi\mu_g}^{-l_s} T_b(x, t) dx, \quad (2.44)$$

mientras que de la ecuación 2.43 se obtiene

$$\bar{T}(t) = -\frac{1}{2\sqrt{2}\pi} W e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{4})}. \quad (2.45)$$

Al igual que se hizo para el caso de la celda cerrada, el desplazamiento del pistón de gas asociado, debido al calentamiento periódico, puede ser estimado usando la ecuación del gas ideal, es decir,

$$\delta x(t) = \frac{W\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{4})}. \quad (2.46)$$

Así, tenemos que para este caso Q está dada por

$$Q = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta}{2\sqrt{2}l_b a_g k_s T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{e^{-\beta l_s}((r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s}) + 2(g+r)}{(g+1)^2 e^{\sigma_s l_s} - (1-g)^2 e^{-\sigma_s l_s}} \right), \quad (2.47)$$

mientras que el cambio en la presión por

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o \beta e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{4})}}{2\sqrt{2} l_b a_g k_s T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{e^{-\beta l_s} ((r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s}) + 2(g+r)}{(g+1)^2 e^{\sigma_s l_s} - (1-g)^2 e^{-\sigma_s l_s}} \right). \quad (2.48)$$

2.1.4. Casos especiales

La ecuación 2.48 resulta complicada de interpretar, por lo que se analizan diferentes casos especiales donde la relación para Q se vuelve relativamente simple. Estos pueden agruparse de acuerdo con la opacidad óptica de las muestras, que está determinada por la longitud de absorción óptica

$$\mu_\beta = \frac{1}{\beta}, \quad (2.49)$$

en comparación con el espesor de la muestra l_s . Para cada caso de opacidad óptica, pueden asociarse otros dos casos (régimenes) de acuerdo a la longitud de difusión térmica

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}}, \quad (2.50)$$

en comparación de nuevo con el espesor l_s de la muestra.

Sólido ópticamente transparente ($\mu_\beta > l_s$)

Para este caso, la luz traspasa la totalidad del espesor de la muestra sin ser absorbida de manera significativa dentro de la muestra misma.

Régimen térmicamente delgado ($\mu_s \gg l_s$)

En este régimen, se consideran las siguientes aproximaciones $e^{\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$, $e^{\pm \sigma_s l_s} \approx 1$, $|r| > 1$ en la ecuación 2.48, teniendo que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{4\sqrt{2} l_b T_0} \left(\frac{\beta l_s}{a_g^2 k_g} \right) e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{2})}. \quad (2.51)$$

Como se mencionó anteriormente $a_i = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_i}}$. Reemplazándola en la ecuación anterior se tiene que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{2\sqrt{2} l_b T_0} \left(\frac{\alpha_g \beta l_s}{2\pi f k_g} \right) e^{j(2\pi ft - \frac{\pi}{2})}. \quad (2.52)$$

En este caso, se puede destacar que la amplitud de la señal fotoacústica decae como f^{-1} y no depende de las propiedades térmicas de la muestra.

Régimen térmicamente grueso ($\mu_s < l_s$)

Para este régimen, se consideran las siguientes aproximaciones $e^{\beta l_s} \approx 1 - \beta l_s$, $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$, $|r| \ll 1$ en la ecuación 2.48, teniendo que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{4\sqrt{2}l_b T_0} \left(\frac{\beta}{a_g a_s^2 k_s} \right) e^{j(2\pi f t - \frac{3\pi}{4})}. \quad (2.53)$$

Así, se tiene que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{2l_b T_0} \left(\frac{\beta \alpha_g^{1/2} \alpha_s}{\omega^{3/2} k_s} \right) e^{j(2\pi f t - \frac{3\pi}{4})}. \quad (2.54)$$

Se puede observar que la amplitud de la señal fotoacústica decae como $f^{-3/2}$, dependiendo tanto de las propiedades térmicas de la muestra α_s y k_s , como de la absorción óptica β .

Sólido ópticamente opaco ($\mu_\beta \ll l_s$)

Para este caso, la luz es absorbida casi en su totalidad en la superficie de la muestra, permitiendo aproximar $e^{\beta l_s} \approx 0$. Así, se puede realizar la siguiente aproximación [59]

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{l_g T_0} \left(\frac{e^{j(2\pi f t - \frac{\pi}{2})}}{k_s a_g a_s \sinh(\sigma_s l_s)} \right). \quad (2.55)$$

Régimen térmicamente delgado ($\mu_s \gg l_s$)

Para este régimen, se realizó la aproximación $\sinh(\sigma_s l_s) \approx \sigma_s l_s$ en la ecuación 2.55, teniendo que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{l_g l_s T_0} \left(\frac{e^{j(2\pi f t - \frac{3\pi}{4})}}{k_s a_g a_s^2} \right). \quad (2.56)$$

Para una muestra térmicamente delgada (i.e., $l_s a_s \ll 1$) se tiene que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o \alpha_g^{1/2} \alpha_s}{l_g l_s k_s T_0} \left(\frac{e^{j(2\pi f t - \frac{3\pi}{4})}}{(2\pi f)^{3/2}} \right). \quad (2.57)$$

En este régimen, la amplitud de la señal fotoacústica decae como $f^{-3/2}$ conforme la frecuencia de modulación se incrementa.

Régimen térmicamente grueso ($\mu_s < l_s$)

Para éste régimen, se realizó la aproximación $\sinh(\sigma_s l_s) \approx e^{\sigma_s l_s}$ en la ecuación 2.55, resultando en

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o}{l_g T_0} \left(\frac{e^{-(1+j)a_s l_s} e^{j(2\pi f t - \frac{3\pi}{4})}}{k_s a_g a_s} \right). \quad (2.58)$$

Para frecuencias altas de modulación, cuando la muestra es térmicamente gruesa (i.e., $l_s a_s \gg 1$), se tiene que

$$P_{th} = \frac{\gamma P_0 I_o (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{l_g k_s T_0} \left(\frac{e^{-\sqrt{\pi f / \alpha_s} l_s}}{2\pi f} \right) e^{j(2\pi f t - \frac{\pi}{2} - \sqrt{\pi f / \alpha_s} l_s)}. \quad (2.59)$$

En este régimen, la amplitud de la señal fotoacústica decae como $e^{-c\sqrt{2\pi f}}/f$, donde $c = l_s\sqrt{1/2\alpha_s}$ y se puede apreciar que la fase ϕ_s también decae como $\phi_s = -\pi/2 - c\sqrt{2\pi f}$. Así, se observa que el comportamiento de la señal depende, exclusivamente, de la difusividad térmica α_s de la muestra.

Al interpretar la señal obtenida con la espectroscopia fotoacústica, es importante identificar el caso y el régimen que se está explorando en relación a la frecuencia de modulación f . Esto se logra, identificando el comportamiento de la amplitud de la señal y así se emplea el modelo correspondiente. Las regiones varían en relación al espesor de la muestra l_s y a la frecuencia de modulación f . Existe una frecuencia característica que permite discernir la transición entre los regímenes térmicamente grueso y delgado. Esta se conoce como la **frecuencia de corte**, dada por

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2}. \quad (2.60)$$

2.1.5. Flexión termoelástica

Para muestras en forma de discos delgados, existe otro efecto que puede contribuir a la señal fotoacústica debido a la flexión termoelástica de la muestra [59]. La flexión termoelástica está, esencialmente, asociada al gradiente de temperatura dentro de la muestra en la dirección de iluminación, es decir, a lo largo del eje z . La existencia de un gradiente de temperatura paralelo al eje z , provoca un desplazamiento a lo largo de la dirección radial, lo que ocasiona una flexión del material a lo largo del eje z (Figura 2.4). Esta vibración actúa como la membrana de un tambor, contribuyendo a la señal registrada por el detector en la celda de forma significativa bajo ciertas condiciones.

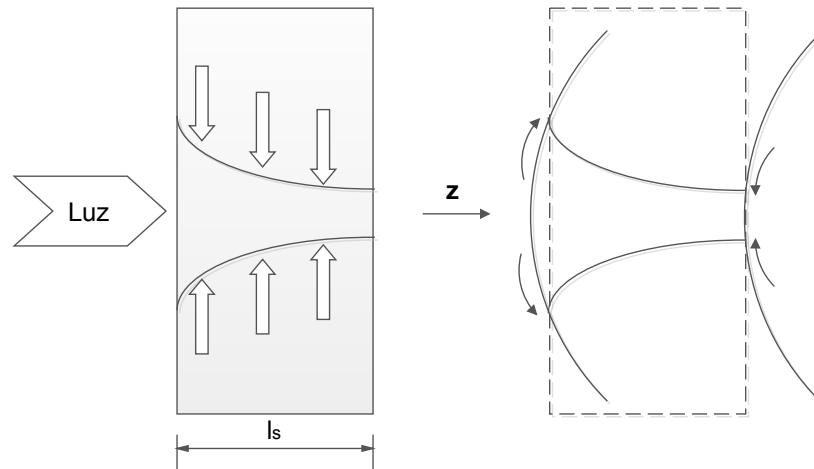


Figura 2.4: Diagrama esquemático del efecto de la flexión termoelástica.

La contribución por parte de la flexión termoelástica se encuentra formalmente descrita por un conjunto de ecuaciones termoelásticas acopladas. Tomando en cuenta el calentamiento asociado a las ondas elásticas en la ecuación de difusión térmica es equivalente a multiplicar el término $\partial T_s/\partial t$ por $1 + (C_p - C_v)/C_p$, donde C_p y C_v son las capacidades caloríficas. Escribiendo $C_p - C_v = T_0 B(3\alpha_T)^2$, donde B es el modulo de

bulto, y α_T es el coeficiente lineal de expansión térmica. Además, para la mayoría de los sólidos $C_p - C_v/C_p \sim 10^{-3}$. Esto implicará que la distribución espacial de la temperatura T_s en la muestra está dada por la ecuación de difusión térmica clásica sin los términos de desplazamiento. Considerando que la luz es absorbida, en su totalidad, en la superficie de la muestra, se tiene que

$$T_s(z) = \frac{I_o}{k_s \sigma_s} \frac{\cosh[(z - (l_s/2))\sigma_s]}{\sinh(l_s \sigma_s)} e^{j2\pi t}. \quad (2.61)$$

También se descarta el término inercial en la ecuación de desplazamiento ya que los experimentos son realizados a bajas frecuencias ($\omega R' \ll v_s$), siendo R' el radio de la muestra y $v_s = \sqrt{\frac{E\rho}{1-\nu^2}}$ la velocidad del sonido, donde E el modulo de Young y ν la razón de Poisson. En la mayoría de los sólidos, $v_s \sim 10^3$ m/s está por debajo de 10kHz, en muestras cuyo espesor es de 1 cm. Finalmente, se supone que la muestra tiene una geometría cilíndrica y que es lo suficientemente delgada para cumplir $l_s \ll R$. En este caso, las condiciones del plano de esfuerzo $\sigma_{zz} = \sigma_{rz} = 0$ a lo largo del eje z son aplicables, siendo σ_{ij} el tensor de esfuerzos.

Al resolver el conjunto de ecuaciones termoelásticas, considerando que el desplazamiento se dirige a lo largo de la dirección radial u_r y la dirección z u_z , tomando en cuenta condiciones de frontera para las cuales la muestra se encuentra sujeta por los bordes $r = R$ y $z = l_s/2$ y que en $r = R'$ se encuentra libre de fuerzas y momentos, se tiene que

$$u_z(r, z) = \alpha_T \left(\frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \int_{l_s/2}^z dz T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left[\frac{12M_T}{l_s^3} \left(z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left(z - \frac{l_s}{2} \right) \right] \right), \quad (2.62)$$

con

$$M_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} dz z T_s, \quad N_T = \int_{-l_s/2}^{l_s/2} dz T_s. \quad (2.63)$$

El primer término de la Ecuación 2.62 representa la flexión de la muestra y los otros la dilatación de su espesor.

Conociendo el desplazamiento de la muestra a lo largo de z , se puede calcular la contribución termoelástica, en el cambio de la presión P_{el} usando el modelo de pistón propuesto por McDonald y Wetzel [60]

$$P_{el} = \frac{\gamma P_0 2\pi}{V_o} \int_0^R dr r u_z \left(r, \frac{l_s}{2} \right). \quad (2.64)$$

Usando las ecuaciones 2.61, 2.62 y 2.63 en esta ecuación, se tiene que

$$P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_o}{R_c^2 l_s^2 l_b k_s \sigma_s^2} \left(\frac{\cosh(l_s \sigma_s) - (l_s \sigma_s/2) \sinh(l_s \sigma_s) - 1}{l_s \sigma_s \sinh(l_s \sigma_s)} \right) e^{j2\pi f t}, \quad (2.65)$$

donde R_C es el radio de la celda fotoacústica enfrente del diafragma del micrófono. De igual forma que en el caso de difusión térmica, la señal fotoacústica se analiza para el

caso cuando se tiene una muestra térmicamente delgada ($l_s \sigma_s \ll 1$). Así, la contribución termoelástica a la señal fotoacústica se reduce a la ecuación

$$P_{el} = \frac{\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_o}{8 R_c^2 l_b k_s} e^{j2\pi ft + \pi}. \quad (2.66)$$

Se puede apreciar que para este caso, la contribución termoelástica se hace independiente de la frecuencia de modulación mientras que la fase se aproxima a 180° . En contraste, cuando se tiene una muestra térmicamente gruesa, la presión esta dada por

$$P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_o}{4 R_c^2 l_s^2 l_b k_s a_s^2} \left[\left(1 - \frac{1}{a_s l_s} \right)^2 + \frac{1}{(a_s l_s)^2} \right]^{1/2} e^{j(2\pi ft + (\pi/2) - \phi)}, \quad (2.67)$$

con

$$\tan \phi = \frac{1}{l_s a_s - 1}. \quad (2.68)$$

Reemplazando $a_s = \frac{\pi f}{\alpha_s}$ se tiene que

$$P_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_0 I_o \alpha_s}{4 R_c^2 l_s^2 l_b k_s \pi f} \left[\left(1 - \frac{\sqrt{\alpha_s}}{\sqrt{\pi f l_s}} \right)^2 + \frac{\alpha_s}{\pi f l_s^2} \right]^{1/2} e^{j(2\pi ft + (\pi/2) - \phi)}. \quad (2.69)$$

Así, se observa que hay una contribución importante en la amplitud de la señal fotoacústica que decae como f^{-1} . La fase también tiene una dependencia con respecto a la frecuencia de modulación dada por,

$$\phi_{el} = \frac{\pi}{2} + \text{atan} \left(\frac{1}{l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} - 1} \right). \quad (2.70)$$

Es importante destacar que la contribución termoelástica dependerá de las propiedades elásticas de cada material y del espesor de las muestras. De esta manera, dependiendo del rango de frecuencia considerado en el experimento, a partir de la dependencia de la amplitud de la señal fotoacústica como función de la frecuencia de modulación, podemos determinar que nos encontramos en el régimen térmicamente delgado (Ecuación 2.57), térmicamente grueso con sólo difusión térmica (Ecuación 2.59), térmicamente grueso con sólo flexión termoelástica (Ecuación 2.69) o la combinación de estos últimos.

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de las funciones de ajuste para cada uno de los comportamientos especiales que pueden presentar muestras ópticamente opacas.

Siendo C una constante que depende de las condiciones del medio ambiente. Se puede apreciar que en el primer caso, cuando el decaimiento de P_{el} es $f^{-1.5}$, no se puede obtener información ya que al ajustar P_{el} tenemos la dependencia de dos propiedades térmicas del material, por esa razón, este régimen no se puede utilizar para medir las propiedades térmicas de la muestra. Para el segundo caso, cuando P_{el} decae como $e^{-b\sqrt{f}} f^{-1}$, las propiedades térmicas de la muestra pueden obtenerse de ajustar tanto la amplitud P_{el} , como la fase ϕ_{el} de la señal fotoacústica. Finalmente, para el tercer caso, cuando P_{el} decae como f^{-1} , las propiedades térmicas de la muestra pueden obtenerse de ajustar la fase ϕ_{el} de la señal fotoacústica.

Régimen	Amplitud P_{el}	Fase ϕ_{el}	Parámetro A	Parámetro b
Térmicamente delgado	$Af^{-3/2}$		$C \frac{\alpha_s}{l_s k_s}$	
Térmicamente grueso/difusión térmica	$Ae^{-b\sqrt{f}} f^{-1}$	$-\frac{\pi}{2} - b\sqrt{f}$	$C \frac{\sqrt{\alpha_s}}{k_s}$	$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} l_s$
Térmicamente grueso/flexión termoelástica	Af^{-1}	$\frac{\pi}{2} + \text{atan} \left(\frac{1}{b\sqrt{f} - 1} \right)$		$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} l_s$

Tabla 2.1: Resumen de los casos experimentalmente distinguibles para las espectroscopia fotoacústica de muestra ópticamente opacas en función de la frecuencia de modulación f .

2.2. Método de relajación térmica

Otra de las propiedades térmicas efectivas que nos interesa medir en este trabajo es la conductividad térmica k_s , sin embargo, del espectro fotoacústico sólo podemos medir la difusividad térmica α_s . Estas propiedades se encuentran relacionadas a través de

$$k_s = \rho c \alpha_s, \quad (2.71)$$

siendo ρ la densidad de la muestra y c su calor específico a presión constante. Al producto ρc se le conoce como la capacidad calorífica volumétrica, que puede medirse con el uso del **método de relajación térmica**.

Mediciones de la capacidad calorífica se realiza generalmente por medio de técnicas adiabáticas, usando métodos de calentamiento pulsado o continuo, los cuales requieren de un buen aislamiento térmico. Mantener esta condición es bastante difícil de lograr, ya que la fuga térmica a través de la punta del termopar empleado, que se encuentra en contacto con la muestra, no es despreciable. El método de relajación térmica (MRT), permite la medición de la capacidad calorífica volumétrica de muestras pequeñas, aún con la existencia de fuga térmica [61]. 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 , irradiando la muestra, la temperatura se incrementará hasta que la diferencia de temperatura entre ella y el baño térmico alcanzará un valor máximo.

Como medio de intercambio se usa aire a baja presión y la pared metálica de la cámara, manteniendo constante la temperatura dentro de la cámara. En un estado de equilibrio termodinámico y en ausencia de fuentes de irradiación, la temperatura dentro de la cámara será igual a la de la pared metálica.

Posteriormente, una cara de la muestra es iluminada por un flujo constante de luz. Como consecuencia, se presenta un desequilibrio térmico entre la cara iluminada y la que no se encuentra iluminada. La condición para la conservación de la energía está

dada por [41]:

$$I_o - \sigma T_i^4 - \sigma T_n^4 = \frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx, \quad (2.72)$$

donde I_o es la intensidad del flujo de luz incidente, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}$ es la constante Stefan-Boltzmann, T_i es la temperatura de la cara iluminada, T_n es la temperatura de la cara no iluminada, c es el calor específico a presión constante. Por conveniencia del método y su análisis, ambas caras de la muestra fueron pintadas con una capa delgada de pintura mate de color negro para garantizar que ambas caras tengan un coeficiente de emisividad cercano a uno [61].

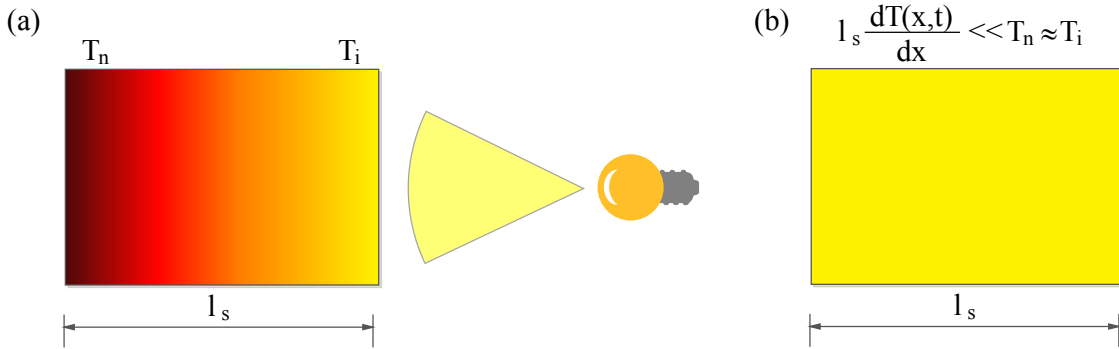


Figura 2.5: Diagrama esquemático del método de relajación térmica. (a) Mientras una de las caras es iluminada, la otra es monitorizada con un termopar. (b) Para muestras suficientemente delgadas, podemos suponer que ambas caras tienen la misma temperatura cuando se deja de iluminar la muestra.

Definimos el cambio para la temperatura para cada una de las caras como,

$$\Delta T_i(t) = T_{i,max} - T_i(t), \quad (2.73)$$

$$\Delta T_n(t) = T_{n,max} - T_n(t), \quad (2.74)$$

donde $T_{i,max}$ es la temperatura máxima alcanzada por la cara iluminada de la muestra, $T_{n,max}$ es la temperatura máxima alcanzada por la cara no iluminada de la muestra, como se muestra en la Figura 2.5. Despejando se tiene:

$$T_i(t) = T_{i,max} - \Delta T_i(t), \quad (2.75)$$

$$T_n(t) = T_{n,max} - \Delta T_n(t), \quad (2.76)$$

Si elevamos estos términos a la cuarta potencia, se tiene que

$$(T_{i,max} - \Delta T_i)^4 = T_{i,max}^4 - 4T_{i,max}^3 \Delta T_i + 6T_{i,max}^2 \Delta T_i^2 - 4T_{i,max} \Delta T_i^3 + \Delta T_i^4, \quad (2.77)$$

$$(T_{n,max} - \Delta T_n)^4 = T_{n,max}^4 - 4T_{n,max}^3 \Delta T_n + 6T_{n,max}^2 \Delta T_n^2 - 4T_{n,max} \Delta T_n^3 + \Delta T_n^4. \quad (2.78)$$

A primer orden en las diferencias de temperatura ΔT_i y ΔT_n , la ecuación 2.72 se puede escribir como

$$I_o - \sigma T_{i,max}^4 - \sigma T_{n,max}^4 + 4\sigma(T_{i,max}^3 \Delta T_i + T_{n,max}^3 \Delta T_n) = \frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx. \quad (2.79)$$

Después de cierto tiempo, cuando la temperatura de ambas caras es la misma, es decir, cuando se alcanza el equilibrio térmico, se deja de iluminar la muestra, tal y como se muestra en la Figura 2.5(b). En la condición de equilibrio térmico cuando ambas caras tienen la misma temperatura, todo el calor absorbido es disipado por la muestra por procesos radiativos

$$I_o - \sigma T_{i,max}^4 - \sigma T_{n,max}^4 = 0. \quad (2.80)$$

Por otro lado, la integral se puede reescribir como

$$\frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx \simeq \frac{\rho c l_s}{2} \frac{d}{dt} (T_i(t) + T_n(t)). \quad (2.81)$$

Reemplazando T_i y T_n se tiene que

$$\frac{d}{dt} \int_0^{l_s} \rho c T(x, t) dx \simeq -\frac{\rho c l_s}{2} \frac{d}{dt} (\Delta T_i(t) + \Delta T_n(t)). \quad (2.82)$$

De esta forma, la ecuación 2.79 queda como

$$4\sigma (T_{i,max}^3 \Delta T_i + T_{n,max}^3 \Delta T_n) = -\frac{\rho c l_s}{2} \frac{d}{dt} (\Delta T_i(t) + \Delta T_n(t)). \quad (2.83)$$

Para las condiciones usadas en el laboratorio, se cumple la condición $l_s \frac{dT}{dx} \ll T_i(t) \approx T_n(t)$. De esta manera podemos escribir

$$8\sigma (T_{n,max}^3 \Delta T_n) = -\rho c l_s \frac{d}{dt} \Delta T_n(t). \quad (2.84)$$

Esta ecuación se resuelve empleando separación por partes,

$$-\frac{8\sigma T_{n,max}^3}{\rho c l_s} \int_0^t dt = \int_{\Delta T_n(0)}^{\Delta T_n(t)} \frac{1}{\Delta T_n} d\Delta T_n(t). \quad (2.85)$$

Si se considera que el aumento en la temperatura, se da en un tiempo conocido como el tiempo de relajación, podemos definir

$$\tau_i = \frac{\rho c l_s}{8\sigma T_{n,max}^3}. \quad (2.86)$$

Al resolver las integrales se tiene que

$$-\frac{1}{\tau_i} t \Big|_0^t = \ln \Delta T_n \Big|_{\Delta T_n(0)}^{\Delta T_n(t)}, \quad (2.87)$$

y evaluándolo en los límites

$$-\frac{1}{\tau_i} t = \ln \frac{\Delta T_n(t)}{\Delta T_n(0)}, \quad (2.88)$$

finalmente, tenemos:

$$\Delta T_n(t) = \Delta T_n(0)e^{-t/\tau_i}. \quad (2.89)$$

Considerando las siguientes condiciones inicial y final:

$$\begin{aligned} \Delta T_n(0) &= T_{n,max} - T_{n,a}, \\ \Delta T_n(\infty) &= 0, \end{aligned}$$

siendo $T_{n,a}$ la temperatura ambiente a la cual se encuentra la muestra, se obtiene la solución para el incremento de temperatura cuando se ilumina la muestra:

$$T_n(t) = T_{n,a} + (T_{n,max} - T_{n,a})(1 - e^{-t/\tau_i}). \quad (2.90)$$

Si, por el contrario, se considera el caso cuando decrece la temperatura, al interrumpir la iluminación de la muestra, se tiene que

$$-\frac{8\sigma T_{n,a}^3}{\rho c l_s} \int_0^t dt = \int_{\Delta T_n(0)}^{\Delta T_n(t)} \frac{1}{\Delta T_n} d\Delta T_n(t). \quad (2.91)$$

Aquí, el tiempo de relajación queda definido como

$$\tau_d = \frac{\rho c l_s}{8\sigma T_{n,a}^3}. \quad (2.92)$$

Por otro lado, las condiciones inicial y final son:

$$\begin{aligned} \Delta T_n(0) &= 0, \\ \Delta T_n(\infty) &= T_{n,max} - T_{n,a}. \end{aligned}$$

Así, se obtiene la ecuación de relajación térmica, para el decaimiento en la temperatura de la muestra

$$T_n(t) = T_{n,a} + (T_{n,max} - T_{n,a})e^{-t/\tau_d}. \quad (2.93)$$

Para este caso particular, la capacidad calorífica volumétrica está relacionada con el tiempo de relajación τ_d como

$$\rho c = \frac{8\tau_d \sigma T_{n,a}^3}{l_s}. \quad (2.94)$$

2.3. Propiedades efectivas de materiales compuestos

Estimar las propiedades efectivas de materiales compuestos no es una tarea simple. En algunos casos, es posible hacer uso de lo que se conoce como teorías de medios efectivos. Las teorías de medios efectivos nos ayudan a predecir el comportamiento de las propiedades físicas de los materiales, considerando el efecto de impurezas o inclusiones. Desde este punto de vista, estas teorías nos permiten ver a los materiales compuestos, como un material homogéneo con propiedades efectivas iguales a las del

compuesto. Sin embargo, estas teorías se encuentran limitadas a dispersiones homogéneas de inclusiones, las cuales se visualizan como estructuras geométricas simples, como esferas o elipsoides [5].

