

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Estudio de materiales compuestos microestructurados
por medio de técnicas fototérmicas**

CINVESTAV IPN
USB INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN
SERVICIO DOCUMENTAL

Tesis que presenta:

M. en C. Rubén Arturo Medina Esquivel

Para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Directores de Tesis:

Dr. José Martín Yáñez Limón

Dr. Juan José Alvarado Gil

Santiago de Querétaro, Qro.

Julio 2007

CLASIF.: TAZU... 2007
ADQUIS.: BC-108
FECHA: 13-01-2003
PROCEDIMIENTO
DE SERVICIOS

ID: 144247-1001

*A Lydia y Ulises
con todo mi amor*

Agradecimientos

Agradezco profundamente, a mis asesores, Dr. José Martín Yáñez Limón y Dr. Juan José Alvarado Gil, por compartir además de su experiencia en la investigación, su experiencia en la vida. Por siempre brindarme su apoyo incondicional en los momentos difíciles y que así, me ayudaron a sortear. Me siento honrado de que me hayan permitido compartir con ellos esta importante e invaluable etapa de mi desarrollo. Y haciendo referencia a un antiguo y sabio refrán chino. Ellos me enseñaron a pescar. Gracias.

Innegablemente, que sin el apoyo absoluto e incondicional de mi esposa, jamás hubiera podido llegar a la culminación de mis estudios doctorales. Le agradezco mucho su comprensión y apoyo en los innumerables momentos espinosos y de más que hemos pasado. Su paciencia y calidez han hecho que estos sean mucho más llevaderos. Lydia, gracias por tu entrega, compañía y amor.

Mi madre y mis hermanos siempre han sido determinantes en mi crecimiento y desarrollo como ser humano a lo largo de toda mi vida. Esta no ha sido la excepción. Me han enseñado aún más, el verdadero significado de hermandad, solidaridad y respeto. Gracias Mamá, Lety, Ivonne, Efrén, Roberto y Moni. Dicen que uno no escoge la familia en la que nace, y saben, que bueno, pues seguro no hubiera escogido la mejor.

Agradezco a José Bante Guerra, por su sincera amistad, y por el constante e invaluable soporte que me brindó para que me adaptara al laboratorio y pudiera desenvolverme apropiadamente en él. Sin su excelente apoyo, este trabajo hubiera sido extenuadamente difícil.

Contenido

Lista de Figuras	iii
Resumen	ix
Abstract	xi
Capítulo 1	1
Introducción	1
Capítulo 2	7
Antecedentes	7
2.1 Efecto fototérmico	7
2.2 Técnicas fototérmicas	8
2.3 Difusión de calor unidimensional y generación de ondas térmicas	12
2.4 Técnica fotopiroeléctrica	21
2.5 Radiometría fototérmica infrarroja	31
2.6 Modelos efectivos	35
2.7 Fluidos magnetorreológicos	40
2.8 Ferrofluidos	41
Capítulo 3	43
Materiales y Métodos	43
3.1 Materiales	43
3.1.1 Compuestos poliméricos microestructurados	43
3.1.1 Fluidos magnetorreológicos.	53
3.1.2 Ferrofluidos	54
3.2. Técnica fotopiroeléctrica: Cavity de Ondas Térmicas	54
3.2.1 Arreglo experimental	54
3.2.2 Calibración y otros usos de la Cavity de Ondas Térmicas	58

3.2.2.1 Medición de la difusividad térmica de sustancias puras	58
3.2.2.2. Medición de temperaturas de gelificación del agar	60
3.3. Radiometría fototérmica infrarroja	64
3.3.1 Arreglo experimental	64
Capítulo 4	69
Resultados y Discusiones	69
4.1 Introducción	69
4.2 Compuestos Poliméricos Microestructurados (CPME)	70
4.3 Fluidos Magnetorreológicos	83
4.4 Ferrofluidos	89
Capítulo 5	95
Conclusiones y Perspectivas	95
Referencias	99
Anexos	107

Lista de Figuras

- Figura 2.1.** Procesos involucrados en las espectroscopias fototérmicas [19].
9
- Figura 2.2.** Mecanismos de la generación de la señal fototérmica [19] 10
- Figura 2.3.** Fenómenos fototérmicos causados por la iluminación de una superficie con una luz modulada y las técnicas fototérmicas empleadas en su detección [20]. 12
- Figura 2.4.** Sólido semi-infinito en contacto con aire, iluminado periódicamente 15
- Figura 2.5.** Comportamiento de la magnitud normalizada y la fase de una onda térmica conforme se propaga en un sólido isotrópico, semi-infinito y ópticamente opaco [20]. 19
- Figura 2.6.** Gráfica de la frecuencia de modulación (en fototérmica de una fuente de luz) contra la longitud de difusión térmica para tres materiales con difusividades térmicas muy diferentes 20
- Figura 2.7.** Diagrama esquemático del comportamiento de un sensor piroeléctrico. (a) La polarización eléctrica intrínseca P_E tiende a atraer cargas libres circundantes de tal forma que esta se neutraliza. (b) Sin cambio de temperatura permanece el equilibrio eléctrico. (c) Con una variación de temperatura, el equilibrio entre el vector de polarización y las cargas libres se rompe y generándose una corriente en el circuito o una diferencia de potencial entre las caras opuestas del sensor piroeléctrico.. 22
- Figura 2.8.** Geometría unidimensional del sistema fotopiroeléctrico COT, con modalidad de barrido en espesor (L_m). 24

- Figura 2.9.** Comparación de la amplitud de la señal con respecto a la longitud normalizada, cuando se ha realizado la aproximación (ec II.32 y II.34). 30
- Figura 2.10.** Diagrama esquemático de los modos de generación y detección en la técnica de RFI. (a) Medición de frente. (b) Medición por transmisión. 32
- Figura 2.11.** Diagrama de la geometría unidimensional empleada en la determinación de la difusión de calor en un sólido de espesor finito L_m . 33
- Figura 2.12.** Dibujo esquemático que representa la formación de cadenas de partículas cuando se le aplica un campo magnético a los FMR 41
- Figura 3.1.** Microfotografía tomada a los polvos de hierro carbonilo por medio de un microscopio electrónico de barrido 44
- Figura 3.2.** Histograma del tamaño de las micropartículas del PHC 46
- Figura 3.3.** Recíproco de la densidad efectiva de cuatro muestras de resina poliéster mezcladas con PHC a diferentes fracciones de masa del polvo de hierro. Cuando se hace un ajuste lineal de $1/\rho^*$ con respecto a f , y haciendo $f=1$, se encontró la densidad real del PHC 47
- Figura 3.4.** Plano de las bobinas Helmholtz. $L=100\text{mm}$, $h=50\text{mm}$, $d=100\text{mm}$. (a) Embobinado con alambre de cobre con aislamiento calibre 12. (b) Soporte cilíndrico de cobre 48
- Figura 3.5.** Procedimiento para la preparación de las muestras de los CPME. 1. Combinación de resina-PHC a la ϕ deseada, 2. mezclado, 3. añadidura del catalizador, 4. mezclado del catalizador y vaciado, 5. Polimerización sin campo magnético. 6. polimerización con campo magnético, 7. extracción de los cilindros de resina-PHC, 8. corte en obleas. 49

- Figura 3.6.** Esquema de los tres tipos de muestras finales de los CPME.
 (a) Micropartículas ordenadas en estructuras con forma de cadenas *paralelas* al eje longitudinal del cilindro, (b) micropartículas del PHC ordenadas en forma de cadenas *perpendiculares* al eje longitudinal del cilindro y (c) micropartículas dispersas en la matriz de resina poliéster de forma *aleatoria* 50
- Figura 3.7.** Capacidad calorífica específica de los CPME como función de la fracción volumétrica del PHC. Los puntos representan los datos experimentales obtenidos mediante el “DSC” y la línea representa el ajuste no lineal a los datos experimentales empleando la ec. III.2. 52
- Figura 3.8.** Arreglo experimental de la técnica fotopiroeléctrica denominada “Cavidad de Ondas Térmicas” (COT) o de barrido en el espesor, dentro de un conjunto de bobinas Helmholtz. 55
- Figura 3.9.** Detalle del diseño de la Cavidad de Ondas Térmicas (COT) 56
- Figura 3.10.** Comparación de la conductividad térmica relativa, de muestras binarias etanol-agua, con respecto a los modelos teóricos de Maxwell, Hamilton-Crosser y Lewis-Nielsen. 59
- Figura 3.11.** Logaritmo natural de la amplitud de la señal. Se puede apreciar muy claramente que en la temperatura de gelificación se presenta un cambio muy abrupto en la pendiente del logaritmo de la amplitud del voltaje del sensor. Además, este cambio en la pendiente es más grande conforme la concentración del agar es mayor. 63
- Figura 3.12.** Temperatura de gelificación del agar en función de la concentración de agar. Conforme aumenta la concentración, aumenta la temperatura de gelificación [91] 64
- Figura 3.13.** Arreglo experimental de la técnica de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) [38]. 65

- Figura 4.1.** Difusividad térmica efectiva de los CPME. Las partículas de PHC están aleatoriamente dispersas en el material matriz. La línea es una guía visual. 71
- Figura 4.2.** Conductividad térmica efectiva de las muestras PHC-resina poliéster como función de la fracción volumétrica del PHC. La línea sólida es solo una guía visual. 72
- Figura 4.3.** Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los CPME con respecto a los modelos que se emplean para **bajas concentraciones** y que consideran partículas esféricas (Maxwell) y no esféricas (Hamilton-Crosser, Hashin-Shtrikman, Hata-Taya) a través del parámetro llamado esfericidad. 73
- Figura 4.4.** Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los CPME con respecto a los modelos que consideran la interacción entre partículas y que pueden o no considerarlas esféricas. Estos modelos se pueden emplear para fracciones volumétricas grandes., es decir **altas concentraciones**. 74
- Figura 4.5.** (a) Microfotografía en SEM del Polvo de Hierro Carbonilo (PHC) en el cual se aprecia la forma esférica de las micropartículas y la aglomeración de estas que da como resultado partículas amorfas. (b) Detalle de una micropartícula formada por la unión de varias partículas esféricas, en la cual se aprecia la fusión entre estas a través del achatamiento y falta de contraste en la unión. 75
- Figura 4.6.** Difusividad térmica efectiva de los CPME para las muestras que se prepararon con el campo magnético externo paralelo y sin el. Las líneas solo sirven como una guía visual 77
- Figura 4.7.** Conductividad térmica efectiva de los CPME. Las líneas solo sirven como una guía al ojo. 78

- Figura 4.8.** Incremento porcentual de la conductividad térmica con campo paralelo al flujo de calor con respecto a las muestras con partículas dispersas de forma aleatoria (sin aplicación del campo magnético) 79
- Figura 4.9.** Ilustración del comportamiento de las partículas de PHC suspendidas en un fluido no magnético, al aplicárseles un campo magnético externo. 80
- Figura 4.10.** Factor de forma en función de la concentración volumétrica para la configuración de campo nulo y campo paralelo al flujo de calor. 82
- Figura 4.11.** Ajuste de Nielsen con factor de forma $A = A(\theta)$ para la conductividad térmica relativa con y sin campo. 82
- Figura 4.12.** Difusividad térmica efectiva de los FMR en función de la fracción volumétrica de PHC cuando se aplica a estos un campo magnético uniforme paralelo y perpendicular al flujo de calor. También se muestra la difusividad térmica del FMR sin la aplicación del campo magnético. Las líneas solo sirven como guía al ojo. 84
- Figura 4.13.** Conductividad térmica efectiva de los FMR cuando se aplica a estos un campo magnético uniforme paralelo y perpendicular al flujo de calor. También se muestra la difusividad térmica del FMR sin la aplicación del campo magnético. Las líneas solo sirven como una guía visual. 84
- Figura 4.14.** Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los FMR sin campo magnético aplicado con los modelos efectivos descritos en el capítulo tres. 85
- Figura 4.15.** Conductividad térmica relativa de los FMR cuando se aplica campo magnético paralelo (triángulos verticales), campo magnético perpendicular (triángulos horizontales) y sin campo (círculos). 86

- Figura 4.16.** Incremento porcentual de la conductividad térmica con campo paralelo y perpendicular al flujo de calor con respecto a las muestras con partículas dispersas aleatoriamente, es decir con campo magnético nulo $B = 0$. 87
- Figura 4.17.** Factor de forma en función de la concentración volumétrica para la configuración de campo nulo, campo paralelo y perpendicular al flujo de calor. 88
- Figura 4.18.** Difusividad térmica efectiva de los FF 89
- Figura 4.19.** Conductividad térmica efectiva de los FF. 90
- Figura 4.20.** Las moléculas de surfactante generan una repulsión eléctrica entre las partículas, por lo mismo el contacto físico entre estas es muy pobre o inexistente, lo cual genera cierta resistencia térmica entre las nanopartículas. **(b)** Imagen en TEM de Ferrofluidos con y sin campo magnético externo (izquierda, derecha respectivamente). Claramente se puede observar en el recuadro de la imagen derecha, que a pesar de que las partículas se aglomeran a lo largo de las líneas de campo magnético, estas no se tocan [6]. 91
- Figura 4.21.** Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los FF en función de la concentración volumétrica, con respecto a los modelos efectivos. 93

Resumen

En el presente trabajo, se estudian las propiedades de transporte térmico en materiales compuestos microestructurados. En particular se analiza el efecto de campos magnéticos externos, así como la contribución de la concentración volumétrica del material susceptible a este campo. Se analizaron tres tipos de materiales. Un compuesto binario de resina poliéster con micropartículas de hierro y dos sistemas de fluidos, magnetorreológicos y ferrofluidos, denominados en la literatura como fluidos inteligentes. Los materiales compuestos sólidos se caracterizaron empleando la técnica de radiometría fototérmica infrarroja y los fluidos por medio de la técnica fotopiroeléctrica denominada cavidad de ondas térmicas. Se observa que en los compuestos poliméricos microestructurados y los fluidos magnetorreológicos, se genera una fuerte anisotropía en las propiedades de transporte térmico como función de la dirección del campo magnético aplicado. Esto se debe a la generación de canales de alta conductividad térmica a través de estructuras en forma de cadenas a lo largo de las líneas del campo magnético. Se demuestra también que esta anisotropía está en función de la concentración volumétrica del material susceptible al campo. En contraste, los ferrofluidos, en los cuales se generan importantes anisotropías estructurales y grandes cambios en su densidad aparente originados por el campo magnético externo, se muestra que las propiedades dinámicas de transmisión de calor de estos sistemas no presentan cambios apreciables. Indicando que el orden a nivel nanométrico no necesariamente tiene influencia en la difusión de calor a nivel micrométrico, lo cual es debido al fuerte incremento en la resistencia térmica entre las nanopartículas.

Abstract

In the present work, the thermal heat transport properties in microstructure composite materials are studied. We mainly analyze the effect of an applied external magnetic field and the contribution of volume fraction of the material susceptible to this field. Three kinds of materials are studied. A solid composite made from polyester resin and carbonyl iron powder and two of the so called intelligent fluids, named magnetorheological fluids and ferrofluids. The solid materials were studied with the use of the Photothermal Radiometry Technique, and the fluids by means of a Photopyroelectric technique called Thermal Wave Cavity. It is possible to observe a high anisotropy in the dynamic thermal properties of the polymeric composites and magnetorheological fluids, as a function of the magnetic field orientation. This behavior is due to the generation of high thermal conductivity channels in a chain-like structure parallel to the magnetic field lines. It is also showed that the thermal anisotropy is a function of the magnetic material volume fraction. So that, the higher the concentration, the lower the anisotropy. In contrast in the ferrofluids it is shown that even when the external magnetic field is applied and the microstructure of the magnetite nanoparticles is presented, the thermal properties are not a function of this field, therefore it is not a change in the thermal conductivity under the effect of the magnetism, showing that a presence of order in the nanometric level doesn't have influence in the heat diffusion in a microscopic scale of this kind of fluids, mostly due to the high thermal resistance of the surfactant layer.

Capítulo 1

Introducción

La relevancia de los materiales en la vida del ser humano es tal, que se han bautizado a edades de la prehistoria con el nombre de los materiales que las han caracterizado. La razón de esto es que los materiales sirven como “aceleradores” culturales y viceversa. En este sentido, el ejemplo más destacado es el desarrollo que se ha llevado a cabo desde hace poco más de cien años, y que se puede considerar como la época de mayor crecimiento en el ámbito científico, tecnológico y cultural de la humanidad. El cual concuerda no por coincidencia con los importantes descubrimientos de los superconductores de alta temperatura, los materiales semiconductores diseñados a voluntad, la gran variedad de plásticos, los nuevos y revolucionarios cerámicos con propiedades mecánicas y eléctricas mejoradas, las superaleaciones, los nanomateriales, los biomateriales, los materiales compuestos diseñados de acuerdo a necesidades específicas y los materiales llamados inteligentes en los que se pueden cambiar a voluntad sus propiedades estructurales, reológicas y o térmicas en función de un agente o campo externo.

Pero este rápido crecimiento en la ciencia de los materiales no solo depende de la propia creación de nuevos materiales, sino que indiscutiblemente esta relacionado con la invención e implementación de nuevas técnicas que permitan caracterizar las propiedades de los materiales de forma precisa y exacta, o que proporcionen los medios para monitorear sus propiedades como función de agentes externos. Existen diversos tipos de

técnicas para la caracterización de los materiales, las cuales van desde las ya conocidas en la antigüedad (medición de la densidad), pasando por las técnicas modernas en las que se puede incluso manipular átomo por átomo (microscopio de efecto túnel), hasta las herramientas computacionales que permiten además de encontrar las propiedades de los materiales empleando la teoría cuántica de la materia a través de la solución de la ecuación de Schrödinger y de primeros principios, modelar y hacer experimentos virtuales que permiten entender mejor los procesos dinámicos llevados a cabo en diversos sistemas complejos, en los cuales la solución analítica resultaría prácticamente imposible.

Ahora bien, en el ámbito de las técnicas experimentales aplicadas al análisis de los materiales, las técnicas fototérmicas han demostrado tener ciertas características que las hacen muy útiles. Son altamente sensibles y pueden ser aplicadas a diferentes tipos de materiales (gases, líquidos, compuestos y sólidos), ya sean ópticamente transparentes u opacos. Pueden ser usadas en diversos tipos de atmósferas y aún en el alto vacío. Además, y lo cual resulta muy útil en estudios de espectroscopia, para excitar o calentar a los materiales estudiados, se puede emplear luz de cualquier longitud de onda (infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X, etc.) [1-4]. Las mediciones con las técnicas fototérmicas son generalmente no destructivas y en algunas no se necesita tener contacto entre la muestra y el sensor, además de que pueden ser usadas para analizar o medir propiedades en áreas muy localizadas y pequeñas [5]. Los métodos fototérmicos también permiten estudiar varios procesos, por ejemplo reacciones químicas [6], transiciones de fase [7] y procesos de recombinación electrónica [8]. El rango dinámico de medición de las técnicas fototérmicas es bastante amplio y puede ir hasta femtosegundos [9].

En el trabajo de esta tesis doctoral, se estudian básicamente tres tipos de materiales, dos de los cuales están en el rango de los materiales inteligentes

y son los llamados ferrofluidos y los fluidos magnetorreológicos, el otro es un tipo de material compuesto que puede microestructurarse por medio de la aplicación de un campo magnético externo, que básicamente consta de micropartículas de hierro inmersas en resina poliéster, y que al aplicársele el campo magnético previo a la polimerización de la resina, presenta un ordenamiento de las micropartículas en estructuras con forma de cadena a lo largo de las líneas del campo. Los ferrofluidos tienen diversas aplicaciones tecnológicas, que van desde su uso como empaques líquidos, hasta su empleo como agente disipador de calor en sistemas de audio de alta tecnología [10, 11]. Los fluidos magnetorreológicos se aplican fundamentalmente en sistemas de suspensión inteligentes de rápida respuesta y en sistemas automatizados de pulido de lentes de alta precisión. Actualmente se está investigando la factibilidad de aplicarlos en frenos y embragues. Las aplicaciones de vanguardia de este tipo de fluidos inteligentes involucran cada vez más el conocimiento y caracterización adecuada de sus propiedades térmicas, así como la influencia del estructuramiento en dichas propiedades. Los materiales compuestos (plástico-metales y plástico-óxidos) se han empleado exitosamente en la industria eléctrica y electrónica como material de encapsulado de sus componentes [12, 13]. La finalidad de estos encapsulados es la de proteger mecánicamente y disipar energía térmica generada por el efecto Joule. Hasta el momento solo se han empleado materiales compuestos sin estructuramiento alguno. En este trabajo se propone un tipo de microestructuramiento con el fin de incrementar la disipación de calor de estos materiales en cierta dirección preferencial. La caracterización de los materiales estudiados en este trabajo se lleva a cabo principalmente mediante la medición de sus propiedades térmicas y de los cambios en dichas propiedades empleando las técnicas fototérmicas de radiometría infrarroja y fotopiroeléctrica. El principio de funcionamiento de las técnicas fototérmicas

se basa fundamentalmente en la detección de las ondas térmicas que se producen en un material debido a la absorción de un haz de luz modulado. Por medio del comportamiento de las ondas térmicas que viajan en el material es posible obtener información sobre las propiedades térmicas y estructurales del material. El comportamiento de las ondas térmicas es obtenido mediante la medición de la temperatura en la superficie de la muestra.

Empleando la técnica fototérmica con sensor piroeléctrico y en la modalidad de barrido de espesor, se determinan las propiedades térmicas y estructurales de los ferrofluidos y fluidos magnetorreológicos como función de la concentración de la fase sólida en el líquido y de la aplicación y dirección de un campo magnético externo. Así mismo por medio de la técnica de radiometría fototérmica en el infrarrojo, se determinaron las propiedades térmicas y estructurales de los materiales compuestos poliméricos microestructurados. Además, se emplean otras técnicas consideradas estándares para la completa caracterización de los materiales analizados. Entre estas técnicas se encuentra la microscopia de barrido electrónico y la calorimetría de barrido diferencial.

En el capítulo dos, se presenta la teoría y fundamentos de las técnicas experimentales fototérmicas, es decir, se muestran las ecuaciones que gobiernan el fenómeno fototérmico en el estado sólido, y también se da una descripción de los materiales que se estudiaron. En el capítulo tres se describen los métodos y arreglos experimentales que se han utilizado para la medición de las propiedades de los materiales estudiados, así como los métodos empleados en la preparación de las muestras. La presentación y discusión de los resultados experimentales son mostrados en el capítulo cuatro. Se presentan los resultados junto con la discusión de estos en un mismo capítulo con la finalidad de poder referenciar y explicar mejor los resultados obtenidos, dada la relación que existe entre los materiales

estudiados y sus comportamientos. El capítulo cinco contiene las conclusiones y el capítulo final trata del alcance que pueden llegar a tener las técnicas fototérmicas que se utilizan en este trabajo para otro tipo de materiales de gran interés tecnológico y el trabajo a futuro que se pretende llevar a cabo en ese sentido.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Efecto fototérmico

El efecto fototérmico se puede observar en algunas situaciones que se presentan en la vida cotidiana. Por ejemplo, al tocar una lamina de metal o de cualquier otro material que ha sido expuesta a los rayos solares, esta se siente caliente de forma perceptible por nuestra piel, llegando a ser imposible a veces no sin quemarnos, el tener contacto con dicho objeto. Esto es debido a que la lámina absorbe la radiación solar y convierte esta energía en calor. El calor añadido, resulta en un incremento de la temperatura, debido a que la capacidad calorífica del material es finita. Cuando el calor es generado mas rápidamente que lo que puede ser disipado vía procesos difusivos, la temperatura del material se incrementa. Pero, de acuerdo a la ley de enfriamiento de Newton, en la que se dice que la velocidad de disipación de calor, aumenta con la diferencia de temperatura entre el material calentado, y el medio circundante, se tiene que bajo condiciones de iluminación constante, la lámina adquiere una temperatura de equilibrio, en la cual el calor generado es igual al disipado.

Seguramente, nuestros lejanos antecesores, conocieron el funcionamiento de forma coloquial del efecto fototérmico mucho antes de que pudieran aplicar ciertos conceptos abstractos que les permitieran llegar a entenderlo, y no fue hasta que se pudo comprender y modelar matemáticamente este efecto que se llegó a lo que actualmente son las técnicas y espectroscopias fototérmicas.