El desarrollar un cálculo exacto de las propiedades elásticas, térmicas o eléctricas efectivas no es posible, a menos que se conozca de manera precisa la distribución de las inclusiones y su forma dentro de un material compuesto. Para muchos casos es posible realizar un tratamiento estadístico. Por ejemplo, para propiedades efectivas elásticas, varios esquemas de aproximación se han desarrollado suponiendo una distribución aleatoria de inclusiones. En 1906, Einstein examinó sistemas con una baja concentración de inclusiones esféricas. Posteriormente en 1966, Wu extendió el análisis a inclusiones elipsoidales en concentraciones relativamente más altas. El enfoque de Wu es una derivación estadística, que trata al compuesto como un medio efectivo que modifica las constantes elásticas que pueden ser calculadas por auto-consistencia. Un segundo enfoque, es utilizar una aproximación dinámica al evaluar la difracción de las ondas acústicas de una distribución aleatoria, con inclusiones elipsoidales, en el límite donde la frecuencia es cero para determinar los módulo de bulto y de corte. En un tercer enfoque, Wu consideró la rugosidad de las fronteras de las inclusiones en el cálculo de la constante efectiva elástica, basándose en principios variacionales aplicados a la energía de deformación [62].

Se pueden realizar muchas aproximaciones macroscópicas, siempre y cuando las inhomogeneidades sean lo suficientemente grandes, de tal forma que, en cada parte del espacio, la conducta del material está determinada por ecuaciones macroscópicas constitutivas. De esta manera, sólo se tiene que encontrar una manera congruente 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 [63].

En este trabajo, tratamos las propiedades efectivas de los materiales compuestos estudiados desde un punto de vista no tradicional, correlacionándolas con medidas de la complejidad de la estructura de inclusiones, a través de un análisis multifractal y de lagunaridad [20].

2.3.1. Propiedades térmicas en sistema de dos capas

Al emplear técnicas fototérmicas en sistemas bicapa, la muestra es calentada por una cara empleando un haz de luz modulado y la respuesta térmica del material es medida en la cara contraria. Esta respuesta no sólo va a depender de las propiedades térmicas de cada capa, sino que también estarán involucrados los efectos de la interfaz entre las capas. Tradicionalmente, esto se ha estudiado usando el concepto de impedancias térmicas con un coeficiente de reflexión para la interfaz dado por [51]

$$R = \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2}, \quad (2.95)$$

siendo $e_i = \sqrt{k_i \rho_i C_i}$ la efusividad térmica, k_i , ρ_i y C_i la conductividad térmica, la densidad y la capacidad calorífica de la capa i .

Para el caso cuando una resistencia térmica de interfaz Ω exista entre las capas, el valor del coeficiente de reflexión está dado por

$$R = \frac{Z_1 - Z_2 + \Omega}{Z_1 + Z_2 + \Omega}, \quad (2.96)$$

siendo $Z_i = \sqrt{-j/2\pi f}/e_i$, f la frecuencia de modulación de la “onda” térmica. Como se puede apreciar, la medición de Ω resulta complicada por su dependencia con la frecuencia además de ser un valor complejo. Sin embargo, este análisis ha sido aplicado para la inspección de una variedad de fronteras en diversos materiales [64].

A continuación, se describirá como obtener la resistencia térmica entre dos capas sin usar el coeficiente de reflexión, a través del estudio de la “onda” térmica transmitida.

En la Figura 2.6, se muestra un sistema que consta de dos capas con espesores l_1 y l_2 y difusividades térmicas α_1 y α_2 , respectivamente, separados por una capa delgada con resistencia térmica R_T , que representa el acoplamiento de impedancias térmicas de ambas capas.

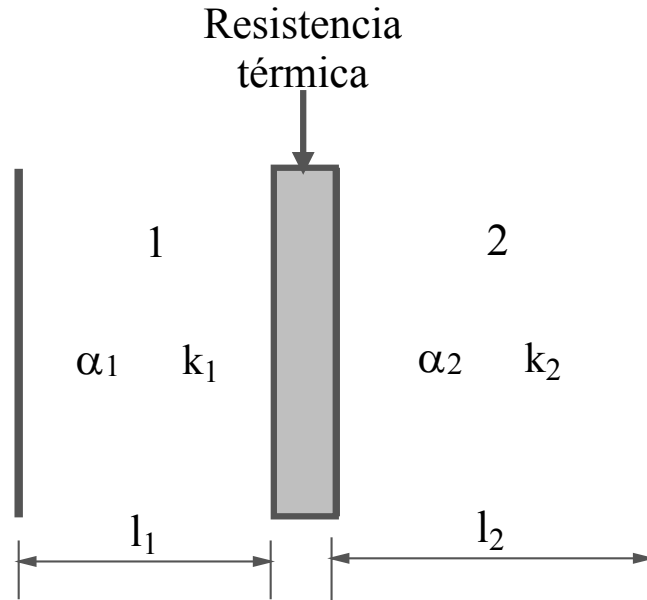


Figura 2.6: Sistema de dos capas separado por una capa delgada con resistencia térmica R_T , la cual representa el acoplamiento de las impedancias térmicas de las capas que se encuentran en contacto.

Empleando las mismas ecuaciones que en el análisis de la difusión térmica, como el dado para la teoría fotoacústica en las Ecuaciones 2.3 a 2.5, la capa interna será tomada en cuenta como una resistencia térmica, que resulta en una discontinuidad en la temperatura de las capas 1 y 2, dada por

$$T_i(x) - T_m(x) = -R_T k_i \frac{dT_i}{dx} \begin{cases} R_T \neq 0 & \text{para } i = 1, m = 2. \\ R_T = 0 & \text{para cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (2.97)$$

La continuidad del flujo de calor en cada una de las fronteras está dada por

$$k_i \frac{dT_i(x)}{dx} = k_m \frac{dT_m(x)}{dx} \begin{cases} i = 1, 2, g. \\ m = 1, 2, g. \\ i \neq m. \end{cases} \quad (2.98)$$

Resolviendo las ecuaciones de difusión térmica, se obtiene la temperatura en las fronteras de la muestra [51], considerando que la temperatura en la cara frontal es

$$T_1 = \frac{I_o}{k_1 \sigma_1 (1+g)} \left(\frac{e^{-2\sigma_1 l_1} e^{-2\sigma_2 l_2} R_{g'2} (1-\gamma) + e^{-2\sigma_1 l_1} (R_{21} + \gamma) + e^{-2\sigma_2 l_2} R_{g'2} (R_{21} + \gamma) + (1+\gamma)}{R_{g'2} e^{-2\sigma_2 l_2} (R_{21} - \gamma) + (1+\gamma) - R_{g1} R_{g'2} e^{-2\sigma_1 l_1} e^{-2\sigma_2 l_2} R_{g'2} (1-\gamma) - R_{g1} e^{-2\sigma_1 l_1} (R_{21} + \gamma)} \right), \quad (2.99)$$

mientras que la temperatura en la cara posterior está dada por

$$T_2 = \frac{4I_o}{k_1 \sigma_1} \left(\frac{1}{R_{g'2} e^{-2\sigma_2 l_2} (R_{21} - \gamma) + (1+\gamma) - R_{g1} R_{g'2} e^{-2\sigma_1 l_1} e^{-2\sigma_2 l_2} R_{g'2} (1-\gamma) - R_{g1} e^{-2\sigma_1 l_1} (R_{21} + \gamma)} \right), \quad (2.100)$$

siendo $\gamma = (R_T k_2 \sigma_2) / (1 + s)$, $\sigma_i = a_i (1 + j)$ y $a_i = \sqrt{\pi f / \alpha_i}$. $R_{g1} = (1 - g) / (1 + g)$. $R_{g'2} = (1 - g') / (1 + g')$ son los coeficientes de reflexión y transmisión, donde $s = e_2 / e_1$, $g = e_g / e_1$ y $g' = e_{g'} / e_2$.

Las ecuaciones 2.99 y 2.100 dan la información completa del transporte térmico del calor a bajas y altas frecuencias de modulación, sin embargo, es conveniente analizar los casos límite que puede presentar cada una de las capas constituyentes del sistema por separado, desde el punto de vista de su grosor térmico, con el fin de explorar los efectos de la resistencia térmica R_T asociada a la interfaz entre las capas.

Aproximación térmicamente delgada

En el caso en que ambas capas sean térmicamente delgadas, las expresiones para la temperatura en la capa frontal y posterior de la muestra son

$$T_1 = \frac{I_o}{2k_1 \sigma_1} \left(\frac{\sigma_1 l_1 + s \sigma_1 l_1 \sigma_2 l_2 + s R_T k_1 \sigma_1 \sigma_2 l_2}{\sigma_1 l_1 + s \sigma_2 l_2 + s R_T k_1 \sigma_1 l_1 \sigma_2 l_2} \right), \quad (2.101)$$

$$T_2 = \frac{I_o}{2k_1 \sigma_1} \left(\frac{1}{\sigma_1 l_1 + s \sigma_2 l_2 + s R_T k_1 \sigma_1 l_1 \sigma_2 l_2} \right). \quad (2.102)$$

Ambas ecuaciones pueden ser empleadas para calcular la resistencia térmica de la capa intermedia entre las capas. Para esto, es necesario conocer las propiedades térmicas de cada uno de los materiales que forman las capas por separado.

Aproximación térmicamente gruesa

Para el caso en que ambas capas sean térmicamente gruesas, las expresiones para la temperatura en la capa frontal y posterior de la muestra son

$$T_1 = \frac{I_o}{2k_1 \sigma_1}, \quad (2.103)$$

$$T_2 = \frac{4I_o}{k_1 \sigma_1} \left(\frac{e^{-\sigma_1 l_1} e^{-\sigma_2 l_2}}{1 + s R_T k_2 \sigma_2} \right). \quad (2.104)$$

De la ecuación 2.103, se puede observar que no entrega información de las propiedades térmicas de la muestra. En cambio, si se usa la parte posterior (Ec. 2.104), se puede obtener la difusividad térmica de una de las capas y la resistencia térmica en la interfaz, si se conoce la difusividad térmica de la otra capa.

Calculo de la difusividad térmica efectiva

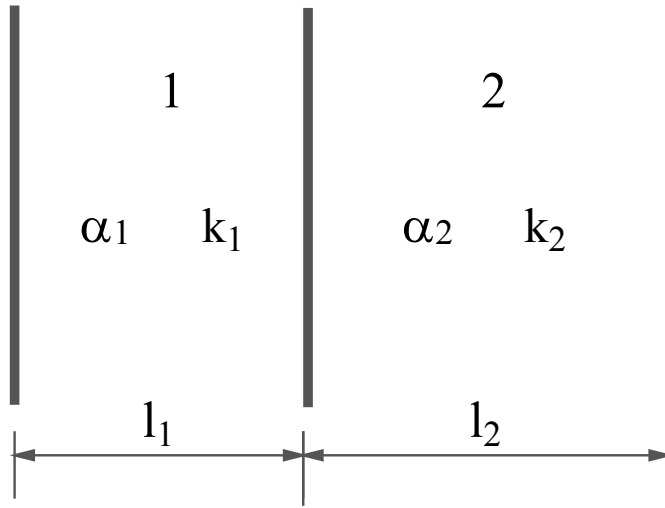


Figura 2.7: Diagrama esquemático del sistema de dos capas.

En contraste con la teoría anterior, que considera un coeficiente de reflexión en la interfaz entre las capas, el calculo de la difusividad térmica efectiva en muestras bicapa, puede estimarse empleando una analogía con la resistencia eléctrica. Para esto, se considera el diagrama esquemático del sistema de la figura 2.7, teniendo que el material 1 tiene espesor l_1 y el material 2 tiene espesor l_2 . El espesor total $l_s = l_1 + l_2$, mientras que α_i es la difusividad térmica, k_i es la conductividad térmica, ρ_i es la densidad, y c_i es el calor específico del material $i(= 1, 2)$. Empleando la analogía de la resistencia eléctrica, se puede calcular la resistencia térmica total R como [49]:

$$R = \frac{1}{k_s} = R_1 + R_2, \quad (2.105)$$

donde $R_i = l_i/k_i$ es la resistencia térmica de cada capa $i(= 1, 2)$, mientras que k_s es la conductividad térmica de la muestra completa. Así, se obtiene que

$$k_s = \frac{l_s k_1 k_2}{l_1 k_2 + l_2 k_1}. \quad (2.106)$$

Por otro lado, la capacidad calorífica efectiva $V\rho c$ de la muestra es

$$V\rho c = V_1\rho_1 c_1 + V_2\rho_2 c_2. \quad (2.107)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.106 y 2.107 en la ecuación 2.71, la difusividad térmica efectiva del sistema bicapa, puede escribirse en términos de la difusividad térmica

de cada capa, así como de la razón de sus valores de conductividad térmica, es decir,

$$\alpha_s = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_2} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_1} + x(1-x) \left(\frac{\lambda}{\alpha_2} + \frac{1}{\lambda\alpha_1} \right)}, \quad (2.108)$$

siendo $x = l_2/l_s$ la razón entre el espesor de la capa 2 y el de la muestra, mientras que $\lambda = k_2/k_1$. La ecuación 2.108 implica que la difusividad térmica de la bicapa, no sólo depende de la difusividad térmica de las capas constituyentes, sino también de la razón de sus conductividades térmicas.

En la Figura 2.8, se muestra el comportamiento de la Ecuación 2.108 para los valores de $\alpha_1 = 20.5 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y $\alpha_2 = 48.3 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, los cuales corresponden a los valores de difusividad térmica de la resina y de la magnetita utilizadas en este trabajo, respectivamente, en relación a diferentes razones de λ .

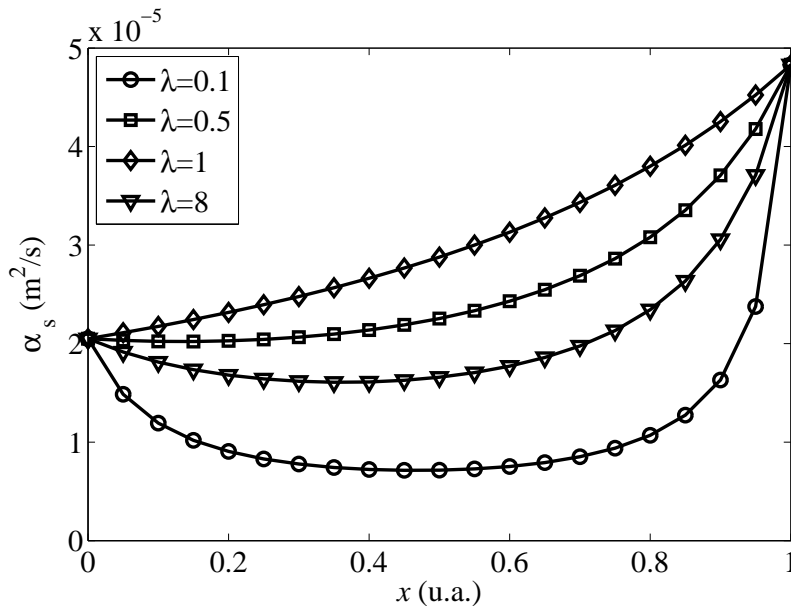


Figura 2.8: Dependencia de la difusividad térmica efectiva para sistemas bicapa con diferentes valores de λ .

Al calcular el área bajo la curva generada por cualquier relación de λ , se tiene la siguiente función de optimización

$$A(\lambda) = \int_0^1 dx \alpha_s(x, \lambda). \quad (2.109)$$

En la figura 2.9, se muestra el valor de la integral $A(\lambda)$ calculado a través de la Ecuación 2.109. Se puede observar en su comportamiento la existencia de un máximo. Se puede demostrar que el valor crítico de λ que maximiza el área $A(\lambda)$ es tal que $\lambda_c = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$. En términos de la efusividad térmica $e_i = \sqrt{k_i \rho_i c_i}$, esto corresponde a

$$\frac{e_1}{e_2} = 1. \quad (2.110)$$

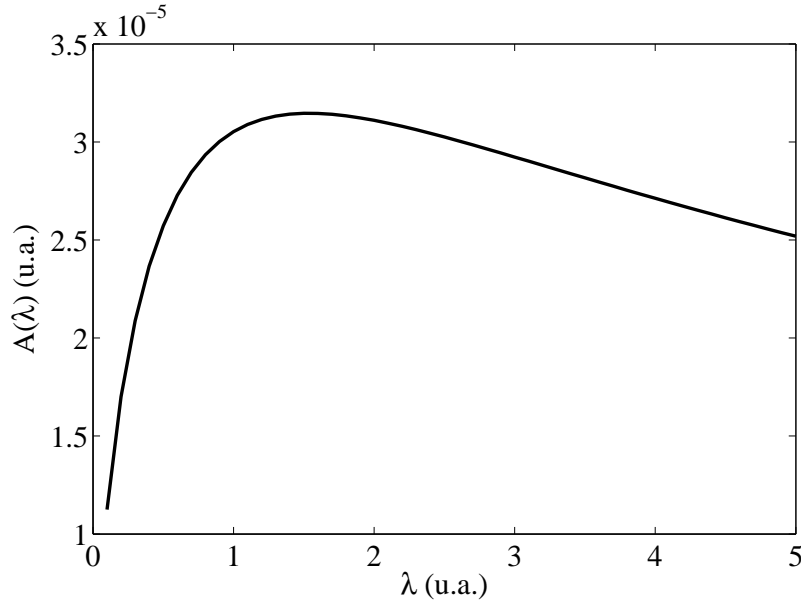


Figura 2.9: Valores del área $A(\lambda)$ de las difusividades térmicas efectivas.

En otras palabras, cuando las efusividades térmicas de las capas constituyentes son iguales, la difusividad térmica efectiva del sistema se reduce a

$$\alpha_s = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_2} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_1} + \frac{2x(1-x)}{\sqrt{\alpha_2\alpha_1}}}. \quad (2.111)$$

Por lo tanto, la ecuación 2.111, es válida en el caso particular, cuando las efusividades térmicas de las capas son iguales, independientemente de su grosor térmico, o cuando ambas capas son térmicamente gruesas [49, 50].

2.3.2. Estructura compleja y propiedades efectivas

Para poder cuantificar la complejidad de las estructuras formadas por las inclusiones de magnetita en nuestros sistemas compuestos, recurrimos al análisis multifractal y de lagunaridad. En primera instancia, hay que considerar que la mayor diferencia entre la geometría fractal y la euclidiana está en la gama de dimensiones que presenta la primera. La geometría euclidiana describe los objetos habituales como puntos, curvas, superficies, y objetos usando dimensiones espaciales enteras 0, 1, 2 y 3, respectivamente. Sin embargo, muchos de los objetos en la naturaleza, tales como las superficies de montañas, costas, microestructura de metales, etc., no son objetos euclidianos. Tales objetos se denominan fractales y son descritos por una dimensión no entera llamada la **dimensión fractal**. En todas estas aplicaciones, la dimensión fractal ha sido un medio eficaz para la cuantificación de geometrías complejas. El concepto de auto-similaridad estadística local, se ha utilizado en muchas aplicaciones que van desde caracterización de la microestructura de los materiales, el análisis de las formas de onda de voz y señales en comunicaciones, hasta el estudio de la distribución de masa en escalas cósmicas [32, 33]. Para poder caracterizar estas estructuras complejas se utiliza lo que se conoce como el análisis multifractal.

En algunas de sus aplicaciones, la dimensión fractal se utiliza para calcular la resistencia térmica de contacto entre superficies, en lo relacionado a la transferencia de calor. En algunos artículos, la rugosidad de las superficies de contacto es modelada como una curva de Koch, que es un fractal matemático [34]. Empleando los fractales, se busca determinar la conductividad térmica de los medios de propagación para materiales compuestos reforzados con fibras unidireccionales [35, 36]. También se han desarrollado modelos auto-similares para calcular la conductividad térmica efectiva de materiales compuestos, basado en la técnica de la analogía eléctrica-térmica [37, 38, 39]. Así, el uso de geometrías fractales ofrece una nueva herramienta para describir las propiedades térmicas efectivas de los materiales compuestos.

Análisis multifractal

El análisis multifractal que se desarrolló en este trabajo, se apoyó el estudio de la dimensión fractal generalizada y el espectro de singularidades [65].

Dado un sistema fractal y una magnitud física $\phi(\mathbf{x})$ medida sobre él, existe una relación de escalamiento de la forma

$$\phi(\mathbf{x} + \epsilon) - \phi(\mathbf{x}) \sim \|\epsilon\|^{q(\mathbf{x})}. \quad (2.112)$$

El exponente $q(\mathbf{x})$ se llama exponente de singularidad, ya que describe localmente el grado de singularidad o regularidad que presenta el comportamiento de la magnitud física ϕ , alrededor del punto \mathbf{x} . Es obvio, por ejemplo, que si $q(\mathbf{x}) < 1$, entonces la magnitud física Φ presentará discontinuidades.

El conjunto formado por todos los puntos que comparten el mismo exponente de singularidad, es un conjunto fractal de dimensión generalizada $D(q)$. La dimensión generalizada $D(q)$ representa la desviación del promedio

$$\mu = \frac{P(i)^q}{\sum_{i=1}^N P(i)^q}, \quad (2.113)$$

de la distribución de probabilidades $P(i)$ para un patrón. Así, $D(q)$, básicamente registra cuanta masa se encuentra contenida dentro de un volumen de tamaño ϵ , y está caracterizada como

$$D(q) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\log \sum_{i=1}^N P(i)^q}{(1-q) \log(1/\epsilon)}. \quad (2.114)$$

El gráfico generado por $D(q)$ y q es usado para evaluar el escalamiento del patrón. Esta función nos permite determinar la dimensión fractal generalizada en el punto de inflexión de la curva sigmoideal ($q = 0$), permitiendo distinguir si la estructura analizada es un monofractal o un multifractal. En la Figura 2.10 se puede observar el comportamiento de este gráfico para diferentes tipos de estructuras: monofractal (curva roja), multifractal (curva azul) y no fractal (recta de color negro).

Por otro lado, el espectro de singularidades ($f(\alpha)$ vs α) permite complementar el estudio de las propiedades fractales de un sistema. Frecuentemente, las magnitudes medibles de un sistema multifractal, sigue una ley de invariancia de escala asociada a leyes de potencia de la escala α . Dependiendo del objeto en estudio, dichas magnitudes

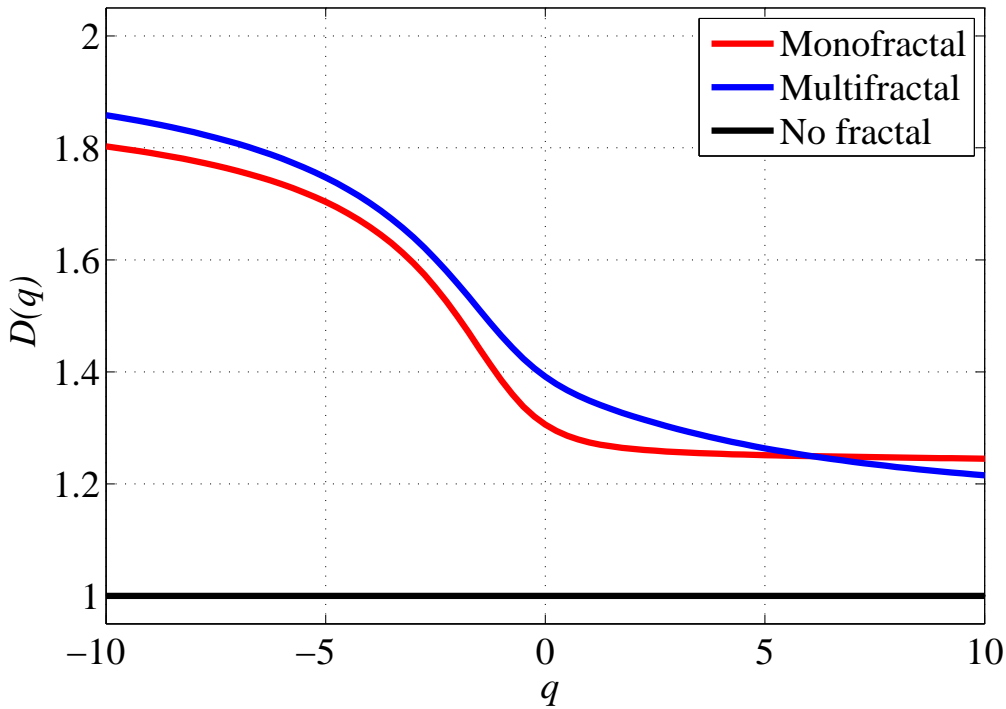


Figura 2.10: Espectro D vs q de un no fractal, un monofractal (curva de Koch) y un multifractal (mapa de Henon).

denotadas mediante $f(\alpha)$, suelen ser promedios locales en cajas de una retícula de lado α o variaciones espaciales a una distancia α . Para objetos multifractales, se tiene que

$$\alpha = \sum_{i=1}^N \frac{\mu \ln P(i)}{\ln \epsilon}, \quad (2.115)$$

mientras que

$$f(\alpha) = \sum_{i=1}^N \frac{\mu \ln \mu}{\ln \epsilon}. \quad (2.116)$$

$f(\alpha)$ caracteriza la variedad dentro de un patrón, respecto a la escala a la que este se observa. La interpretación de este espectro, se basa en que los monofractales muestran menos variación que los multifractales, en su dependencia de $f(\alpha)$ con respecto a α . Como se puede observar en el tercer renglón de la Figura 2.11(b), el espectro de singularidades para un monofractal tiende a convergir por la izquierda (rama verde). Por otro lado, el espectro de singularidades para un multifractal es típicamente una joroba (ver el tercer renglón en la Figura 2.11 (a)).

En la Figura 2.11, se observa en la columna (a) el análisis correspondiente a la figura de una rama, la cual presenta multifractalidad, la cual presenta características multifractales, mientras que en (b) se presenta la configuración de Hilbert, la cual es un monofractal [66].