La primera evidencia de índole netamente científica y documentada, del efecto fototérmico, data de 1880, año en el que el famoso científico e inventor Alexander Graham Bell [14] descubrió que cuando un haz de luz solar se hacia incidir de forma modulada en un sólido contenido en una celda hermética, un sonido podía ser escuchado por medio de un micrófono rudimentario. Motivados por el descubrimiento de Bell, Tyndal [15] y Rontgen [16], encontraron que una señal acústica puede ser producida cuando se ilumina con luz modulada un volumen de gas contenido en una celda sellada. Subsecuentemente, Bell [17] llevó a cabo experimentos en líquidos, sólidos y gases, y su trabajo generó un breve torrente de interés en la comunidad científica de la época. Después, el llamado efecto fotoacústico fue relegado como una curiosidad sin aparente valor, por lo que fue prontamente olvidado. No fue sino hasta que a mediados de la década de los 70's, Rosencwaig y Gersho [18], presentaron una descripción cuantitativa de la señal fotoacústica, dando un fundamento teórico para llevar a cabo de forma confiable y totalmente descriptible de lo que actualmente se conoce como espectroscopia fotoacústica. A continuación se proporciona una explicación básica de los procesos que intervienen en el fenómeno fototérmico.

2.2 Técnicas fototérmicas

Los procesos básicos responsables de la generación de la señal fototérmica se muestran en la Figura 2.1. La radiación óptica, usualmente de un láser, se emplea para excitar al material de estudio. La muestra absorbe parte de esa radiación, generándose como resultado un incremento en su energía interna. Esta energía es dispersada en dos modos diferentes de relajación hidrodinámica. El incremento en la energía interna, causa un cambio en la temperatura de la muestra o del fluido de acoplamiento junto a la muestra. Este cambio en la temperatura genera un cambio en la densidad de la

muestra o del fluido de acoplamiento. Si el cambio de temperatura inducido, ocurre más rápido que lo que el fluido se expande o en algunos pocos casos se contrae, el rápido cambio en la temperatura resultara en un cambio de presión. La perturbación en la presión se dispersará en forma de una onda acústica. Una vez que la presión se haya relajado a la presión de equilibrio, permanecerá un cambio en la densidad proporcional al cambio en la temperatura. En cualquiera de los casos, habrá un cambio en la temperatura inducido por la absorción de energía luminosa. Este cambio en la temperatura dará también como resultado un cambio en la densidad de la muestra. En combinación, cambios en la temperatura y densidad afectan otras propiedades de la muestra. Las técnicas fototérmicas se basan en la medición de estas propiedades [18, 19, 20].

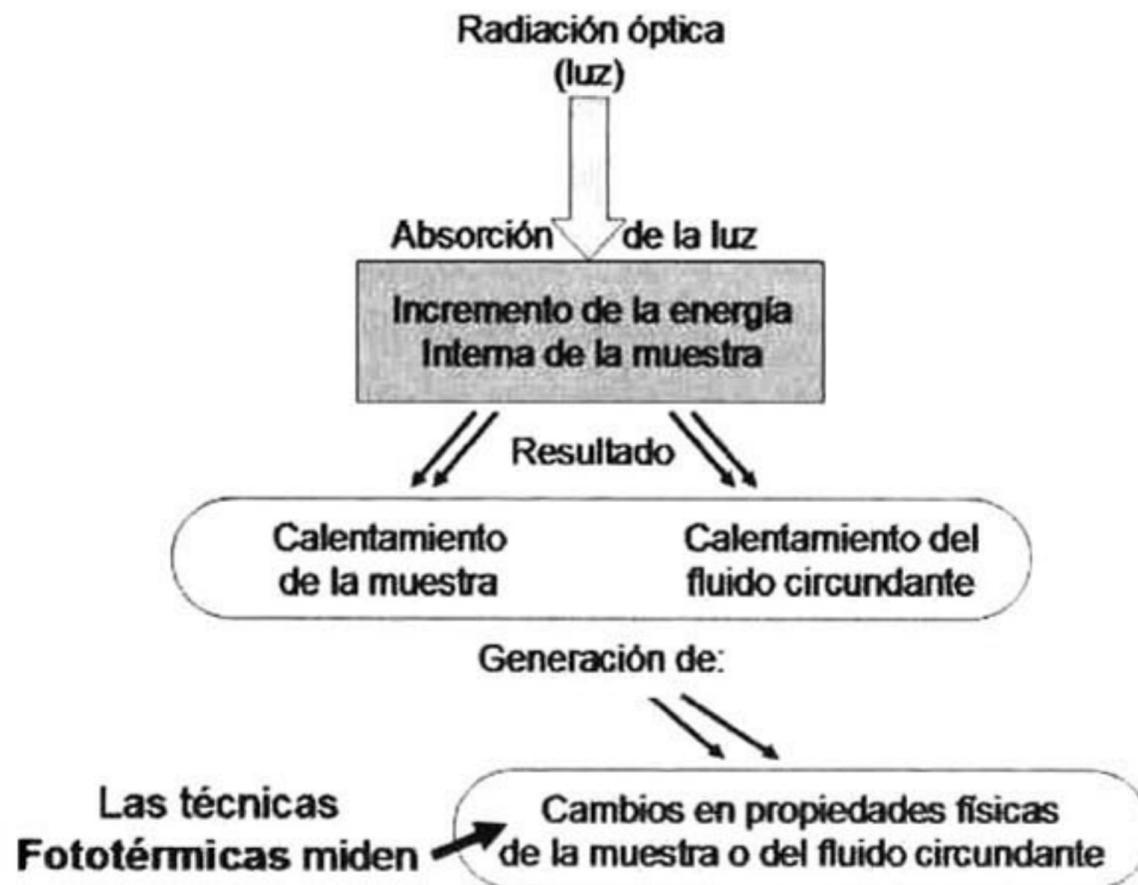


Figura 2.1. Procesos involucrados en las espectroscopias fototérmicas [19].

Entonces, existen tres áreas que deben de ser consideradas si se intenta obtener una descripción cuantitativa de la señal fototérmica en un experimento. Las cuales se describen gráficamente en la Figura 2.2. La primera es la descripción de la absorción óptica y de procesos de relajación de estados excitados como dispersión inelástica. La segunda área tiene que ver con la dinámica del flujo de calor en la muestra, es decir con la transferencia de calor en el sistema. Después del calentamiento óptico, la muestra no se encuentra en equilibrio térmico consigo misma o con su medio circundante. El gradiente térmico genera un transporte de calor. El calor es transferido a lo largo de la muestra de tal forma que esta tiende al equilibrio térmico. La relajación hidrodinámica, produce cambios en la presión, temperatura y densidad de la muestra.

La tercera área es la que se refiere a la generación de la señal. La generación de la señal en las diferentes técnicas fototérmicas esta basada en el cambio de temperatura o de ciertas propiedades termodinámicas relativas a la temperatura en la muestra.

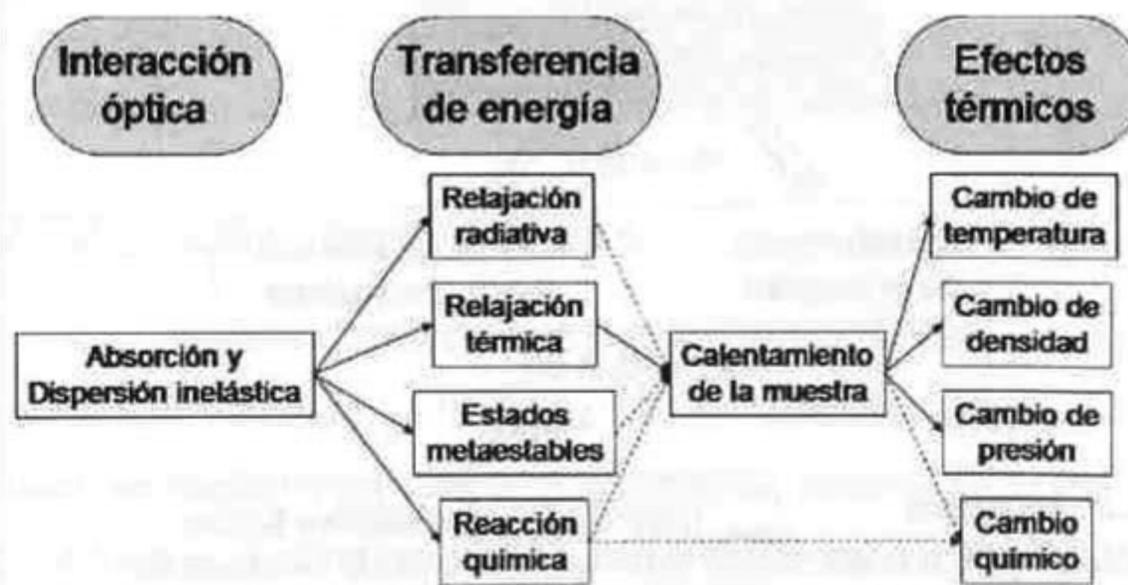


Figura 2.2. Mecanismos de la generación de la señal fototérmica [19]

Indagando en la detección de los efectos fototérmicos se han desarrollado diferentes Técnicas Fototérmicas TF: (a) técnica fotopiroeléctrica, la que a través de un sensor piroeléctrico miden variaciones de temperatura en la superficie de la muestra [21, 22]; (b) técnica fotoacústica, en la que por medio de un piezoeléctrico o un micrófono, se detectan las variaciones de presión de el gas que envuelve a la muestra [23, 24]; (c) detección piezoeléctrica, es la que emplea un material piezoeléctrico en contacto con la muestra para poder medir la deformación de esta al ser calentada [25, 26]; (d) deflexión de haz de luz o de efecto mirage, en la que por medio de un arreglo espacial de fotodetectores se mide la deflexión de un haz de luz que pasa rasante a la superficie de la muestra calentada [27, 28]; (e) termorreflectancia, en la que por medio de un haz de prueba y un sensor óptico se miden los cambios en la reflectancia de la superficie calentada [29, 30]; (f) fotodeformación, en la que a través de un fotodiodo se mide la desviación periódica sufrida por un haz de luz como consecuencia del “abultamiento” que se produce en la superficie de la muestra debido a su expansión térmica [31, 32]; (g) radiometría infrarroja, en la que por medio de un sensor de infrarrojos se mide las variaciones en la radiación infrarroja que emite la superficie de la muestra al ser calentada periódicamente [33, 34].

En la figura 2.3 se muestra un esquema de los fenómenos fototérmicos causados por la iluminación de una superficie con un haz de luz. Una lectura general de las Técnicas Fototérmicas y algunas de las aplicaciones de estas, se pueden verificar en algunos manuscritos de revisión [20, 35, 36, 37, 38, 39, 40].

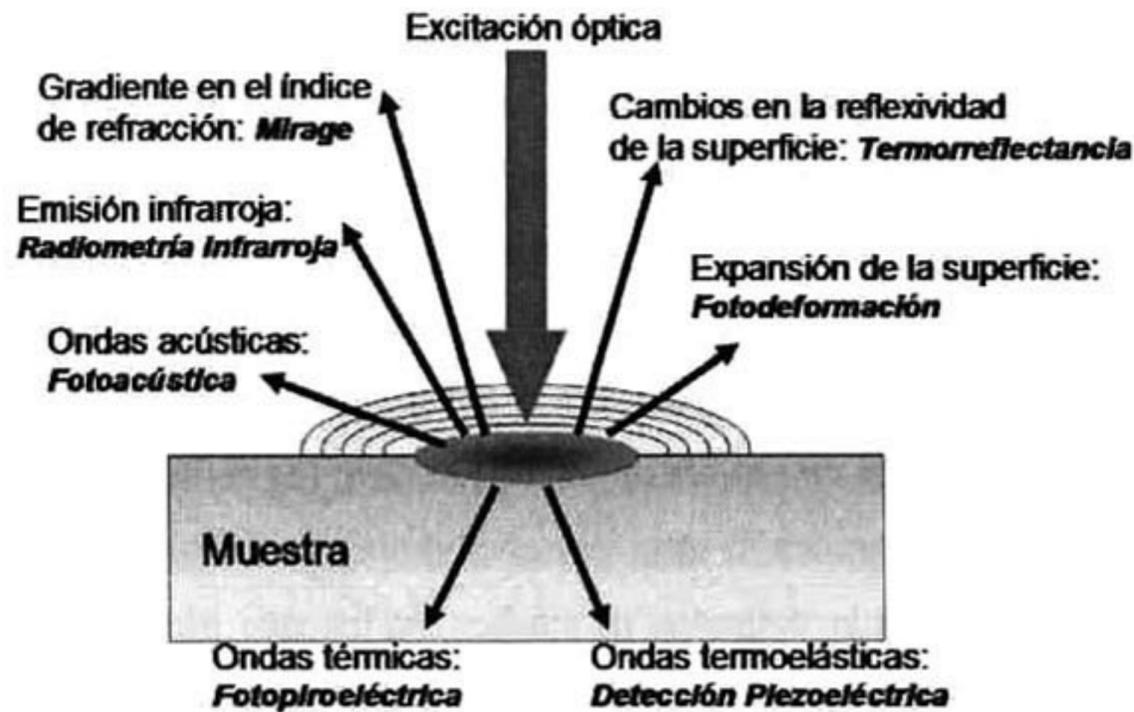


Figura 2.3. Fenómenos fototérmicos causados por la iluminación de una superficie con una luz modulada y las técnicas fototérmicas empleadas en su detección [20].

2.3 Difusión de calor unidimensional y generación de ondas térmicas

El proceso de transporte del calor en un material como consecuencia de la absorción de un haz de luz, está apropiadamente determinado por la ecuación de difusión de calor [41].

$$\nabla^2 T(\mathcal{P}, t) - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(\mathcal{P}, t)}{\partial t} = -\frac{q(\mathcal{P}, t)}{k} \quad \text{II.1}$$

donde $T = T(x, t)$ es la temperatura, $q(\mathcal{P}, t)$ es el calor o energía suministrado al sistema cuya conductividad térmica es k y con difusividad térmica (unidades de área por unidad de tiempo) definida como,

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad \text{II.2}$$

la cual es directamente proporcional a la conductividad térmica e inversamente proporcional a la capacidad calorífica ρc_p . El significado físico detrás de la difusividad térmica está asociado con la velocidad a la que se propaga el calor durante los cambios de temperatura en el tiempo. Esto implica que en un material con una difusividad grande (tal como el oro o el diamante) que se ponga en contacto con un reservorio térmico a un tiempo inicial $t = 0$, alcanza el equilibrio térmico mucho más rápido que si se tuviera un material con una difusividad térmica baja, tal como los polímeros o los vidrios [42].

Cuando se hace incidir un haz de luz modulado a una frecuencia f sobre un material ópticamente opaco, se tiene que el calor suministrado sobre la superficie de la muestra está dado por la ecuación:

$$q(t) = q_0 \frac{1}{2} (1 + e^{i\omega t}) \quad \text{II.3}$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular de modulación de la fuente, t es el tiempo y q_0 es el valor máximo de la fuente térmica, y que en el caso del efecto fototérmico, está íntimamente relacionado con las propiedades ópticas del material iluminado, y de acuerdo a la ley de Beer [19, 20], q_0 viene dado por:

$$q_0 = I_0 (1 - R) \beta \eta e^{-\beta x} \quad \text{II.4}$$

en donde I_0 es la irradiancia de la luz que se incide sobre el sólido, R es la reflectividad de la superficie, η es un coeficiente que indica la eficiencia con la que la luz es transformada en calor (usualmente se toma como 1 para materiales sólidos [20, 21], y β es el coeficiente de absorción óptica. El inverso de este último coeficiente ($1/\beta$) se define como la profundidad de absorción óptica (en inglés se le denomina “skin depth”), la cual nos señala la profundidad a la que la luz incidente decae en un factor de $1/e$ con respecto a

la superficie. Por ejemplo, se tiene que para materiales metálicos, la profundidad de absorción óptica es de unos cuantos nanómetros. En semiconductores se puede extender hasta unas cuantas micras y para aislantes llega hasta milímetros [20, 44, 45].

En el caso de que la absorción de la luz sea superficial (por ejemplo en metales), la expresión (ec. II.4) para el calor generado debido al efecto fototérmico, se puede expresar por medio de una “función” delta de Dirac, de la forma:

$$q_0 = I_0(1-R)\eta\delta(x) \quad \text{II.5}$$

Cabe notar, que las unidades de la delta de Dirac y el coeficiente de absorción óptica son las mismas, [1/L]. Por lo que las unidades de q_0 no cambian. La finalidad de emplear la delta de Dirac en la expresión del calor generado, es que facilita la solución de la ecuación de calor no homogénea, por medio de un cambio en las condiciones de continuidad de flujo de calor en las fronteras, como veremos más adelante [2].

Ahora bien, continuando con los efectos de la absorción de esta radiación modulada, se tiene que esta conlleva a una rampa de calentamiento, denotada como $T_{dc}(r)$ y generada por la componente constante del calor añadido (expresado como $q_0/2$) y una oscilación periódica de la temperatura $T_{ac}(r,t)$ a la misma frecuencia de modulación de la luz que genera el calentamiento armónico (dado por $(q_0/2)e^{i\omega t}$). Entonces, se obtiene que la temperatura para cualquier punto del material sobre el que se hace incidir la radiación se expresa como

$$T(r,t) = T_{ambiente} + T_{dc}(r) + T_{ac}(r,t) = T_{ambiente} + T_{dc}(r) + T_{ac}(r)e^{i\omega t} \quad \text{II.6}$$

Precisamente, las técnicas fototérmicas se basan en la medición de la componente oscilatoria de la temperatura, es decir, el propósito de las técnicas fototérmicas es el de evaluar apropiadamente $T_{ac}(r)$ [20, 35].

Normalmente se mide esta temperatura sobre la superficie anterior [46], posterior de la muestra [47] o ambas [48]; pero en principio, si se resuelve la ecuación de difusión de calor con las condiciones de frontera apropiadas se puede encontrar la temperatura en cualquier punto del material examinado.

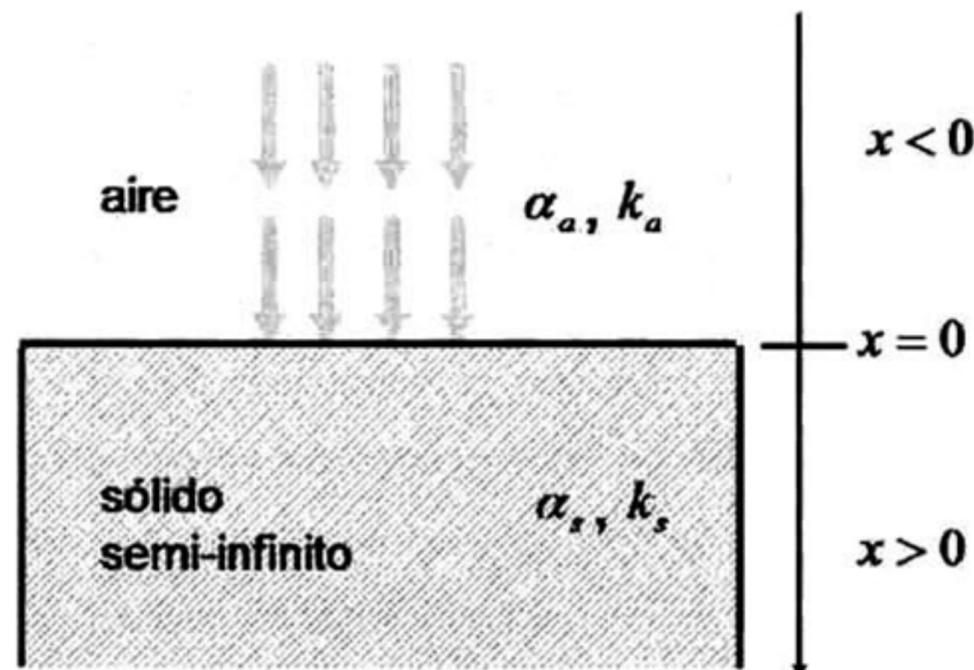


Figura 2.4. Sólido semi-infinito en contacto con aire, iluminado periódicamente

Con el fin de hacer una introducción de forma apropiada en el concepto de onda térmica se emplea la ecuación de difusión de calor unidimensional y se examina el caso de la iluminación modulada de la forma $I_0[1 + \cos(\omega t)]/2$ sobre un material isotrópico con conductividad y difusividad térmica k_s y α_s ; semi-infinito y ópticamente opaco (Figura 2.4), es decir que la luz absorbida se transforma en calor solo sobre la superficie de la muestra (por lo que podemos emplear la delta de Dirac), y posteriormente se disipa en el sólido por conducción térmica. La distribución de temperatura $T(x,t)$ dentro del sólido, se encuentra al resolver la ecuación de difusión de calor unidimensional, para cada una de las regiones del espacio

$$\frac{\partial^2 T_a(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_a} \frac{\partial T_a(x, \omega; t)}{\partial t} = 0; \quad x \leq 0, \quad \text{II.7}^a$$

$$\frac{\partial^2 T_s(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, \omega; t)}{\partial t} = \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s} \delta(x) (1 + e^{i\omega t}); \quad x \geq 0, \quad \text{II.7}^b$$

Ahora bien, la temperatura se puede dividir en una parte espacial y otra temporal de la siguiente manera [49]:

$$T_m(x, t) = T_m(x) e^{i\omega t} \quad \text{II.8}$$

Sustituyendo esta ecuación (con $m = a, s$) en las ecuaciones (II.7) y desechando la parte exponencial con dependencia temporal por simplicidad (ya que cada uno de los términos la contiene), se obtiene:

$$\frac{d^2 T_a(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_a^2 T_a(x, \omega) = 0; \quad x \leq 0, \quad \text{II.9}^a$$

$$\frac{d^2 T_s(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_s^2 T_s(x, \omega) = \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s} \delta(x); \quad x \geq 0, \quad \text{II.9}^b$$

donde $\sigma_m = \sqrt{i\omega/\alpha_m} = (1+i)\sqrt{\omega/2\alpha_m}$ es denominado el coeficiente complejo de difusión térmica o número de onda térmico. Estas ecuaciones están acopladas por medio de las condiciones de frontera que especifican continuidad en el campo de temperatura y en el flujo de calor. Primero enunciemos la condición de continuidad en la temperatura.

$$T_s(0, \omega) = T_a(0, \omega) \quad \text{II.10}$$

Ahora, si integramos la ecuación general de difusión de calor (ec. II.1) unidimensional, sobre un intervalo $[-\varepsilon, +\varepsilon]$ alrededor de $x = 0$, con una fuente de calor que involucra una delta de Dirac y con las propiedades térmicas dependientes de la posición, se obtiene [2]:

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{d}{dx} \left[k(x) \frac{d}{dx} T(x, \omega) \right] dx - i\omega \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{1}{\rho(x)c(x)} T(x, \omega) dx = - \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} Q(x, \omega) \delta(x) dx \quad \text{II.11}$$

Tomando el límite cuando $\varepsilon \rightarrow 0$, se tiene que el término de en medio se reduce a cero dado la continuidad del integrando, el último no desaparece,

ya que la función delta no es continua en el intervalo de integración, y de acuerdo a ciertas propiedades matemáticas de la delta [50], esa integral se reduce al integrando evaluado en cero. Entonces:

$$\left[k(x) \frac{d}{dx} T(x, \omega) \right]_0^0 = -Q(0, \omega) \quad \text{II.12}$$

Es decir,

$$k_s \frac{d}{dx} T_s(x, \omega) \Big|_{x=0} - k_a \frac{d}{dx} T_a(x, \omega) \Big|_{x=0} = -Q(0, \omega) \quad \text{II.13}$$

Véase, que si no se tuviera la delta de Dirac en la expresión que denota la fuente de calor; esta función sería continua, y la condición de flujo de calor se reduciría a la que comúnmente es empleada; en la que el producto del gradiente de temperatura y la conductividad térmica para cada región deben de ser iguales, es decir $[k(x) d/dx \{T(x, \omega)\}]_0^0 = 0$, y se tendría que resolver la ecuación de difusión de calor forzada, en su parte homogénea y no homogénea.