Es un hecho conocido que la dimensión fractal por sí misma, no caracteriza una estructura fractal por completo, en el sentido de que dos conjuntos de la misma dimen-

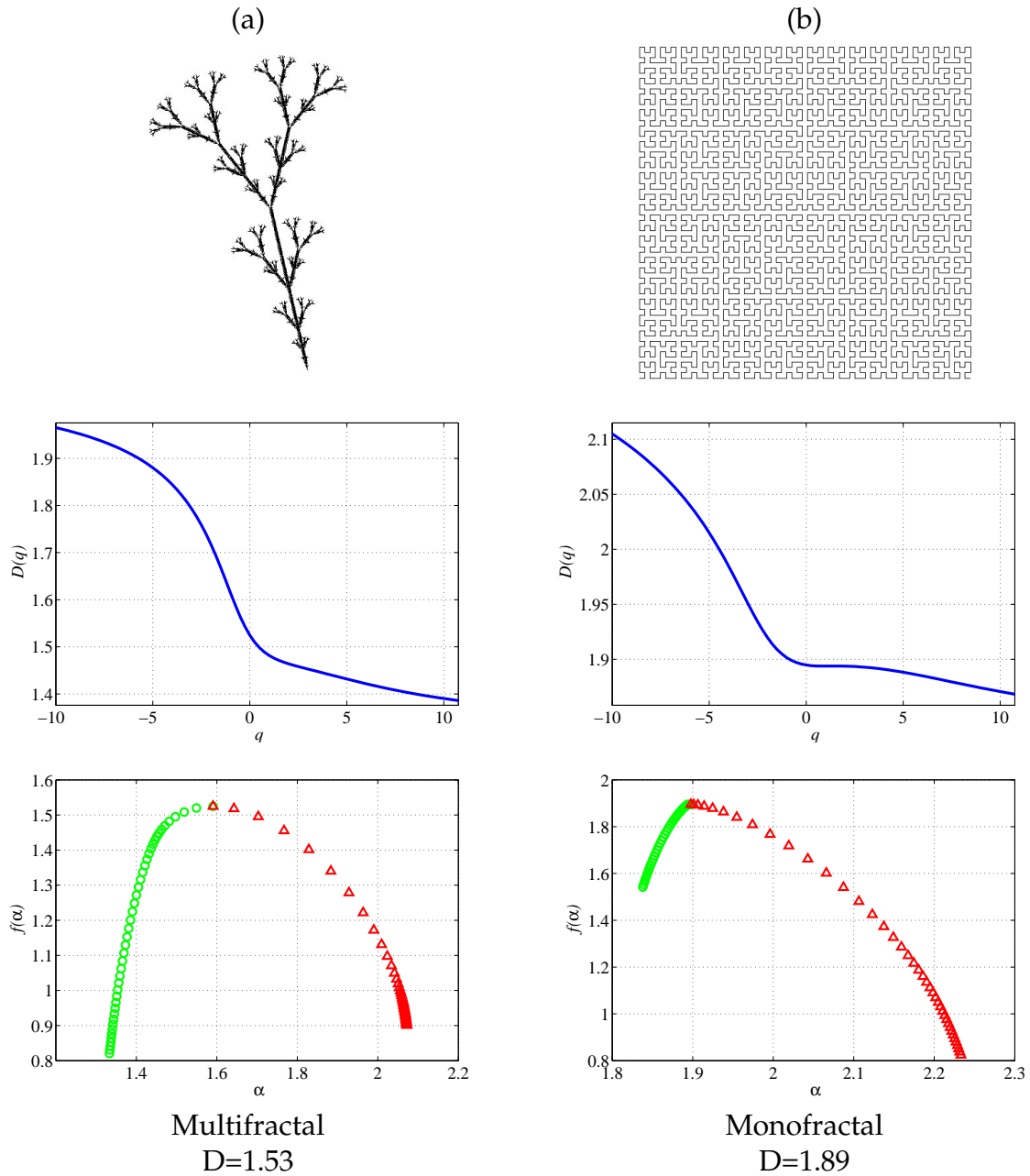


Figura 2.11: Análisis de la dimensión fractal (a) Configuración de rama y (b) Configuración de Hilbert.

sión fractal pueden no ser equivalentes [67]. Por eso, también se estudia la lagunaridad de las muestras.

Lagunaridad

La lagunaridad es un término especializado de la geometría para referirse a la caracterización de patrones, especialmente fractales, en los que mientras más espacio vayan ocupando los patrones, menos espacios vacíos están presentes teniendo una baja lagu-

naridad. Adicionalmente, la lagunaridad puede cuantificar la invariancia rotacional y la heterogeneidad de un sistema [68]. El análisis de lagunaridad es muy utilizado para caracterizar los patrones y su textura en una amplia variedad de sistemas [69].

Para la caracterización de la lagunaridad, se utiliza una técnica de conteo de cajas sobre una imagen digital. Se considera un elemento de medición, generalmente cuadrado, con diferentes tamaños ϵ y se realiza un muestreo en toda la imagen. El elemento de medición cuenta el número de píxeles que se encuentran dentro de él. Dependiendo del tipo de método, estos elementos se pueden traslapar (conteo estándar de cajas) o no (algoritmo de caja deslizable).

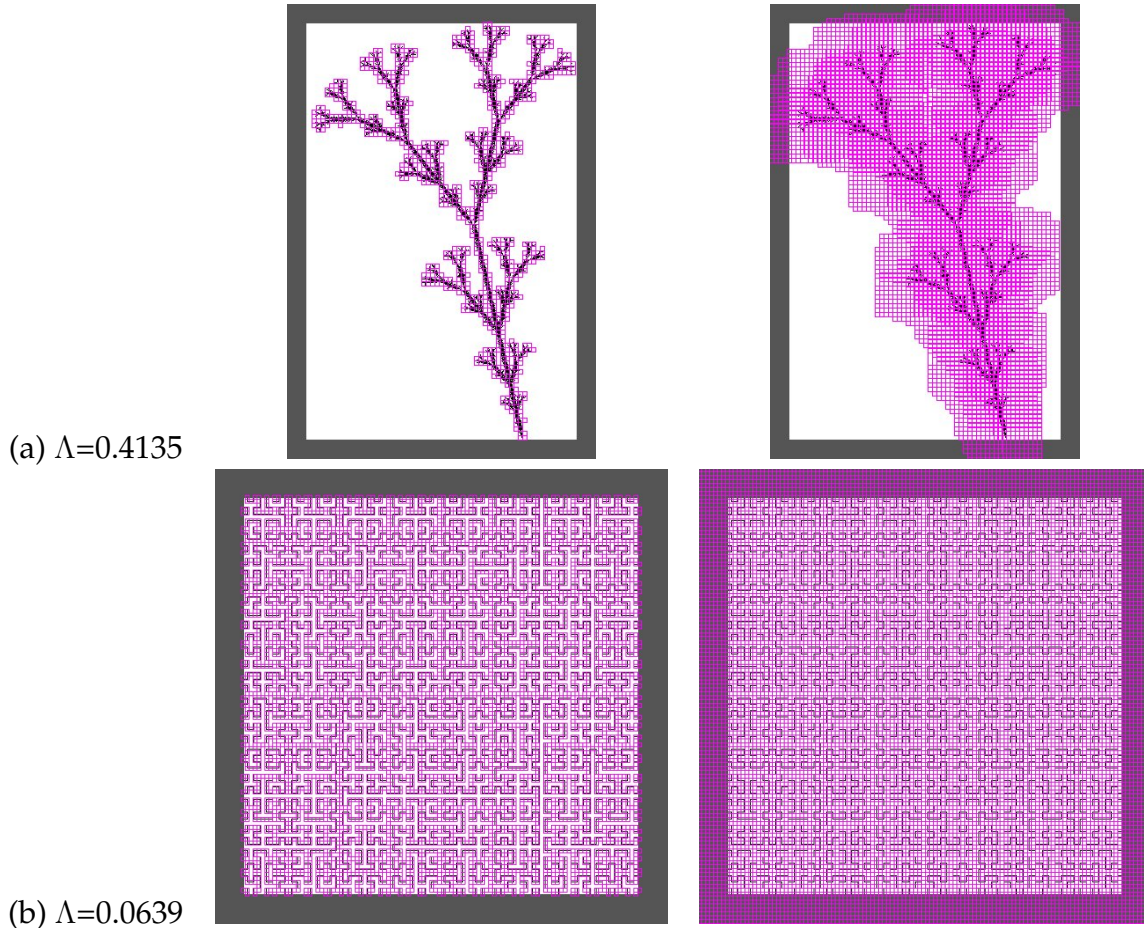


Figura 2.12: Análisis de la lagunaridad (a) Configuración de rama y (b) Configuración de Hilbert.

La medición que arroja cada una de estas cajas $\Lambda_{\epsilon,g}$, corresponde al cuadrado del coeficiente de variación $CV_{\epsilon,g}$, el cual es calculado como la desviación estándar $\sigma_{\epsilon,g}$, dividida entre el promedio $\mu_{\epsilon,g}$ de píxeles por elemento, siendo g las posibles posiciones del elemento. Así, se tiene

$$\Lambda_{\epsilon,g} = (CV_{\epsilon,g})^2 = \left(\frac{\sigma_{\epsilon,g}}{\mu_{\epsilon,g}} \right)^2. \quad (2.117)$$

Finalmente, la lagunaridad se obtiene con el promedio de todos los tamaños de cajas

E y todas las posiciones G [65]:

$$\overline{\Lambda_{\epsilon,g}} = \frac{\sum_{\epsilon=1}^E \Lambda_{\epsilon,g}}{E}, \quad (2.118)$$

y

$$\Lambda_g = \frac{\sum_{g=1}^G \overline{\Lambda_{\epsilon,g}}}{G}. \quad (2.119)$$

Análisis de lagunaridad han demostrado que conjuntos de datos extraídos de fractales densos, es decir, de patrones que cambian poco cuando se giran, o de patrones que son homogéneos, tienen baja lagunaridad. En efecto, como Mandelbrot originalmente propuso, la lagunaridad ha demostrado ser útil para discernir entre distintos tipos de patrones, por ejemplo, fractales, texturas, etc.

En la Figura 2.12(a) se presenta el análisis de lagunaridad para la configuración de rama cuyo valor de lagunaridad es $\Lambda=0.4135$, mientras que en la Figura 2.12(b) se presenta el análisis de lagunaridad para la configuración de Hilbert, cuyo valor de lagunaridad es $\Lambda=0.0639$, el cual, al ser un patrón casi homogéneo tiene una lagunaridad baja.

Detalles experimentales

3.1. Preparación de las inclusiones de magnetita

La magnetita es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4) que debe su nombre de la ciudad griega de Magnesia. Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferromagnetismo, donde los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones antiferromagnéticas, pero de forma que, en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado [70]. Frecuentemente se puede observar en cristales octaédricos, y en algunas ocasiones también en dodecaédricos. En la Tabla 3.1 se muestra un compendio de las características físicas de la magnetita.

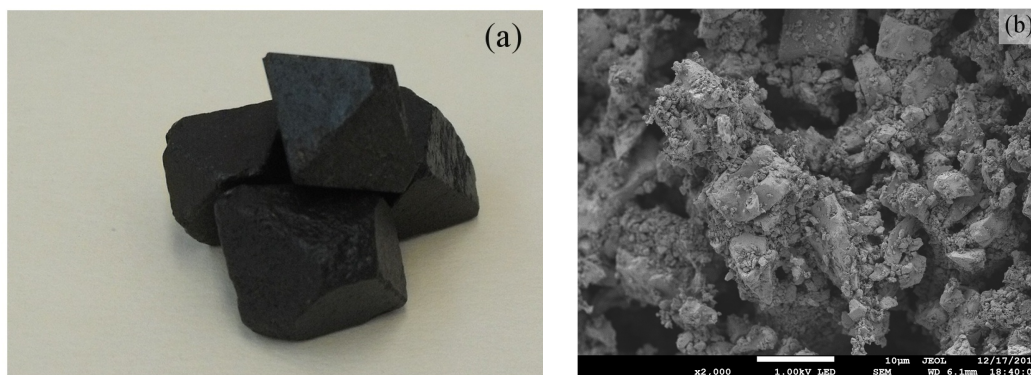


Figura 3.1: (a) Fotografía de los cristales del mineral de magnetita de donde se obtuvo las inclusiones. (b) Micrografía obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) del polvo de magnetita en magnificación x2000. Observe la polidispersidad de los granos, que van desde escalas nanométricas a micrométricas.

Entre sus aplicaciones más importantes, es que se puede encontrar como mineral junto con la hematita, siendo una de las menas más importantes, al contener un 72 % de hierro (es el mineral con más contenido en hierro). Como material de construcción se usa como añadido natural de alta densidad (4.65 hasta 4.80 kg/l) en hormigones, especialmente para protección radiológica. En calderas industriales, la magnetita es un

Color	Negro
Lustre	Metálico
Transparencia	Opaca
Sistema cristalino	Isométrico
Exfoliación	Imperfecta
Fractura	Concoidea a irregular
Tenacidad	Quebradiza
Dureza (Mohs)	5.5 - 6.5
Dureza (Vickers)	VHN100=681 - 792kg/mm ²
Densidad	5.2g/cm ³

Tabla 3.1: Características físicas de la Magnetita. [71]

compuesto muy estable a altas temperaturas, aunque a bajas temperaturas o en presencia de aire húmedo a temperatura ambiente se oxida lentamente y forma óxido férrico. Esta estabilidad de la magnetita a altas temperaturas, hace que sea un buen protector del interior de tubos de calderas. Es por ello que se hacen tratamientos químicos en las calderas industriales, que persiguen formar en el interior de los tubos capas continuas de magnetita.

Para la preparación de los materiales compuestos, necesitamos que las inclusiones de magnetita sean lo suficientemente pequeñas para poder dispersarlas homogéneamente en la matriz de resina. Para esto, se lijaron los cristales de magnetita mineral (ver Figura 3.1(a)), el polvo obtenido se trituroó con un mortero de agata hasta que alcanzó un tamaño menor de 44 μm , para asegurar esto, el polvo de magnetita se paso por un tamiz.

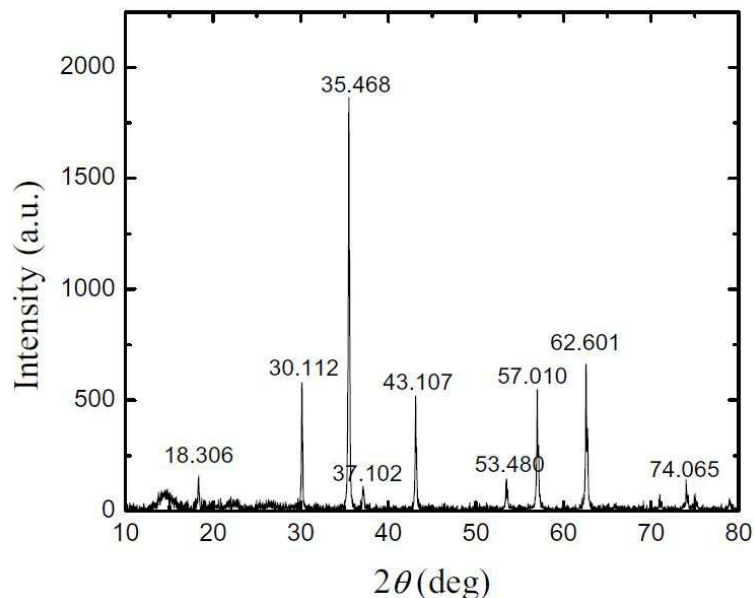


Figura 3.2: Difractograma de rayos X obtenido de las inclusiones de magnetita empleadas para formar el material compuesto.

Adicionalmente, se analizó el polvo de magnetita (ver Figura 3.1(b)) con un difractómetro de rayos X para caracterizar su composición y estructura cristalina. En la Figura 3.2 se muestra el difractograma obtenido con un difractómetro PANalytical

Empyrean ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) en el rango 2θ de 10° a 80° . Al comparar los picos característicos con el PDF (del inglés Powder Diffraction File) con código de referencia 01-089-0691, se determinó que el polvo estaba compuesto de magnetita pura en forma cristalina [72].

3.2. Fabricación de muestras

Las muestras fueron preparadas, capa por capa, sobre un porta objetos de vidrio con cubre objetos (con un espesor de $200 \mu\text{m}$), los cuales fueron apilados y unidos con pegamento alrededor del sitio donde se preparó la muestra, con objeto de controlar el espesor de cada capa (ver figure 3.3(a)). La mezcla de resina (actuando como matriz) y las partículas de magnetita (como inclusiones) fue preparada por agitación en una jeringa de 1 ml, a la cual se le cortó la punta. Esta mezcla contenía ya el catalizador para acelerar el proceso de polimerización de la resina. Para la primera capa (capa 1) con espesor l_1 , la mezcla fue vertida en el espacio dejado entre los cubre objetos apilados. Después, se colocó otro porta objetos encima de los cubre objetos y se dejó polimerizar la mezcla como se ilustra en la figura 3.3(b). Para controlar la estructura de las inclusiones de magnetita, las capas de material compuesto fueron expuestas a un campo magnético con una intensidad de 12.17 kA m^{-1} durante el proceso de polimerización, aplicado por un par de bobinas de Helmholtz (para generar un campo uniforme) en la dirección paralela a la superficie de las capas (ver figura 3.3(e)).

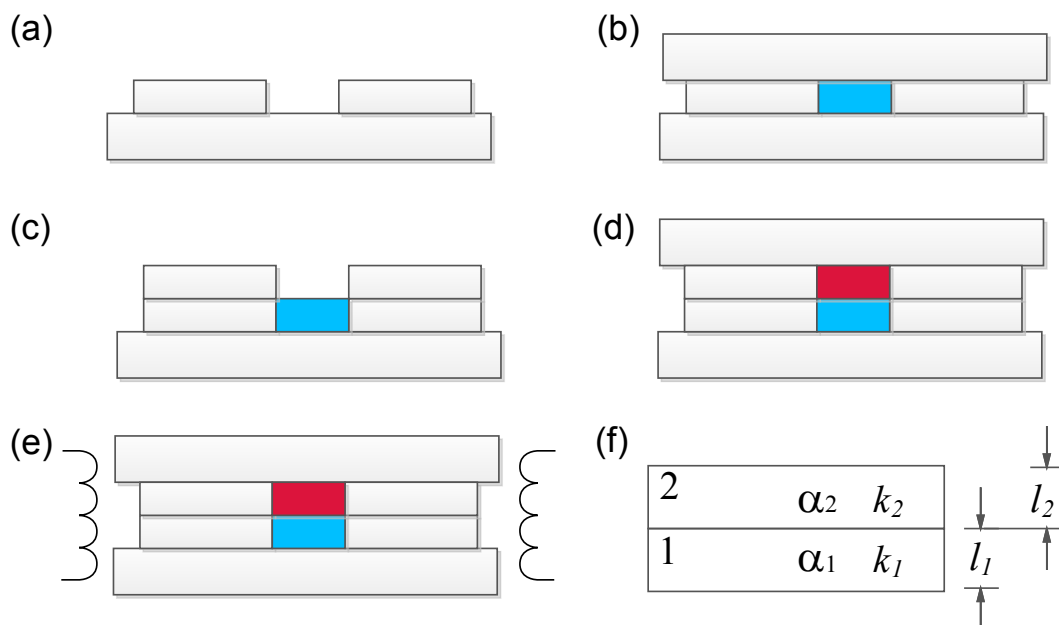


Figura 3.3: Diagrama esquemático de los pasos seguidos en la preparación de muestras bicapa (ver el texto para más detalles).

La resina usada para este trabajo es una resina poliéster ortoftáltica (resina cristal)

η_m (v.f.)	l (μm)	x	θ (deg)
Resina	829		
0.0050	790		
0.0075	830		
0.0100	870		
0.0150	810		
0.0200	823		
0.0100	850	0.25	
0.0100	900	0.50	
0.0100	840	0.75	
0.0050	896	0.50	22.5°
0.0075	870	0.50	22.5°
0.0100	842	0.50	22.5°
0.0150	920	0.50	22.5°
0.0200	844	0.50	22.5°
0.0100	793	0.50	45.0°
0.0100	840	0.50	67.5°
0.0100	906	0.50	90.0°

Tabla 3.2: Muestras fabricadas, sus características y espesores. Las muestras se encuentran organizadas en varios bloques: el primer bloque corresponde a las muestras monocapa de material compuesto con diferente η_m (MCC), el segundo a las muestras bicapa de resina y material compuesto (BRC) y el tercero a las muestras bicapa de material compuesto/material compuesto con la variación del ángulo entre las estructura de inclusiones de las capas (BCC)

con un tiempo de gel de 14 ± 2 minutos y un tiempo de curado de 30 ± 5 minutos de acuerdo con el fabricante. Así, después del tiempo de gel (aproximadamente 15 minutos), el porta objetos que se encontraba arriba es retirado y se apilaron más cubre objetos simétricamente a ambos lados de donde se encontraba la muestra para controlar el espesor de la segunda capa (ver figura 3.3(c)). Para ese entonces, la primera capa se encontraba lo suficientemente dura para asegurar que las estructura de las inclusiones permaneciera fija, pero no completamente curada para permitir que la segunda capa se adhiriera a la primera. Siguiendo con el mismo proceso, la segunda capa (capa 2) con espesor l_2 fue formada encima de la primera. En la figura 3.3 se muestra paso a paso el diagrama esquemático del todo el proceso. Se tomó especial cuidado para evitar la formación de burbujas de aire dentro de las capas. Esto se realizó durante la preparación misma de la mezcla, dentro de la jeringa, utilizando el émbolo con el fin de remover las burbujas. Las muestras fueron preparadas con objeto de obtener un espesor total de alrededor de $850 \mu\text{m}$, sin embargo, el espesor final fue medido con un micrómetro (ver tabla 3.2).

La concentración de las partículas de magnetita, η_m , fue medida en fracción de volumen, considerando que la magnetita usada tiene una densidad de 5.2 g cm^{-3} . Dos grupos de muestras bicapa fueron preparados: BRCs (Bicapa Resina-Compuesto) y BCCs (Bicapa Compuesto-Compuesto), con respecto a la composición de los materiales usados para cada capa. Las muestras BRC consiste en un lado de resina pura con un es-

pesor l_1 y el otro de material compuesto con un espesor l_2 , resultando en un espesor total $l_s = l_1 + l_2$ (ver figure 3.3(f)). De esta forma, los parámetros a controlar son η_m y $x = l_2/l_s$, correspondiente a la concentración de la magnetita en el lado del material compuesto, y la razón de espesor de la capa (l_2) y el espesor total de la muestra (l_s), respectivamente. Por otro lado, las muestras BCC consisten en dos capas de material compuesto, con la misma concentración de inclusiones y el mismo espesor relativo, i.e., $l_1 = l_2$. Para estas muestras, sólo el ángulo θ entre las estructuras de cada lado de la interfaz se varió entre 0° y 90° en intervalos de 22.5° . Después del proceso de curado, se esperó alrededor de 8 horas antes de remover las muestras de los moldes de vidrio para después cortarlas en octógonos de 9 mm de ancho.

3.3. Bobinas de Helmholtz

Con objeto de aplicar un campo magnético uniforme durante la preparación de las muestras, se empleó un par de Helmholtz, llamado así por el físico alemán Hermann von Helmholtz. Este arreglo consiste en dos bobinas solenoides circulares que están colocadas simétricamente sobre el mismo eje y separadas a una distancia que es igual al radio (R) de cada bobina. Cada bobina tiene la misma intensidad de corriente eléctrica (I) y la misma dirección (Figura 3.4).

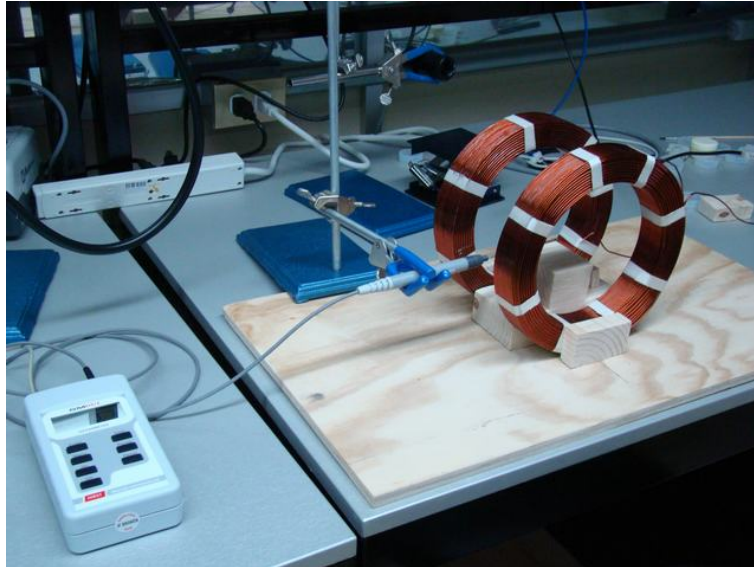


Figura 3.4: Fotografía de las bobinas de Helmholtz y el gaussímetro empleado para la caracterización de las mismas.

Las bobinas se diseñaron para generar una inducción magnética $B=12.31 \text{ KAm}^{-1}$ (155 Gauss) con una corriente $I=5 \text{ A}$.

Con un gaussímetro (HMIRS GM08) se midió la intensidad de campo magnético H , recordando que

$$B = \mu H, \quad (3.1)$$

siendo μ la permeabilidad magnética absoluta, que es la razón $\mu = \mu_r/\mu_0$ de la μ_r

permeabilidad relativa del medio y la del vacío ($\mu_0=1.26 \times 10^{-4}$ H/m). El gaussímetro se colocó en medio de las bobinas y se varió la corriente eléctrica (Figura 3.5).

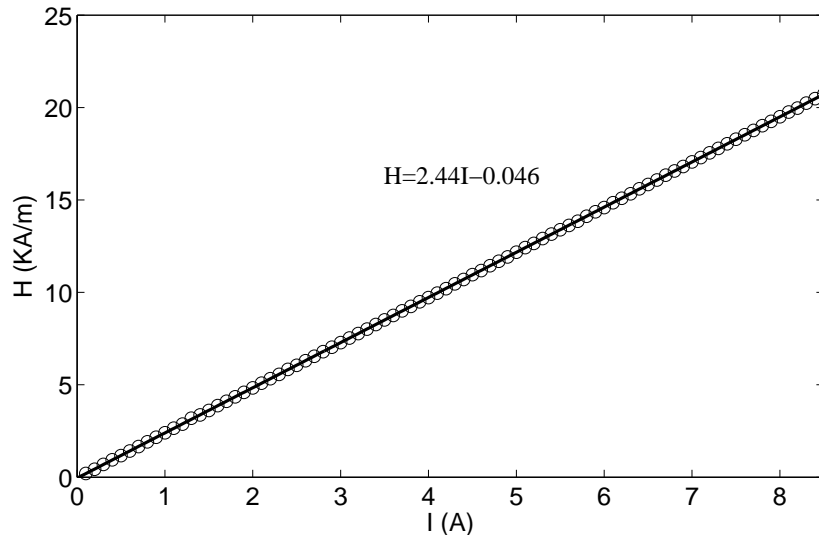


Figura 3.5: Calibración de las bobinas de Helmholtz.

Realizando un ajuste lineal podemos corroborar la dependencia de la intensidad del campo magnético H (KAm^{-1}) en el centro de nuestro arreglo como función de la corriente aplicada, dada por la siguiente ecuación

$$H = 2.44I - 0.046. \quad (3.2)$$

3.4. Medición de la difusividad térmica

La técnica fotoacústica empleada, considera una celda de volumen mínimo [41] [59]. Para medir la difusividad térmica (α_s) se empleó el arreglo experimental mostrado esquemáticamente en la figura 3.6, donde la muestra fue montada directamente sobre un micrófono de electreto. La fuente de luz empleada corresponde a una lámpara de tungsteno de 250 W (LSH-T250). Un arreglo de lentes se utilizó para concentrar el haz de luz sobre la muestra, que fue modulado por un chopper (Stanford Research Systems model 540).

La parte frontal del micrófono se usa como cámara fotoacústica (ver Figura 3.7). La señal producida fue captada por un amplificador sintonizado (Stanford Research Systems SR530) como función de la frecuencia. Las muestras fueron preparadas en forma de octógonos con un diámetro de 9 mm, mientras que la cara que va a ser iluminada se pintó con esmalte acrílico negro mate, para favorecer la absorción de luz. Se procuró que el espesor de la capa de pintura fuera no mayor a $30 \mu\text{m}$.

Para calibrar el equipo, primero se necesitó conocer la función de respuesta del micrófono (χ), usando una muestra medida en el régimen térmicamente delgado (ver Figura 3.8). Para esto se empleó una laminilla de cobre ($l_s = 100 \mu\text{m}$).

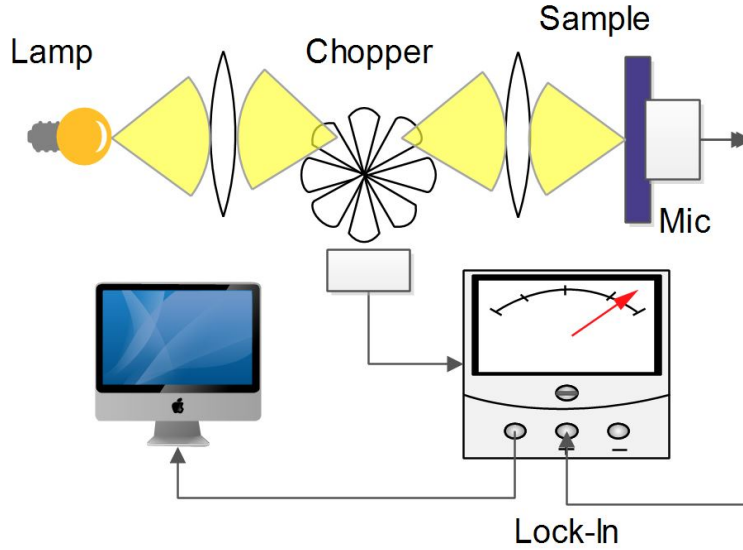


Figura 3.6: Arreglo experimental para la medición de la difusividad térmica empleando la técnica de la espectroscopia fotoacústica.

La función de respuesta $\chi(f)$ (ver Figura 3.9), es la razón de la respuesta de la muestra de cobre (p_{mic}) y el comportamiento esperado para una muestra térmicamente delgada ($f^{-1.5}$), es decir,

$$\chi(f) = \frac{p_{mic}}{f^{-1.5}}. \quad (3.3)$$

Esta respuesta en frecuencia del micrófono se utilizó para compensar la amplitud de la señal fotoacústica de los espectros de las muestras de interés, es decir,

$$p_{el} = \frac{p_{med}}{\chi}. \quad (3.4)$$

Para probar el buen funcionamiento de nuestro arreglo experimental, se caracterizó una muestra de silicio tipo p ($l_s = 535 \mu m$). En la figura 3.10 se muestra el comportamiento de la amplitud señal fotoacústica, donde se puede apreciar el régimen térmicamente delgado para frecuencias menores a los 100Hz. Después de los 100Hz se observa un cambio en la pendiente, que corresponde al régimen térmicamente grueso. Para esta muestra, la mayor contribución de la señal fotoacústica proviene del fenómeno de difusión térmica. Este comportamiento es de esperarse, ya que, la frecuencia de corte calculada para esta muestra de silicio es de $f_c = 98 Hz$.

Al analizar la fase de la señal fotoacústica (ϕ_{el}) en la región térmicamente gruesa (Figura 3.11), se encontró que el valor medido para la difusividad térmica $\alpha_s = 86.76 \pm 2.57 \times 10^{-6} m^2/s$, mientras que el valor reportado es $88 \times 10^{-6} m^2/s$.

3.5. Medición de la capacidad calorífica volumétrica

Para medir la capacidad calorífica volumétrica (ρc), se utilizó el método de relajación térmica [61], como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.12. Para iluminar

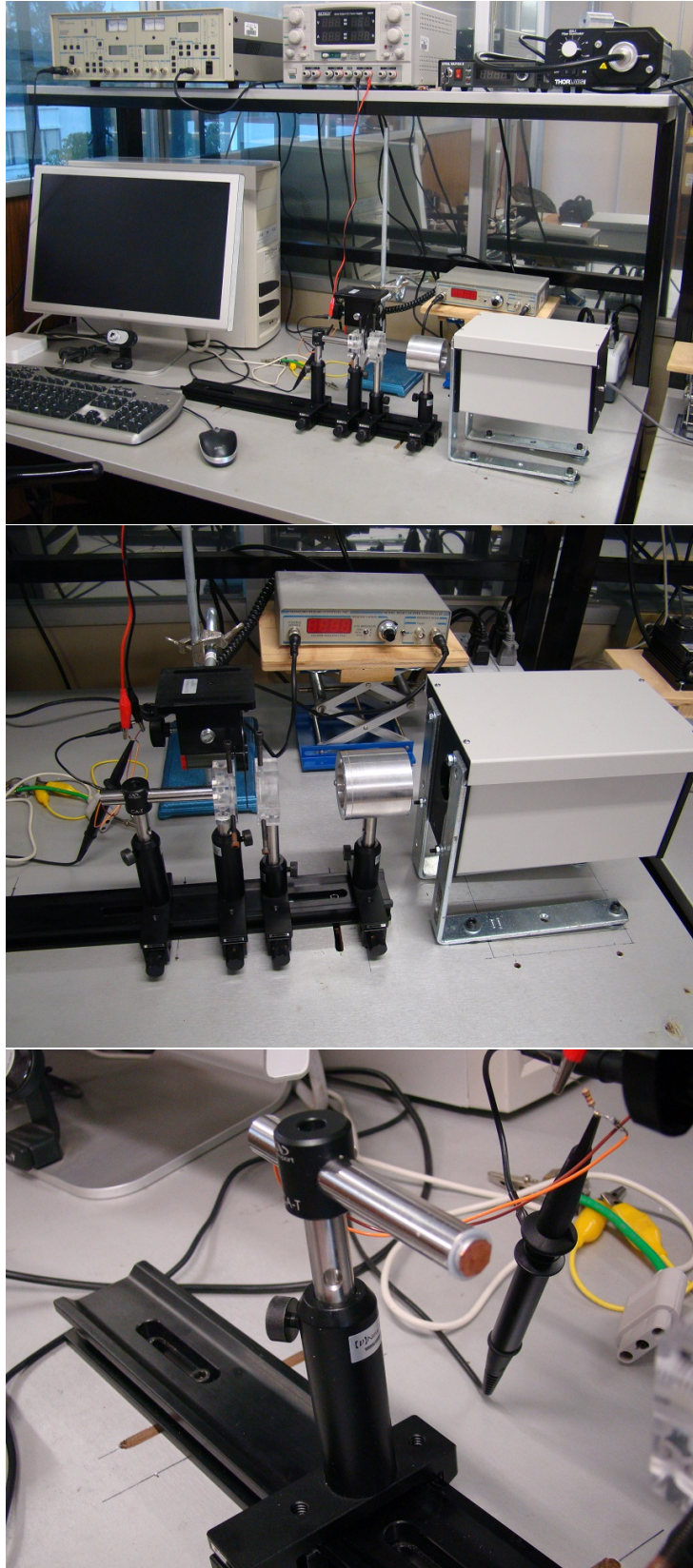


Figura 3.7: Fotografías del arreglo experimental utilizado, el cual emplea una celda fotoacústica de volumen mínimo. En la foto de arriba se observa el arreglo experimental completo. En la foto de en medio se observa el arreglo de lentes empleado. En la foto de abajo se muestra el montaje del micrófono empleado con una laminilla de cobre la cual se utilizó para la calibración del arreglo experimental.

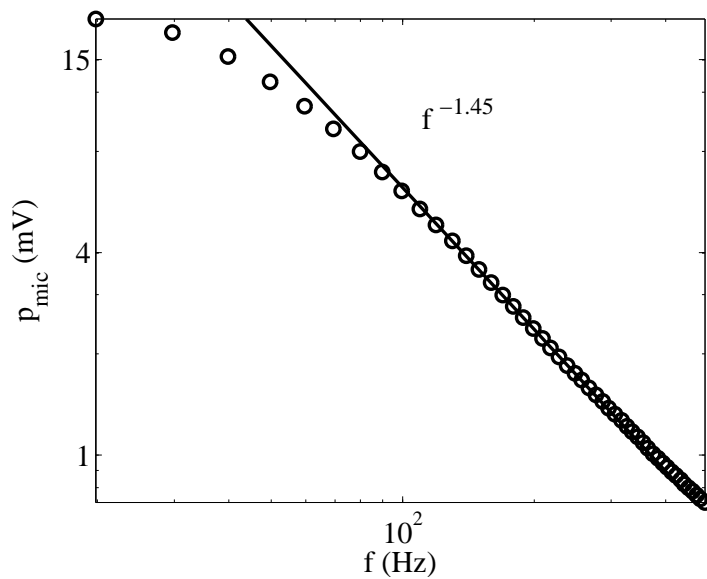


Figura 3.8: Medición de la amplitud de la señal fotoacústica de la laminilla de cobre en el régimen térmicamente delgado.

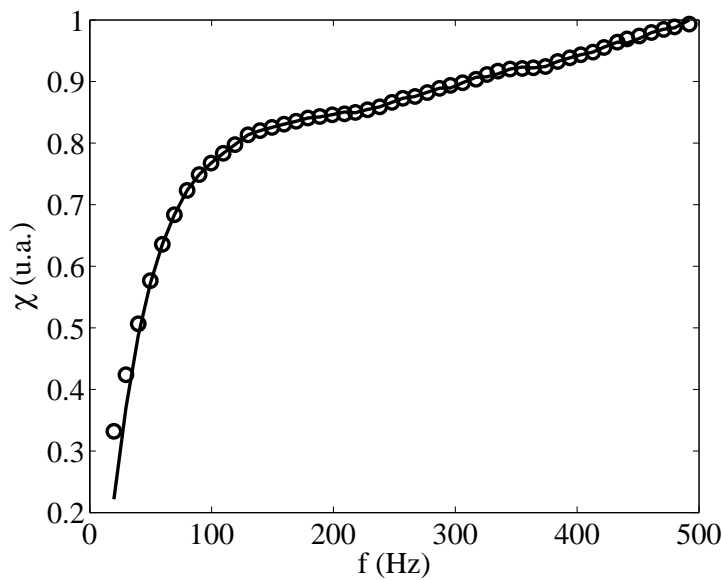


Figura 3.9: Función de la respuesta del micrófono y la línea continua muestra la interpolación con splines cúbicos.

la muestra se empleó una lámpara de tungsteno de 250W (LSH-T250). Por medio de un arreglo de lentes, se enfocó el haz de luz sobre la muestra, que se encuentra dentro de una cámara de aluminio cerrada, donde se ha practicado un vacío parcial utilizando una bomba de vacío.

Para este tipo de experimento, las muestras fueron pintadas con esmalte acrílico negro mate por ambos lados, con objeto que su emisividad fuera cercana a uno para cada cara de la muestra. La muestra se colocó sobre un termopar tipo K conectado a

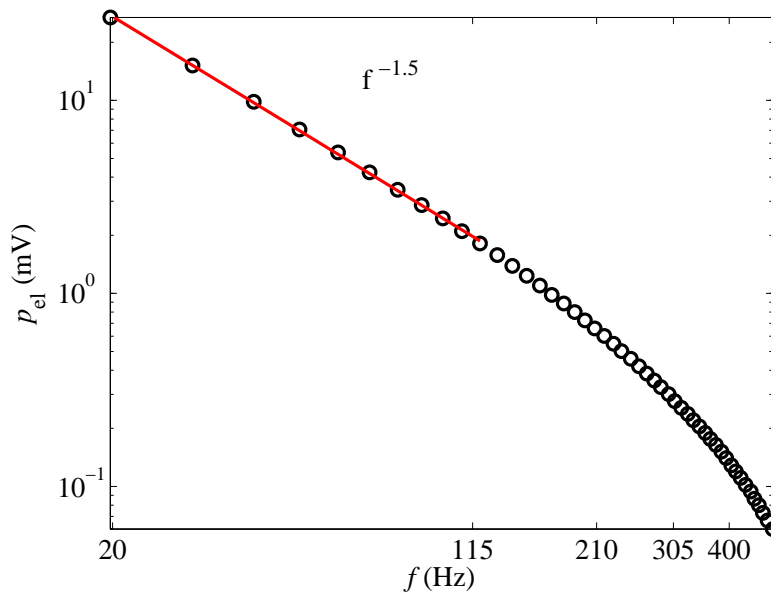


Figura 3.10: Amplitud de la señal fotoacústica medida como función de la frecuencia para la muestra de silicio.

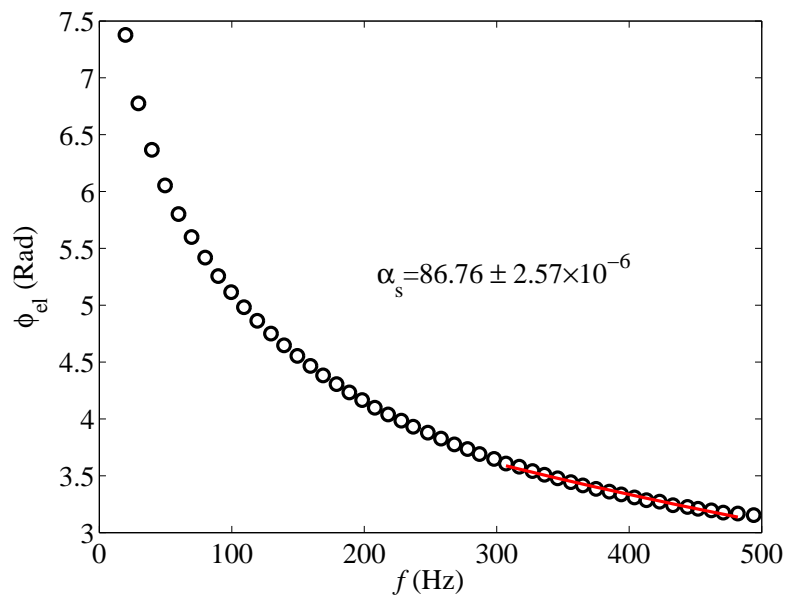


Figura 3.11: Fase de la señal fotoacústica medida como función de la frecuencia para la muestra de silicio.

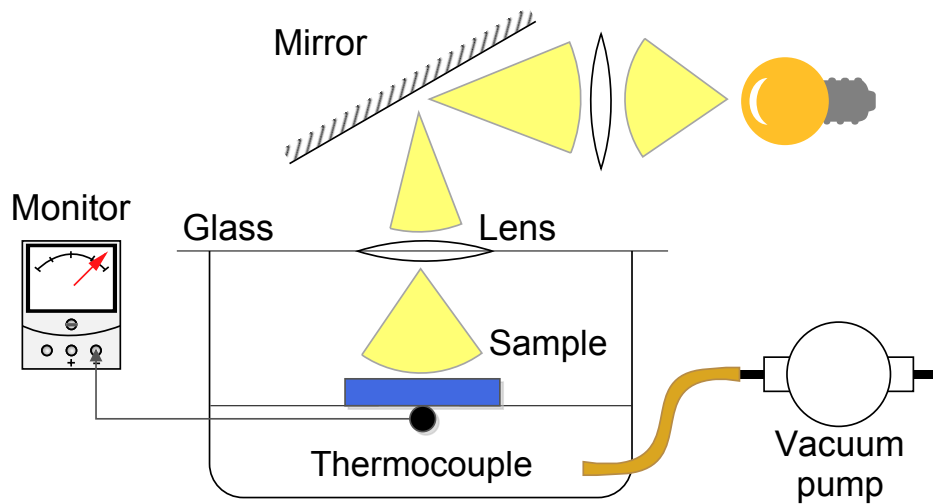


Figura 3.12: Diagrama esquemático del arreglo experimental para la medición de la capacidad calorífica volumétrica empleando el método de relajación térmica.

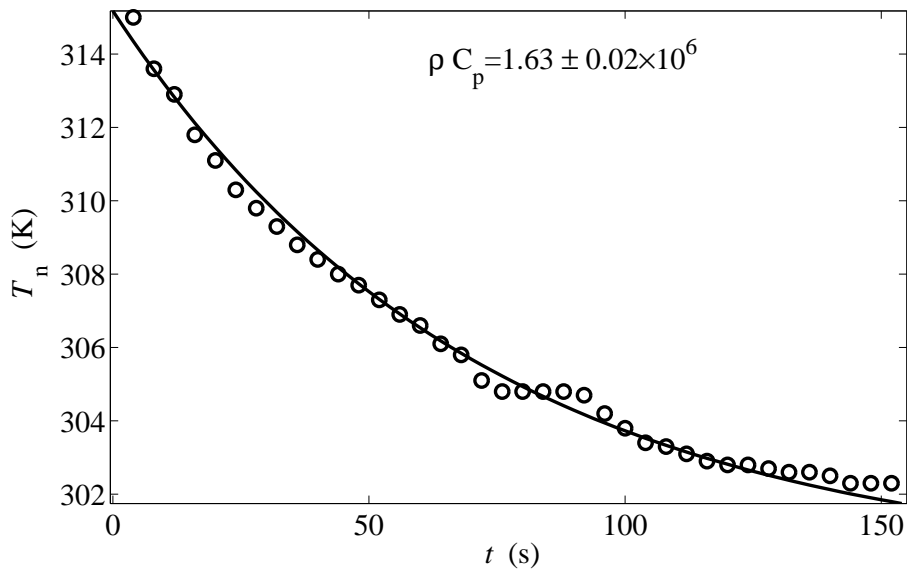


Figura 3.13: Decaimiento de temperatura medido para la muestra de silicio tipo p como función del tiempo.

un monitor (Extech Instruments EasyView 15), y los datos fueron capturados en una computadora. Al ser iluminada la muestra, su temperatura se elevó por encima de la temperatura ambiente. Después, se interrumpió la iluminación y se registró el comportamiento de la temperatura como función del tiempo. De aquí se determinó el tiempo de relajación τ_d , con el que se determinó la capacidad calorífica volumétrica ρc .

Al igual que con el experimento anterior, se empleó una muestra de silicio tipo p para verificar su buen funcionamiento. Así, se midió el decaimiento de temperatura como función del tiempo para la misma muestra (ver Figura 3.13), y se determinó el

valor de $\rho c = 1.63 \pm 0.02 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ para el silicio.

Empleando la Ecuación 2.71, se calculó el valor medido para la conductividad térmica (k) de nuestra muestra de silicio dado por $k = 143.43 \pm 5.69 \text{ W/mK}$, el cual corresponde con el valor reportado 149 W/mK [73] dentro de los valores de error.

Resultados y discusión

4.1. Determinación de las propiedades térmicas

La señal FA producida por las muestras, cuando toda la luz es absorbida en su superficie, pueden tener dos contribuciones: la difusión térmica y el efecto de flexión termoelástico [59].

En este trabajo se usó el modelo de Rosencwaig y Gersho [58], que nos permite distinguir cual de los comportamientos predomina. La difusividad térmica puede obtenerse a partir de la dependencia de la amplitud y la fase de la señal FA con respecto a la frecuencia de modulación, como se describió en el Capítulo 2.

En la Figura 4.1 se muestra la dependencia de la amplitud y la fase de la señal FA como función de la frecuencia de modulación para la muestra BCC con $\theta = 90^\circ$ y $\eta_m = 0.01$. Como se aprecia en la Figura 4.1(a), el efecto predominante en la generación de la señal fotoacústica fue la **flexión termoelástica**, como en la mayoría de las muestras estudiadas en el presente trabajo. Sólo la muestra de magnetita pura presentó el efecto de **difusión térmica** como dominante en la generación de la señal fotoacústica.

Como se discutió en el capítulo 2, para medir la capacidad calorífica volumétrica ρc se utilizó el método de relajación térmica. En la figura 4.2, se muestra la medición de relajación térmica de la muestra monocapa de material compuesto $\eta_m = 0.01$ y espesor $l_s = 829 \mu\text{m}$.

En la tabla 4.1, se muestra el resumen de todas las mediciones realizadas en este trabajo. Las muestras se encuentran organizadas en grupos: muestras de resina y magnetita pura, muestras monocapa de material compuesto (MCC), muestras bicapa de resina y material compuesto (BRC) y muestras bicapa de material compuesto/material compuesto (BCC).

4.2. Propiedades térmicas de las muestras MCC

Para medir las propiedades térmicas de las materias primas usadas en la preparación de cada capa, muestras consistentes en una monocapa con un espesor aproximado al mismo tamaño que los sistemas de dos capas fueron preparadas y caracterizadas

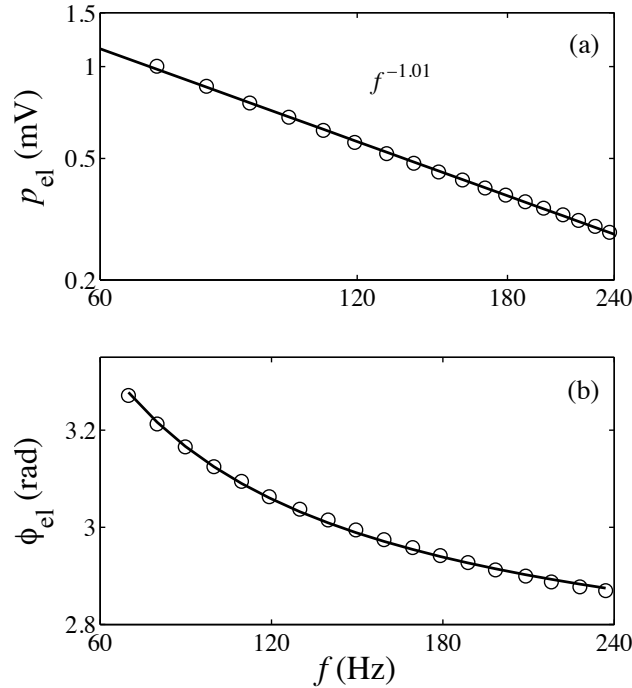


Figura 4.1: Dependencia típica de la amplitud p_{el} (a) y la fase ϕ_{el} (b) de la señal FA con respecto a la frecuencia de modulación f para las muestras estudiadas. Los círculos en el gráfico log-log en (a) corresponden a la medición de la amplitud en mV, mientras que la línea corresponde a la curva de ajuste. En este caso, la pendiente es de -1.01 indica el dominio del efecto de flexión termoelástico. Los círculos en (b) corresponden a la medición de la fase, mientras que la línea corresponde al ajuste con la Ecuación 2.70. Los resultados corresponden a la muestra BCC con $\theta = 90^\circ$ y $\eta_m = 0.01$.

experimentalmente. Por otro lado, la primera columna de la Figura 4.3 muestra micrografías de las muestras monocapa con un espesor $\sim 400 \mu\text{m}$. Las estructuras de inclusiones formadas por la disposición de partículas de magnetita fueron caracterizadas empleando el espectro de singularidades, $f(\alpha)$, y la dimensión fractal generalizada, $D(Q)$, los cuales se muestran en la segunda y tercera columnas de la misma figura, respectivamente. Estos resultados fueron obtenidos analizando imágenes binarizadas (que no son mostradas) de las micrografías usando *FracLac* para *ImageJ*. Este software emplea el método de conteo cajas, que ha sido utilizado satisfactoriamente para analizar otros sistemas [74, 75]. En la Figura 4.3 se observa que la estructura de inclusiones de todas estas muestras presentan características de multifractalidad conforme a lo que se discutió en el capítulo 2.

En la Figura 4.4, se observa que la conductividad térmica de las muestras MCC aumenta con la concentración de inclusiones η_m . Por otro lado, también se observa que la lagunaridad de su estructura de inclusiones disminuye con η_m .

Analizando las propiedades de las muestras MCC, la estructura de las inclusiones formadas por las cadenas de partículas magnéticas en este tipo de muestras anisotrópicas exhiben propiedades multifractales [20]. Previamente, se prepararon este tipo de muestras en bulto, se cortaron y se dio forma de disco. Las muestras fueron extraídas

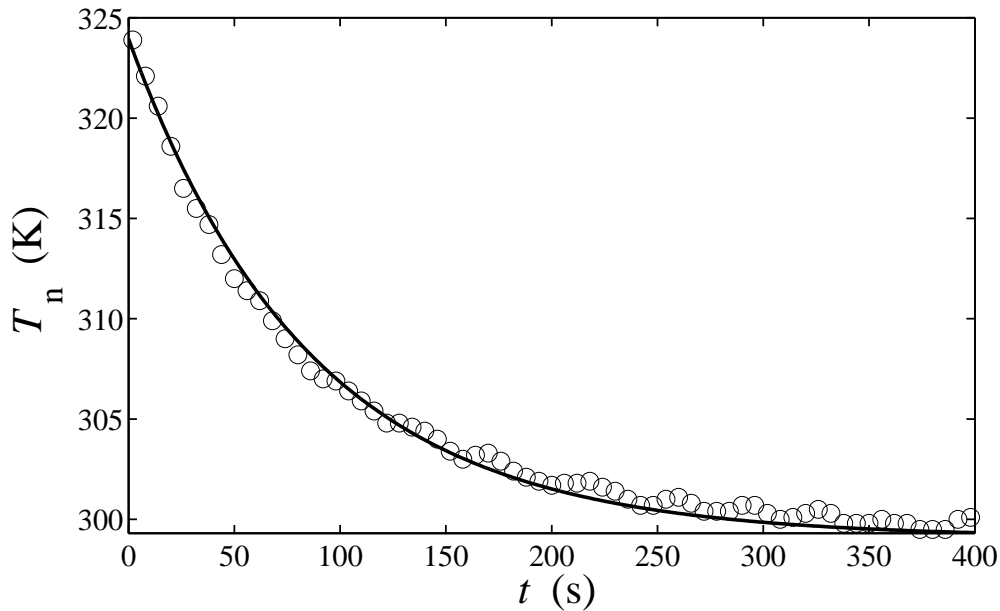


Figura 4.2: Experimento típico de la relajación térmica. Los círculos corresponden a la medición de la temperatura T_n de la cara no iluminada como función del tiempo t para la muestra monocapa de resina $\eta_m = 0.01$. La línea sólida corresponde al ajuste realizado con la Ecuación 2.93.

del centro de un cubo de 3 cm^3 a fin de evitar efectos de superficie debidos al molde. La medición de la conductividad térmica de muestras con estructura similar a las MCC de este trabajo, con cadenas de magnetita paralelas a las caras de las muestras, fue más pequeña que la de la propia resina [20]. Este resultado se asoció con el traslape de los dominios de la resina y la magnetita de diferentes substratos de la muestra, que incrementan la resistencia térmica en la dirección de transmisión del calor. En contraste, las muestras MCC de este trabajo se formaron entre dos porta objetos de vidrio. La medición de la conductividad térmica para estas muestras, es más alta que la de la resina pero más baja que la de la magnetita. Claramente, se puede observar un fuerte efecto de superficie que permite que las cadenas de magnetita, también se desarrollen verticalmente, es decir, perpendicularmente a las caras de las muestras, formando “paredes” verticales de agregados de magnetita en la dirección del transporte de calor. Esto se muestra en la figura 4.5, donde las micrografías tomadas desde arriba y de lado de la muestra BRC con $\eta_m = 0.01$ y $x = 0.75$. Se puede apreciar la ausencia de una estructura estratificada en la vista lateral de la capa de material compuesto de esta muestra, a diferencia de lo se puede observar en la vista superior. Este tipo de estructuras no están presentes cuando se fabrica la muestra en bulto.