La solución general de las ecuaciones (II.9) están dadas por:

$$T_a(x) = C_1 e^{\sigma_a x} + C_2 e^{-\sigma_a x} \quad x \leq 0, \quad \text{II.14}^a$$

$$T_s(x) = C_3 e^{\sigma_s x} + C_4 e^{-\sigma_s x} \quad x \geq 0, \quad \text{II.14}^b$$

Dado que se requiere que las soluciones sean finitas cuando $x \rightarrow -\infty$ y $x \rightarrow +\infty$, los coeficientes C_2 y C_3 se hacen cero. Para obtener las constantes de integración C_1 y C_4 se aplican las condiciones de frontera mencionadas previamente (ec. II.10 y II.13), y se obtiene un sistema de dos ecuaciones,

$$C_4 - C_1 = 0 \quad x \leq 0, \quad \text{II.15}^a$$

$$C_4 + \frac{k_a \sigma_a}{k_s \sigma_s} C_2 = \frac{1}{k_s \sigma_s} \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s} \quad x \geq 0, \quad \text{II.15}^b$$

Finalmente obtenemos la solución para el campo de temperatura en el sólido, como función de la posición y la frecuencia de modulación de la fuente de calor.

$$T_s(x, \omega) = \frac{F_0}{2k_s \sigma_s} \frac{1}{1 + \frac{k_a \sigma_a}{k_s \sigma_s}} e^{-\sigma_s x + i \omega t} = \frac{F_0}{2e_s} \left(\frac{1}{1 + b_{as}} \right) e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}} x} e^{i \left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}} x - \frac{\pi}{4} \right)} \quad \text{II.16}$$

Con $F_0 = I_0 \eta_s (1 - R_s)$, y definiendo a b_{as} como:

$$b_{as} = \frac{k_a \sigma_a}{k_s \sigma_s} = \frac{k_a \sqrt{\alpha_a}}{k_s \sqrt{\alpha_s}} = \frac{\sqrt{k_a \rho_a c_a}}{\sqrt{k_s \rho_s c_s}} = \frac{e_a}{e_s} \quad \text{II.17}$$

Físicamente, b_{as} se puede definir como un coeficiente de acoplamiento de la onda térmica en las fronteras, la cual es una propiedad característica de las ondas térmicas cuando atraviesan regiones de discontinuidad en las propiedades térmicas. En este caso mide el grado de in-homogeneidad térmica a través de la coordenada $x = 0$ [2]. Aquí, la raíz cuadrada del producto $k\rho c$ se define como la efusividad térmica de un material; k es la conductividad térmica [W/mK] ρ es la densidad [kg/m^3] y c es la capacidad calorífica específica [J/kgK]. Las unidades de la efusividad térmica son [$J/m^2 s^{1/2} K$]; y físicamente indica la forma que tiene un material de intercambiar energía con su entorno durante procesos no estacionarios [042].

Otra forma de expresar la solución para el campo de temperatura en el sólido es por medio de la llamada longitud de difusión térmica, la cual es la parte real del recíproco del vector de la onda térmica [41],

$$\text{Re}(\sigma_s) = \frac{1}{\mu} = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_s}} \quad \text{II.18}$$

Y la solución está dada como:

$$T_s(x, \omega) = \frac{F_0}{2e_s} \left(\frac{1}{1 + b_{as}} \right) e^{-\frac{x}{\mu}} e^{i \left(\omega t - \frac{x}{\mu} - \frac{\pi}{4} \right)} \quad \text{II.19}$$

Esta ecuación establece a una onda plana armónica, con la misma frecuencia de modulación $\omega = 2\pi f$ que la de excitación, cuya amplitud se amortigua exponencialmente conforme penetra al material, es decir que la amplitud decae e veces cada unidad de longitud térmica μ , así mismo, se puede ver que la fase disminuye en un radian para cada unidad de μ ; esto es, la amplitud de la temperatura decae exponencialmente en función de la longitud de penetración, mientras que la fase lo hace linealmente (Figura 2.5). También, se puede ver que en la superficie existe un desfaseamiento de -45° entre la fuente de calor y el campo de temperatura resultante.

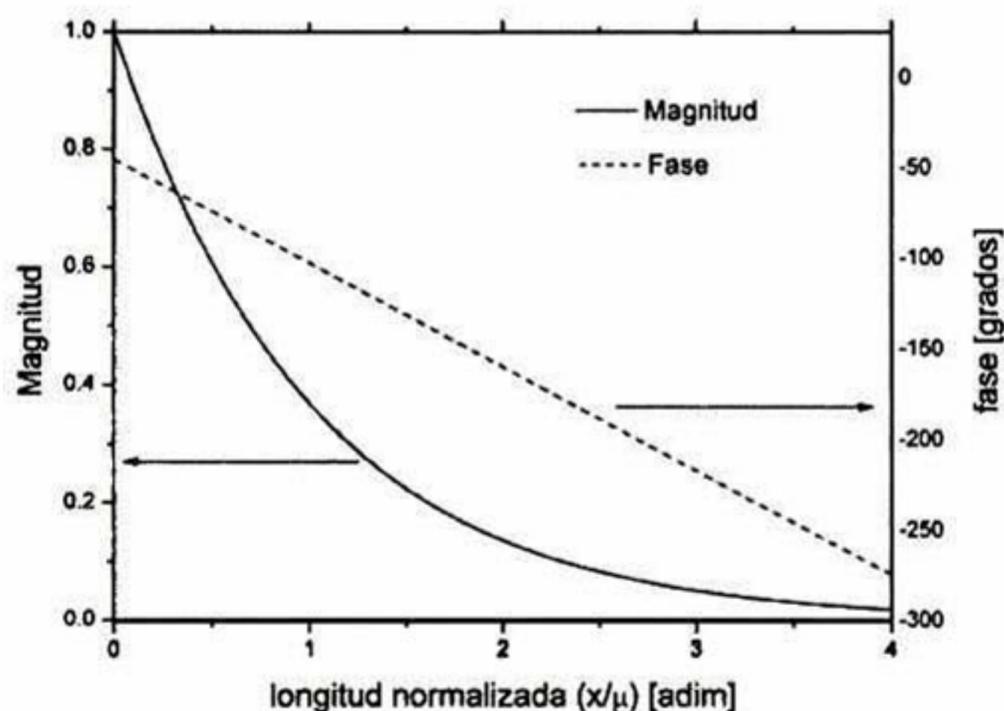


Figura 2.5. Comportamiento de la magnitud normalizada y la fase de una onda térmica conforme se propaga en un sólido isotrópico, semi-infinito y ópticamente opaco [20].

De la definición de longitud de difusión térmica, se puede observar que la onda térmica se propagará mas profundamente dentro del sólido, si el material del que está hecho tiene una alta difusividad térmica, o si la frecuencia de modulación es baja. Es decir, que la máxima penetración se

consigue a frecuencias bajas, mientras que para frecuencias altas la magnitud de la onda se atenúa intensamente. En la figura 2.6 se muestra la longitud de difusión de tres materiales conocidos (diamante, aire y agua) en el rango de frecuencias de 1 a 100 Hz. El rango en la difusividad térmica de estos materiales es de tres ordenes de magnitud, yendo desde 10^{-1} a 10^2 mm²/s. La longitud de difusión térmica es un parámetro muy importante que da una indicación de la profundidad a la que una técnica basada en la medición de las ondas térmicas puede resultar útil, o da una indicio de hasta donde se puede manipular la frecuencia, tal que se pueda seleccionar una región o profundidad de exploración para un fin determinado.

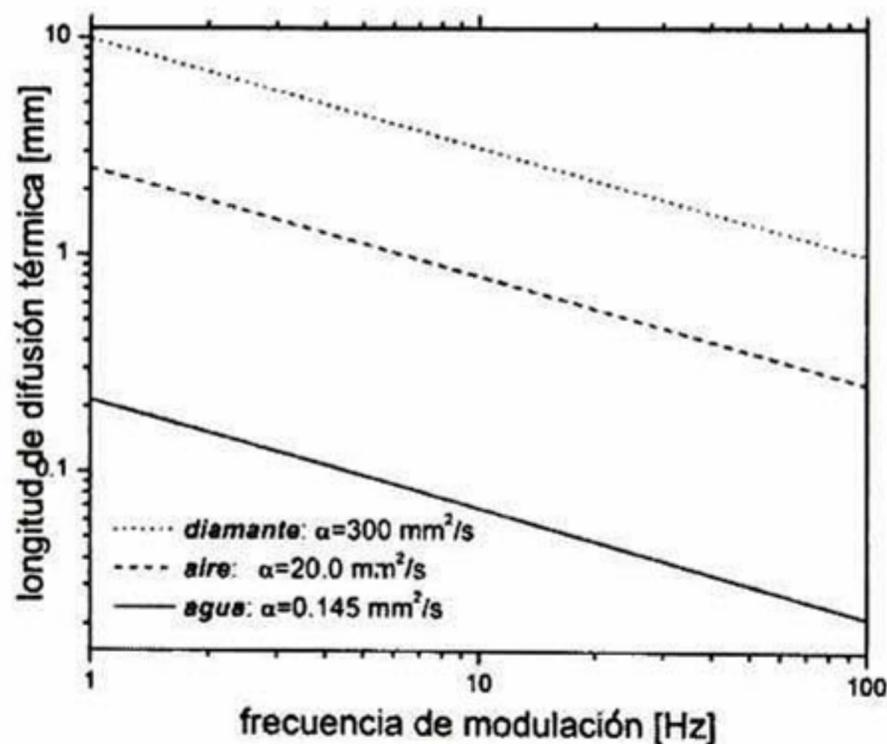


Figura 2.6. Gráfica de la frecuencia de modulación (en fototérmica de una fuente de luz) contra la longitud de difusión térmica para tres materiales con difusividades térmicas muy diferentes

2.4 Técnica fotopiroeléctrica

La piroelectricidad es la manifestación de una polarización eléctrica espontánea originada por un cambio de temperatura que se presenta en cierto tipo de materiales anisotrópicos. Los materiales ferroeléctricos son generalmente piroeléctricos. Las celdas unitarias de un material piroeléctrico poseen un momento dipolar. Los dipolos están empacados de tal forma que la suma de estos da como resultado que el material tenga un momento dipolar neto que es llamado polarización espontánea P_E la cual es diferente de cero para un material piroeléctrico. Esta P_E existe en la ausencia de un campo eléctrico externo y es equivalente a una distribución de cargas en las superficies del material [52, 53, 54]. Debido a esto, las cargas eléctricas libres que se encuentran cerca del material (iones positivos y electrones) se desplazan hacia las superficies del piroeléctrico, neutralizando la polarización del material (Figura 2.7^a). Cuando el piroeléctrico es calentado o enfriado, el material sufre una deformación debido a su expansión térmica, de tal forma que los átomos con carga positiva y negativa que dan origen a la polarización eléctrica del material se separan o unen, cambiando así la magnitud de su polarización espontánea. Es así, que se presenta una redistribución de las cargas libres (iones y electrones) para compensar el cambio en la polarización del piroeléctrico. Si a este material se le han colocado contactos y se conecta a un circuito, es posible detectar una corriente a través del circuito por medio de un amperímetro (Figura 2.7b, c). Los materiales piroeléctricos generan una diferencia de potencial entre sus contactos solo cuando existe un cambio en la temperatura, y una vez que se llega al equilibrio térmico se equilibran las

cargas libres y por lo tanto ya no es posible observar una diferencia de voltaje entre los contactos dispuestos en las superficies sensor [55].

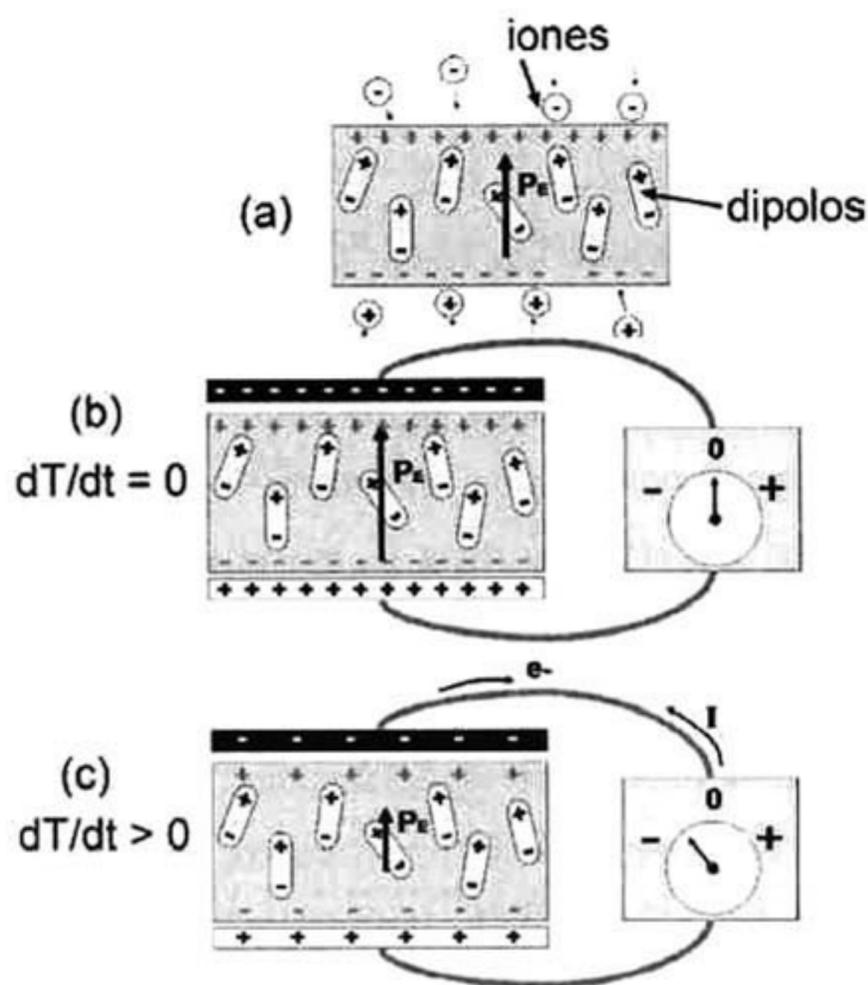


Figura 2.7. Diagrama esquemático del comportamiento de un sensor piroeléctrico. (a) La polarización eléctrica intrínseca P_E tiende a atraer cargas libres circundantes de tal forma que esta se neutraliza. (b) Sin cambio de temperatura permanece el equilibrio eléctrico. (c) Con una variación de temperatura, el equilibrio entre el vector de polarización y las cargas libres se rompe y generándose una corriente en el circuito o una diferencia de potencial entre las caras opuestas del sensor piroeléctrico..

En la técnica fotopiroeléctrica (FPE), la modulación de la temperatura inducida en la muestra o material estudiado se detecta por medio de un sensor piroeléctrico que se encuentra en contacto con la muestra. El sensor se puede colocar en la parte frontal (donde se genera el calentamiento modulado) o en

la parte trasera de la muestra, dependiendo de cual sea la cantidad térmica que se pretenda medir, es decir, capacidad calorífica, efusividad o difusividad térmica.

En las mediciones y estudio de las propiedades térmicas por medio de sensores piroeléctricos, llevadas a cabo en el presente, se empleo una configuración especial, que es denominada como técnica fotopiroeléctrica con la modalidad de barrido en el espesor o Cavidad de Ondas Térmicas (COT) [57]. Esta técnica es utilizada primordialmente, para medir la difusividad térmica en líquidos y gases [57,59]. El diagrama típico de la geometría en la técnica fotopiroeléctrica de COT se muestra en la figura 2.8. En donde se tiene un sustrato de espesor l_s , el cual es irradiado con un haz de luz cuya intensidad se modula a una frecuencia angular ω . En este sustrato se absorbe la luz solo en su superficie (el sustrato es metálico), y su función es la de generar la onda térmica que viajará en la muestra de espesor variable L_m . Del otro lado de la muestra se encuentra en contacto directo con un transductor piroeléctrico en forma de película cuyo espesor y coeficiente piroeléctrico se denominan L_p y p respectivamente.

Debido a la absorción de la luz en el sustrato metálico, y por medio del efecto fototérmico, se genera una onda térmica que viaja a través de la muestra y el incremento o cambio de la temperatura es percibido por el transductor piroeléctrico. Este aumento de la temperatura genera una diferencia de potencial entre las superficies inferior y superior del transductor, debido al efecto piroeléctrico. Este voltaje $V(L_m, \omega)$ asciende a una señal eléctrica, que es medida en un circuito eléctrico externo a través de conexiones con contactos óhmicos en el piroeléctrico, como se muestra en la figura 2.8

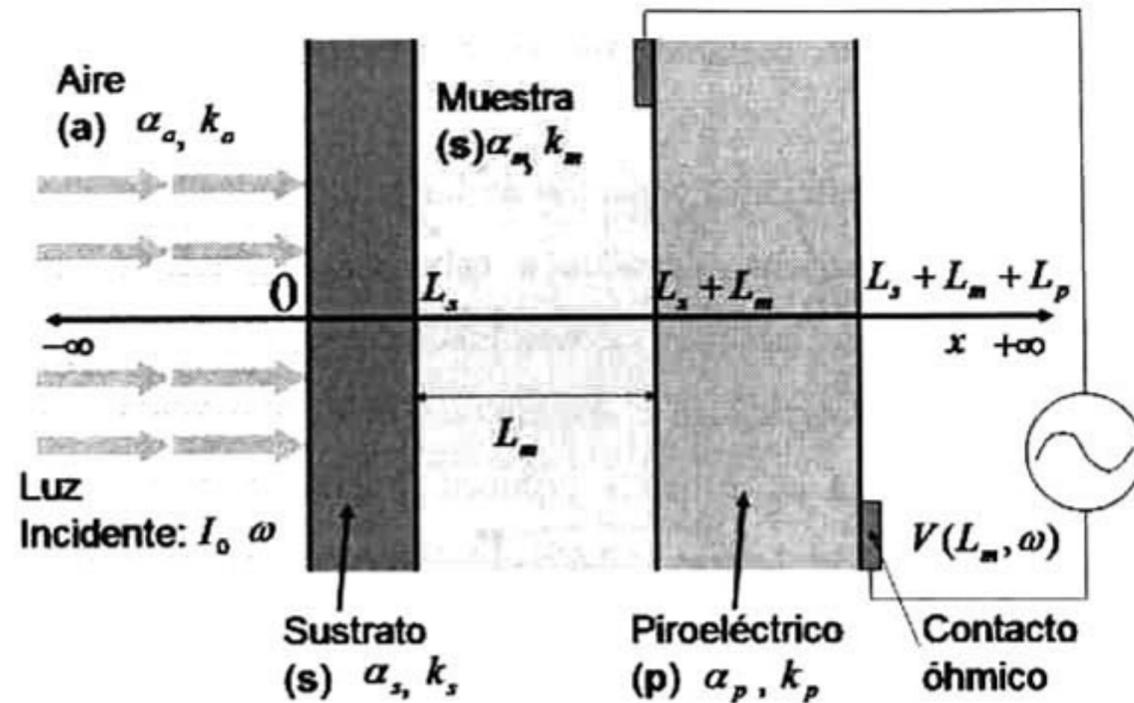


Figura 2.8. Geometría unidimensional del sistema fotopiroeléctrico COT, con modalidad de barrido en espesor (L_m).

La carga acumulada en el piroeléctrico, debido al cambio de temperatura ΔT esta dada por,

$$Q = p\Delta T \quad \text{II.20}$$

El promedio de la carga acumulada para un sensor piroeléctrico de espesor L_p , expuesto a una variación sinusoidal de su campo de temperatura es:

$$\langle Q \rangle = p\langle \Delta T \rangle = (p/L_p) \text{Re} \int_{\text{Espesor piroeléctrico}} T(x) e^{i\omega x} dx \quad \text{II.21}$$

El voltaje promedio del piroeléctrico esta dado por:

$$V = \frac{\langle Q \rangle}{C} \quad \text{II.22}$$

donde C es la capacitancia eléctrica por unidad de área del transductor piroeléctrico, el cual se puede modelar como un sistema de dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia L_p y con una constante

dieléctrica K , entonces la ecuación que determina el voltaje de salida del transductor queda como:

$$V(\omega) = \left[\frac{\rho L_p \theta_p(\omega)}{K \epsilon_0} \right] \exp(i\omega t) \quad \text{II.23}$$

con

$$\theta_p(\omega) = \frac{1}{L_p \text{ espesor}} \int_{L_p} T_p(x, \omega) dx \quad \text{II.24}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.85418×10^{-12} C/V m). $T_p(x, \omega)$ es el campo de temperatura en el cuerpo del sensor, como resultado de la conducción del calor generado por el efecto fototérmico. Para el sistema con la geometría que se muestra en la figura 2.8, el campo de temperaturas $T_p(x, \omega)$ puede ser encontrado resolviendo un sistema de ecuaciones de transporte térmico en una dimensión, acopladas por medio de ciertas condiciones de frontera.

Si se tiene una placa metálica que llamamos sustrato (s) sobre la que se hace incidir el haz de luz modulada, se puede decir que el coeficiente de absorción óptica de este sustrato es mucho mayor a uno y por ende se absorbe la luz solo sobre su superficie, por lo que se justifica el empleo de la delta de Dirac en la función que determina la generación de calor en esa placa. También despreciamos la transferencia de calor por radiación en la superficie del sustrato dada la baja emisividad de este por ser un metal (aluminio). Una vez planteadas las aproximaciones de nuestro modelo, las ecuaciones de difusión de calor para nuestro sistema, se pueden escribir como:

$$\frac{\partial^2 T_s(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, \omega; t)}{\partial t} = 0; \quad x \leq 0, \quad \text{II.25}^a$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_s(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T_s(x, \omega; t)}{\partial t} &= \\ &= \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s} \delta(x) (1 + e^{i\omega t}) \end{aligned} \quad \begin{array}{l} 0 \leq x \leq L_s, \\ \text{II.25b} \end{array}$$

$$\frac{\partial^2 T_m(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_m} \frac{\partial T_m(x, \omega; t)}{\partial t} = 0; \quad L_s \leq x \leq (L_s + L_m), \quad \text{II.25c}$$

$$\frac{\partial^2 T_p(x, \omega; t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_p} \frac{\partial T_p(x, \omega; t)}{\partial t} = 0; \quad (L_s + L_m) \leq x \leq (L_s + L_m + L_p). \quad \text{II.25d}$$

Donde α_j , es la difusividad térmica y k_j , es la conductividad térmica de $j(= a, s, m, p)$. En las ecuaciones (II.25) la temperatura se puede dividir en una parte espacial y otra temporal de la siguiente manera:

$$T_j(x, \omega; t) = T_j(x, \omega) e^{i\omega t} \quad j = a, s, p, b. \quad \text{II.26}$$

Sustituyendo esta última ecuación en las de difusión de calor (ecs. II.25) y desechando la parte exponencial con dependencia temporal, se obtiene:

$$\frac{d^2 T_a(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_a^2 T_a(x, \omega) = 0; \quad x \leq 0, \quad \text{II.27a}$$

$$\frac{d^2 T_s(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_s^2 T_s(x, \omega) = \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s} \delta(x); \quad 0 \leq x \leq L_s, \quad \text{II.27b}$$

$$\frac{d^2 T_m(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_m^2 T_m(x, \omega) = 0; \quad L_s \leq x \leq (L_s + L_m), \quad \text{II.27c}$$

$$\frac{d^2 T_p(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_p^2 T_p(x, \omega) = 0; \quad (L_s + L_m) \leq x \leq (L_s + L_m + L_p). \quad \text{II.27d}$$

Las soluciones para cada capa son:

$$T_a(x, \omega) = C_1 e^{\sigma_a x} \quad x \leq 0, \quad \text{II.28a}$$

$$T_s(x, \omega) = C_2 e^{\sigma_s x} + C_3 e^{-\sigma_s x} \quad 0 \leq x \leq L_s, \quad \text{II.28b}$$

$$T_m(x, \omega) = C_4 e^{\sigma_m x} + C_5 e^{-\sigma_m x} \quad L_s \leq x \leq (L_s + L_m), \quad \text{II.28c}$$

$$T_p(x, \omega) = C_6 e^{-\sigma_r x} \quad x \geq (L_s + L_m) \quad \text{II.28d}$$

Aplicando la condición de continuidad de temperatura (ec. II.12) para cada capa; la condición de continuidad de flujo (ec. 2.13) para la frontera donde se absorbe la luz y se genera la onda térmica, y la ecuación de que la diferencia del flujo de calor de cada lado de una frontera sea igual a cero para las demás fronteras; obtenemos seis ecuaciones, con las cuales es posible obtener los coeficientes C_i ($i=1, \dots, 6$). Arreglándolas de forma matricial, tenemos:

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ b_{as} & -1 & +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & X & X^{-1} & -Y & -Y^{-1} & 0 \\ 0 & X & -X^{-1} & -b_{ms}Y & b_{ms}Y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Z & Z^{-1} & -W^{-1} \\ 0 & 0 & 0 & Z & -Z^{-1} & b_{pm}W^{-1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \\ C_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \dots \text{II.29}$$

donde $b_{ij} = k_i \sigma_i / k_j \sigma_j$, $X = \exp[\sigma_s l_s]$, $Y = \exp[\sigma_m l_s]$, $Z = \exp[\sigma_m (l_s + L_m)]$, y $W = \exp[\sigma_p (l_s + L_m)]$.

En este caso, la cantidad de interés es la función del campo de temperatura en el sensor piroeléctrico $T_p(x, \omega)$. Una vez encontrada la expresión para $T_p(x, \omega)$, esta se sustituye en la integral de la ec. II.24, calculándose $\theta_p(\omega)$ y por consiguiente la expresión para el voltaje generado $V(L_m, \omega)$ en el sensor [21, 43].

$$\theta_p(\omega) = \frac{1}{L_p \text{ espesor } L_p} \int_{L_p} T_p(x, \omega) dx = \frac{1}{L_p} \int_{l_s + L_m}^{l_s + L_m + L_p} C_6 e^{-\sigma_r x} = -\frac{C_6}{L_p \sigma_p} e^{-\sigma_r (l_s + L_m)} (e^{-\sigma_r L_p} - 1) \quad \text{II.30}$$

Considerando que el sensor piroeléctrico es térmicamente grueso (que la longitud de difusión térmica es menor que su espesor), $\exp(-\sigma_p L_p) = 0$.

$$\theta_p(\omega) = \frac{C_6}{L_p \sigma_p} e^{-\sigma_r (l_s + L_m)} \quad \text{II.31}$$

Resolviendo la expresión matricial (ec. II.29) obtenemos C_6 y finalmente la función que determina el voltaje del sensor piroeléctrico

$$V(L_m, \omega) = \frac{p}{2K\epsilon_0} \frac{I_0 \eta_s (1 - R_s)}{2k_s k_p \sigma_p^2} \frac{b_{as}}{(1 + b_{pm})(1 + b_{as})(1 + b_{ms})} \left(\frac{e^{-\sigma_s l_s}}{1 - \gamma_{as}^2 e^{-2\sigma_s l_s}} \right) \times \left(\frac{e^{-\sigma_s L_m}}{1 - \gamma_{ms} \gamma_{mp} e^{-2\sigma_s L_m}} \right) \quad \text{II.32}$$

De forma similar y en analogía al caso de las ondas que se propagan libremente, es decir no difusivas, a los términos γ_{ij} se les denominan como “coeficientes de reflexión de la onda térmica” en la interfase (i, j) [20], aunque otros autores prefieren llamarlos “coeficientes de acumulación o supresión térmica” en la interfase [2]. Estos coeficientes se definen a partir de las efusividades térmicas de los materiales de la frontera dada, y están proporcionados por la siguiente expresión:

$$\gamma_{ij} = \frac{(e_i/e_j) - 1}{(e_i/e_j) + 1} = \frac{b_{ij} - 1}{b_{ij} + 1} \quad \text{II.33}$$

Analizando la función que determina el voltaje del transductor piroeléctrico como función del espesor de la muestra y la frecuencia de modulación $V(L_m, \omega)$, se puede ver que si el espesor del sustrato es muy delgado, y se mantiene una frecuencia de modulación fija, esta expresión se puede simplificar a [56, 57, 58]:

$$V(L_m, \omega) = S(\omega) \left(\frac{e^{-\sigma_s L_m}}{1 - \gamma_{ms} \gamma_{mp} e^{-2\sigma_s L_m}} \right) \quad \text{II.34}$$

Los valores comunes de los coeficientes de reflexión están alrededor de la unidad [20, 2]. Además, si se llevan a cabo mediciones en el régimen térmicamente grueso de la muestra, se tiene que la amplitud de la función exponencial que está en el denominador se puede despreciar, ya que decae

mucho más rápido que la del numerador. Escribiéndose entonces el voltaje complejo del sensor piroeléctrico como [59, 60, 61]:

$$V(L_m, \omega) = S(\omega) e^{-\sigma_m L_m} \quad \text{II.35}$$

Por ejemplo, si el sustrato es de aluminio ($e_s \approx 23000 [W/m^2 s^{1/2} K]$), el piroeléctrico es de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) ($e_p \approx 550 [W/m^2 s^{1/2} K]$) y, la muestra es agua ($e_m \approx 1600 [W/m^2 s^{1/2} K]$ y $\alpha_m = 1.45 \times 10^{-7}$), la frecuencia de modulación es $f = 1 [Hz]$ y el espesor de la muestra líquida es $L_m = 500 [\mu m] = 0.05 [cm]$, existe una diferencia en la amplitud del voltaje de menos del uno por ciento. En la figura 2.9 se muestra el comportamiento de la amplitud de la señal $|V(L_m, \omega)|$ como función del espesor normalizado de la muestra; cuando se tiene la expresión completa (ec. II.32) y cuando se hace la aproximación a una sola exponencial decreciente (ec. II.34). Es fácilmente observable el grado de ajuste de la aproximación a partir de que la muestra tiene un espesor del doble de la longitud de difusión μ , y precisamente este es uno de los criterios para llevar a cabo el método experimental en la medición de la difusividad térmica en fluidos, por medio de la COT

Experimentalmente, a través de la amplitud y la fase de la señal se miden las propiedades de la muestra. La amplitud y fase de la señal compleja $V(L_m, \omega)$ de la expresión II.34 están dadas por:

$$|V(L_m, \omega)| = A(\omega) \exp\left[-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_m}} L_m\right] = A_v(\omega) \exp\left[-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_m}} L_m\right] \quad \text{II.36}$$

$$\phi(L_m, \omega) = A_\phi(\omega) - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_m}} L_m \quad \text{II.37}$$

en donde las funciones A_v y A_f dependen de la respuesta y geometría del instrumento de medición, pero cuando se llevan a cabo las mediciones a frecuencia constante, y solo se hace variar el espesor de la muestra L_m , se pueden ver como simples términos constantes de adición o sustracción, y no influyen en la respuesta del voltaje del piroeléctrico.

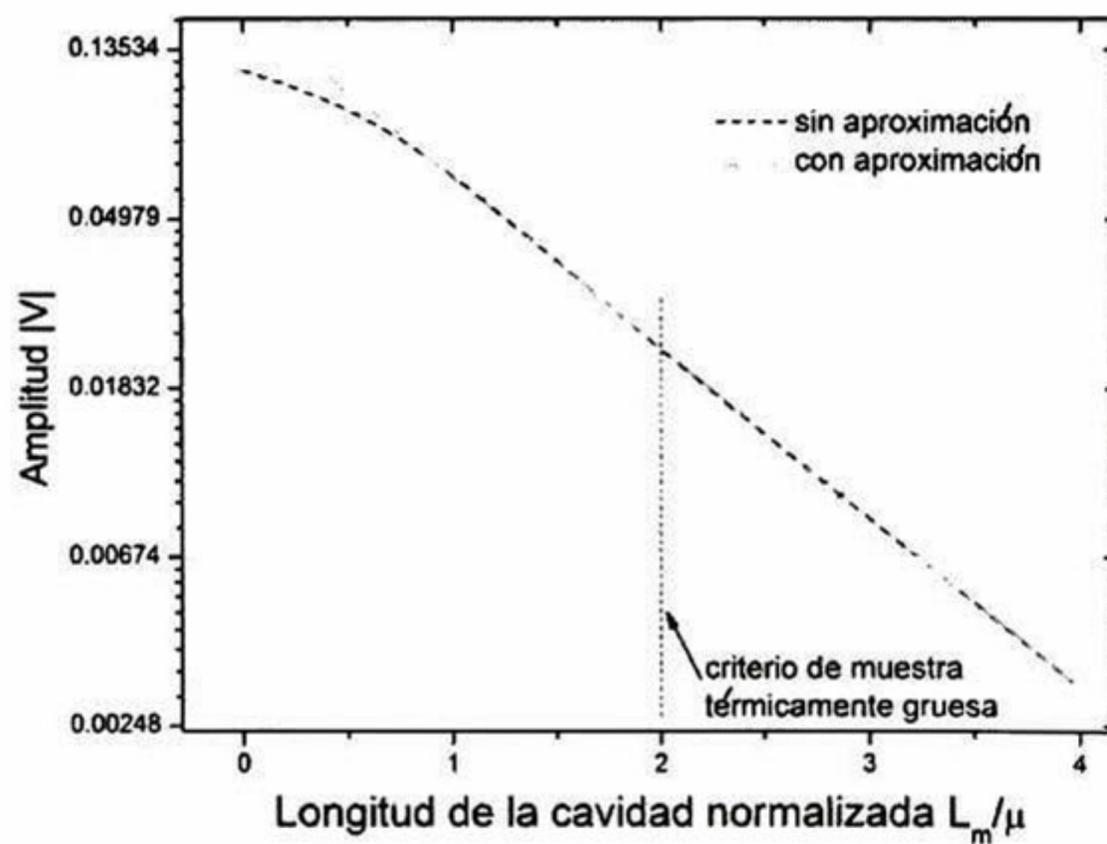


Figura 2.9. Comparación de la amplitud de la señal con respecto a la longitud normalizada, cuando se ha realizado la aproximación (ec II.32 y II.34).

Bajo la modalidad de frecuencia fija y barrido en el espesor de la muestra, se pueden llevar a cabo mediciones muy precisas de la difusividad térmica del material estudiado [62, 63, 60]

2.5 Radiometría fototérmica infrarroja

La Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) es una de las técnicas fototérmicas no destructivas que más desarrollo y aceptación han tenido [20, 1], las razones principales de este hecho, radican en que el método de detección es remoto y por consiguiente de no contacto. Esta técnica se basa en el hecho de que cualquier material que se encuentra a una temperatura diferente del cero absoluto emite radiación térmica, especialmente en el infrarrojo. Si se evalúa la radiancia de un cuerpo para todo el espectro de frecuencias ν , se obtiene lo que se denomina, la radiancia espectral del cuerpo $R_T(\nu)$. Si se integra la radiancia espectral con respecto a la frecuencia; lo que se obtiene es la energía emitida por el cuerpo. A esto se le conoce como la ley de Stefan-Boltzmann, en la que se tiene que la energía total de la radiación electromagnética emitida por un cuerpo con emisividad ε es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura T , y se expresa como:

$$W = \varepsilon \sigma_B T^4 \quad \text{II.38}$$

donde $\sigma_B = 5.67 \times 10^{-8} [W/m^2 K^4]$ es la denominada constante de Boltzmann. Al iluminar un material con un haz de luz modulado a una frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ y como resultado del efecto fototérmico, se genera un incremento periódico en su temperatura. Por lo tanto y con base en la ley de Stefan-Boltzmann, la fluctuación en la intensidad de la radiación térmica proveniente de la superficie del cuerpo se puede enunciar como:

$$dW(\omega) = 4\varepsilon \sigma_B T^3 dT(\omega) \quad \text{II.39}$$

en la que $T = T_{\text{ambiente}} + T_{dc}$ y $dT = T_{ac}$. Esta fluctuación en la radiación térmica de la muestra, es la cantidad a medir, y para ello se emplean diversos tipos de sensores infrarrojos, que van desde piroeléctricos, hasta sensores de estado sólido (semiconductores), los cuales necesitan ser enfriados con nitrógeno

líquido o por medio de sistemas termoelectricos con el objetivo de impedir la generación de una señal causada por la absorción de la radiación térmica emitida por el sensor mismo.

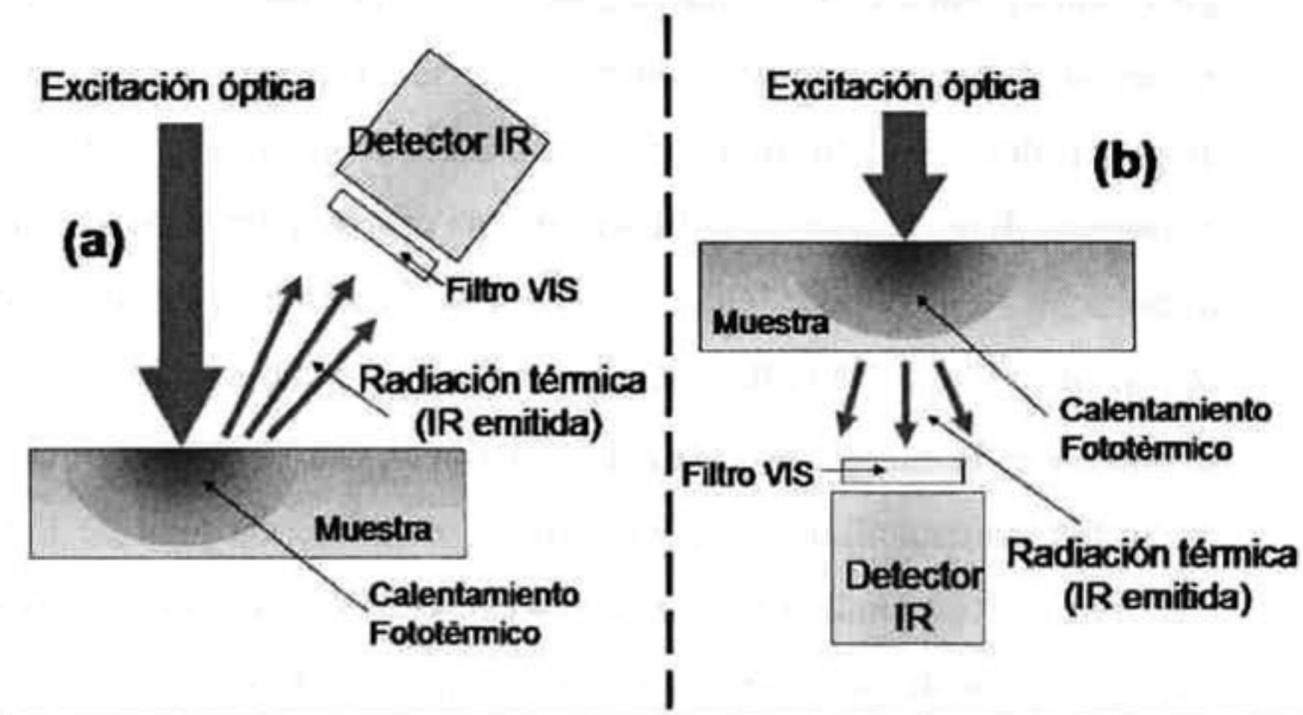


Figura 2.10. Diagrama esquemático de los modos de generación y detección en la técnica de RFI. (a) Medición de frente. (b) Medición por transmisión.

En la figura 2.10, se muestra un diagrama esquemático de los arreglos experimentales en la RFI donde se muestran las configuraciones que se emplean en la detección de la radiación infrarroja, pudiéndose colocar el sensor infrarrojo delante de la cara donde se genera el calentamiento (configuración frontal) o en la parte trasera de la muestra (medición por transmisión).

Por medio de la ecuación de difusión de calor, se determinará la componente periódica de la temperatura $T_{\alpha}(x, \omega)$, en un sólido isotrópico, ópticamente opaco (absorción superficial) y de espesor finito que se presenta al ser iluminado de forma modulada en una de sus caras (figura 2.11) La

solución se lleva a cabo de forma análoga a la del sólido semi-infinito de la sección 2.3 y del modelo fotopiroeléctrico mostrado en la sección 2.4. De tal forma que solo se plantean las ecuaciones y se muestra la solución del campo de temperatura en la muestra directamente, esto es: $T_m(x, \omega)$

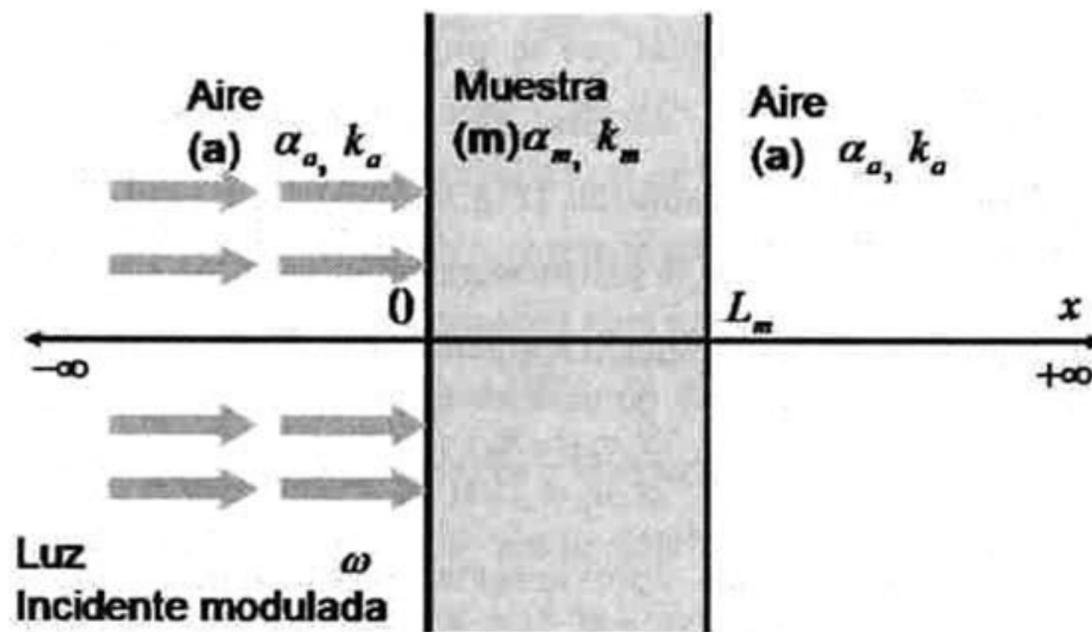


Figura 2.11. Diagrama de la geometría unidimensional empleada en la determinación de la difusión de calor en un sólido de espesor finito L_m .

Las ecuaciones de difusión de calor en cada uno de los dominios del sistema, están dados por las siguientes expresiones:

$$\frac{d^2 T_a(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_a T_a(x, \omega) = 0; \quad x \leq 0, \quad \text{II.40a}$$

$$\frac{d^2 T_m(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_m T_m(x, \omega) = -\frac{I_0 \eta_m}{2k_m} \delta(x); \quad 0 \leq x \leq L_m, \quad \text{II.40b}$$

$$\frac{d^2 T_a(x, \omega)}{dx^2} - \sigma_a T_a(x, \omega) = 0; \quad x \geq L_m, \quad \text{II.40c}$$

donde los subíndices a y m denotan los medios aire y muestra respectivamente. Aplicando las condiciones de en la temperatura y flujo de

calor (ecs. II.12 y II.13) en $x=0$ y la (II.12 y II.13 igualada a cero) en $x=L_m$, obtenemos la solución del campo de temperatura en la muestra y está dada por la ecuación siguiente:

$$T_m(x, \omega) = \frac{I_0 \eta_m (1 - R_m)}{2k_m \sigma_m (b_{am} + 1)} \left[\frac{e^{-\sigma_m x} + \gamma_{ma} e^{-\sigma_m (2L_m - x)}}{1 - \gamma_{ma}^2 e^{-2\sigma_m L_m}} \right] \quad \text{II.41}$$

con el coeficiente γ_{ma} que se determinado por medio de la ec. II.33.

En el arreglo experimental que se emplea para la medición de la difusividad térmica en muestras sólidas en el presente trabajo, empleamos la configuración por transmisión (Fig. 2.10(b)) [20], por lo que nos interesa principalmente detectar la temperatura en la cara posterior a la que se ilumina. La expresión que determina la temperatura en la cara posterior ($x=L_m$) es:

$$T_m(L, \omega) = \frac{I_0 \eta_m (1 - R_m)}{2k_m \sigma_m (b_{am} + 1)} \left(\frac{1 + \gamma_{ma}}{1 - \gamma_{ma}^2 e^{-2\sigma_m L_m}} \right) e^{-\sigma_m L_m} \quad \text{II.42}$$

Haciendo una aproximación considerando que la muestra es térmicamente gruesa ($e^{-2\sigma_m L_m} \approx 0$), y dado que el material sólido, el cual tiene una efusividad térmica mucho mayor que la del aire que la rodea, se puede aproximar que $b_{ma} \approx 0$ y por lo tanto $\gamma_{ma} \approx 1$, entonces:

$$T_m(L, \omega) = \frac{I_0 \eta_m (1 - R_m)}{2k_m \sigma_m} e^{-\sigma_m L_m} = F_0 \left(\frac{\omega}{2\alpha_m} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-L_m \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_m}}} e^{-i \left(L_m \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_m} + \frac{\pi}{4}} \right)} \quad \text{II.43}$$

donde $F_0 = I_0 \eta_m (1 - R_m) / 2\sqrt{2} k_m$, α_m es la difusividad térmica de la muestra y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular de la modulación de la luz. Analizando esta última ecuación, vemos que empleando la fase de la temperatura, se puede calcular fácilmente la difusividad de la muestra, si se realiza un barrido en la frecuencia, ya que el argumento de la temperatura tiene un desfase de -45° y una dependencia lineal con respecto a la raíz de la frecuencia de

modulación y con pendiente $\sqrt{\pi L_m^2 / \alpha_m}$, es decir:

$$\phi_{T_m}(L, f) = -\frac{\pi}{4} - \sqrt{\frac{\pi L_m^2}{\alpha_m}} \sqrt{f} \quad \text{II.44}$$

2.6 Modelos efectivos

La descripción del transporte de calor en materiales compuestos de dos fases, como pueden ser: un sólido disperso en otro sólido o en un líquido, o un sólido con cierta porosidad, tales como materiales granulares, metales sinterizados y aglomerados de plásticos, puede ser una tarea verdaderamente complicada. Sin embargo, en un estado estacionario de conducción térmica o bajo ciertas condiciones, estos materiales heterogéneos pueden ser vistos como homogéneos a través de una conductividad térmica efectiva [64].

La primer gran contribución en la estimación de la conductividad de sólidos heterogéneos fue presentada por Maxwell [65], aunque el planteamiento de Maxwell fue para la predicción de la conductividad eléctrica, sus argumentos también aplican para la conductividad térmica. El considero un material hecho de esferas de conductividad k_p inmersas en un material matriz continuo cuya conductividad térmica es k_0 . La fracción volumétrica de la totalidad de las esferas inmersas en el material matriz se considera lo suficientemente pequeña tal que las esferas no interactúan térmicamente entre ellas, esto significa, que solo se necesita considerar la conductividad térmica en un medio continuo muy extenso que contiene una sola esfera inmersa en este. Luego de una derivación matemáticamente simple, Maxwell mostró que para fracciones volumétricas pequeñas de partículas esféricas en un medio continuo se tiene que la razón de la conductividad térmica efectiva y la del material matriz viene dada por

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = 1 + \frac{3(\alpha - 1)\phi}{(\alpha + 2) - (\alpha - 1)\phi} \quad \text{II.45}$$

Donde $\alpha = k_p/k_0$, k_{eff} , k_0 , k_p son la conductividad térmica efectiva, conductividad térmica del material matriz (continuo) y la conductividad térmica de las partículas esféricas respectivamente.

Para fracciones volumétricas altas, se generaron modelos en los cuales se consideran las interacciones térmicas entre las partículas esféricas. Estos modelos se desarrollaron inicialmente para dispersiones de esferas localizadas en las intersecciones de una red cúbica están por Rayleigh [66]. Modelos mas contemporáneos son los de Jeffrey y el de Davis [67, 68].

Jeffrey:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = 1 + 3\beta\phi + \left(3\beta^2 + \frac{3\beta^3}{4} + \frac{9\beta^3}{16} \frac{\alpha + 2}{2\alpha + 3} + \frac{3\beta^4}{2^6} + \dots \right) \phi^2 \quad \text{II.46}$$

en donde $\beta = (\alpha - 1)/(\alpha + 2)$

Davis:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = 1 + \frac{3(\alpha - 1)}{(\alpha + 2) - (\alpha - 1)\phi} \left[\phi + f(\alpha)\phi^2 + O(\phi^3) \right] \quad \text{II.47}$$

en donde $f(\alpha) = 2.5$ para $\alpha = 10$ y $f(\alpha) = 0.5$ para $\alpha \rightarrow \infty$.