En la Figura 4.3, se muestran las micrografías de las muestras MCC con un espesor cercano a los $400 \mu\text{m}$, que es muy cercano al espesor de las capas que forman la muestras BCC. Como se puede apreciar, no hay mucho traslape entre los dominios de resina y magnetita. Esto significa que, como se discutió anteriormente, las cadenas de magnetita tienen un alcance que se extiende desde una cara de la muestra a la otra, mejorando las propiedades térmicas de las muestras monocapa con respecto a su ma-

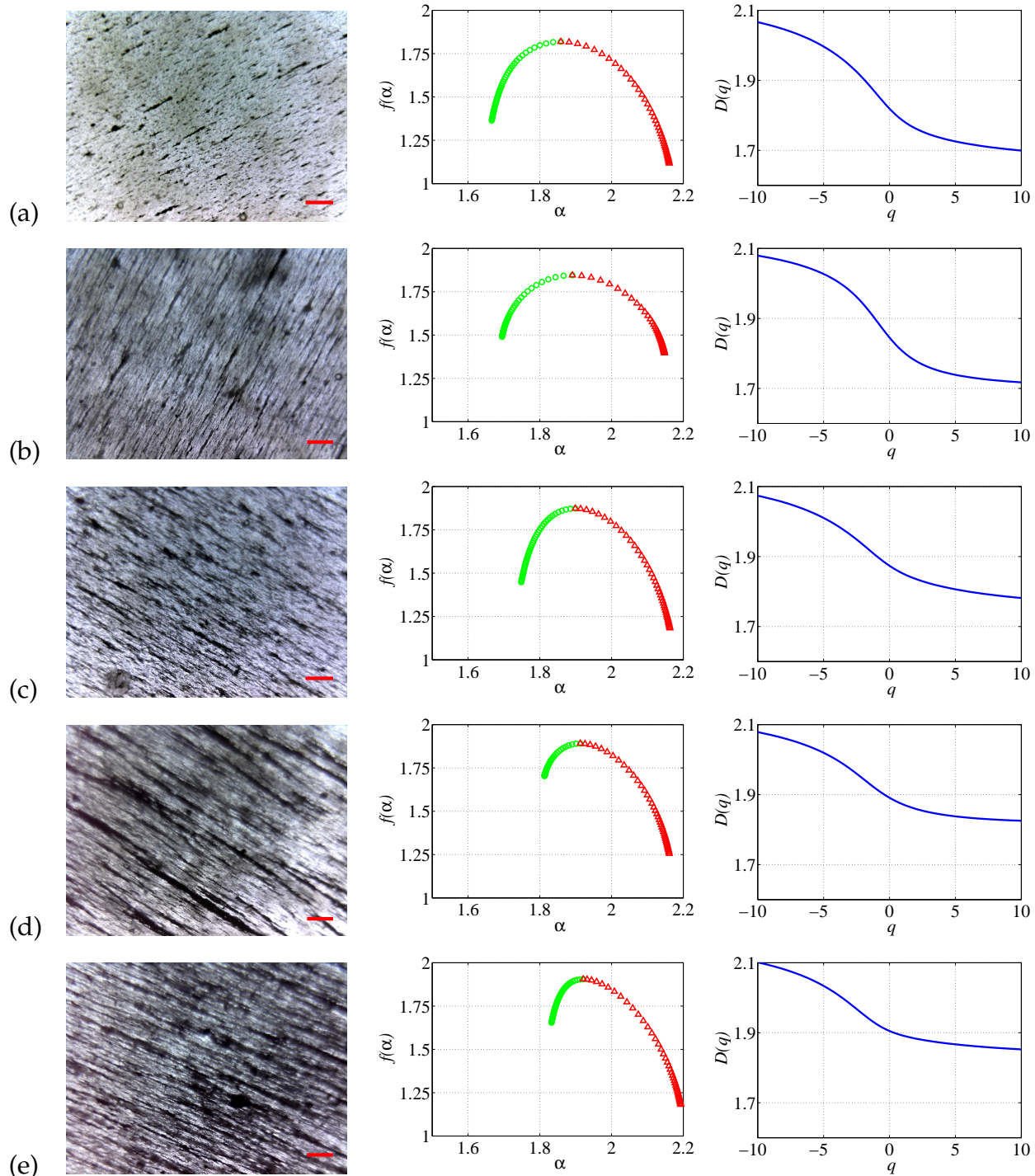


Figura 4.3: En la primera columna, micrografías de las muestras monocapa de material compuesto con diferente concentración de inclusiones (a) $\eta_m = 0.005$, (b) $\eta_m = 0.0075$, (c) $\eta_m = 0.01$, (d) $\eta_m = 0.015$, (e) $\eta_m = 0.02$. Las micrografías fueron tomadas con un microscopio óptico con una magnificación $\times 80$. La barra horizontal roja en la esquina inferior derecha corresponde a una escala de $500\mu m$. En la segunda columna se muestra el espectro de singularidades correspondiente a cada monocapa. En la tercera columna se muestra la dimensión fractal generalizada correspondiente a cada estructura. Todas las muestras presentan propiedades multifractales.

η_m (v.f.)	l (μm)	x	θ (deg)	$\alpha \times 10^{-6}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
Resina	829			20.50 ± 0.60	23.10 ± 0.69
Magnetita	899			48.30 ± 0.07	68.10 ± 0.67
0.0050	790			33.00 ± 1.84	29.99 ± 1.74
0.0075	830			32.00 ± 1.46	36.65 ± 1.73
0.0100	870			39.60 ± 1.69	45.39 ± 2.01
0.0150	810			29.40 ± 1.30	45.81 ± 2.07
0.0200	823			30.00 ± 0.97	46.67 ± 1.58
0.0100	850	0.25		22.90 ± 0.01	21.74 ± 0.31
0.0100	900	0.50		30.00 ± 1.15	32.31 ± 1.30
0.0100	840	0.75		38.50 ± 1.40	42.63 ± 1.65
0.0050	896	0.50	22.5°	33.90 ± 0.88	32.18 ± 0.94
0.0075	870	0.50	22.5°	35.00 ± 2.05	35.36 ± 2.14
0.0100	842	0.50	22.5°	38.00 ± 1.65	38.39 ± 1.76
0.0150	920	0.50	22.5°	32.40 ± 1.23	40.31 ± 1.60
0.0200	844	0.50	22.5°	36.60 ± 1.85	45.48 ± 2.37
0.0100	793	0.50	45.0°	23.80 ± 1.26	27.28 ± 1.49
0.0100	840	0.50	67.5°	34.60 ± 0.83	42.05 ± 1.14
0.0100	906	0.50	90.0°	41.00 ± 1.42	48.04 ± 1.76

Tabla 4.1: Resumen de los resultados de las mediciones realizadas sobre las muestras estudiadas en este trabajo. En el primer bloque, se muestran los resultados para las muestras correspondientes a los materiales constituyentes utilizados, es decir, resina y magnetita. En el segundo bloque, los de las muestras monocapa de material compuesto (MCC). En el tercer bloque, los de las muestras bicapa de resina y material compuesto (BRC). En el cuarto bloque, los de las muestras bicapa de material compuesto/material compuesto (BCC).

triz de resina. Esto también se ha observado en fluidos magnéticos bajo la acción de un campo aplicado [29, 27, 28], así como también en materiales compuestos consistentes en una matriz de resina epóxica con partículas de silicio embebidas y por encima del límite de percolación [76, 77].

4.3. Resistencia térmica de la interfaz

Con respecto a nuestros sistemas de dos capas, primero se discutirán las muestras BRC. Para estos, sólo se consideran las muestras donde la capa de material compuesto tiene una concentración $\eta_m = 0.01$. Estas muestras, consisten en una capa de resina y una de material compuesto, con espesores de alrededor de 200, 400 ó 600 μm dependiendo del valor de x . Debemos señalar que, por las frecuencias usadas en este trabajo, las capas con espesores de alrededor de 200 μm (ya sea de resina o material compuesto) son térmicamente delgadas con una frecuencia corte $f_C \geq 163$ Hz. Las capas con espesores de 400 μm y mayores, ya están en el régimen térmicamente grueso, para las frecuencias de modulación utilizadas. La medición de la difusividad térmica de bicapas, que consisten en capas con diferentes espesores térmicos, requiere una atención especial, ya que se sabe que sus propiedades térmicas, tienden a los valores de la capa,

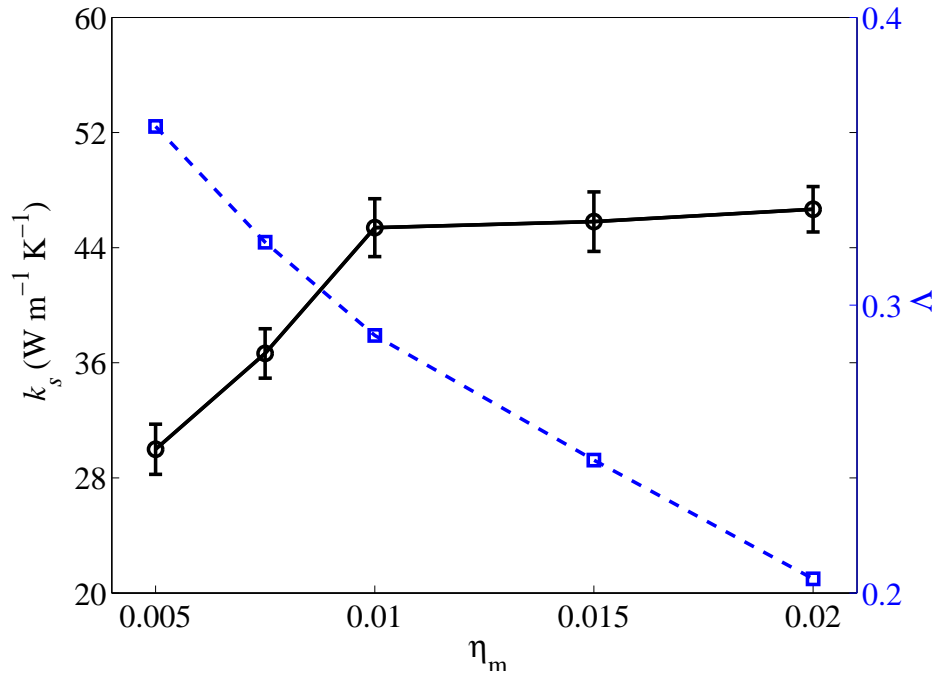


Figura 4.4: Conductividad térmica de las muestras monocapa de material compuesto orientado con campo magnético (línea sólida con círculos). Lagunaridad calculada a partir de las micrografías (línea punteada con cuadrados).

que está en el régimen térmicamente grueso [50]. Así, el espectro de la señal FA de las muestras BRC con capas de diferentes espesores térmicos, se midieron con su capa térmicamente delgado apuntando al haz de luz modulado.

Por otro lado, la difusividad térmica efectiva de un sistema de dos capas, puede ser descrita con la ecuación 2.111

$$\alpha_s = \left[\frac{x^2}{\alpha_2} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_1} + \frac{2x(1-x)}{\sqrt{\alpha_2\alpha_1}} \right]^{-1},$$

cuando ambas capas son térmicamente gruesas o, como caso particular, cuando sus efusividades térmicas son iguales independientemente de sus espesores térmicos [49, 50]. Para el caso de las muestras BRC, α_1 corresponde a la difusividad térmica de la capa de resina pura con espesor l_1 , α_2 es la capa de material compuesto con espesor l_2 , y $x = l_2/l_s$ con $l_s = l_1 + l_2$ el espesor de la muestra. La curva discontinua con círculos claros, en la figura 4.6(b), corresponde a la difusividad térmica efectiva medida de estas muestras, como función de x , mientras que la línea continua gruesa, corresponde a la ecuación 2.111, calculada utilizando los valores obtenidos, para la muestra de resina pura (el valor en $x = 0$) y para la MCC con $\eta_m = 0.01$ (el valor en $x = 1$). Teniendo en cuenta que, algunas de las muestras BRC tienen capas con diferentes espesores térmicos, la buena correspondencia entre los datos experimentales, con esta aproximación, sugiere que la resina y capas compuestas tienen valores casi idénticos para sus efusividades.

Ahora se centrará la atención en las muestras BCC. En estas bicapas simétricas, sólo el ángulo θ , entre las estructuras de inclusiones de cada lado de interfaz se varió. Los

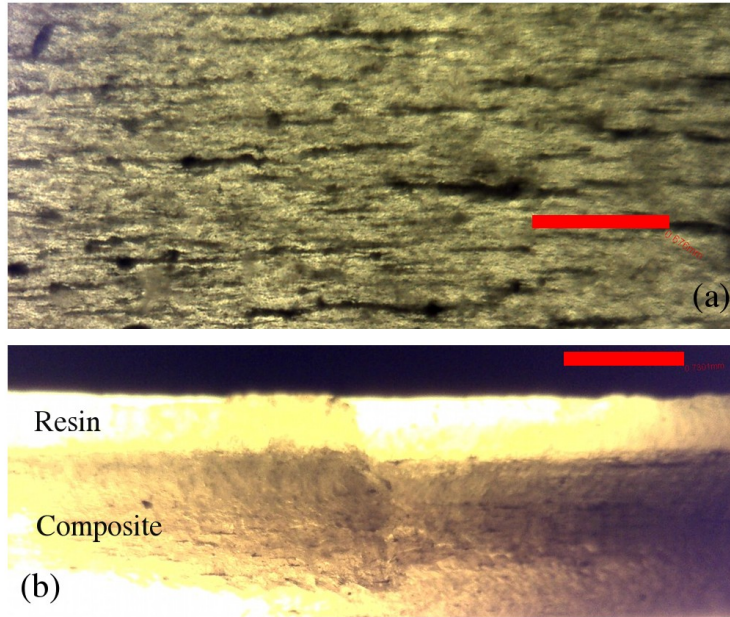


Figura 4.5: (a) Micrografía de la vista superior de la capa de material compuesto de muestra BRC con $\eta_m = 0.01$ y $x = 0.75$, donde los agregados de magnetita que forman las cadenas presentan una estructura estratificada. La barra horizontal corresponde a la escala de $676 \mu\text{m}$. (b) Micrografía de la vista lateral de la misma muestra BRC, donde las capas de resina (arriba) y el material compuesto (abajo), presentan la ausencia de una estructura estratificada en la capa de material compuesto, además los agregados de magnetita no homogéneos llegan de arriba a abajo en el interior de esta capa. La barra horizontal muestra la escala correspondiente a la escala de $730 \mu\text{m}$.

resultados de la medición de la difusividad térmica α de las muestras BCC con $\eta_m = 0.01$, se presentan en la Figura 4.7(a), con el eje de la izquierda y la curva punteada con círculos vacíos. Hay que destacar como α disminuye primero con el aumento de θ , alcanzando un mínimo en $\theta = 45^\circ$, para aumentar más adelante otra vez. La Ecuación 2.111 predice que, con el mismo valor de α_n para las dos capas, la difusividad térmica efectiva debería ser constante. La no trivialidad de la dependencia de α con respecto a θ , implica una diferencia en la efusividad térmica que cada capa presenta a la otra en la interfaz. Esto corresponde a un efecto emergente, como resultado del traslape de las estructuras de inclusiones en esta región, el cual no se existe en las muestras BRC. Por otra parte, la capacidad calorífica volumétrica ρc es prácticamente la misma para todas las capas de todas las muestras bicapa BCC. Así, observamos que la dependencia de α con respecto a θ , también se refleja en la dependencia de su conductividad térmica k con respecto a este ángulo (ver Figura 4.7). Para entender estos resultados, es necesario realizar un análisis de las estructuras de inclusiones en la interfaz para las diferentes orientaciones de las muestras BCC.

La última columna de la Figura 4.8, muestra el mejor enfoque en la interfaz tomada desde el lado de la capa 1. Observe cómo los agregados de magnetita en estas capas, forman largas y gruesas cadenas. Este tipo de estructuras, señalado con los rectángulos

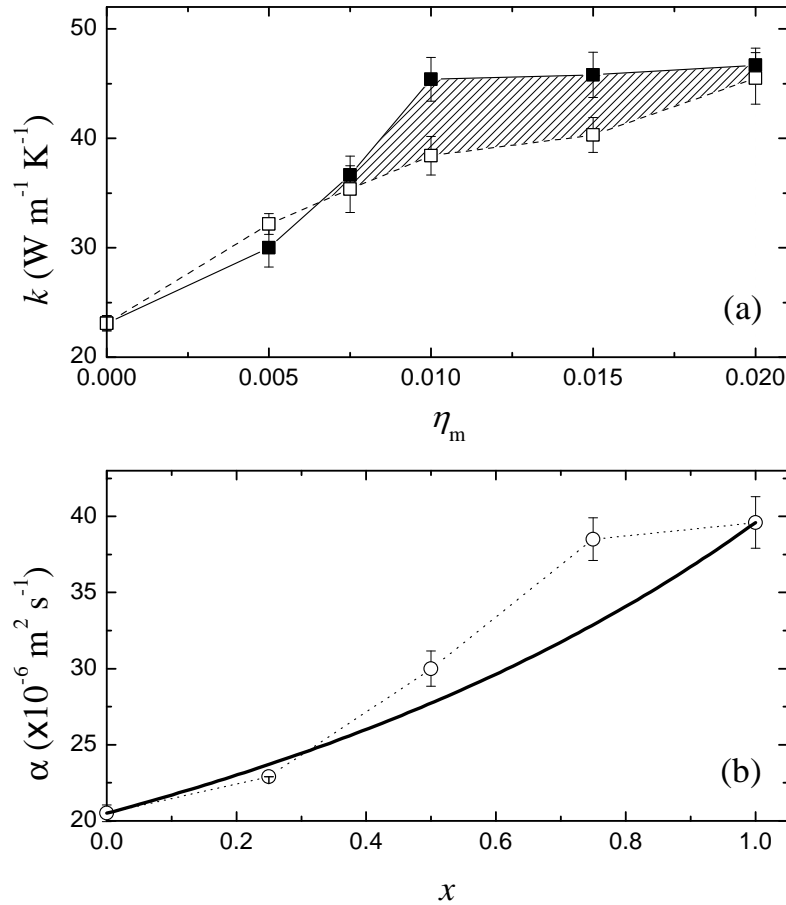


Figura 4.6: (a) Medición de la conductividad térmica de las muestras MCC (curva sólida con cuadros sólidos) y la conductividad térmica efectiva de las muestras BCC con $\theta = 22.5^\circ$ (curva entre cortada con cuadros vacíos) como una función de η_m . Los valores obtenidos de las muestras MCC son equivalentes a las muestras BCC con $\theta = 0^\circ$. En (b) la curva punteada con círculos vacíos corresponde a la medición de la difusividad térmica efectiva α como una función de $x = l_2/l_s$ para las muestras BRC. En este caso, el lado del material compuesto tiene una concentración de inclusiones $\eta_m = 0.01$. La curva gruesa corresponde a una gráfica de la ecuación 2.111 calculada con los valores que corresponden a las muestras MCC y la muestra de resina pura.

blancos por $\theta = 67.5^\circ, 90^\circ$, expone una gran área efectiva para la transmisión de calor debido a sus propiedades fractales. Este tipo de estructuras también se puede ver en la capa 2 para $\theta \leq 45^\circ$ en la columna central. Sin embargo, para $\theta > 45^\circ$, los agregados de magnetita vistos en la capa 2 son más delgados y cortos, como se ha señalado con los rectángulos blancos para $\theta = 67.5^\circ, 90^\circ$ en la misma columna. Este tipo de agregados, expone un área efectiva menor para la transmisión del calor pero tienden a ser más densos. Su forma viene de la presencia de los agregados magnetizados de la capa 1, formando un ángulo casi recto con la dirección del campo aplicado durante su formación. En resumen, la estructura inclusiones de partículas de magnetita en la capa 2 para $\theta > 45^\circ$ es muy diferente que las estructuras de inclusiones de las otras capas en nuestras muestras BCC, ya sea la capa 1 o capa 2.

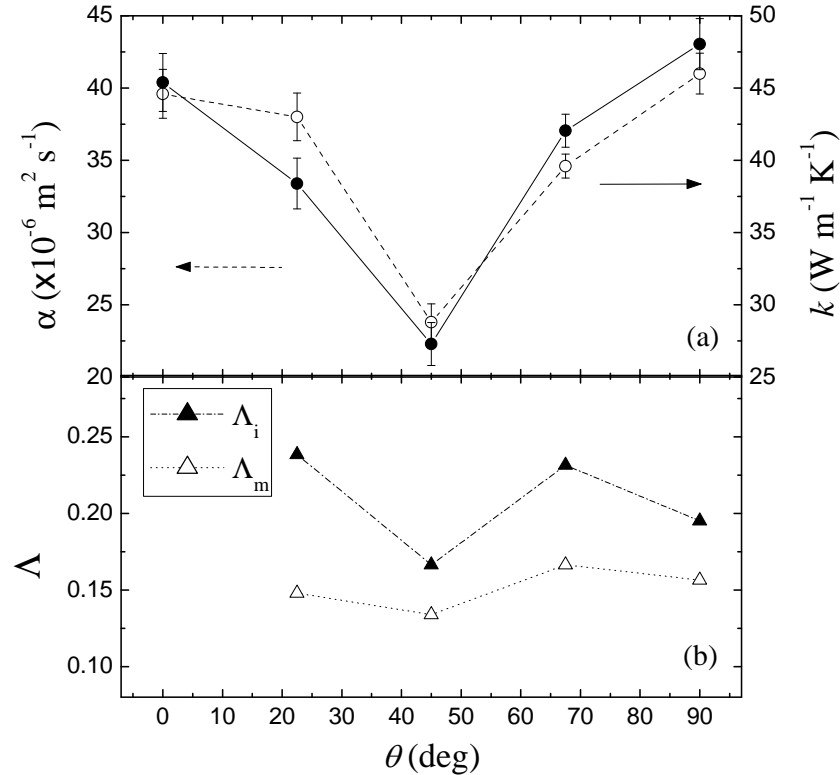


Figura 4.7: (a) La difusividad térmica efectiva α (eje izquierdo y curva entre cortada con cuadro) y la conductividad k (eje derecho y curva sólida con círculos) como una función del ángulo θ para las muestras BCC con $\eta_m = 0.01$. (b) La lagunaridad media Λ para la *estructura de interfaz* de las muestras en (a) como una función del ángulo θ . La curva entre cortada con triángulos corresponden a la lagunaridad promedio de las inclusiones, Λ_i . Mientras que la curva con triángulos corresponden a la lagunaridad promedio de la matriz, Λ_m .

De esta manera, la respuesta térmica mostrada en la Figura 4.7(a), puede explicarse, desde el punto de vista de dos vías que compiten para el transporte de calor en la interfaz de las muestras BCC: (i) la transmisión de cadena a cadena y (ii) la existencia de dominios de magnetita y de resina. Para θ entre 0° y 45° , la superposición intencionalmente inducida de dominios de resina y magnetita, entre las estructuras de inclusión de cada capa en la interfaz confirma nuestros resultados anteriores [20], como la resistencia térmica de la interfaz aumenta con θ . De hecho, este resultado, es lo que inspiró el estudio de los sistemas de dos capas, con la intención de investigar este efecto, de una manera más controlada, variando el ángulo entre las estructuras anisotrópicas de inclusiones con el fin de exponer un área efectiva mayor entre dominios. Este traslape se maximiza cuando $\theta = 45^\circ$. Sin embargo, cuando $\theta > 45^\circ$, un interesante efecto del sustrato magnetizado de la capa 1 repercute en la formación de las cadenas de la capa 2, formando cadenas de magnetita más delgadas y más cortas conforme θ aumenta, disminuyendo la superposición de dominios de resina y de magnetita en la interfaz, y favoreciendo el transporte de calor de cadena a cadena de nuevo. Esto favorece el transporte de calor de un lado a otro de la bicapa.

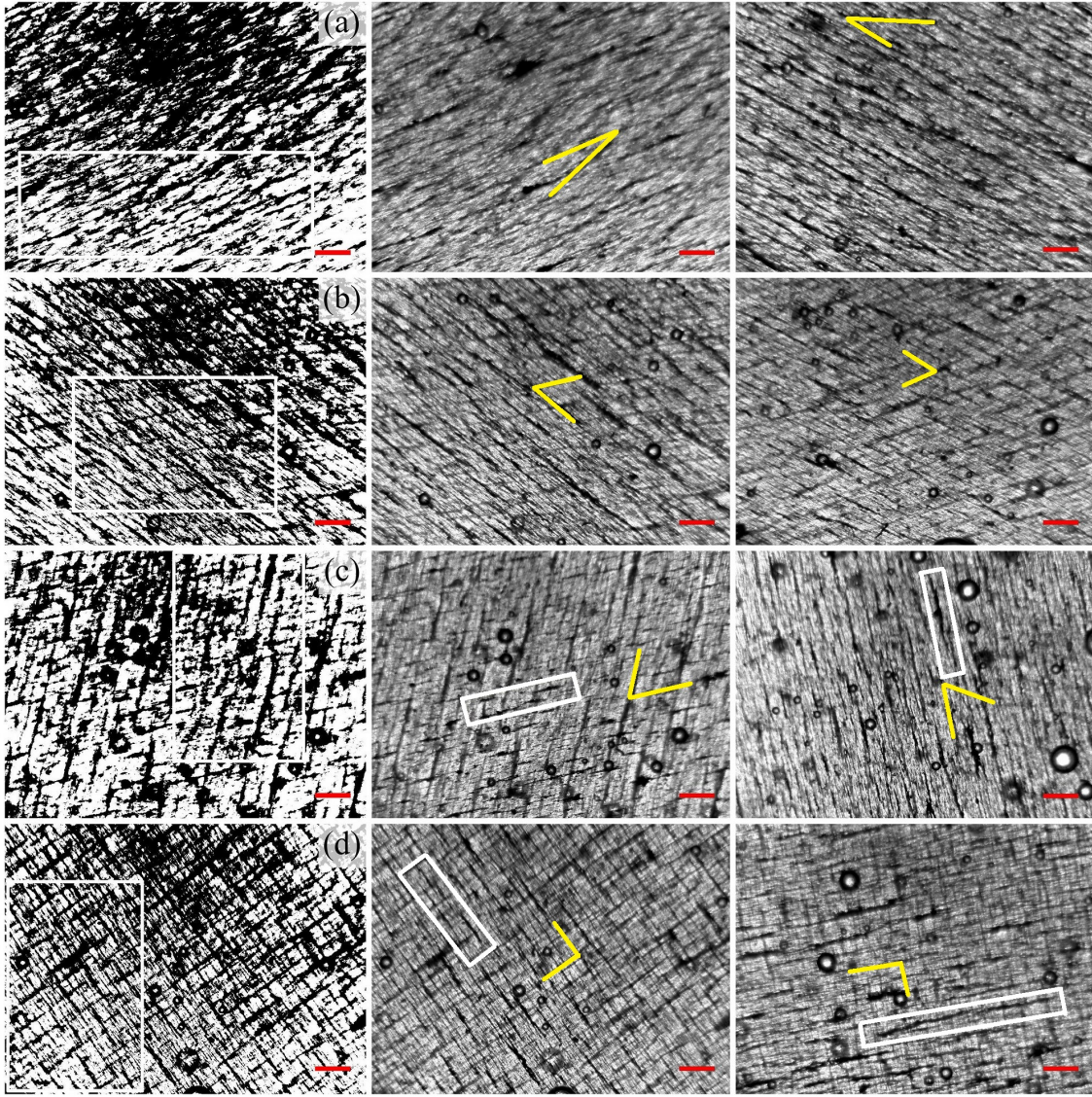


Figura 4.8: Micrografías de BCC con $\eta_m = 0.01$, en el que el ángulo entre las estructuras de inclusión de las capas superior e inferior aumenta a partir de (a) a (d) como $\theta = 22.5^\circ, 45^\circ, 67.5^\circ, 90^\circ$, tomada con un microscopio óptico con un aumento de $\times 80$. La barra horizontal de color rojo en la esquina inferior derecha de cada micrografía corresponde a una escala de $500 \mu\text{m}$. La primera columna corresponde a imágenes binarizadas obtenidos mediante el procesamiento de las cifras de la columna central. La columna central representa el mejor enfoque de la interfaz entre las capas tomada desde el lado de la capa superior, es decir, la capa 2. La última columna representa el mejor enfoque de la interfaz entre las capas tomada desde el lado de la capa inferior, es decir, la capa 1 o el *substrato* de la capa. En las columnas intermedia y última, las líneas amarillas representan el ángulo entre las estructuras de inclusión en cada lado. El espesor de las capas es la misma en ambos lados $\sim 200 \mu\text{m}$.