En estos modelos los términos de orden mayor a uno en la fracción volumétrica, son los que representan las interacciones térmicas entre partículas. Comparando estos dos últimos modelos (Jeffrey y Davis) con el de Maxwell cuando la fracción volumétrica es alta y la conductividad térmica entre los materiales que conforman al compuesto es similar, se tiene que los modelos no cambian apreciablemente, es por ello que actualmente en muchos casos se sigue empleando el modelo de Maxwell [69].

Para inclusiones de partículas no esféricas y con interacción, los modelos anteriores requieren de ciertas modificaciones. Un modelo que considera la interacción entre las partículas y que además toma en cuenta partículas esféricas y no esféricas (elipsoides) es el modelo de **Lu-Lin** [70]:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = 1 + a\phi + b\phi^2 \quad \text{II.48}$$

Para $\alpha \approx 500$ que es el caso de los CPME y los FMR y con partículas esféricas se tiene, $a = 2.96$, $b = 4.31$. Con $\alpha = 10$ (caso de los FF) y partículas esféricas $a = 2.54$, $b = 3.12$. Uno de los inconvenientes de este modelo es que los parámetros a y b son un tanto oscuros al momento de interpretar los resultados [69].

Si la conductividad térmica de las partículas es mucho más grande que la de la matriz, entonces la forma que tiene la partícula juega un papel muy importante en la conductividad térmica efectiva del compuesto. El parámetro que se usa para designar la forma de la partícula es la esfericidad ψ , la cual se define como la razón entre el área de una esfera y el área de la partícula, que tenga el mismo volumen que la esfera. La esfericidad ha sido introducida en el modelo de Hamilton-Crosser, como una modificación de la fórmula original de Maxwell. El modelo de Hamilton-Crosser [71] tiene la desventaja de ser útil solamente para bajas concentraciones volumétricas al igual que el modelo de Maxwell.

Hamilton-Crosser:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = \frac{\alpha + (\sigma - 1) - (\sigma - 1)(1 - \alpha)\phi}{\alpha + (\sigma - 1) + (1 - \alpha)\phi} \quad \text{II.49}$$

En donde $\sigma = 3/\psi$, $\psi = S_{esfera}/S_{particula}$. Por ejemplo, para partículas esféricas $\psi = 1$ y $\sigma = 3$. Otros modelos que consideran la forma de las partículas y la no interacción entre estas son los modelos de Hashin-Shtrikman y el de Hatta-Taya [72, 73].

Hashin-Shtrikman:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = \frac{1 + (\sigma - 1)B\phi}{1 - B\phi} \quad \text{II.50}$$

donde

$$B = \frac{k_p - k_0}{k_p + (\sigma - 1)k_0} \quad \text{II.51}$$

Hatta-Taya:

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = 1 + \frac{\phi}{\frac{1}{\sigma}(1-\phi) + \frac{k_0}{k_p - k_0}} \quad \text{II.52}$$

En estos dos modelos, el término σ es el mismo que en el de Hamilton-Crosser, en el cual se involucra la esfericidad de las partículas, y se puede verificar que para valores iguales de σ , estos tres modelos son equivalentes.

Lewis y Nielsen [74] desarrollaron un modelo semi-empírico de conductividad térmica para sistemas de dos fases en el que además de considerar la razón entre las conductividades de estas, toma en cuenta el factor de empaquetamiento máximo ϕ_{max} de las partículas empleadas (Tabla 2.4). Más aun, el modelo también se ajusta para tomar en consideración muchos tipos de partículas, a través de un coeficiente que es dependiente de la forma de la partícula y de su orientación.

$$\frac{k_{eff}}{k_0} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\lambda\phi} \quad \text{II.53}$$

$$B = \frac{\alpha - 1}{\alpha + A} \quad \text{II.54}$$

$$\lambda = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{max}}{\phi_{max}^2} \right) \phi \quad \text{II.55}$$

El coeficiente A depende de la geometría y orientación de las partículas que conforman al material compuesto. Nielsen dio valores de A para un rango muy grande de tipos de partículas, muchos de los cuales están enlistados en la Tabla 2.5. Este término, fue inicialmente introducido por A. Einstein en su tesis de doctorado en la que determinaba el tamaño de las moléculas del azúcar por medio de las mediciones de la viscosidad de mezclas

de agua y azúcar a diferentes concentraciones [75] Se puede apreciar claramente que el modelo de Lewis-Nielsen (ec. II.53) es similar al de Hashin-Shtrikman (ec. II.50). La modificación más grande es la adición del término que toma en cuenta el factor de empaquetamiento máximo. Este modelo tiene la gran ventaja de poder predecir el comportamiento térmico para valores grandes de la fracción volumétrica del material de relleno.

Tabla 2.4. Valor de A para diversos sistemas. (a) ϕ_o = fracción de empaquetamiento máxima de las esferas en el agregado. (b) Razón de aspecto = longitud, L/ diámetro D

Tipo de partícula	Dirección de flujo de calor	A
Esferas	Cualquiera	1.5
Agregado de esferas	Cualquiera	$\frac{2.5}{\phi_o} - 1$ (a)
Cil. orientados aleatoriamente L/D=2 (b)	Cualquiera	1.58
Cil. orientados aleatoriamente L/D =4	Cualquiera	2.08
cilindros orientados aleatoriamente L/D =6	Cualquiera	2.8
cilindros orientados aleatoriamente L/D =10	Cualquiera	4.93
cilindros orientados aleatoriamente L/D =15	Cualquiera	8.38
Fibras direccionadas	Paralelo a las fibras	2L/D
Fibras direccionadas	Perpendicular a las fibras	0.5

Tabla 2.5. Fracción de empaquetamiento máxima ϕ_{max}

Forma de la partícula	Tipo de empaquetamiento	ϕ_{max}
Esferas	Hexagonal compacto	0.7405
Esferas	Cúbico centrado en las caras	0.7405

Esferas	Cúbico centrado en el cuerpo	0.60
Esferas	Cúbica simple	0.524
Esferas	Aleatoria compacta	0.637
Esferas	Aleatoria no compacta	0.601
Cilindros o fibras	Hexagonal uniaxial compacta	0.907
Cilindros o fibras	Cúbica simple uniaxial	0.785
Cilindros o fibras	Aleatoria uniaxial	0.82
Cilindros o fibras	Aleatoria tridimensional	0.52

2.7 Fluidos magnetorreológicos

La magnetorreología es una rama de la reología que estudia el flujo y deformación de materiales líquidos afectados por un campo magnético. El crédito del descubrimiento de los Fluidos Magnetorreológicos (FMR) se le da a Jacob Ravinow [76]. Los FMR son suspensiones no coloidales de micropartículas con multidominios magnéticos (0.05 a $10 \mu m$) en líquidos orgánicos (aceites) o con base de agua. Se emplean diferentes metales cerámicas y aleaciones para preparar los FMR siempre y cuando las partículas tengan multidominios magnéticos y presenten niveles bajos de coercitividad magnética [77]

Cuando el FMR no se encuentra dentro de cierto campo magnético, presenta una consistencia similar a la de pinturas líquidas y exhibe niveles de viscosidad comparables a estas. Su viscosidad cambia significativamente (dos ordenes de magnitud) en milisegundos cuando un campo magnético es aplicado. El cambio en la viscosidad es completamente reversible cuando el campo magnético se deja de aplicar [78].

Cuando se le aplica un campo magnético a este tipo de materiales (FMR) se induce un momento bipolar magnético entre cada una de las partículas suspendidas en el líquido. Las fuerzas entre partículas inducidas por interacciones magnéticas producen el cambio en la viscosidad aparente del fluido. Debido a que esta interacción dipolar es responsable de la formación de cadenas de partículas (figura 2.12) en la dirección del campo magnético externo aplicado [79, 80]

Además de la fuerza de interacción magnética entre partículas, el simple hecho de que estas se ordenen en las estructuras tipo cadena mencionadas antes genera un cambio en la viscosidad aparente del FMR [81].

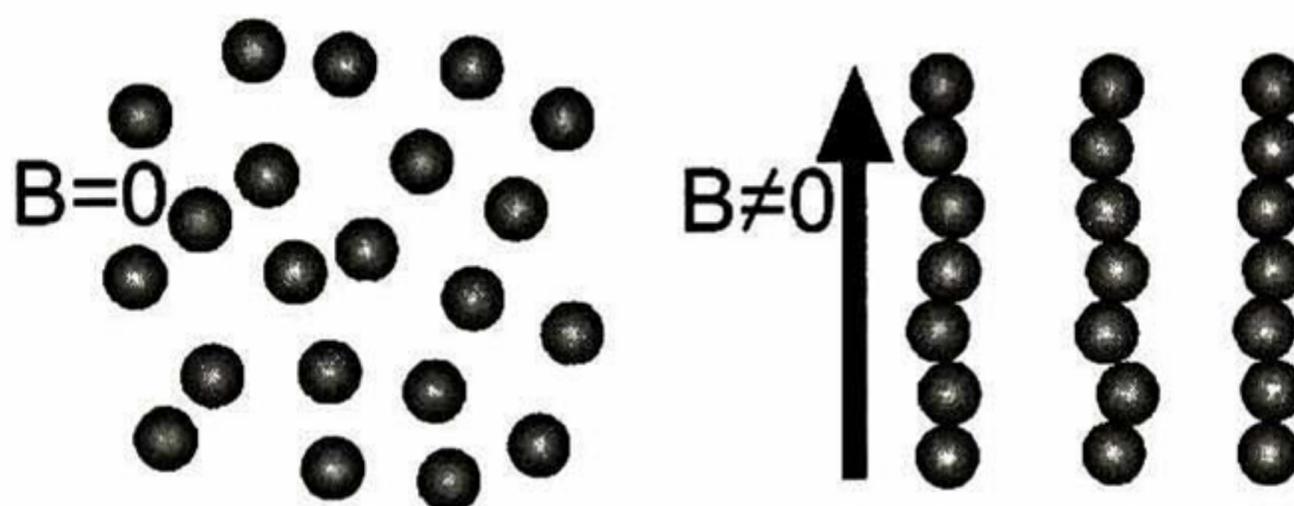


Figura 2.12. Dibujo esquemático que representa la formación de cadenas de partículas cuando se le aplica un campo magnético a los FMR

2.8 Ferrofluidos

Los Ferrofluidos (FF), también conocidos como coloides magnéticos, son suspensiones coloidales de partículas que solo tienen un monodominio magnético, debido a que los tamaños típicos de las partículas que los forman están alrededor de los 10 nm de diámetro, estas partículas magnéticas se

encuentran dispersas en un líquido [82]. Este líquido puede ser polar o no polar. Las nanopartículas generalmente son de magnetita, pero se pueden emplear otros tipos de ferritas con aleaciones de cobalto o manganeso, las cuales también presentan muy buenas propiedades magnéticas [83].

Desde la década de los sesentas en la que estos líquidos comenzaron a ser sintetizados (en la NASA) [84] sus aplicaciones tecnológicas no han dejado de incrementarse. Los FF son diferentes a los FMR en el sentido de que cuando se les aplica un campo magnético, estos no presenta un gran cambio en sus propiedades reológicas, es decir que los FF mantienen su fluidez aunque se les apliquen campos magnéticos muy intensos [85]. No así otras propiedades, como por ejemplo su densidad efectiva, pudiéndose lograr un incremento en esta propiedad de hasta 20 veces la del líquido sin campo magnético [86].

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1 Materiales

Se estudiaron materiales compuestos en fase continua tanto líquida como sólida. Dentro de los materiales líquidos, se analizaron dos tipos de fluidos susceptibles a campos magnéticos, uno de los cuales está formado por partículas microscópicas suspendidas en aceite y el otro por partículas nanométricas suspendidas en un solvente apropiado. Los compuestos sólidos que se estudiaron constan de micropartículas de hierro inmersas en una resina poliéster. Los materiales estudiados se enlistan a continuación:

1. Compuestos poliméricos microestructurados (CPME)
2. Fluidos magnetorreológicos (FMR).
3. Ferrofluidos (FF).

3.1.1 Compuestos poliméricos microestructurados

Los CPME se prepararon a partir de una mezcla binaria de resina poliéster (Poliformas) y micropartículas de hierro denominadas industrialmente Polvo de Hierro Carbonilo (PHC), del fabricante BASF y tipo CS. El PHC consta de hierro de alta pureza indicado en el certificado de análisis expedido por el fabricante (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Certificado de análisis del polvo de hierro carbonilo llevado a cabo por el fabricante

NOMBRE DEL PRODUCTO: CARBONYL IRON POWDER CS	
Característica	Resultado
Hierro	99.9 Peso%
Carbon	0.009 Peso%
Nitrogeno	<0.01 Peso%
Oxigeno	0.13 Peso%
Niquel	<0.001 Peso%
Cromo	<0.001 Peso%
Molibdeno	<0.001 Peso%
Sílice	<0.001 Peso%
Densidad aparente	2.6 g/cm ³
Densidad "TAP"	3.6 g/cm ³

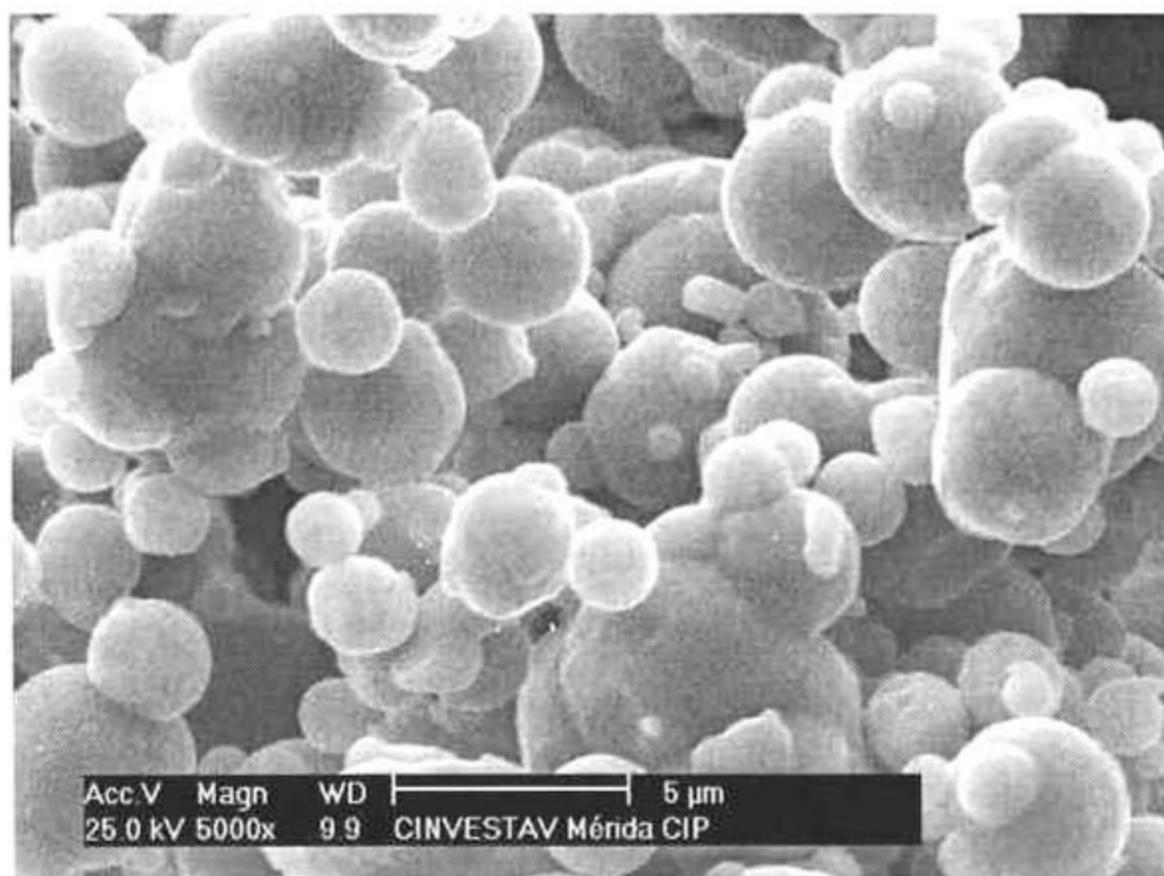


Figura 3.1. Microfotografía tomada a los polvos de hierro carbonilo por medio de un microscopio electrónico de barrido

Por medio de un microscopio electrónico de barrido se estudio la morfología y la distribución de tamaño de las micropartículas que constituyen

al PHC (figura 3.1). Las muestras del polvo de hierro (PHC) se prepararon depositándolo sobre una cinta de carbón con pegamento por ambos lados, y presionando con una espátula para asegurarnos de que las partículas estuvieran bien adheridas a la cinta de tal forma que existiera un buen contacto eléctrico. Después, la cinta se colocó sobre un soporte de aluminio.

El análisis del tamaño de las partículas se llevo a cabo midiéndolas una a una en una serie de diez microfotografías tomadas de diferentes regiones. En la tabla 3.2 se presenta el resumen de la estadística y en la figura 3.2 se muestra un histograma del diámetro de las partículas del PHC.

Tabla 3.2 *Datos estadísticos del tamaño de partícula del PHC.*

Tamaño de la muestra, n	512
Promedio, (μm)	2.01
Desviación estándar (μm)	1.09
Mínimo (μm)	0.4
Máximo (μm)	6.3
Mediana (μm)	1.8

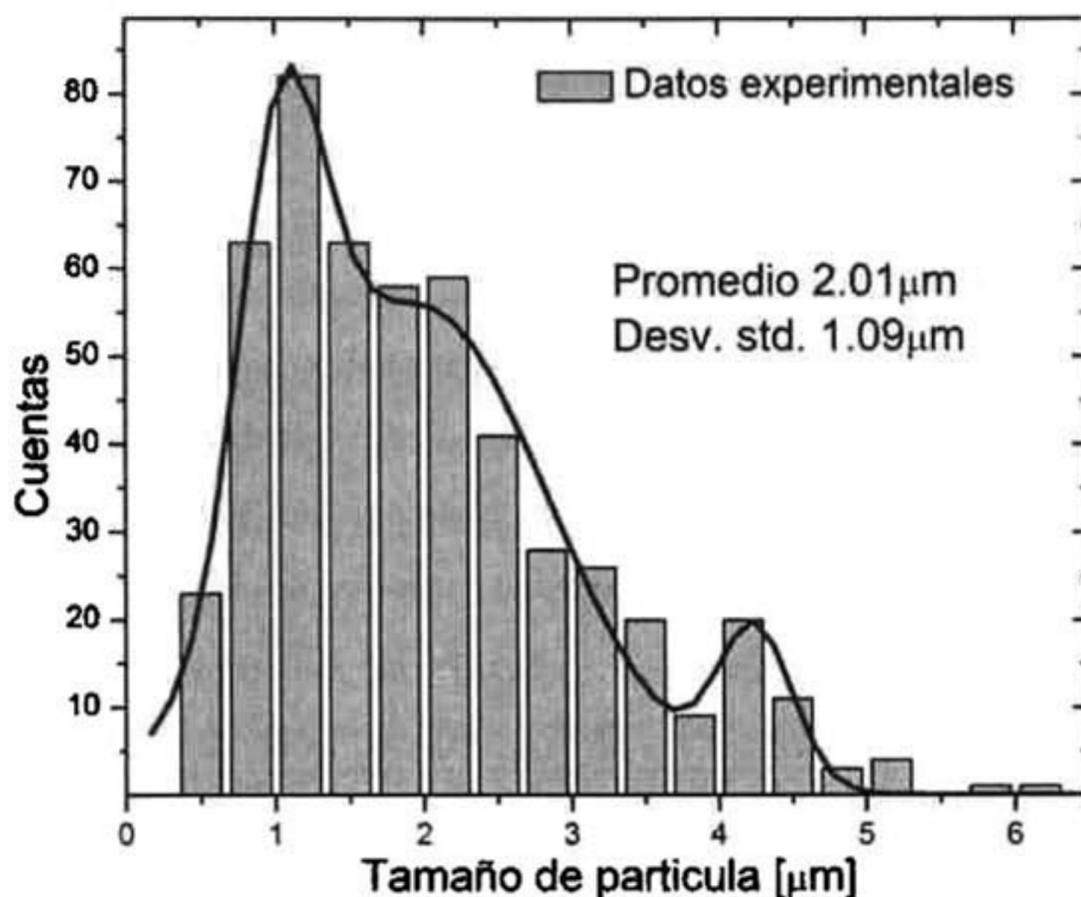


Figura 3.2. Histograma del tamaño de las micropartículas del PHC

Se midió la densidad real del PHC y de la resina poliéster, preparando cuatro muestras cilíndricas, cada una con diferente fracción de masa de PHC en donde la fracción de masa se define como el cociente de la masa de PHC entre la masa total de la muestra del compuesto resina-PHC. Posteriormente, se midió la densidad efectiva de estas cuatro muestras por medio del método de Arquímedes empleando una balanza de alta precisión (modelo Acculab LA-110).

De la definición de fracción de masas y de la de densidad efectiva, se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\rho^*} = \left(\frac{1}{\rho_{PHC}} - \frac{1}{\rho_{RP}} \right) f + \frac{1}{\rho_{RP}} \quad \text{III.1}$$

Donde ρ^* , ρ_{PHC} y ρ_{RP} son las densidades efectiva, del PHC y la de la resina poliéster respectivamente. De esta ecuación se puede ver que el recíproco de la densidad efectiva es lineal con respecto a la fracción de masas f . Graficando los valores de f vs. $1/\rho^*$ y realizando un ajuste lineal (figura 3.3), se encontró que para $f=1$ se tiene $1/\rho^* = 0.12593$, es decir que $\rho_{PHC} = 7.94(1)g/cm^3$, la cual es la densidad real del PHC y coincide con la del hierro en bulto [100]. La densidad de la resina poliéster determinada con la expresión anterior proporciona un valor de $\rho_{RP} = 1.172(2)g/cm^3$

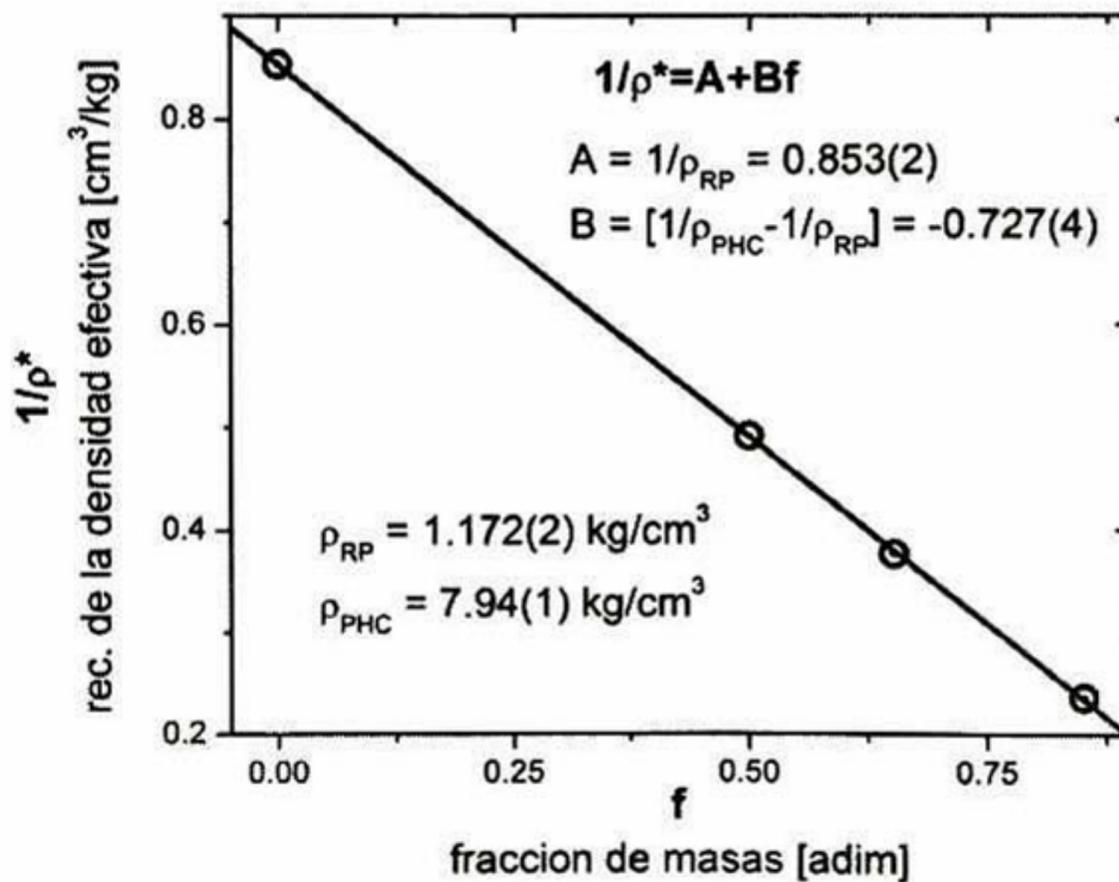


Figura 3.3. Recíproco de la densidad efectiva de cuatro muestras de resina poliéster mezcladas con PHC a diferentes fracciones de masa del polvo de hierro. Cuando se hace un ajuste lineal de $1/\rho^*$ con respecto a f , y haciendo $f=1$, se encontró la densidad real del PHC

El procedimiento específico de la elaboración de las muestras de los CPME se presenta de forma esquemática en la Figura 3.5. Principalmente consta de la mezcla del PHC y de la resina poliéster (sin polimerizar) a la fracción volumétrica de PHC deseada. Se mezclan en un sonicador y posteriormente de forma mecánica por medio de un agitador de aspas. Posteriormente se le añade un catalizador para que la resina se endurezca, y antes de que esta polimerice, se vacía esta en tres moldes cilíndricos de 1cm de diámetro por 4cm de largo. A dos de los moldes se les aplica un campo magnético uniforme por medio de unas bobinas Helmholtz (construidas en el laboratorio con $B_{\max}=1000\text{Gauss}$) (Figura 3.4), de tal manera que las líneas de campo magnético sean paralelas al eje central del cilindro en

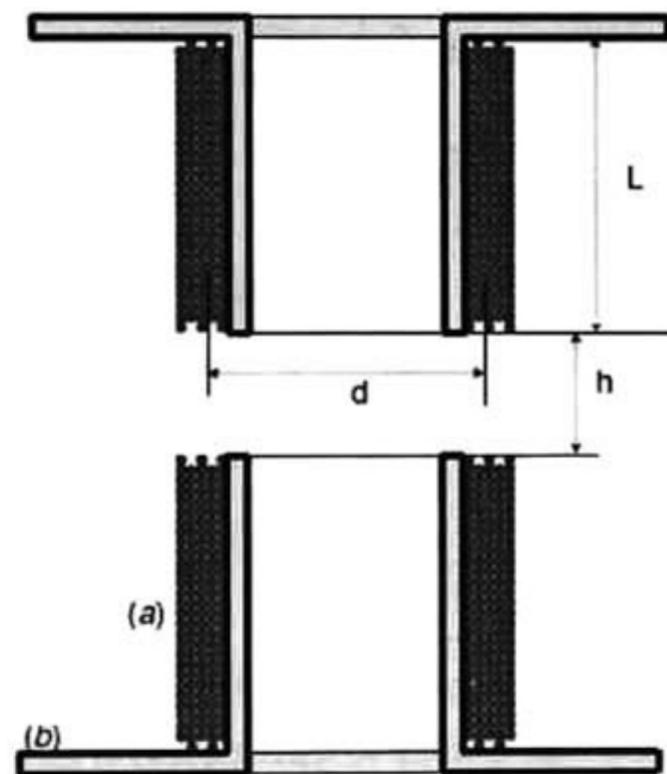


Figura 3.4. Plano de las bobinas Helmholtz. $L=100\text{mm}$, $h=50\text{mm}$, $d=100\text{mm}$. (a) Embobinado con alambre de cobre con aislamiento calibre 12. (b) Soporte cilíndrico de cobre

una muestra y perpendicular al eje del cilindro en la otra. Al cilindro restante se le deja polimerizar sin la aplicación del campo magnético.

Este procedimiento se llevó a cabo para cada una de las fracciones volumétricas de PHC, que fueron de 0 a 40%. (0%, 0.5%, 1%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 20%, 30% y 40%).

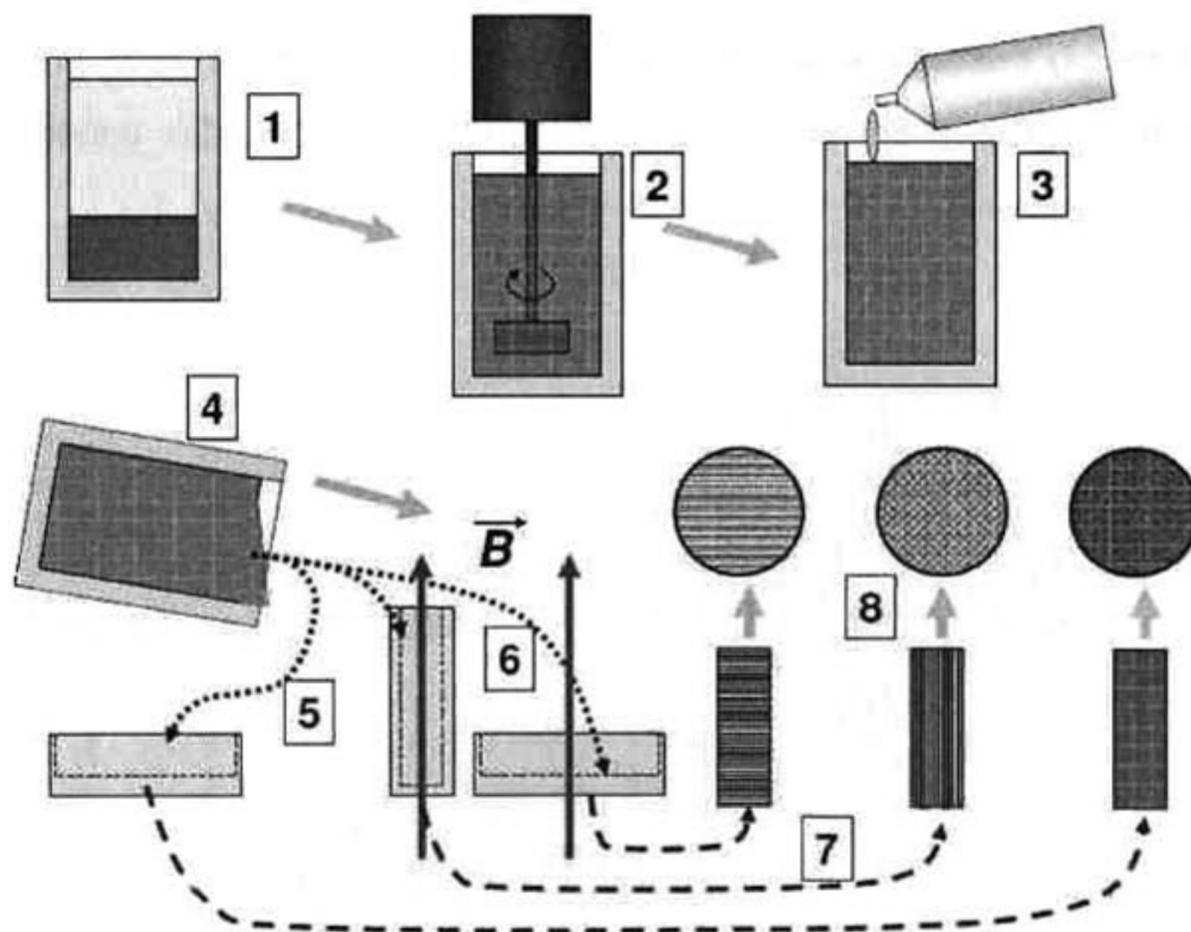


Figura 3.5. Procedimiento para la preparación de las muestras de los CPME. 1. Combinación de resina-PHC a la ϕ deseada, 2. mezclado, 3. añadidura del catalizador, 4. mezclado del catalizador y vaciado, 5. Polimerización sin campo magnético. 6. polimerización con campo magnético, 7. extracción de los cilindros de resina-PHC, 8. corte en obleas.

Una vez que se tienen los cilindros de los CPME con las microestructuras debidas a la aplicación del campo magnético, se cortan en forma de obleas circulares muy delgadas (aproximadamente $250\mu\text{m}$ de espesor) obteniendo tres tipos de muestras con un microestructuramiento diferente, como se ejemplifica en la figura 3.6. Finalmente se le adhiere (con pasta térmica) a estas obleas y solo por una cara, una lamina de aluminio de $17\mu\text{m}$ de espesor y de $5\times 5\text{mm}$, con la finalidad de hacerlas ópticamente opacas.

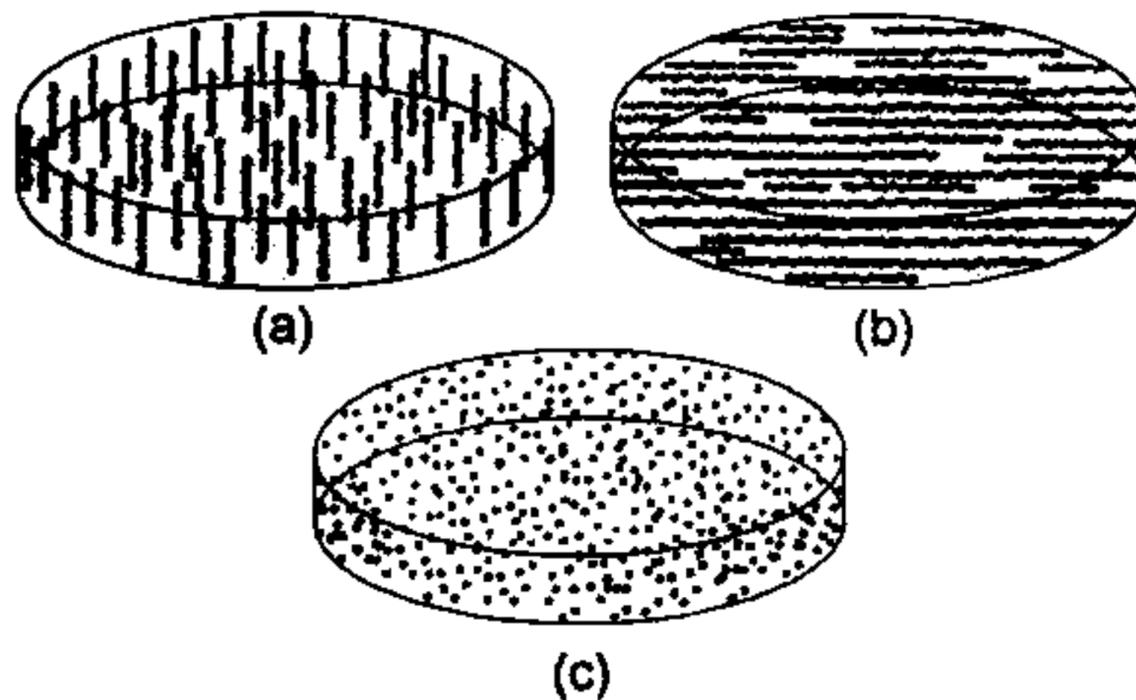


Figura 3.6. Esquema de los tres tipos de muestras finales de los CPME. (a) Micropartículas ordenadas en estructuras con forma de cadenas *paralelas* al eje longitudinal del cilindro, (b) micropartículas del PHC ordenadas en forma de cadenas *perpendiculares* al eje longitudinal del cilindro y (c) micropartículas dispersas en la matriz de resina poliéster de forma *aleatoria*

También, se midió la capacidad calorífica específica de los CPME por medio de un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC por sus siglas en ingles) para cuatro muestras con diferente concentración volumétrica de PHC. El equipo utilizado fue un DSC Mettler Toledo (modelo Mettler-Toledo DSC-50), utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min, en un rango de temperatura de 30 a 70°C. Se utilizó como material de referencia el zafiro. Posteriormente se ajustaron los valores experimentales de ϕ vs. C_p^* , donde ϕ es la fracción volumétrica de PHC y C_p^* es la capacidad calorífica específica efectiva de las muestras de mezcla binaria resina-PHC (Figura 3.7), al modelo efectivo de la capacidad calorífica efectiva para una mezcla binaria. [88]:

$$C_p^* = \frac{1}{\rho^*} [\phi \rho_{PHC} C_{PHC} + (1 - \phi) \rho_{RP} C_{RP}] \quad \text{III.2}$$

donde ρ_{RP} y ρ_{PHC} son las densidades de la Resina Poliéster y del PHC y $\rho^* = (\rho_{PHC} - \rho_{RP})\phi + \rho_{RP}$ es la densidad efectiva. C_{RP} y C_{PHC} son las capacidades térmicas específicas de la resina y del PHC.

Con este procedimiento se obtuvo una capacidad calorífica específica de $C_{RP} = 1.06(3) J/g \cdot K$ para la resina poliéster, y una capacidad calorífica específica para el PHC de $C_{RP} = 0.45(3) J/g \cdot K$, la cual coincide con la del hierro [87].

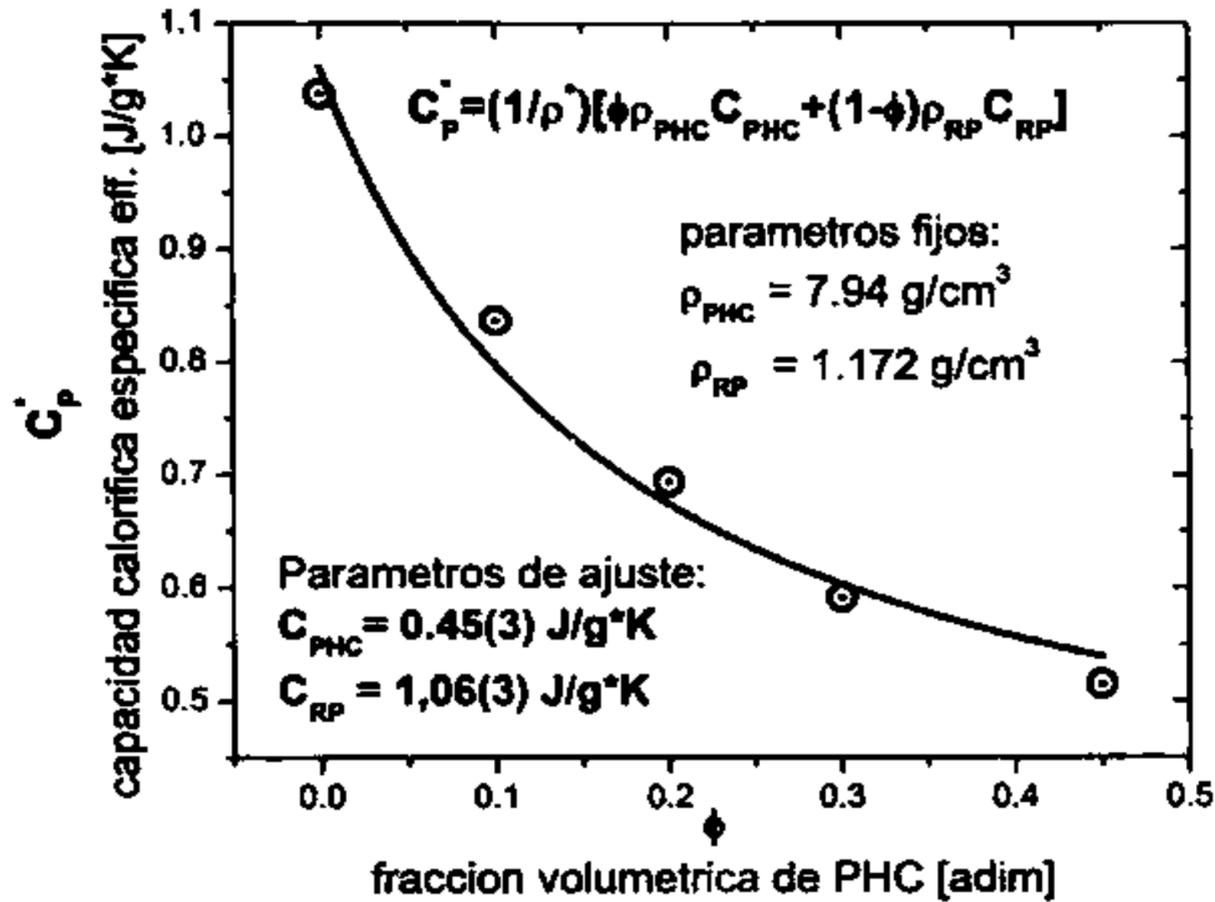


Figura 3.7. Capacidad calorífica específica de los CPME como función de la fracción volumétrica del PHC. Los puntos representan los datos experimentales obtenidos mediante el “DSC” y la línea representa el ajuste no lineal a los datos experimentales empleando la ec. III.2.

En la tabla 3.3 se resumen las propiedades de los materiales que constituyen a los CPME, que posteriormente se emplearan para calcular la conductividad térmica efectiva de estos compuestos.

Tabla 3.3. Propiedades térmicas de los materiales constituyentes de los CPME a temperatura ambiente

Material	ρ	C	D
	$\left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right]$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{Kg}^{\circ}\text{K}} \right]$	$[\mu\text{m}]$
Polvo de hierro Carbonilo (PHC)	7940(10)	450(30)	2.01
Resina poliéster (RP)	1172(2)	1060(30)	na

3.1.1 Fluidos magnetorreológicos.

Como se mencionó previamente en el capítulo de antecedentes; los FMR son suspensiones de micropartículas de materiales ferromagnéticos, en un líquido apropiado. En nuestro caso, se prepararon las muestras de FMR utilizando las mismas micropartículas de hierro (PHC) que se emplearon para elaborar los CPME, pero suspendiéndolas en aceite de silicón

Los FMR se elaboraron mezclando aceite de silicón (Polisil) y el PHC durante una hora en un sonicador y posteriormente mezclados por una hora más en un mezclador mecánico fabricado en el laboratorio, el cual consta de un motor eléctrico de corriente directa y un agitador de aspas de aluminio.

Se prepararon muestras a diferentes fracciones volumétricas de PHC, que fueron desde 0 hasta el 30% (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% y 30%).

En la tabla 3.4 se muestran las propiedades de los materiales que constituyen a los FMR que posteriormente se emplearan para calcular su conductividad térmica efectiva por medio de las mediciones de su difusividad térmica.

Tabla 3.4. *Propiedades térmicas de los materiales constituyentes de los FMR a temperatura ambiente*

Material	ρ $\left[\frac{Kg}{m^3}\right]$	C $\left[\frac{J}{Kg \cdot K}\right]$	D $[\mu m]$
Polvo de hierro Carbonilo (PHC)	7940(10)	450(30)	2.01
Aceite de silicón (RP)	960(10)	1540(30)	na

3.1.2 Ferrofluidos

El Ferrofluido que se empleó en esta investigación es el EMG-900 sintetizado por la empresa Ferrotec.

Se prepararon las muestras de FF a diferentes concentraciones volumétricas de magnetita, desde 0 a 20.5% (0%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 0.8%, 1.7%, 4.4%, 7.3%, 10.3%, 13.2%, 16.2% y 20.5%) por medio de la dilución del FF original con su diluyente (keroseno: Isopar-M de Ferrotec).

Dado el alto costo de los FF (EMG-900 de 10 USD/mL y el del Isopar-M de 5 USD/mL), se decidió preparar solamente 2 mL por cada concentración.

Tabla 3.5. Propiedades térmicas de los materiales que principalmente forman a los FF a temperatura ambiente [100].

Material	ρ $\left[\frac{Kg}{m^3} \right]$	C $\left[\frac{J}{Kg \cdot K} \right]$	D $[nm]$
Magnetita	7940(10)	450(30)	10
Keroseno (Isopar-M)	783(2)	2000(40)	na

3.2. Técnica fotopiroeléctrica: Cavity de Ondas Térmicas

3.2.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental empleado para medir la difusividad térmica en las muestras líquidas, se muestra en la figura 3.8, consiste de un diodo láser en el infrarrojo (Sanyo DL-7140-201S a 785nm y 70mW), este fue usado como la fuente de excitación; el cual fue electrónicamente modulado por medio del oscilador sinusoidal interno del amplificador Lock-In (SR-830) y controlado por una tarjeta manejadora de diodos láser (Melles-Griot-06DLD205).

La luz láser modulada en intensidad, es dirigida a una placa delgada de aluminio de ($100\mu\text{m}$ de espesor y 7mm de diámetro), que es empleada como un transductor de energía luminosa a energía térmica, es decir que en esta placa se generan ondas térmicas a la misma frecuencia de la luz láser que se le hace incidir. Esta lámina de aluminio esta sujeta a un desplazador micrométrico controlado por medio de un motor de pasos, con el cual se pueden llevar a cabo barridos en el espesor L de la muestra con una resolución de paso desde $10\mu\text{m}$.

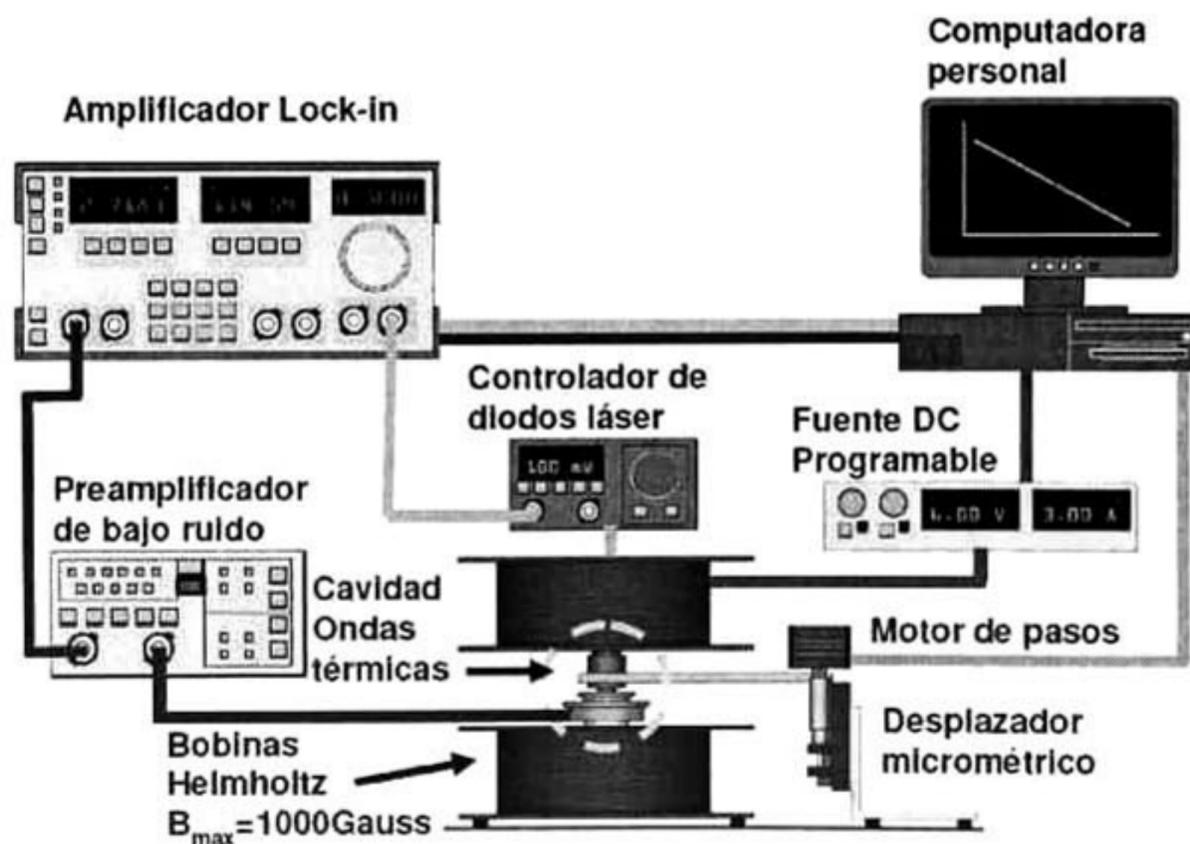


Figura 3.8. Arreglo experimental de la técnica fotopiroeléctrica denominada "Cavidad de Ondas Térmicas" (COT) o de barrido en el espesor, dentro de un conjunto de bobinas Helmholtz.