Con el fin de caracterizar cuantitativamente la *estructura de interfaz* de las muestras BCC, se midió la lagunaridad promedio de las inclusiones (Λ_i) y de la matriz (Λ_m), a partir de las imágenes binarizadas, presentados en la primera columna de la Figu-

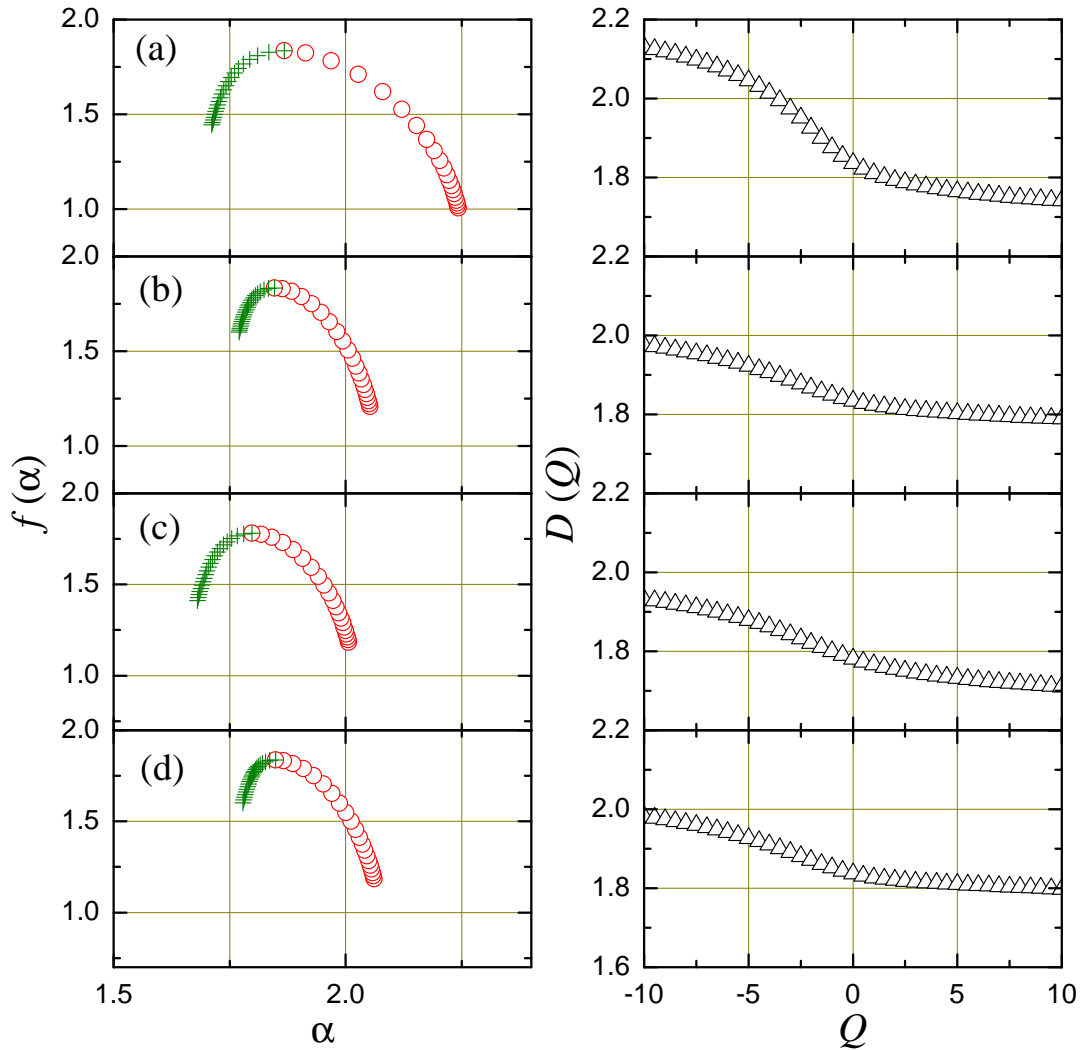


Figura 4.9: Espectro de singularidad $f(\alpha)$ y la dimensión generalizada $D(Q)$ para la interfaz de la estructura de inclusiones de las muestras BCCs mostradas en la figura 4.8; de arriba a abajo $\theta = 22.5^\circ, 45^\circ, 67.5^\circ, 90^\circ$. El análisis multifractal se realizó en la zona comprendida por el cuadro blanco de la imagen binarizada en la primera columna de la figura 4.8 de acuerdo con estos resultados, la interfaz de la estructura de inclusiones de las muestras BCCs también presentan propiedades multifractales.

ra 4.8, con el plugin *FracLac* para *ImageJ*. Las regiones estudiadas están marcadas con cuadros blancos en esas imágenes. Estas regiones, fueron seleccionadas como representativas de su estructura de interfaz correspondiente. Los resultados de la lagunaridad promedio se presentan en la Figura 4.7(b) y el análisis multifractal en la Figura 4.9.

En la estructura de la interfaz de las muestras BCC, se aprecia que cuanto mayor sea Λ es menor el traslape entre los dominios de resina y magnetita. Como era de esperarse, la dependencia de la lagunaridad para la estructura de inclusiones y la estructura de resina, en la interfaz, se asemeja a la respuesta térmica, en forma de V mostrada por α_s y k_s como una función de θ . En la Figura 4.7(b), se puede apreciar que tanto Λ_i y Λ_m también alcanzan un mínimo para $\theta = 45^\circ$. Además, se puede esperar una respuesta

térmica similar, como una función de θ , si la concentración de inclusiones cambia en las muestras BCC. Como se muestra por la curva discontinua con cuadrados transparentes en la figura 4.7(a), la conductividad térmica de las BCC con $\theta = 22.5^\circ$ es proporcional a η_m . Así es como la respuesta térmica presentada en la figura 4.7(a) podría, en principio, ser desplazada hacia arriba o hacia abajo variando η_m , siempre y cuando se mantenga baja la concentración de inclusiones. Hay que destacar el cambio de tendencia de la lagunaridad de la muestra $\theta = 90^\circ$. En esta muestra, las estructuras de inclusión de las capas que componen la bicapa, son muy diferente que las del resto de las muestras CCB, asociado a fuertes efectos del sustrato de la capa 1, sobre el que se formó la capa 2. Para este caso, en particular, se requiere de más estudios para poder explicar las propiedades térmicas de sistemas bicapas cuando las estructuras de inclusión son significativamente diferentes en ambas capas. Hasta ahora, estos resultados son cualitativos, con respecto a la correlación de la lagunaridad de la estructura de inclusiones, con las propiedades térmicas efectivas de los sistemas bicapa bajo estudio.

Conclusiones

En este trabajo, se estudiaron las propiedades térmicas de sistemas conformados por dos capas, una de resina poliéster y la otra, de material compuesto con inclusiones de magnetita, que presentan una estructura anisotrópica de inclusiones. Las propiedades térmicas de estas muestras BRC, pueden ser descritos por modelos bien establecidos, los cuales consideran el conocimiento de las propiedades térmicas de cada capa.

Al estudiar las propiedades térmicas de monocapas de material compuesto MCC, se puede apreciar que su conductividad térmica aumenta con la concentración de inclusiones, mientras que la lagunaridad de la estructura de inclusiones disminuye.

Por otro lado, bicapas que consisten en dos capas de material compuesto (BCC), donde sólo el ángulo entre las estructuras anisotrópicas de inclusiones, en los lados de la interfaz es variado, muestran una dependencia no trivial de sus propiedades térmicas con respecto a este ángulo. Esto se pudo explicar, desde el punto de vista de dos vías distintas para el transporte de calor, una debida al contacto de cadenas de magnetita a los lados de la interfaz, y la otra, a la superposición de dominios de resina y magnetita también a los lados de la interfaz. El estudio que aquí se presenta, por otro lado, confirma nuestros resultados anteriores con respecto a este último, y permite obtener, mediante una nueva forma de fabricación, materiales compuestos laminados con una respuesta térmica controlable.

Adicionalmente, se propone una nueva manera para controlar la formación de estructuras complejas de inclusiones en las capas de material compuesto, con el uso de sustratos magnetizadas que luego se podrían retirar. Los resultados mostrados en este trabajo pueden ser empleados en el desarrollo de nuevos materiales, con una respuesta térmica controlable en tiempo real. Esto es parte del trabajo a futuro que se está contemplando desarrollar como resultado de esta tesis, junto con investigaciones teóricas que correlacionan la complejidad de la estructura de inclusiones con la respuesta térmica efectiva de este tipo de materiales.

Bibliografía

- [1] Smith W F 2006 *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales* (Mc.Graw Hill).
- [2] Milton G W 2002 *The Theory of Composites* (Cambridge University Press).
- [3] Jaeger H M, Shinbrot T, Umbanhowar P B 2000 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **97**, 12959.
- [4] Fuchs R, Barrera R G, Carrillo J L 1996 *Phys. Rev. B* **54**, 12824.
- [5] Choy T C 1999 *Effective Medium Theory: Principles and Applications* (Clarendon Press, Oxford).
- [6] Donado F, Mendoza M E, Carrillo J L 2001 *Physica A* **295**, 81.
- [7] Paleta-Daniel G A 2005 Tesis de Maestría *Resonancias Elásticas en Compósitos Granulares* (IFUAP, México).
- [8] Jones R H, Giancarli L, Hasegawa A, Katoh Y, Kohyama A, Riccardi B, Snead L L, Weber W J 2002 *J. Nucl. Mater.* **307311**, 1057.
- [9] Bhoopal R S, Sharma P K, Singh R, Kumar S 2013 *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)* ISSN: 2278-3075, Volume-2, Issue-3, 95.
- [10] Shapiro B, Smela E 2006 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **18(2)**, 181.
- [11] DeHoff P H, Anusavice K J 2009 *Int. J. Prosthodont.* **22(1)**, 56.
- [12] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, Peres N M R, Lopes dos Santos J M B, Nilsson J, Guinea F, Geim A K, Castro Neto A H 2007 *BPhys. Rev. Lett.* **99**, 216802.
- [13] Revista Actimat 2003 *Adimendum Materialak* **1**, 2.
- [14] Revista UNAM *Uso de materiales inteligentes en las prótesis*. Fecha de consulta: 22 de Julio de 2014. URL: <http://www.revista.unam.mx/vol.6/num1/art01/art01-3.htm>

- [15] 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.
- [16] Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P and Negi Y S 2008 *J. Phys. D* **41**, 085403.
- [17] Liu J and Yang R 2010 *Phys. Rev. B* **81**, 174122.
- [18] Boulerouah A, Longuemart S, Hus P and Sahraoui A H 2013 *J. Phys. D* **46**, 055302.
- [19] Narayana S and Sato Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108**, 214303.
- [20] Cervantes-Álvarez, Reyes-Salgado J J, Dossetti V, Carrillo J L 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 235303.
- [21] Clarke D R and Phillpot S R 2005 *Materials Today* **8** 22.
- [22] Swanson T D and Birur G C 2003 *Appl. Therm. Eng.* **23** 1055.
- [23] Cho J, Richards C, Bahr D, Jiao J and Richards R 2008 *J. Micromech. Microeng.* **18** 105012.
- [24] McLanahan A R, Richards C D and Richards R F 2011 *J. Micromech. Microeng.* **21** 104009.
- [25] Li B, Wang L and Casati G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143501.
- [26] Chien C-C, Velizhanin K A, Dubi Y and Zwolak M 2013 *Nanotechnology* **24** 095704.
- [27] Li Q, Xuan Y and Wang J 2005 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **30** 109
- [28] Philip J, Shima P D and Raj B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 203108
- [29] Fang X, Xuan Y and Li Q 2009 *Prog. Nat. Sci.* **19**, 205.
- [30] Abareshi M, Goharshadi E K, Zebarjad S M, Fadafan H K and Youssefi A 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3895.
- [31] Gavili A, Zabihi F, Isfahani T D and Sabbaghzadeh J 2012 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **41**, 94.
- [32] Mandelbrot B B 1983 *The Fractal Geometry of Nature*, W.H. Freeman, New York.
- [33] Stanley H E, Ostrowsky N 1986 *On growth and form. Fractal and Non-fractal Patterns in Physics*, NATO ASI Series E: Applied Science, Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands. No.100.
- [34] Majumdar A, Tein C L 1989 *Fractal network model for contact conductance* presented at the Joint ASME/AICHE National Heat Transfer Conference, Philadelphia, P A.
- [35] Thovert J F, Wary F, Adler M P 1990 *Journal Applied Physics* **68**, 3872.
- [36] Pitchumani R, Yao S C 1991 *Journal of Heat Transfer* **113**, 788.

- [37] Yao S C, Pitchumani R 1990 *Fractal based correlation for the evaluation of thermal conductivities of Fibrous composites*, *Transport Phenomena in Materials Processing*, ASME HTD **146**, 55.
- [38] Adrian Sabau S, Tao Y X, Liu G 1997 *Effective conductivity for anisotropic granular porous media using fractal concepts*, *Proceeding of National Heat Transfer Conference* **11**, 121.
- [39] Feng Y J, Yu B M, Zou M Q 2004 *Journal of Physics D: Applied Physics* **37**, 3030.
- [40] Pichardo J L, Alvarado-Gil J J 2001 *J. Appl. Phys.* **89**, 4070.
- [41] Dossetti-Romero V, Méndez-Bermúdez J A, López-Cruz E 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 9725.
- [42] Alvarado-Gil J J, Zelaya-Angel O, Vargas H and Lucio-M J L 1994 *Phys. Rev. B* **50**, 14627.
- [43] Siqueira A P L, Sampaio J A, Filadelpho M C, Andrade A A and Vargas H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **459**, 175.
- [44] Gurevich Y G and Logvinov G N 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2898.
- [45] Gurevich Y G, Logvinov G N, de la Cruz G G, Espejo-López G 2003 *Int. J. Therm. Sci.* **42**, 63.
- [46] Tlamani-Amador J and Pérez-Rodríguez F 2008 *J. Appl. Phys.* **104**, 093535.
- [47] Astrath N G C, Astrath F B G, Shen J, Lei C, Zhou J, Liu Z S S, Navessin T, Baesso M L and Bento A C 2010 *J. Appl. Phys.* **107**, 043514.
- [48] Popović A, Šoškić Z, Stojanović Z, Čevizović D and Galović S 2012 *Phys. Scr.* **T149**, 014066.
- [49] Mansanares A M, Bento A C, Vargas H, Leite N F and Miranda L C M 1990 *Phys. Rev. B* **42**, 4477.
- [50] Marín E, Pichardo J L, Cruz-Orea A, Díaz P, Torres-Delgado G, Delgadillo I, Alvarado-Gil J J, Mendoza-Alvarez J G and Vargas H 1996 *Journal Physics D* **29**, 981.
- [51] Pichardo J L and Alvarado-Gil J J 2001 *J. Appl. Phys.* **89**, 4070.
- [52] Hatta I 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 292.
- [53] García S, Marín E, Delgado-Vasallo O, Portelles J, Siqueiros J M, Martínez E and Heiras J 2006 *J. Mater. Sci.* **41**, 6130.
- [54] Valiente H, Delgado-Vasallo O, Abdelarrague R, Calderón A and Marín E 2006 *Int. J. Thermophys.* **27**, 1859.

- [55] Bell A G 1880 *Am. J. Sci.* **20**, 305.
- [56] Bell A G 1881 *Phil. Mag.* **11**, 510.
- [57] Rosencwaig A 1973 *Opt. Commun.* **7**, 305.
- [58] Rosencwaig A y Gersho A 1976 *J. Appl. Phys.* **47**, 64.
- [59] Perondi L F y Miranda L C M 1987 *J. Appl. Phys.* **62**, 2955.
- [60] McDonald F A y Wetzel G C 1978 *J. Appl. Phys.* **49**, 2313.
- [61] Hatta I 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 292.
- [62] Steinhardt P J 1992 *Effective Medium Theory for the Elastic Properties of Composites and Acoustics Applications*. JASON The MITRE Corporation 1-3.
- [63] R. Landauer 1978 *AIP Conf. Proceedings* **40**, 2-45.
- [64] Busse G, Walther H G 1992 *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*. Elsevier. Vol. 1, Chap. 5.
- [65] Karperien C 2012 *FracLac for ImageJ*. Charles Sturt University, Australia.
- [66] Mancardi D, Varetto G, Bucci E, Maniero F, Guiot C 2008 *Theoretical Biology and Medical Modelling* 5:12.
- [67] Falconer K 1997 *Some multifractal analysis. Techniques in Fractal Geometry*. John Wiley & Sons. 185.
- [68] Plotnick, R E, Gardner R H, Hargrove W W, Prestegard K, Perlmutter M 1996 *Physical Review E* **53**, 5461.
- [69] Al-Kadi O S, Watson D 2008. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **55**, 1822.
- [70] Davis P M, Evans M E 1976 *J. Geophys. Res.* **81**, 989.
- [71] Wechsler B A, Lindsley D H, Prewitt C T 1984 *American Mineralogist* **69**, 754.
- [72] Zhao H, Saatchi K, Hafeli U O 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1356.
- [73] Lide D R 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (USA: CRC Press).
- [74] Chhabra A, Jensen R V 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1327.
- [75] Posadas A N D, Giménez D, Bittelli M, Vaz C M P and Flury M 2001 *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65** 1361
- [76] Rodríguez M E, Mendoza P J, Mandelis A, Nicolaidis L 2001 *Nucl. Instrum. Methods B* **184**, 421.
- [77] Mendoza P J, Mandelis A, Nicolaidis L, Huerta J, Rodríguez M E 2001 *Anal. Sci.* **17**, s269.

Publicaciones y participaciones en congresos

Publicaciones

- **Thermal properties of composite two-layer systems with a fractal inclusion structure**, J J Reyes-Salgado, V Dossetti, B Bonilla-Capilla and J L Carrillo *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** (2015) 015310.

Participaciones en congresos

- **LV Congreso Nacional de Física.** *Caracterización de compositos de ceniza volcánica empleando espectroscopia fotoacústica.* Octubre 2012(Morelia, Michoacán, México).
- **XLII Winter Meeting on Statistical Physics.** *Thermal and sound transport in volcanic ashes composites.* Enero 2013 (Taxco, Guerrero, México).
- **25th and 26th International Conference on Science and Technology of Complex Fluids.** Julio 2013-2014 (Puebla, Puebla, México).

Thermal properties of composite two-layer systems with a fractal inclusion structure

J J Reyes-Salgado, V Dossetti, B Bonilla-Capilla and J L Carrillo

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

E-mail: dossetti@ifuap.buap.mx and vdossetti@gmail.com

Received 17 July 2014, revised 29 October 2014

Accepted for publication 11 November 2014

Published 8 December 2014



CrossMark

Abstract

In this work, we study the thermal transport properties of platelike composite two-layer samples made of polyester resin and magnetite inclusions. By means of photoacoustic spectroscopy and thermal relaxation, their effective thermal diffusivity and conductivity were experimentally measured. The composite layers were prepared under the action of a static magnetic field, resulting in anisotropic (fractal) inclusion structures with the formation of chain-like magnetite aggregates parallel to the faces of the layers. In one kind of the bilayers, a composite layer was formed on top of a resin layer while their relative thickness was varied. These samples can be described by known models. In contrast, bilayers with the same concentration of inclusions and the same thickness on both sides, where only the angle between their inclusion structures was systematically varied, show a nontrivial behaviour of their thermal conductivity as a function of this angle. Through a multifractal and lacunarity analysis, we explain the observed thermal response in terms of the complexity of the interface between the layers.

Keywords: composite two-layer systems, fractal structure, thermal properties

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

1. Introduction

The study of thermal conduction in multilayered systems is of great interest nowadays, due to the development of increasing kinds of coatings for applications that span electronic and optoelectronic devices, glues and turbines among others [1]. These kinds of studies may aid in the ongoing effort for the development of materials with a real-time controllable thermal response, as there is a growing demand for them in applications such as in heat control in spacecrafts and satellites [2], in thermal switches [3, 4], and in 'heatronics' [5, 6] to mention a few. It is worth pointing out some of the advances made in this direction with magnetic fluids, as their thermal properties can be controlled with the concentration of particles and the application of magnetic fields with different strengths. In these kinds of fluids, it has been observed that the development of chains by the embedded particles greatly enhances their thermal conductivity in the direction of the chains [7–11].

On the other hand, controlling the thermal conduction of composite materials by means of changes in their structure

and composition is an area of current research for its potential applications [12–16]. Nonetheless, the structure of some composite materials is fractal in nature [17] and their effective properties cannot be accounted for by standard effective media approximations [18]. In this regard, some models based on the thermal-electrical analogy have been successful in predicting the effective thermal properties of materials with a fractal structure, in particular for porous media [19–21]. Fractal inclusion structures have been proven to present important effects on the effective thermal conductivity of composite materials, as predicted by some theoretical models [22] and later corroborated, experimentally, for some solid samples [23]. However, these models are limited to systems that can be considered as macroscopically homogeneous and, as such, they are unable to take into account thermal resistances that may arise at the interfaces in layered ones.

From the experimental point of view, the photoacoustic (PA) technique in combination with the thermal relaxation method (TRM) have been proven to be reliable and useful non-destructive techniques to measure thermal properties of

different kinds of materials [23–26]. About the first, there has been an ongoing effort to extend the PA technique for the characterization of multilayered systems, with the purpose to determine their effective thermal diffusivity from the knowledge of the thermal properties of the layers themselves [27–31]. In particular, for two-layer systems, there are some aspects to be taken into account such as the thermal thickness of the layers and their effusivity, that become important at the interface in relation to its thermal resistance [32–34]. On the other hand, the TRM has been complementarily used for the measurement of the heat capacity of small samples [35–37]. Jointly applied, these techniques allow the determination of the thermal conductivity of different samples.

In this work, by means of the PA technique in combination with the TRM, we study the thermal properties of composite two-layer systems. The layers consist of a polyester resin matrix with powdered magnetite inclusions that present an anisotropic fractal structure, resulting from the application of a magnetic field in the direction parallel to the faces of the layers during their preparation. Two kinds of two-layer samples were studied. For the first, resin-composite bilayers (RCBs) were prepared, where the volume fraction of inclusions of the composite layer was varied as well as the relative thickness of the layers. For the other kind, composite-composite bilayers (CCBs) were prepared, with layers of the same thickness and inclusion concentration on each side. For these, only the angle between the inclusion structures of the layers was systematically varied. The effective thermal properties of the RCBs can be described by well established models, however, the CCBs exhibit a nontrivial behaviour in their effective thermal conductivity as a function of the angle between their anisotropic inclusion structures. Results from this work confirm our previous findings [23], where the increase of thermal resistance was associated with the formation of overlapping domains of resin and magnetite aggregates, in this case purposefully induced at the interface of the two-layer systems by varying the angle between the inclusion structures on its sides. On the other hand, the same results show a clear way for the development of bilayer systems with a controllable thermal response, by controlling the thermal resistance at the interface of the layers in relation with the complexity of the interface inclusion structure formed by the inclusion structures of the layers that compose the system.

2. Experimental details

2.1. Samples preparation

First of all, we obtained the magnetite particles by grinding mineral magnetite crystals, as those shown in figure 1(a), with the use of an agate mortar and pestle until the size of the particles obtained was less than $44\ \mu\text{m}$. For this, we sifted the powder through a mesh sieve. Figure 1(b) shows a scanning electron microscope (SEM) micrograph from the resulting powder that is very polydisperse, as can be appreciated. This material was selected as the inclusion material due to its magnetic response, as the composite layers were subjected to a magnetic field in order to control their inclusion structure.

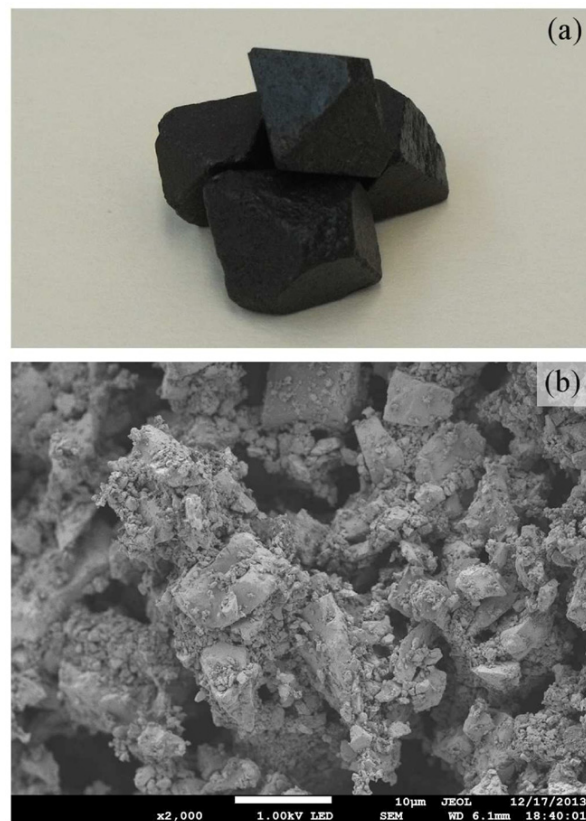


Figure 1. (a) Mineral magnetite crystals from which the inclusions were obtained. (b) Scanning electron micrograph (with magnification $\times 2000$) of the magnetite powder resulting from a grinding and sifting process. Notice the high polydispersity of the grains, with sizes going down to the nanometric scale as apparent from the figure.