La COT se localiza dentro de unas bobinas Helmholtz, de tal forma que se llevan a cabo experimentos con campo magnético paralelo y también

perpendicular al flujo de calor. La bobina Helmholtz esta alimentada por medio de una fuente de corriente directa programable y controlada por una computadora a través de un programa escrito en LabView, el cual automatiza totalmente la medición de la difusividad térmica de líquidos con y sin campo magnético externo.

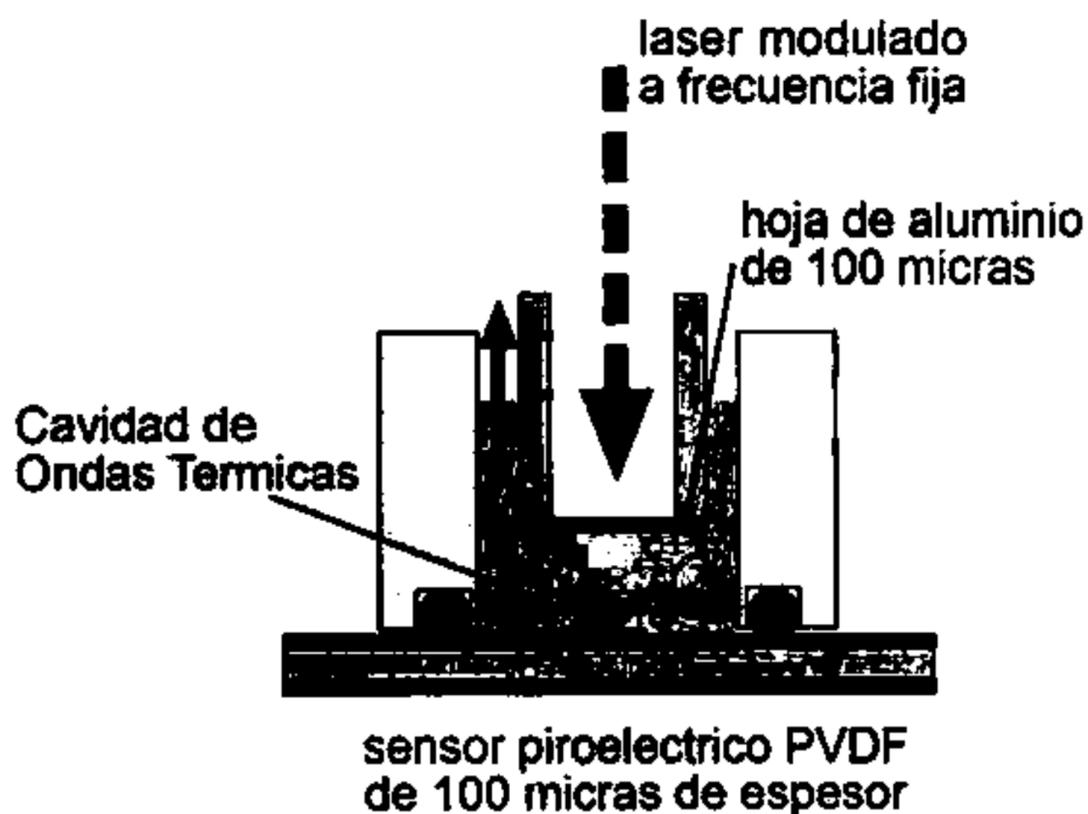


Figura 3.9. Detalle del diseño de la Cavidad de Ondas Térmicas (COT)

El detalle del diseño de la COT se muestra en la figura 3.9. Se puede observar en este diagrama que las ondas térmicas generadas en el transductor se difunden a través de la muestra líquida alcanzando el fondo de la COT, en el cual se encuentra un sensor piroeléctrico, el cual es una película de piroeléctrico PVDF [poli(fluoruro de vinilideno)] de 100 μ m de espesor y 2.5cm de diámetro, con electrodos metálicos (Ni-Al) en ambos lados del material piroeléctrico. La señal de voltaje generada en el sensor piroeléctrico

es enviada a un preamplificador de bajo ruido (SR-560) el cual incrementa de forma apreciable la magnitud y calidad de la señal. Luego se envía la señal al Lock-In (SR-830) para filtrar el ruido y medir la fase y amplitud del voltaje complejo generado en el sensor. Finalmente, esta información es recolectada por un computador y registradas como función del espesor relativo de la muestra. Los experimentos con esta técnica se llevan a cabo a frecuencia de modulación constante, variando entonces el espesor de la muestra.

Se generó un protocolo de medición de la difusividad térmica, el cual es el siguiente:

1. Se fija la frecuencia de modulación del láser. En este caso, se fijo a 0.5 Hz.
2. Se introduce el líquido en la cavidad del instrumento.
3. Se coloca el emisor de la onda térmica en $x=0$, es decir, la lamina de aluminio de 100 micras se pone en contacto con el sensor piroeléctrico.
4. Con base en valores de la difusividad térmica reportados en la literatura, se calcula la longitud de difusión térmica μ para el fluido que se desea estudiar. La longitud de difusión térmica se define como:

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (3.3)$$

En donde α es la difusividad térmica del líquido que se desea estudiar y f es la frecuencia de modulación del láser.

5. Se separa el emisor de la onda térmica del sensor piroeléctrico una longitud igual a dos veces la longitud de difusión térmica, con la finalidad de garantizar el régimen térmicamente grueso y poder medir apropiadamente por transmisión.
6. Una vez puesto el emisor de la onda térmica en la posición $x = 2\mu$ descrita en el punto 5, se lleva a cabo un barrido de dos veces la longitud de

difusión térmica, es decir que se hace un barrido en el espesor desde $x = 2\mu$ a $x = 4\mu$. Se lleva a cabo el barrido en dos veces la longitud de difusión térmica, pues la señal solo decae dos veces en este intervalo y se garantiza una medición con la relación señal-ruido alta, y además en este intervalo de longitud, se tiene que la señal esta dada principalmente por la contribución de la conducción de calor a lo largo del espesor de la muestra y no por convección o radiación [89].

7. Se hace un ajuste lineal de los datos del logaritmo natural de la amplitud y de la fase (en radianes) con respecto al espesor (en centímetros) y por medio de las ecuaciones siguientes, que provienen de las ecs II.36 y II.37 (sección 2.4) se calcula la difusividad térmica.

$$\alpha = \frac{\pi f}{B_{\phi}^2 B_A} \quad (3.4)$$

donde α es la difusividad térmica, f es la frecuencia de modulación del láser, B_{ϕ} es la pendiente de la recta de la grafica fase vs. espesor y B_A es la pendiente de la recta logaritmo natural de la amplitud vs. espesor.

3.2.2 Calibración y otros usos de la Cavidad de Ondas Térmicas

3.2.2.1 Medición de la difusividad térmica de sustancias puras

Con la finalidad de verificar la exactitud y precisión del instrumento construido y diseñado denominado COT [57,59], se procedió a medir la difusividad térmica de diversas sustancias. Los resultados obtenidos se compararon con valores reportados en la literatura [26, 51], y los desplegamos en la tabla que mostramos a continuación:

Tabla 3.7. Difusividad térmicas de algunos líquidos, obtenidas por medio de la COT, y la comparación con valores reportados en la literatura [26, 51].

Material	empleando la COT	Literatura
	α ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)	α ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$)
Agua Destilada	1.45(2)	1.4456
Etanol	0.92(1)	0.933
Metanol	1.07(2)	1.08

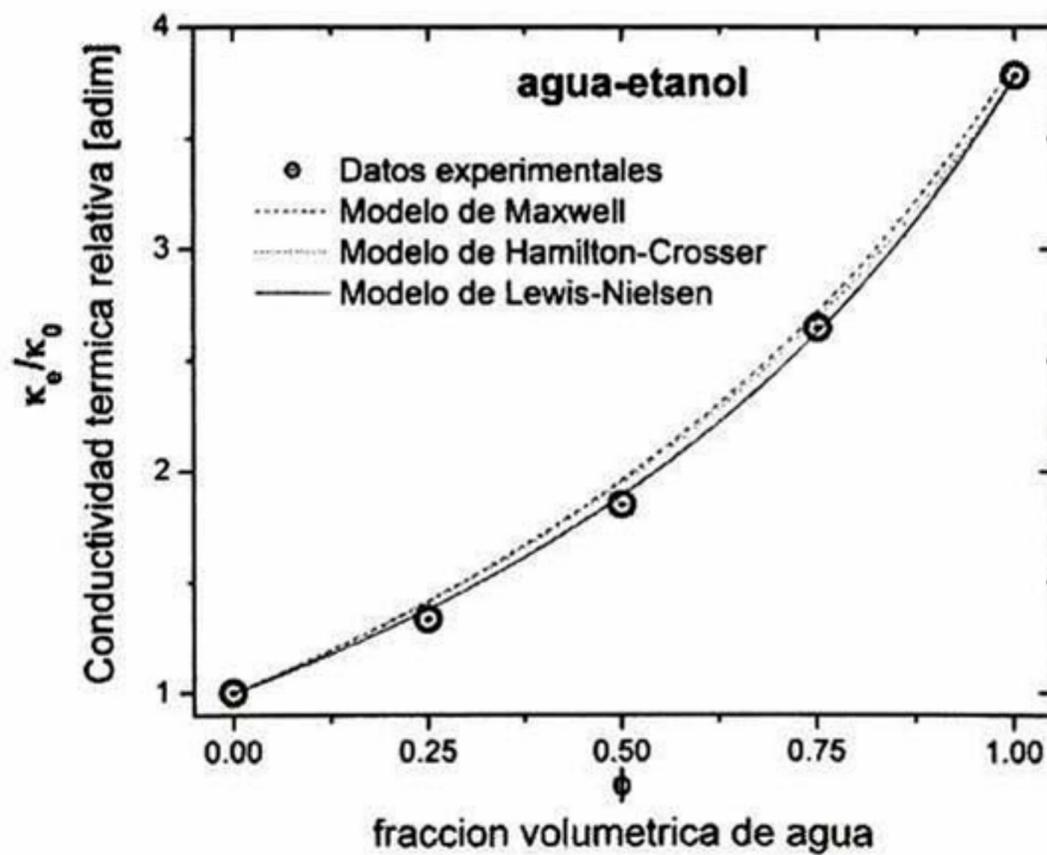


Figura 3.10. Comparación de la conductividad térmica relativa, de muestras binarias etanol-agua, con respecto a los modelos teóricos de Maxwell, Hamilton-Crosser y Lewis-Nielsen.

Así mismo, se “midió” la conductividad térmica efectiva relativa (a partir de mediciones de la difusividad térmica efectiva) de mezclas binarias de etanol-agua y se compararon los datos experimentales con los modelos de conductividad térmica efectiva de Maxwell, Hamilton-Crosser y Lewis-

Nielsen [65, 71, 74]. Esta comparación, se muestra en la gráfica 3.10. Se encontró un ajuste muy adecuado entre los datos experimentales y los modelos.

3.2.2.2. Medición de temperaturas de gelificación del agar

El agar esta constituido por moléculas complejas de polisacáridos. Este material es extraído de ciertas especies de algas rojas (Pterocladia, Gelidium, Gracilaria) [90]. El agar es un coloide hidrofílico, insoluble en agua fría pero soluble en agua hirviendo. Debido a la propiedad que tiene este biomaterial de formar geles térmicamente reversibles, que se funden alrededor de 90°C y se vuelve a forma de gel cuando se enfría a temperaturas entre 32 °C y 40 °C [91]. Este proceso de gelificación puede ser llevado a cabo un número grande de veces (siempre y cuando el material no pierda agua) sin que pierda sus propiedades ópticas, térmicas y mecánicas. Esta propiedad hace que el agar sea muy útil como prototipo o modelo de sistemas gelificantes.

En este apartado nos enfocamos principalmente en la medición de la difusividad térmica en estado líquido del gel y en la determinación de la temperatura de gelificación por medio de la COT [92].

Para llevar a cabo las mediciones de la difusividad en estado líquido y de la temperatura de gelificación, se tuvo que implementar una COT con barrido en temperatura desde 30 °C a 50 °C empleando una resistencia eléctrica en forma de placa que calienta a todo el instrumento.

Aplicando el logaritmo natural a la ecuación ec. II.36 que determina el voltaje en el sensor piroeléctrico como función de la frecuencia de modulación, del espesor y difusividad térmica de la muestra, se tiene

$$\ln|V| = A(f) + B_L L \quad \text{III.5}$$

donde $B_L = \sqrt{\pi f / \alpha}$, f es la frecuencia de modulación del láser, y α es la difusividad térmica del agar. Es fácil ver de la ecuación anterior, que B_L es la pendiente de la curva de logaritmo natural de la amplitud del voltaje con respecto al espesor, entonces $B_L = d(\ln|V|)/dL$.

Si ahora, se considera una variación en la temperatura en el sistema COT-muestra, y debido a que los materiales que constituyen al instrumento sufren deformaciones por la expansión térmica de estos, entonces se produce un barrido en el espesor de la COT como función de la temperatura. Considerando que la amplitud del voltaje en función de la temperatura depende principalmente de la variación en el espesor se puede escribir

$$\frac{d \ln|V|}{dL} = \left(\frac{d \ln|V|}{d\theta} \right) \left(\frac{d\theta}{dL} \right) \quad \text{III.6}$$

con $d\theta/dL = 1/a_T$ y a_T es la expansión térmica efectiva de las partes que constituyen al instrumento. Entonces, es posible medir la difusividad térmica del líquido como función de la temperatura de la siguiente forma

$$\alpha(\theta) = \frac{\pi f a_T^2}{(d \ln|V|/d\theta)^2} \quad \text{III.7}$$

Para medir la expansión térmica efectiva del instrumento, y normalizar la respuesta del sensor piroeléctrico con respecto a la temperatura, se emplea la ecuación anterior y se utiliza agua destilada como líquido de calibración, entonces

$$a_T^2(\theta) = \frac{\alpha_{H_2O}}{\pi f} \left(\frac{d[\ln V]}{d\theta} \right)_{H_2O}^2 \quad \text{III.8}$$

Haciendo los experimentos con el agar a la misma frecuencia de modulación que a la que se llevaron a cabo los experimentos de calibración se tiene.

$$\alpha_m(\theta) = \alpha_{H,O} \left[\frac{[d(\ln V)/d\theta]_{H,O}}{[d(\ln V)/d\theta]_m} \right]^2 \quad \text{III.9}$$

La COT es calentada por medio de una resistencia eléctrica que se encuentra en la parte inferior del instrumento. Se hizo un barrido en temperatura de 70°C a 25°C, calentado primero hasta la temperatura deseada y luego permitiendo que el instrumento disminuya libremente su temperatura hasta que alcance la del medio ambiente.

El procedimiento experimental consiste en analizar la amplitud de la señal como función de la temperatura, tarando inicialmente la longitud de la cavidad (espesor de la muestra) a 250µm a una temperatura de 25°C. Cuando el instrumento es calentado a 70°C, el espesor de la cavidad decrece hasta 25µm debido a la expansión de los materiales del COT, una vez que el instrumento alcanza este estado, la resistencia eléctrica es desactivada y se graba la amplitud de la señal como función de la temperatura de la cavidad.

Se estudiaron muestras de agar a varias concentraciones (1.5%, 2.0%, 3.0%, y 4.0% m/m). Los resultados se presenta en la figura 3.10x. A través del cambio abrupto en la pendiente del logaritmo natural de la amplitud se puede medir la temperatura de gelificación del agar. También, se puede ver que la temperatura de gelificación es mucho más clara conforme aumenta la concentración del agar.

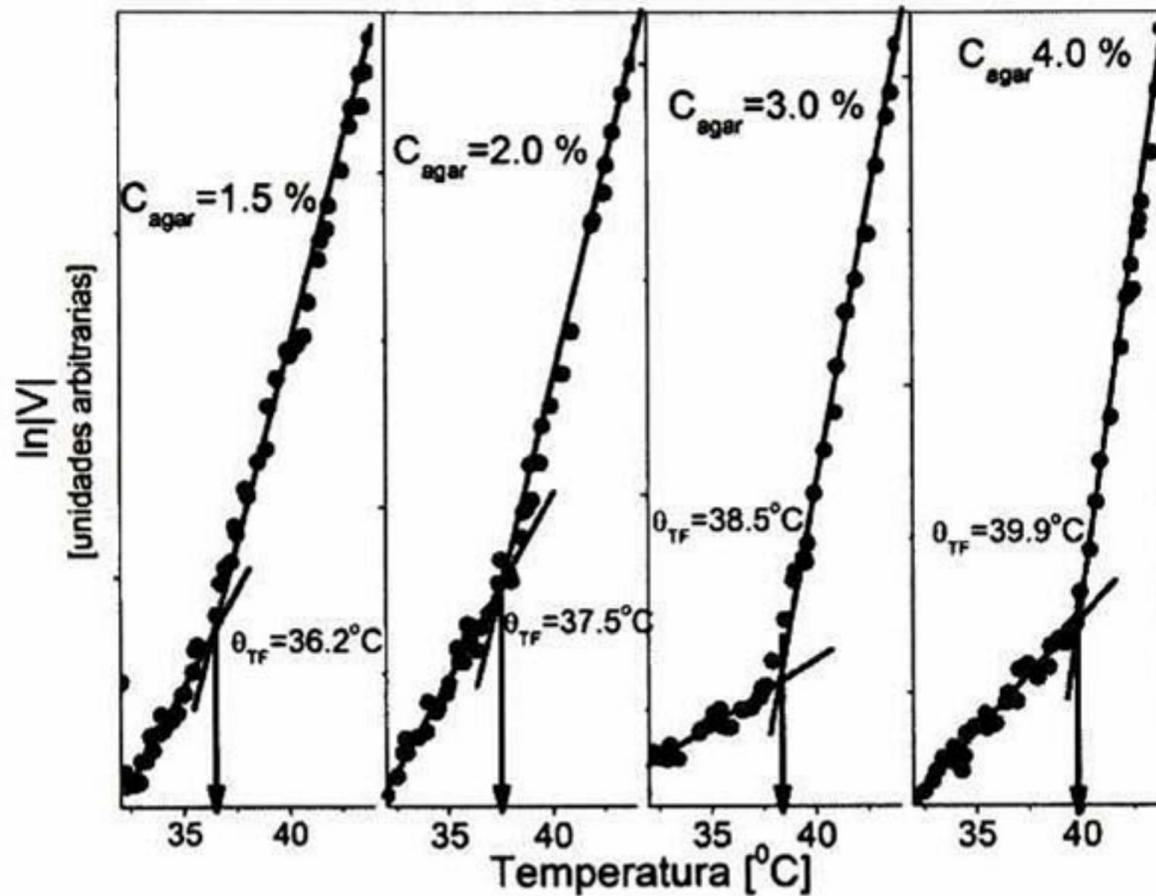


Figura 3.11. Logaritmo natural de la amplitud de la señal. Se puede apreciar muy claramente que en la temperatura de gelificación se presenta un cambio muy abrupto en la pendiente del logaritmo de la amplitud del voltaje del sensor. Además, este cambio en la pendiente es más grande conforme la concentración del agar es mayor.

Las temperaturas de gelificación del agar como función de la concentración se presentan en la figura 3.12 mostrando que conforme se aumenta la concentración de agar, la temperatura de gelificación también aumenta. Este resultado ha sido reportado previamente en la literatura por otros autores [91]

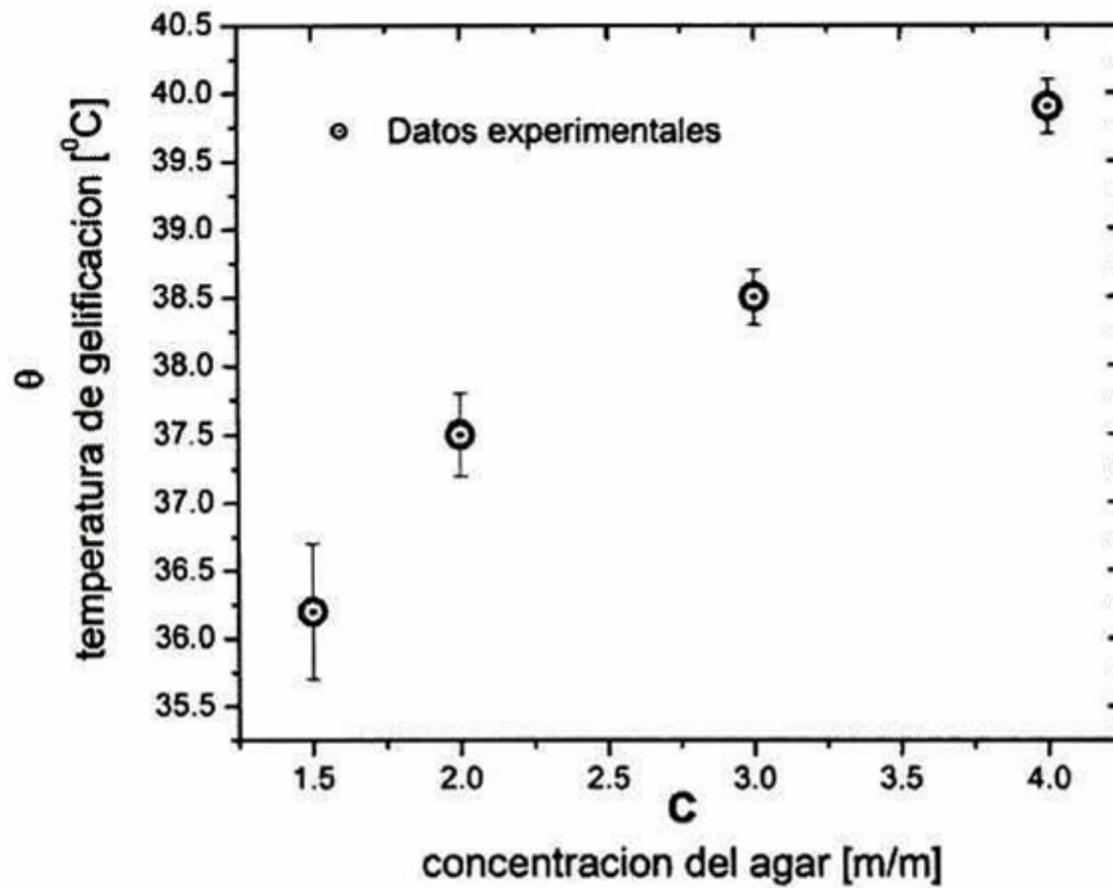


Figura 3.12. Temperatura de gelificación del agar en función de la concentración de agar. Conforme aumenta la concentración, aumenta la temperatura de gelificación [91]

3.3. Radiometría fototérmica infrarroja

3.3.1 Arreglo experimental

El diagrama esquemático del arreglo experimental de la técnica de Radiometría Fototérmica Infrarroja que se muestra en la figura 3.13 Consta de un diodo láser (Melles-Griot ML120G21) con longitud de onda de 680nm (rojo) y 160 mW de potencia, modulado electrónicamente por medio de una

tarjeta controladora de diodos láser (Melles-Griot-06DLD205), empleando el oscilador sinusoidal interno del amplificador Lock-In (Stanford Research SR-830) que también se emplea para hacer las mediciones.