Additionally, the magnetite powder was analyzed with a Panalytical Empyrean ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.5406\ \text{\AA}$) x-ray diffractometer to prove its purity. The diffractogram was compared with the Powder Diffraction File (PDF) with reference code 01-089-0691, showing a good correspondence for magnetite in its crystalline form (see figure 2 in reference [23]).

The samples were prepared, layer by layer, on top of a microscope glass slide with cover slips (with thickness of about $200\ \mu\text{m}$), piled up and glued together around the sample ‘pocket’, in order to control the thickness of each layer (see figure 2(a)). The mixture of resin (acting as the matrix) and magnetite particles (acting as the inclusions) was prepared by agitation in 1 ml syringes that had their tip cut off; at this point, the catalyzer to accelerate the resin’s polymerization process had already been added to the mixture. For the first layer (layer 1) with thickness l_1 , the mixture was spilt on top of the bottom glass slide and in between the cover slip piles. Afterwards, another glass slide was placed on top of the arrangement and the resin was let to cure as illustrated in figure 2(b). In order to control the inclusion structure of the magnetite particles, the composite layers were subjected to a magnetic field with an intensity of $12.17\ \text{kA m}^{-1}$ during the polymerization process, and applied through a pair of

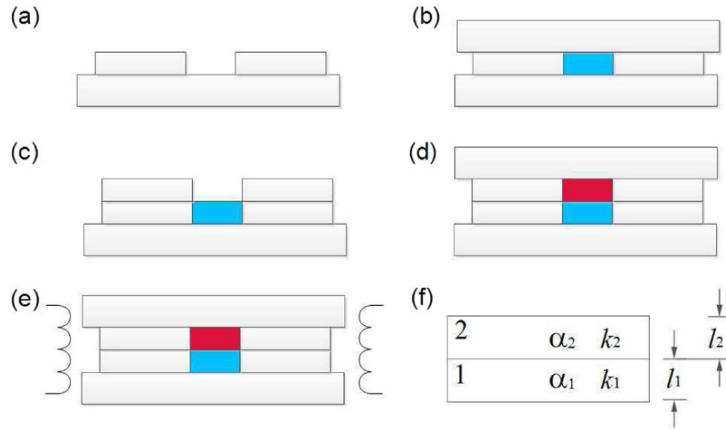


Figure 2. Schematic diagram of the steps followed in the sample preparation process. The layers were formed one by one in an arrangement of microscope glass slides and cover slips (a). The first layer was split as a fluid inside the arrangement (c) and a glass slide was later set on top (b) in order to control its thickness and flatness. After the mixture (resin and magnetite particles) reached its gel time, this glass slide was then removed. Following the same steps, the second layer was formed on top of the first one (d) to finally get a two-layer system. In order to control the inclusion structure of the magnetite particles, the composite layers were subjected to a horizontal magnetic field as illustrated in (e). The blue square at the bottom in some of the figures corresponds to the first or substrate layer (layer 1), while the red square at the top corresponds to the second layer (layer 2), schematically illustrated in (f). See text for more details.

Helmholtz coils—to ensure the uniformity of the field—in the direction parallel to the surface of the layers (see figure 2(e)). The resin used in this work consists of an orthophthalic (clear casting) polyester resin with a gel time of 14 ± 2 min and a curing time of 30 ± 5 min according to the manufacturer. Thus, after the gel time had been reached (about 15 min), the top glass slide was removed from the arrangement and more cover slips added symmetrically on both sides of the sample to control the thickness of the second layer (see figure 2(c)). By then, the first layer was solid enough to keep the inclusion structure frozen, but not completely cured so it would stick to the second layer to be applied. Following the same procedure, the second layer (layer 2) with thickness l_2 was formed on top of the first one. Figure 2 shows a step by step schematic diagram of the whole process. Special care was taken to avoid the formation of air bubbles inside the layers. This began with the preparation of the mixture itself, inside the syringe, working the plunger to remove the bubbles. Our aim was to prepare samples with total thickness of around $850 \mu\text{m}$, however, their final thickness was measured with a micrometer (see table 1).

The concentration of magnetite particles, η_m , was measured in volume fraction, considering that the magnetite used has a density of 5.2 g cm^{-3} . Two kinds of bilayer samples were prepared: RCBs and CCBs, regarding the composition of the materials used for each layer. The RCBs are, in one side made of pure resin with thickness l_1 and the other made of composite material with thickness l_2 , with a total thickness $l = l_1 + l_2$ (see figure 2(f)). For these, the control parameters are η_m and $x = l_2/l$, corresponding to concentration of magnetite on the composite side, and the ratio of the thickness of the composite layer (l_2) and the total thickness of the sample (l), respectively. On the other hand, the CCBs consist of the same composite material on both sides, with the same concentration of inclusions and the same relative thickness, i.e. $l_1 = l_2$. For these, only the angle θ between the inclusion structures on each side of the interface was varied between 0° and 90° in steps of 22.5° . After the curing process we still

Table 1. Summary of the results for the properties of the samples studied in this work. The second set corresponds to the CSLs. The third and fourth sets correspond to the RCBs and the CCBs, respectively.

η_m (v.f.)	$l(\mu\text{m})$	x	θ (deg)	$\alpha \times 10^{-6} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	$k (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$
Resin	829			20.50 ± 0.60	23.10 ± 0.69
Magnetite	899			48.30 ± 0.07	68.10 ± 0.67
0.0050	790			33.00 ± 1.84	29.99 ± 1.74
0.0075	830			32.00 ± 1.46	36.65 ± 1.73
0.0100	870			39.60 ± 1.69	45.39 ± 2.01
0.0150	810			29.40 ± 1.30	45.81 ± 2.07
0.0200	823			30.00 ± 0.97	46.67 ± 1.58
0.0100	850	0.25		22.90 ± 0.01	21.74 ± 0.31
0.0100	900	0.50		30.00 ± 1.15	32.31 ± 1.30
0.0100	840	0.75		38.50 ± 1.40	42.63 ± 1.65
0.0050	896	0.50	22.5°	33.90 ± 0.88	32.18 ± 0.94
0.0075	870	0.50	22.5°	35.00 ± 2.05	35.36 ± 2.14
0.0100	842	0.50	22.5°	38.00 ± 1.65	38.39 ± 1.76
0.0150	920	0.50	22.5°	32.40 ± 1.23	40.31 ± 1.60
0.0200	844	0.50	22.5°	36.60 ± 1.85	45.48 ± 2.37
0.0100	793	0.50	45.0°	23.80 ± 1.26	27.28 ± 1.49
0.0100	840	0.50	67.5°	34.60 ± 0.83	42.05 ± 1.14
0.0100	906	0.50	90.0°	41.00 ± 1.42	48.04 ± 1.76

waited around 8 h before removing the samples from the glass arrangement to later cut them in the form of an octagon of about 9 mm in width.

In order to measure the thermal properties of the raw materials used in the preparation of the layered ones, samples consisting of a single layer with a thickness of approximately the same size as our two-layer systems were also prepared. In this way, one sample made of pure resin, one made of solid magnetite and five composite single layers (CSLs) with $\eta_m = 0.005, 0.0075, 0.01, 0.015, 0.02$ were thermally characterized. The

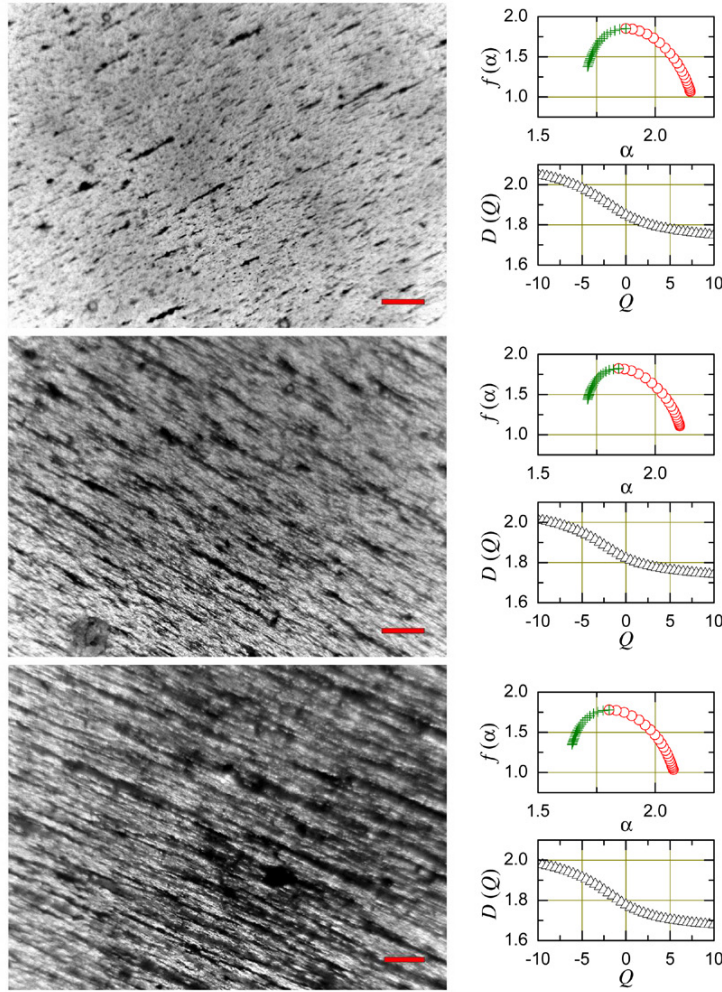


Figure 3. On the left column, micrographs of selected CSLs taken with an optical microscope. The red horizontal bar at the bottom right corner of each micrograph corresponds to a scale of $500 \mu\text{m}$. The concentration of inclusions changes from top to bottom as $\eta_m = 0.005, 0.01, 0.02$. On the right column, the corresponding singularity spectrum $f(\alpha)$ and generalized fractal dimension $D(Q)$ for the inclusion structures of the CSLs shown on the left column. The multifractal analysis was performed over binarized images (not shown) obtained from the micrographs with the plugin *FracLac* for *ImageJ*. The results show that the inclusion structures of the CSLs present multifractal properties (see text for more details).

left column of figure 3 shows micrographs taken from selected CSLs with a thickness of $\sim 400 \mu\text{m}$. The inclusion structure formed by the arrangement of magnetite particles were characterized through the singularity spectrum, $f(\alpha)$, and the generalized fractal dimension, $D(Q)$, shown respectively in the right column of figure 3. These results were obtained by analyzing binarized images (not shown) of the micrographs on the left with the plugin *FracLac* for *ImageJ*. This open software calculates both quantities using the box counting method and has been successfully used to analyze other systems [38, 39]. The singularity spectrum 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 . In combination with the generalized fractal dimension, these quantities are used to characterize the fractal properties of a given structure. For our CSLs, the singularity spectrum shows the typical hump corresponding to a

pattern with *multifractal* properties, a fact that is corroborated with the plots of $D(Q)$ versus Q with their decreasing and sigmoidal dependence around $Q = 0$, as shown in the figures.

Additionally, with the objective to study the interface structure of the CCBs, equivalent bilayer samples of about $400 \mu\text{m}$ in total thickness were prepared, where the composite layers on each side had a thickness of about $200 \mu\text{m}$. The micrographs in the middle column of figure 4 correspond to the best focus of the interface, taken from the side of the second layer (layer 2), while the last column corresponds to the best focus of the interface taken from the side of the first layer (the substrate layer or layer 1). The yellow lines are provided as an aid to identify the angle between the inclusion structures as seen from each side, while the red horizontal bar at the bottom right corner of each micrograph corresponds to a scale of $500 \mu\text{m}$. All of the micrographs were taken with an optical microscope with a magnification of $\times 80$. The binarized images on the

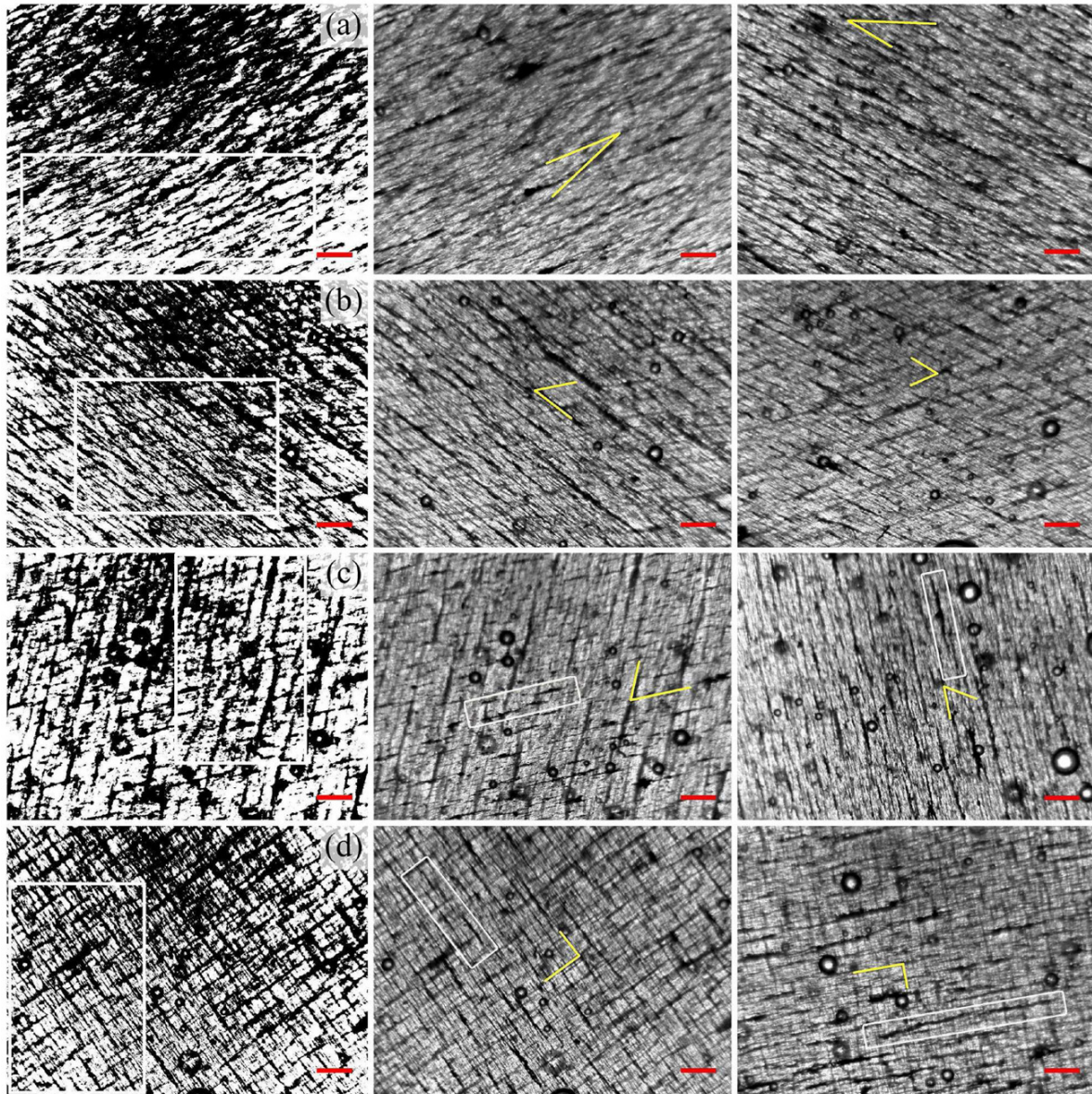


Figure 4. Micrographs of CCBs with $\eta_m = 0.01$, where the angle between the inclusion structures of the top and bottom layers increases from (a) to (d) as $\theta = 22.5^\circ, 45^\circ, 67.5^\circ, 90^\circ$, taken with an optical microscope with magnification $\times 80$. The red horizontal bar at the bottom right corner of each micrograph corresponds to a scale of $500 \mu\text{m}$. The first column corresponds to binarized images obtained by processing the figures from the middle column. The middle column depicts the best focus of the interface between layers taken from the side of the top layer, i.e. layer 2. The last column depicts the best focus of the interface between layers taken from the side of the bottom layer, i.e. layer 1 or the *substrate* layer. In the middle and last columns, the yellow lines depict the angle between the inclusion structures on each side. The thickness of the layers is the same on both sides $\sim 200 \mu\text{m}$ (see text for more details).

first column, obtained by processing the images in the middle one, were employed to characterize the fractal properties of the interface inclusion structure. The results for the singularity spectrum $f(\alpha)$ and the generalized fractal dimension $D(Q)$ are presented in figure 5 that, as explained before, also show *multifractal* properties. These binarized images were also used to characterize the interface structure via a lacunarity analysis, as discussed later in section 3. We must mention that it was harder to control the formation of air bubbles in these samples, as each of their layers is very thin: about half the thickness of

the layers present in the two-layer systems that were thermally characterized.

2.2. Experimental setups

In this work, we used the well established *open-cell method* [40–42] in order to obtain the PA spectra of our samples. The experimental setup is schematically represented in the diagram of figure 6. In this arrangement, the sample is directly mounted onto a commercial electret microphone

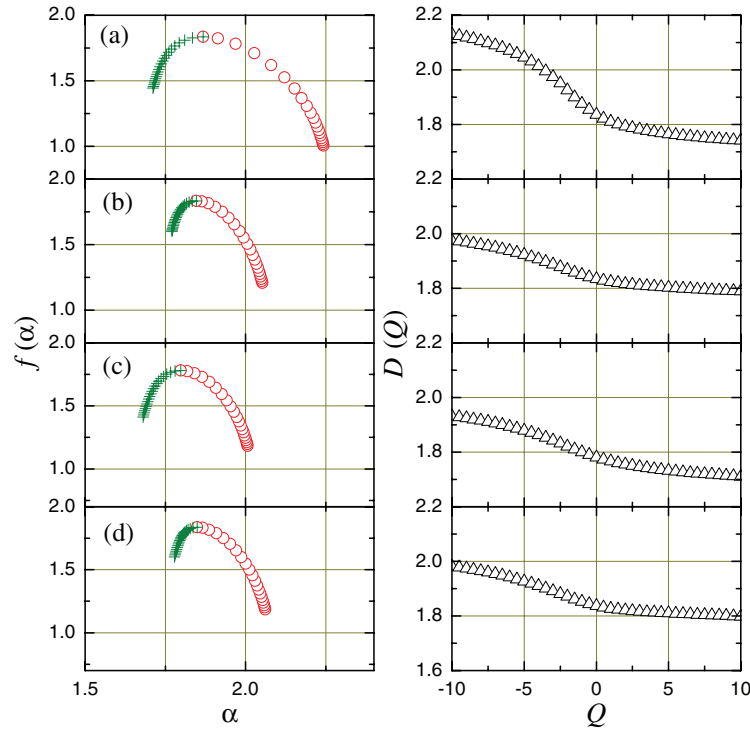


Figure 5. Singularity spectrum $f(\alpha)$ and generalized fractal dimension $D(Q)$ for the interface inclusion structures of the CCBs shown in figure 4; from top to bottom $\theta = 22.5^\circ, 45^\circ, 67.5^\circ, 90^\circ$. The multifractal analysis was performed inside the white square of the binarized images in the first column of figure 4. According to these results, the interface inclusion structures of the CCBs also present multifractal properties.

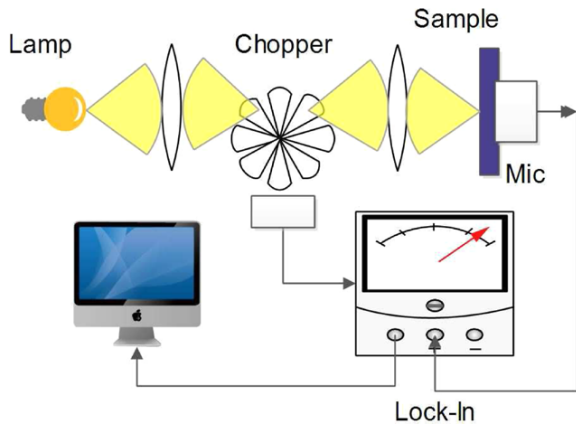


Figure 6. Schematic diagram of the experimental setup used to measure the thermal diffusivity α , using the open-cell PA technique (see text for details).

(RadioShack 270-0090). The beam of a 250 W tungsten lamp (HORIBA LSH-T250) was focused on the sample in such a way that the resulting beam had a diameter of about the same size as the inlet hole of the microphone (~ 3 mm). The beam was then 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 produces a signal that is fed to a lock-in amplifier (SRS model SR530). The illuminated face of the samples was painted with a matte black alkyd enamel

in order to ensure that all of the light was absorbed in the surface of the sample. The paint coating amounts to about $20 \mu\text{m}$ of the thickness of the samples and was sprayed, coat by coat, until the desired thickness (measured with a micrometer) was obtained. From the behaviour of the amplitude and phase of the PA signal, as a function of the modulation frequency, one can determine the thermal diffusivity α of a given sample.

We also measured the volumetric heat capacity, ρc , corresponding to the product of the mass density and the constant pressure specific heat, respectively. For this, we employed the thermal relaxation method that is also well established in the literature [35–37]. Before the measurement, both faces of the sample were sprayed as before with the same matte black paint, in order to make its emissivity approximately equal to one. The sample was positioned inside a sealed chamber where a partial vacuum had been established. Then, the light beam from the 250 W lamp was focused with an arrangement of two lenses and a first surface mirror through a glass lid at the top of the chamber and onto one face of the sample. The temperature of the opposite non-illuminated face of the sample was then measured with Type K bead-wire temperature probe (coupled with silicon-based thermal grease to ensure a good thermal contact) connected to a thermocouple monitor (Extech EA15). During the illumination process, the temperature of the sample rises to an equilibrium value above room temperature. Afterwards, the illumination is interrupted and its temperature traced as a function of time. The volumetric heat capacity (ρc) can be calculated from the thermal decay that happens mainly

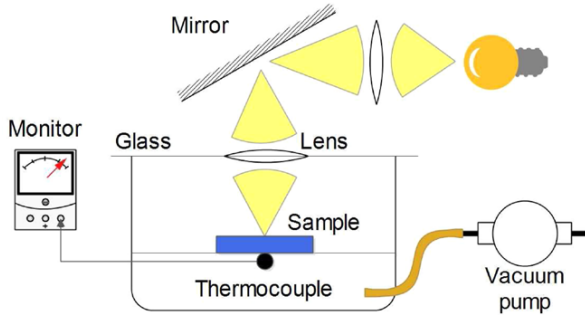


Figure 7. Schematic diagram of the experimental arrangement used to measure the volumetric heat capacity, ρc , using the thermal relaxation method (see text for details).

through radiative processes. Figure 7 shows a schematic diagram of the experimental setup used for these measurements.

3. Results and discussion

3.1. Determination of the thermal properties

The PA signal produced from platelike samples, when all of the light is absorbed at their surface, is known to have two main contributions: one coming from the *thermal diffusion* phenomenon and the other from the *thermoelastic bending* effect [40]. In this work we used the model from Rosenzweig and Gersho [43], that allows one to distinguish which one of these contributions dominates. The thermal diffusivity α , can be obtained from the dependence of the PA signal's amplitude and phase on the modulation frequency f , as discussed in detail in [25, 40].

First, one must consider that a sample can be thermally thin or thick, regarding the ratio of its thermal diffusion length (that depends on the modulation frequency) and the thickness of the sample. These two regimes are separated by a cut-off frequency given by $f_c = \alpha/(\pi l^2)$. Thermally thin samples fulfill the condition $f \ll f_c$. In this regime, the amplitude of the PA signal behaves as $f^{-1.5}$, independent of the properties of the sample; this regime allows for the microphone's frequency response to be determined, which is later used to compensate the PA signal's amplitude. Conversely, thermally thick samples fulfill the condition $f \gg f_c$. In this regime, if the thermal diffusion phenomenon dominates in the generation of the PA signal, its amplitude p_{td} and phase ϕ_{td} depend on the modulation frequency as

$$p_{td} = \frac{1}{f} \exp[-\sqrt{bf}], \quad (1)$$

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

On the other hand, if the thermoelastic bending contribution dominates, the amplitude p_{el} and the phase ϕ_{el} of the PA signal depend on the modulation frequency as

$$p_{el} \propto f^{-1}, \quad (3)$$

$$\phi_{el} \simeq \frac{\pi}{2} + \arctan\left[\frac{1}{\sqrt{bf}-1}\right]. \quad (4)$$

In all of the cases, b is the fitting parameter from which the thermal diffusivity can be estimated through the relation

$$\alpha = \frac{\pi l^2}{b}. \quad (5)$$

Figure 8 shows the typical dependence of the amplitude and phase of the PA signal on the modulation frequency for the two-layer samples we studied in this work. The results shown in the figure correspond the CCB with $\theta = 90^\circ$ and $\eta_m = 0.01$. A slope of -1.01 shown by p_{el} as a function of f in the log-log plot of figure 8(a), means that the thermoelastic bending effect dominates in the generation of the PA signal. The value of the thermal diffusivity α was then obtained by fitting the experimental data for the phase of the PA signal with equation (4), shown in figure 8(b). All of our two-layer samples, including the pure resin one, exhibited this behaviour. Only the pure solid magnetite sample showed thermal diffusion as the dominating PA effect. The experimental data for this sample were fitted instead with equations (1) and (2).

In order to determine the volumetric heat capacity ρc , we used the TRM. For this technique, one face of the sample is illuminated with a constant flux of light as illustrated in the schematic diagram shown in figure 7. As a consequence, 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 of the sample is much smaller than its width. The energy conservation condition is given by

$$I_0 - \sigma T_i^4 - \sigma T_n^4 = \frac{d}{dt} \int_0^l \rho c T(x, t) dx, \quad (6)$$

where I_0 is the flux of incident light, σ is the Stefan-Boltzmann constant, T_i is the temperature of the *illuminated* face, T_n is the temperature of the *non-illuminated* face, ρ is the mass density of the sample and c is its specific heat at constant pressure. Here, we have explicitly used the fact that both faces of the sample are coated with a thin layer of black paint that has an emissivity coefficient approximately equal to one [35].

For long times, when thermal equilibrium is established, and for the values of l and I_0 used, the condition $l dT(x, t)/dx \ll T_i(t) \approx T_n(t)$ is fulfilled. Moreover, 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 (6) can be solved for the thermal decay of the non-illuminated face after the illumination on the sample is interrupted. Considering this process is mainly due to radiative processes, the solution can be written as

$$T_n(t) = T_{n,0} + (T_{n,max} - T_{n,0}) \exp(-t/\tau_d), \quad (7)$$

where $T_{n,0}$ is the final temperature reached by the non-illuminated face after cooling down, while $T_{n,max}$ is its maximum saturation temperature reached before the illumination is interrupted. The relaxation mean time τ_d is related to ρc by

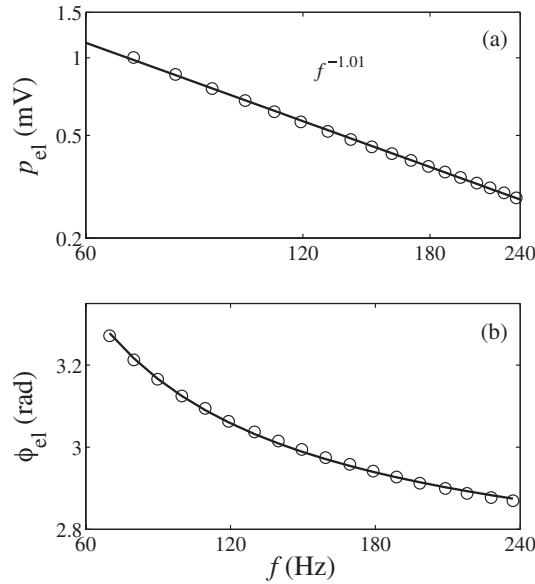


Figure 8. Typical dependence of the PA signal’s amplitude $p_{el}(a)$ and phase $\phi_{el}(b)$ on the modulation frequency f for the samples studied in this work. The clear circles in the log–log plot in (a) correspond to the measured amplitude in mV, while the solid line corresponds to the fitted slope of the curve. In this case, a slope of -1.01 indicates that thermoelastic bending dominates in the generation of the PA signal. The clear circles in (b) correspond to the measured phase of the signal while the solid line corresponds to a fit with equation (4). The results shown correspond to the CCB with $\theta = 90^\circ$ and $\eta_m = 0.01$.

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

Details for the solution of equation (6) can be found in [25]. Afterwards, the thermal conductivity k can be calculated from the equation

$$k = \rho c \alpha. \quad (9)$$

A summary of the results for the samples studied in this work is presented in table 1.

Figure 9 shows a typical experiment of thermal relaxation, in this case, for the pure resin sample. The clear circles correspond to the measured temperature T_n as a function of time, while the solid line was obtained by fitting equation (7) to the experimental data with τ_d as the fitting parameter. We must mention that we tested our experimental setups by measuring the thermal properties of a p -type silicon sample with thickness $l = 535 \mu\text{m}$. For this sample, the thermal diffusion phenomenon dominates in the generation of the PA signal. The thermal diffusivity and conductivity obtained from our experimental results are $87.7 \pm 3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $143.4 \pm 5.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively, that agree with the reported values $87 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for the thermal diffusivity [40] and $149 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for the thermal conductivity [44] within error values.

3.2. Interface thermal resistance

First of all, let us analyze the properties of the CSLs. As we showed in section 2.1, the inclusion structure formed by the

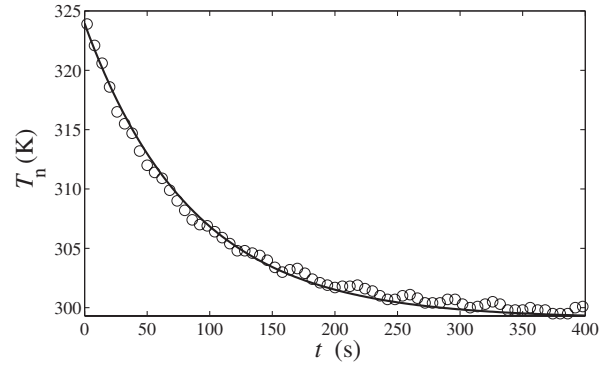


Figure 9. Typical experiment of thermal relaxation. The clear circles correspond to the measured temperature T_n of the non-illuminated face as a function of the time t for the pure resin sample with thickness $l = 829 \mu\text{m}$. The solid line corresponds to a fit with equation (7).

chains of magnetite particles in this kind of anisotropic samples exhibits multifractal properties. Previously, in [23], we prepared this kind of sample in bulk and platelike samples were later extracted from the center of a $\sim 3 \text{ cm}^3$ cube in order to avoid surface effects from the mold. The measured thermal conductivity of samples with similar inclusion structure as our CSLs, i.e. with the magnetite chains parallel to the faces of the samples, was smaller than that of the resin and the magnetite themselves. We associated this result with the overlap of resin and magnetite domains—by domains meaning areas occupied by either resin or magnetite aggregates—from different substrates of the samples, increasing the thermal resistance in the direction of transmission of the heat, as the layers of inclusion structure were not aligned in this direction. Here, our CSLs were prepared in platelike form between glass slides, with the inclusion structure in close reach of the slides’ surfaces. The measured thermal conductivity for these samples is higher than that of the resin but smaller than the value obtained for the magnetite. This is due to a strong surface effect that allows the magnetite chains to also develop vertically, i.e. perpendicular to the faces of the samples, thus forming vertical ‘walls’ of magnetite aggregates in the direction of heat transport. This is shown in figure 10, where micrographs of the top and side views of the RCB with $\eta_m = 0.01$ and $x = 0.75$ are presented. Notice the absence of a stratified structure on the side view of the composite layer of this sample, as opposed to what can be appreciated from the top view. These kind of structures are not present when the samples are prepared in bulk.

Additionally, figure 3 shows micrographs from our CSLs with a thickness of about $400 \mu\text{m}$, that is very close to the thickness of the layers found in the CCBs, for example. As can be appreciated, not much overlap between domains of resin and magnetite is noticeable from different substrates of the samples due to the wall-like formation of magnetite aggregates in the vertical direction (perpendicular to the faces of the samples). These wall-like aggregates create pathways for the heat to flow, consequently enhancing the thermal properties of our CSLs with respect to their resin matrix. Figure 11(a) shows the results for the measured thermal conductivity of these samples as a function η_m . For the concentrations of magnetite used

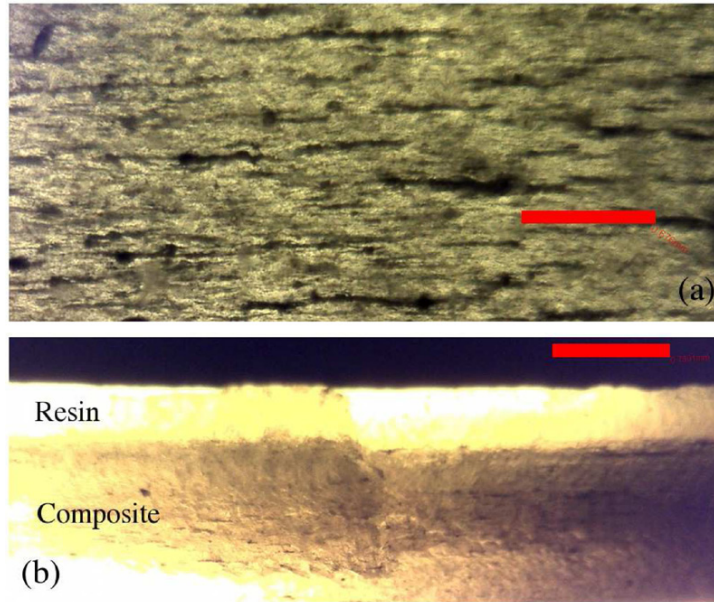


Figure 10. (a) Micrograph of the top view of the composite layer of the RCB with $\eta_m = 0.01$ and $x = 0.75$, where the chain-like aggregates of magnetite form a stratified structure as can be appreciated. The horizontal bar corresponds to a scale of $676 \mu\text{m}$. (b) Micrograph of the side view of the same RCB where the resin (top) and composite (bottom) layers can be appreciated as indicated in the figure. Notice the absence of a stratified structure in the composite layer in this view, where the rather homogeneous magnetite aggregates reach from top to bottom inside this layer. The horizontal bar corresponds to a scale of $730 \mu\text{m}$.

in this work, the thermal conductivity increases with η_m as shown by the solid curve with solid squares. This provided us with a good starting point, as our composite layers had a larger thermal conductivity than that of the resin. It is worth mentioning that this kind of enhancement in the thermal properties, due to the anisotropic formation of chain-like aggregates (wall-like in this case) of particles with higher conductivity than the supporting material, has also been observed in magnetic fluids under the action of applied fields [7–9].

Regarding our two-layer systems, we will first discuss the RCBs. For these, we only considered samples where the composite layer has a concentration $\eta_m = 0.01$. These samples consist of a resin layer and a composite one, with thicknesses around 200, 400 or 600 μm depending on the value of $x (=l_2/l)$. We must point out that, for the modulation frequencies used in this work, the layers with thicknesses around 200 μm (either resin or composite) are thermally thin with a cut-off frequency $f_c \geq 163$ Hz. Layers with thicknesses larger than 400 μm are already thermally thick for the modulation frequencies used. Measuring the thermal diffusivity of bilayers consisting of layers with different thermal thicknesses requires special care, as it is known that their thermal properties tend to the values of the thermally thick layer [33]. In this way, the PA spectrum of RCBs with layers of different thermal thicknesses were measured with their thermally thin layer facing the modulated light beam.

On the other hand, the effective thermal diffusivity of two-layer systems can be described by the equation

$$\alpha = \left[\frac{x^2}{\alpha_2} + \frac{(1-x)^2}{\alpha_1} + \frac{2x(1-x)}{\sqrt{\alpha_1\alpha_2}} \right]^{-1}, \quad (10)$$

when both layers are thermally thick or, as a particular case, when their thermal effusivities are equal regardless of their thermal thicknesses [32, 33]. For the case of our RCBs, α_1 corresponds to the thermal diffusivity of the pure resin layer with thickness l_1 , α_2 to the composite layer with thickness l_2 , and $x = l_2/l$ with $l = l_1 + l_2$ as defined before. The dotted curve with clear circles in figure 11(b) corresponds to the measured thermal diffusivity of these samples, as a function of x , while the thick solid line to equation (10), calculated using the values obtained for the pure resin sample (the value at $x = 0$) and the CSL with $\eta_m = 0.01$ (the value at $x = 1$). Considering that some of our RCBs have layers with different thermal thicknesses, the good correspondence between our experimental data with this approximation suggests that the resin and composite layers have almost identical values for their effusivities.

We will now focus our attention on the CCBs. In these symmetric bilayers, only the angle between the inclusion structures on each side of the interface changes. Results for the measured thermal diffusivity α of CCBs with $\eta_m = 0.01$ are presented in figure 12(a), with the left axis and the dashed curve with clear circles. Notice how α first decreases with the increasing θ , reaching a minimum at $\theta = 45^\circ$, to later increase again. Equation (10) predicts a constant value for the effective thermal diffusivity of our CCBs, given the fact that both of their composite layers are thermally thick. The nontrivial dependence of α on θ means that there is a thermal resistance with origin at the interface. This is an emergent effect resulting from the overlap of inclusion structures in this region, not exhibited by the RCBs. Moreover, the volumetric heat capacity ρc is practically the same for all our CCBs, so the V-shaped dependence of α on θ is also reflected on their

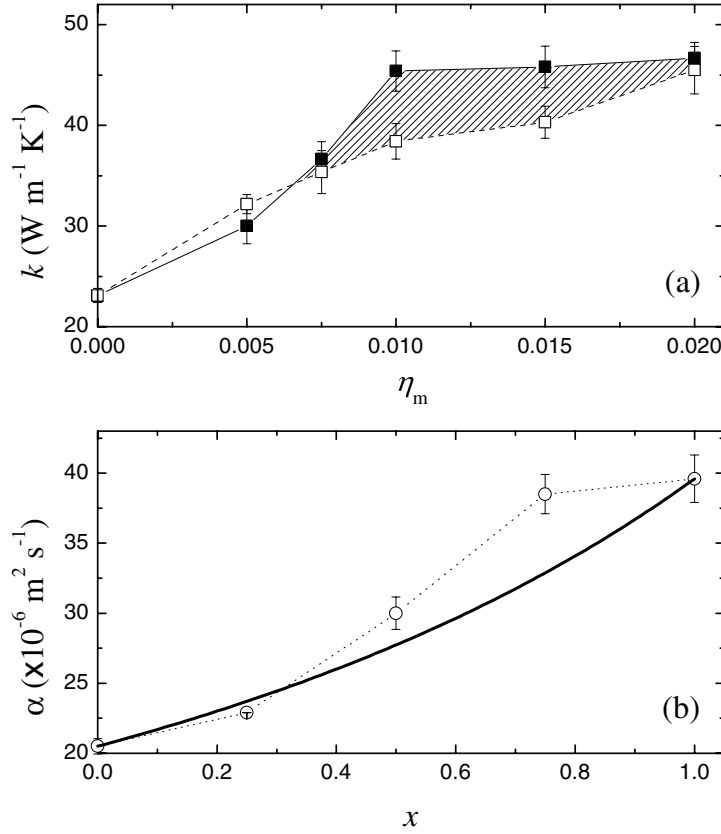


Figure 11. (a) Measured thermal conductivity of the CSLs (solid curve with solid squares) and the effective thermal conductivity of the CCBs with $\theta = 22.5^\circ$ (dashed curve with clear squares) as a function of η_m . The values obtained for the CSLs are equivalent to those obtained for the CCBs with $\theta = 0^\circ$. In (b) the dotted curve with clear circles corresponds to the measured effective thermal diffusivity α as a function of $x = l_2/l$ for the RCBs. In this case, the composite side has a concentration of inclusions $\eta_m = 0.01$. The thick solid curve corresponds to a plot of equation (10) calculated with the values obtained for the corresponding CSL and the pure resin sample.

thermal conductivity k , corresponding to the right axis and the solid curve with solid circles in figure 12(a). In order to explain these results, let us analyze the inclusion structures of CCBs on both sides of the interface for the different orientations.

The last column of figure 4 shows the best focus on the interface taken from the side of layer 1, as explained before. Notice how the magnetite aggregates in these layers form long and thick chains. These kind of structures, pointed out with the white rectangles for $\theta = 67.5^\circ, 90^\circ$, expose a large effective area to the transmission of heat due to their fractal properties. These kind of structures can also be seen in layer 2 for $\theta \leq 45^\circ$ in the middle column. Nonetheless, for $\theta > 45^\circ$, the magnetite aggregates seen in layer 2 are thinner and shorter as pointed out with the white rectangles for $\theta = 67.5^\circ, 90^\circ$ in the same column. These kind of aggregates expose less effective areas to the transmission of heat but tend to be denser, developing vertically from face to face inside the layer. Their shape comes about in the presence of the magnetized aggregates of layer 1, forming a close to right angle with the direction of the applied field during their formation. In summary, the inclusion structure of magnetite particles in layer 2 for $\theta > 45^\circ$ is very different from the inclusion structures of the other layers in our CCBs, either layer 1 or layer 2.

In this way, the thermal response shown in figure 12(a) can be explained from the point of view of two competing pathways for heat transport at the interface of our CCBs: (i) the chain-to-chain one and (ii) the one between magnetite and resin domains. For θ between 0° and 45° , the purposefully induced overlap of resin and magnetite domains between the inclusion structures of each layer at the interface confirms our previous findings [23], as the thermal resistance of the interface increases with θ . Indeed, it was this result that inspired us to study two-layer systems in order to investigate this effect, in a more controlled manner, by varying the angle between anisotropic inclusion structures in order to expose a larger effective area between domains. This overlap becomes maximal for $\theta = 45^\circ$. For $\theta > 45^\circ$, an interesting effect from the magnetized substrate of layer 1 renders the magnetite chains of layer 2 thinner and shorter as θ increases, decreasing the overlap of resin and magnetite domains at the interface and favouring the chain-to-chain heat transport again. Here, by chain-to-chain heat transport, we refer the overlap of chains from both of the layers that are able to reach from side to side of the bilayer.

In order to quantitatively characterize the *interface structure* of our CCBs, the mean lacunarity of the inclusion (Λ_i) and of the matrix (Λ_m) patterns were obtained by analyzing

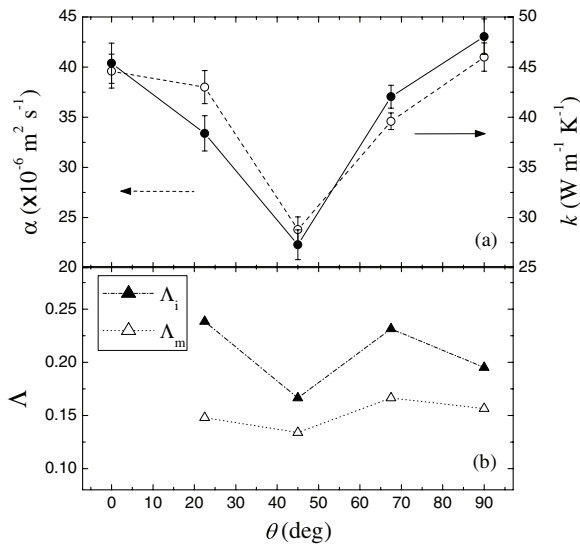


Figure 12. (a) Effective thermal diffusivity α (left axis and dashed curve with clear circles) and conductivity k (right axis and solid curve with solid circles) as a function of the angle θ for CCBs with $\eta_m = 0.01$. (b) Mean lacunarity Λ for the interface structure of the samples in (a) as a function of the angle θ . The dashed curve with solid triangles corresponds to the mean lacunarity of the inclusions, Λ_i , while the dotted curve with clear triangles corresponds to the mean lacunarity of the matrix, Λ_m (see text for more details).

the binarized images presented in the first column of figure 4 with the plugin *FracLac* for *ImageJ*. The regions studied are enclosed by white rectangles in those images. These regions were selected as representative of their corresponding interface structure for the balance of inclusions and resin shown in their binarized form. The results are presented in figure 12(b). It is worth mentioning that the concept of lacunarity was first introduced by Mandelbrot [45] and has undergone several improvements by taking into account the set of scales involved in the iteration process [46, 47], to become a multiscaled method for describing patterns of spatial dispersion [48]. The mean lacunarity (Λ) indicates how the space is filled by describing the distribution of the sizes of gaps or *lacunae* in a given structure. Greater lacunarity reflects a greater size distribution of the lacunae or a higher degree of ‘gappiness’. From this point of view, textured patterns can be studied regarding their inhomogeneity and translational and rotational invariance. Lacunarity analyses have been performed for the study of very different systems [49, 50].

For the interface structure of our CCBs, this means that the larger Λ is the less overlap between resin and magnetite domains. As expected, the dependence of the mean lacunarity for the inclusion and the resin structures, at the interface, resembles the V-shaped thermal response observed for α and k as a function of θ . This is shown in figure 12(b), where one can appreciate that both Λ_i and Λ_m also reach a minimum at $\theta = 45^\circ$. Moreover, one can expect a similar thermal response, as a function of θ , if the concentration of inclusions in the CCBs changes, at least for the concentrations corresponding to the shaded area in figure 11(a). Additionally, as shown by

the dashed curve with clear squares in the same figure, the thermal conductivity of CCBs with $\theta = 22.5^\circ$ is proportional to η_m , so the thermal response presented in figure 12(a) could, in principle, be shifted up or down by varying η_m . We must point out the change in tendency for the lacunarity of the sample with $\theta = 90^\circ$. In this sample, the inclusion structures of the layers that compose the bilayer are most different than in the rest of the CCBs, due to stronger effects from the substrate layer 1 in the formation of the magnetite aggregates of layer 2, because of the steeper angle. More studies are required in order to explain the thermal properties of bilayer systems when the inclusion structures of the layers are significantly different. So far, our results are qualitative regarding the correlation of the lacunarity of the inclusion structures with the effective thermal properties of the bilayer systems under study.

4. Conclusions

In this paper, we have studied the thermal properties of two-layer systems consisting of polyester resin layers and composite layers with an anisotropic inclusion structure of magnetite particles. The thermal properties of bilayers consisting of a resin layer and a composite layer can be described by well established models. On the other hand, bilayers consisting of two composite layers, where only the angle between the anisotropic inclusion structures on the sides of the interface is varied, show a nontrivial dependence of their thermal properties on this angle. We were able to explain this from the point of view of two competing pathways for heat transport: one coming from the close contact of magnetite chains and the other from the overlap of resin and magnetite domains at the interface of these bilayers. The study presented here confirms our previous findings regarding the latter and exhibits new ways to develop composite layered materials with a controllable thermal response. Additionally, a new way for controlling the formation of complex inclusion structures in composite layers is suggested, with the use of magnetized substrates that can later be removed. Our results can be used in the development of materials with a real-time controllable thermal response. We are pursuing this line of research, along with theoretical investigations that correlate the complexity of the inclusion structures with the nontrivial thermal response observed in these kind of composite systems.

Acknowledgments

This work was partially supported by CONACyT, by SEP through the grant PROMEP/103.5/10/7296, and by VIEP-BUAP through the grants DORV-EXC13-I and CAEJ-EXC14-G. The authors are grateful to R Silva-González (BUAP) for the SEM micrographs, to M E Mendoza (BUAP) for the optical ones, and to A Méndez-Blas (BUAP) and E Quiroga-González (BUAP) for lending us some optical equipment.

References

- [1] Clarke D R and Phillpot S R 2005 *Mater. Today* **8** 22
- [2] Swanson T D and Birur G C 2003 *Appl. Therm. Eng.* **23** 1055
- [3] Cho J, Richards C, Bahr D, Jiao J and Richards R 2008 *J. Micromech. Microeng.* **18** 105012
- [4] McLanahan A R, Richards C D and Richards R F 2011 *J. Micromech. Microeng.* **21** 104009
- [5] Li B, Wang L and Casati G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 143501
- [6] Chien C-C, Velizhanin K A, Dubi Y and Zwolak M 2013 *Nanotechnology* **24** 095704
- [7] Li Q, Xuan Y and Wang J 2005 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **30** 109
- [8] Philip J, Shima P D and Raj B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 203108
- [9] Fang X, Xuan Y and Li Q 2009 *Prog. Nat. Sci.* **19** 205
- [10] Abareshi M, Goharshadi E K, Zebarjad S M, Fadafan H K and Youssefi A 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 3895
- [11] Gavili A, Zabihi F, Isfahani T D and Sabbaghzadeh J 2012 *Exp. Therm. Fluid Sci.* **41** 94
- [12] George S D, Saravanan S, Anantharaman M R, Venkatachalam S, Radhakrishnan P, Nampoorei V P N and Vallabhan C P G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235201
- [13] Goyal R K, Tiwari A N, Mulik U P and Negi Y S 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 085403
- [14] Liu J and Yang R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174122
- [15] Boulrouah A, Longuemart S, Hus P and Sahraoui A H 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 055302
- [16] Narayana S and Sato Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 214303
- [17] Krohn C E and Thompson A E 1986 *Phys. Rev. B* **33** 6366
- [18] Choy T C 1999 *Effective Medium Theory: Principles and Applications* (New York: Oxford University)
- [19] Yu B and Cheng P 2002 *J. Thermophys. Heat Transfer* **16** 22
- [20] Ma Y, Yu B, Zhang D and Zou M 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 6426
- [21] Feng Y, Yu B, Zou M and Zhang D 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 3030
- [22] Yu B and Li B 2006 *Phys. Rev. E* **73** 066302
- [23] Cervantes-Álvarez F, Reyes-Salgado J J, Dossetti V and Carrillo J L 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 235303
- [24] Alvarado-Gil J J, Zelaya-Angel O, Vargas H and Lucio-M J L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14627
- [25] Dossetti-Romero V, Méndez-Bermúdez J A and López-Cruz E 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 9725
- [26] Siqueira A P L, Sampaio J A, Filadelpho M C, Andrade A A and Vargas H 2008 *Chem. Phys. Lett.* **459** 175
- [27] Gurevich Y G and Logvinov G N 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2898
- [28] Gurevich Y G, Logvinov G N, de la Cruz G G and Espejo-López G 2003 *Int. J. Therm. Sci.* **42** 63
- [29] Tlamani-Amador J and Pérez-Rodríguez F 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093535
- [30] Astrath N G C, Astrath F B G, Shen J, Lei C, Zhou J, Liu Z S S, Navessin T, Baesso M L and Bento A C 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 043514
- [31] Popović A, Šoškić Z, Stojanović Z, Čevizović D and Galović S 2012 *Phys. Scr.* **T149** 014066
- [32] Mansanares A M, Bento A C, Vargas H, Leite N F and Miranda L C M 1990 *Phys. Rev. B* **42** 4477
- [33] Marín E, Pichardo J L, Cruz-Orea A, Díaz P, Torres-Delgado G, Delgadillo I, Alvarado-Gil J J, Mendoza-Alvarez J G and Vargas H 1996 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29** 981
- [34] Pichardo J L and Alvarado-Gil J J 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4070
- [35] Hatta I 1979 *Rev. Sci. Instrum.* **50** 292
- [36] García S, Marín E, Delgado-Vasallo O, Portelles J, Siqueiros J M, Martínez E and Heiras J 2006 *J. Mater. Sci.* **41** 6130
- [37] Valiente H, Delgado-Vasallo O, Abdelarrague R, Calderón A and Marín E 2006 *Int. J. Thermophys.* **27** 1859
- [38] Chhabra A and Jensen R V 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1327
- [39] Posadas A N D, Giménez D, Bittelli M, Vaz C M P and Flury M 2001 *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65** 1361
- [40] Perondi L F and Miranda L C M 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 2955
- [41] Ferreira S O, An C Y, Bandeira I N, Miranda L C M and Vargas H 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7967
- [42] Marquezini M V, Cella N, Mansanares A M, Vargas H and Miranda L C M 1991 *Meas. Sci. Technol.* **2** 396
- [43] Rosencwaig A and Gersho A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 64
- [44] Lide D R 2004 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC)
- [45] Mandelbrot B B 1983 *The Fractal Geometry of Nature* (New York: WH Freeman)
- [46] Allain A and Cloitre M 1991 *Phys. Rev. A* **44** 3552
- [47] Aarão-Reis F D A and Riera R 1994 *Phys. Rev. E* **49** 2579
- [48] Plotnick R E, Gardner R H, Hargrove W W, Prestegard K and Perlmutter M 1996 *Phys. Rev. E* **53** 5461
- [49] Monceau P 2011 *Phys. Rev. E* **84** 051132
- [50] Gould D J, Vadakkan T J, Poché R A and Dickinson M E 2011 *Microcirculation* **18** 136



MEMORANDUM

Para: Dr. Mario Enrique Rodríguez García. Vía Skype. (Presidente)
Dr. Antonio Flores Riveros.
Dr. Umapada Pal. Vía Skype.
Dr. José Antonio Méndez Bermúdez.
Dr. Víctor Dossetti Romero (Asesor).

De: Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez. Coordinador del área de Física.

Asunto: Se cita al Examen de Grado de Doctorado del M.C. Juan José Reyes Salgado.

Fecha: Miércoles 10 de diciembre de 2014

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el Examen de Grado de Doctorado en Ciencias (Física) del M.C. Juan José Reyes Salgado, con su tesis titulada: "Propiedades térmicas de bicapas de materiales compuestos con estructura fractal", el día LUNES 15 DE DICIEMBRE DE 2014 A LAS 13hrs. EN EL AUDITORIO DEL IFUAP.

Dr. J. Jesús Arriaga Rodríguez
Coordinador



/LAEmhr

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611