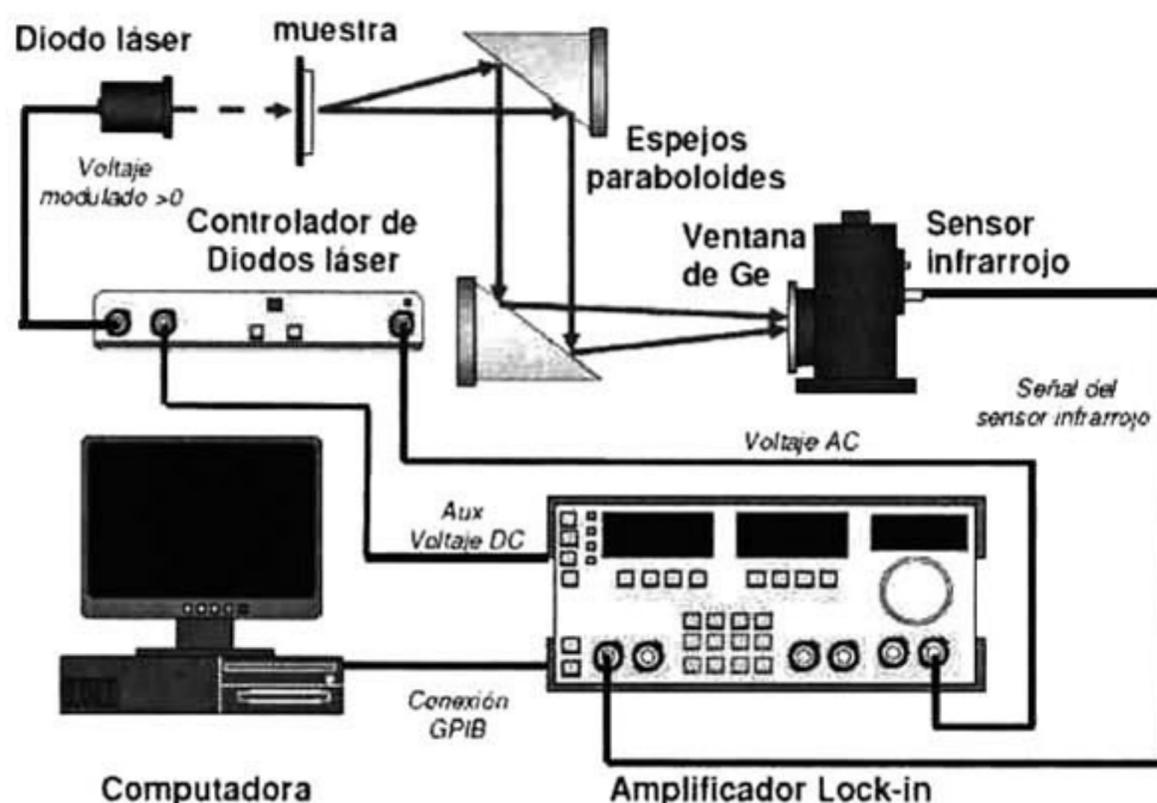


Figura 3.13. Arreglo experimental de la técnica de Radiometría Fototérmica Infrarroja (RFI) [38].

La luz láser se hace incidir directamente sobre la superficie de la muestra. La radiación infrarroja emitida por el material de estudio es generada por procesos de calentamiento debidos a la absorción de la luz láser en el material mismo. Esta radiación infrarroja es colectada y enfocada a un detector de IR por dos espejos parabólicos (Melles Griot 02 POA 017). El detector de la radiación infrarroja (Judson J15D12-M204-S01M-60) consta de un sensor de HgCdTe (sensitividad de 2-12 μ m) enfriado con Nitrógeno líquido. La señal del detector es preamplificada (preamplificador Judson PA-

300) antes de ser enviada al amplificador Lock-In. La amplitud y fase de la señal proveniente del sensor infrarrojo es amplificada por el preamplificador y el Lock-In son recolectadas por una computadora y registradas como función de la frecuencia de modulación de la luz láser que se hace incidir en la muestra. El barrido de la frecuencia de modulación del láser y la recolección de los datos provenientes del sensor son totalmente automatizadas a través de un programa desarrollado en LabView.

El proceso de calibración se lleva a cabo empleando una muestra cilíndrica de grafito lo suficientemente larga, de tal forma que se pueda considerar térmicamente semi-infinita. Posteriormente, se hace incidir de forma modulada a frecuencia fija, una luz láser muy localizada en un punto sobre la superficie plana de la muestra. Posteriormente, se realiza un barrido lateral sobre la superficie del material, tomando como referencia (centro) el punto donde incide la luz láser. Este procedimiento tiene la finalidad de conocer la difusividad térmica de la muestra sin emplear un barrido en la frecuencia de modulación, lo cual generalmente conlleva a una respuesta en el sensor que no tiene que ver con las propiedades térmicas del material estudiado.

El siguiente paso, es el de conocer la respuesta del sensor con respecto a la frecuencia de excitación. Empleando el valor de la difusividad térmica obtenida por medio del barrido en distancia radial, se realizaron simulaciones de la amplitud y fase de la señal por medio de la ec. II.16, llevando a cabo un barrido en la frecuencia de modulación del haz de excitación, y se compararon con los resultados experimentales equivalentes [34]. Se encontró que el sensor es lineal en función de la frecuencia de modulación, en el rango de mediciones que llevamos a cabo en el presente trabajo, por lo que aplicando la ecuación que determina la fase de la temperatura en la cara posterior a la iluminada (ec.

II.43) fue posible determinar la difusividad térmica de los materiales estudiadas.

El protocolo de medición es el siguiente:

1.- Se incide un haz de luz láser modulado, sobre la superficie de la muestra que es ópticamente opaca (con la lámina de aluminio).

2.- Se lleva a cabo un barrido en la frecuencia de modulación, de tal forma que la longitud de difusión térmica (ec. II.18) para la frecuencia más baja, sea al menos de la mitad del espesor de la muestra.

3. Se grafica la fase de la señal (en radianes) con respecto a la raíz de la frecuencia de modulación y posteriormente, por medio de un ajuste lineal que emplea la minimización del cuadrado de los errores, se determina la pendiente de la recta.

4. Una vez conocida la pendiente y por medio de la expresión II.44 se determina la difusividad térmica del material estudiado que esta dada por:

$$\alpha_m = \pi \left(\frac{L_m}{B} \right)^2 \quad \text{III.10}$$

donde α_m y L_m son la difusividad térmica y el espesor de la muestra respectivamente, y B es la pendiente de la recta formada por el conjunto de pares de puntos (\sqrt{f}, ϕ) donde f es la frecuencia de modulación del láser de excitación y ϕ es la fase de la temperatura de la cara no iluminada, o equivalentemente del voltaje de salida del sensor infrarrojo

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1 Introducción

Se estudiaron los cambios en las propiedades térmicas de materiales compuestos no homogéneos, como función de la concentración volumétrica de partículas metálicas de alta conductividad térmica (hierro, magnetita) inmersos en materiales de baja conductividad térmica (resina poliéster, aceite de silicón, keroseno) así como también el efecto del microestructuramiento tipo cadena que forman las partículas al aplicárseles un campo magnético externo.

Para determinar la difusividad térmica, se emplearon las técnicas y los procedimientos mostrados en el segundo y tercer capítulos del presente manuscrito. Con la finalidad de obtener la conductividad térmica efectiva a partir de los resultados de la difusividad térmica, se emplea la siguiente ecuación (ec. IV.1) y los valores de densidad y capacidad calorífica específica que se muestran en la Tabla 4.1.

$$k_e = \alpha_e \rho_e c_e = \alpha_e [\phi c_p + (1 - \phi) c_m] \quad \text{IV.1}$$

donde α_e es la difusividad térmica efectiva medida [m^2/s], ϕ es la fracción volumétrica de las partículas suspendidas, ρ_e es la densidad efectiva de la mezcla o compuesto, c_p es la capacidad calorífica específica del material del que están hechas las partículas y c_m es la capacidad térmica específica del material matriz, o en el que se mantienen suspendidas las partículas.

Tabla 4.1. Propiedades térmicas de los materiales usados.

Material	Densidad [Kg/m ³] $\times 10^3$	Capacidad calorífica específica [J/Kg K] $\times 10^3$	Conductividad térmica [W/m K]
Hierro	7.94	0.44	71
Magnetita	5.2	0.66	5.021
Resina poliéster	1.17	1.06	0.124
Aceite de silicón	0.960	1.54	0.155
Keroseno (Isopar-M)	0.783	2.00	0.102

4.2 Compuestos Poliméricos Microestructurados (CPME)

En la Figura 4.1 y 4.2 se muestran la difusividad y conductividad térmica efectiva de los CPME en función de la fracción volumétrica del polvo de hierro carbonilo y sin la aplicación del campo magnético.

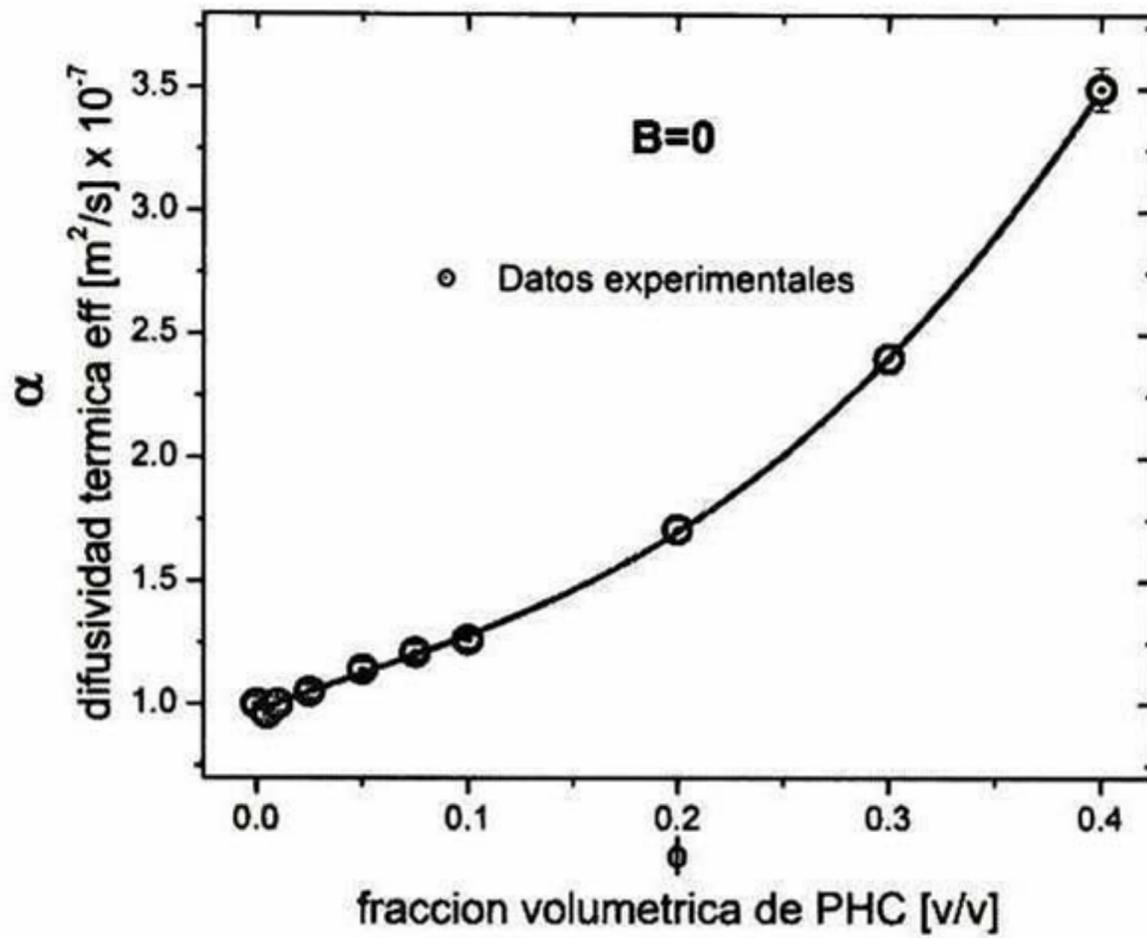


Figura 4.1. Difusividad térmica efectiva de los CPME. Las partículas de PHC están aleatoriamente dispersas en el material matriz. La línea es una guía visual.

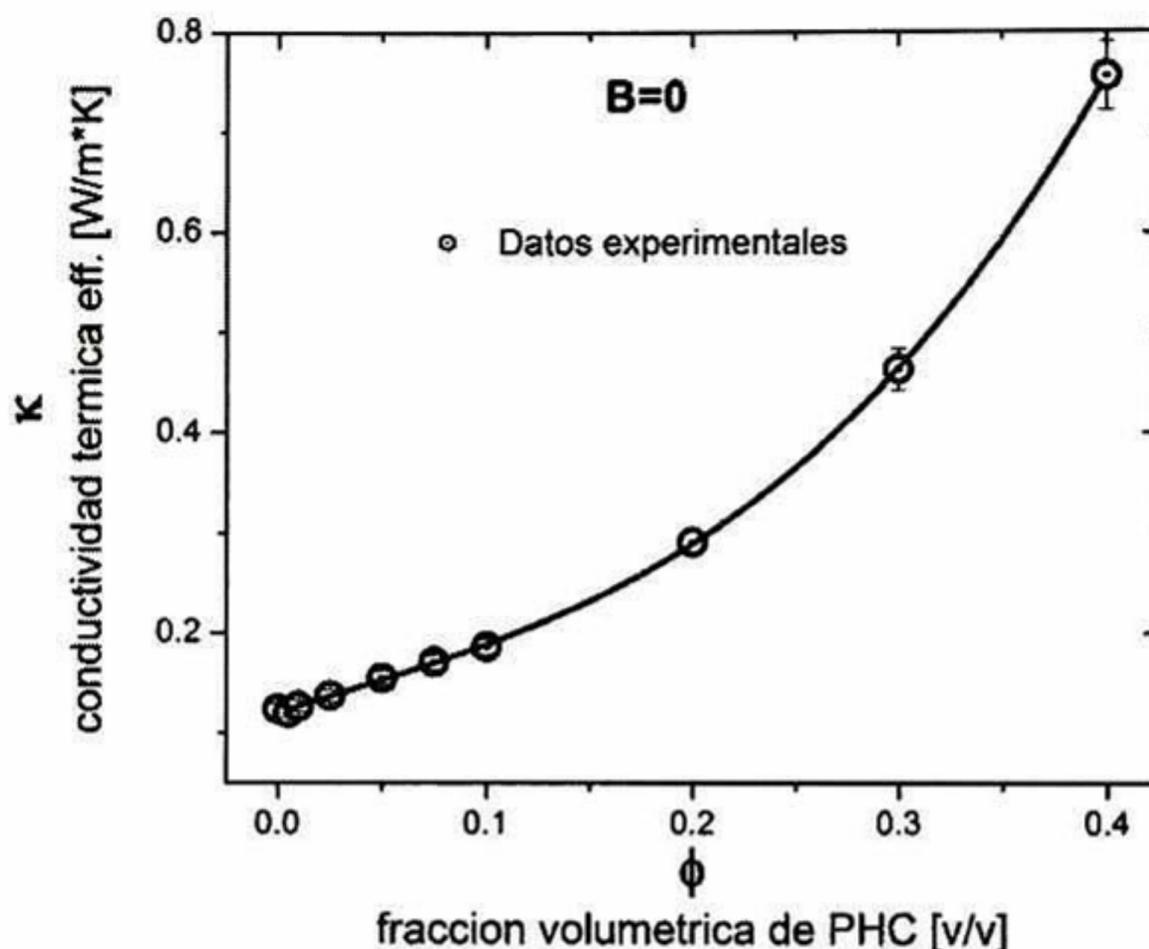


Figura 4.2. Conductividad térmica efectiva de las muestras PHC-resina poliéster como función de la fracción volumétrica del PHC. La línea sólida es solo una guía visual.

A bajas fracciones volumétricas, el incremento en la difusividad térmica es lento y gradual. Cuando la concentración es alta y se aproxima a la de máximo empaquetamiento, las propiedades de transporte térmico crecen mucho más rápido. Algunos investigadores discuten el desarrollo de una red de transporte térmico cuando se tiene la concentración volumétrica máxima [92], es por ello que se genera ese incremento más rápido en la conductividad térmica cuando la fracción de partículas se aproxima a la del empaquetamiento máximo [69].

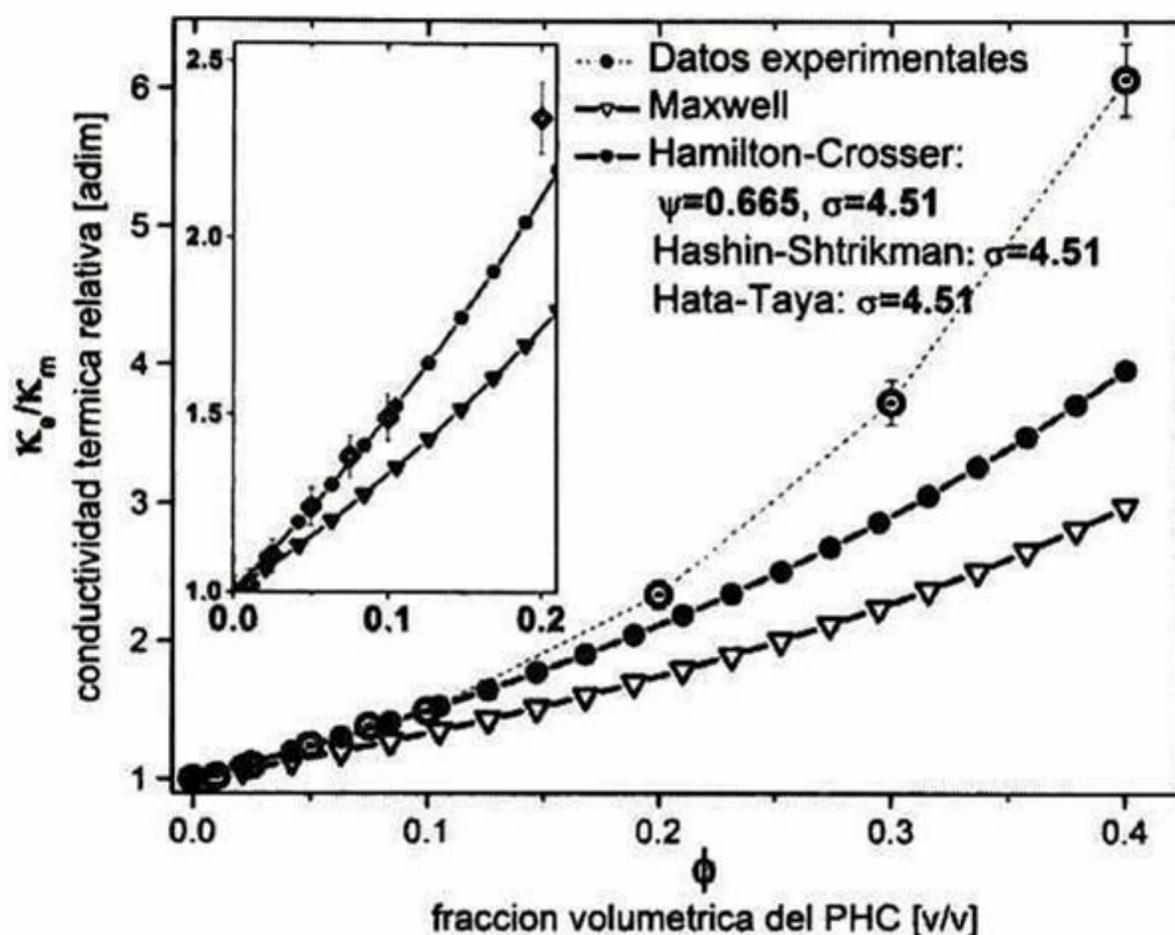


Figura 4.3. Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los CPME con respecto a los modelos que se emplean para **bajas concentraciones** y que consideran partículas esféricas (Maxwell) y no esféricas (Hamilton-Crosser, Hashin-Shtrikman, Hata-Taya) a través del parámetro llamado esfericidad.

La comparación de la conductividad térmica relativa “medida” de los CPME (k_{eff}/k_0) con respecto a los modelos efectivos enunciados en las ec. II.45 a la ec. II.55, se presentan en las gráficas de las figuras 4.3 y 4.4. En la grafica de la figura 4.3 en la que se exhibe la comparación de los resultados experimentales de conductividad térmica relativa con los modelos efectivos

que no consideran la interacción entre las partículas [Maxwell, Hamilton-Crosser (H-C), Hashin-Shtrikman (H-S) y Hatta-Taya (H-T)]. Se observa que el modelo de Maxwell jamás se ajusta con los datos experimentales ni siquiera a bajas concentraciones de PHC.. Los modelos H-C, H-S y H-T con el mismo valor de esfericidad ($\Psi = 0.665$), y a baja concentración, se ajustan bastante bien a los datos experimentales, lo cual es una indicación de que en realidad no se tienen partículas esféricas, o que se tienen aglomerados de estas.

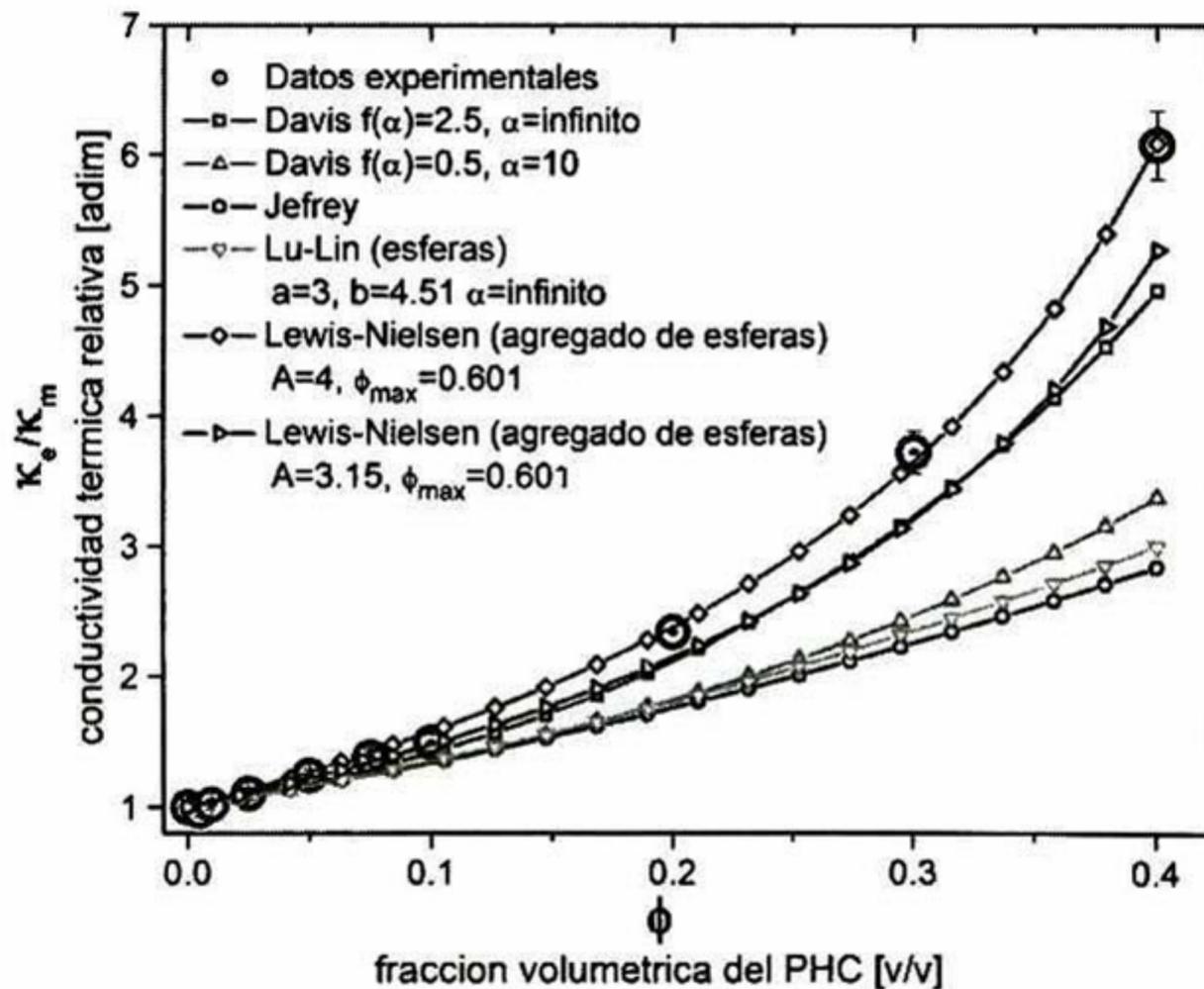


Figura 4.4. Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los CPME con respecto a los modelos que consideran la interacción entre partículas y que pueden o no considerarlas esféricas. Estos modelos se pueden emplear para fracciones volumétricas grandes., es decir **altas concentraciones**.

Haciendo un análisis de las microfotografías realizadas en un SEM (Figuras 4.5) se puede apreciar muy claramente la aglomeración de las partículas esféricas de diversos tamaños, lo cual da como resultado un conjunto de partículas amorfas con una esfericidad ψ menor a 1. El valor de esfericidad ($\psi = 0.665$) y por ende el factor de forma ($\sigma = 4.51$) resultó igual para estos tres últimos modelos, mostrando su equivalencia.

Es posible observar, que debido a que los modelos previamente comparados en la figura 4.3, no consideran la interacción entre las partículas, estos no se ajustan a los datos experimentales para valores grandes de concentración volumétrica.

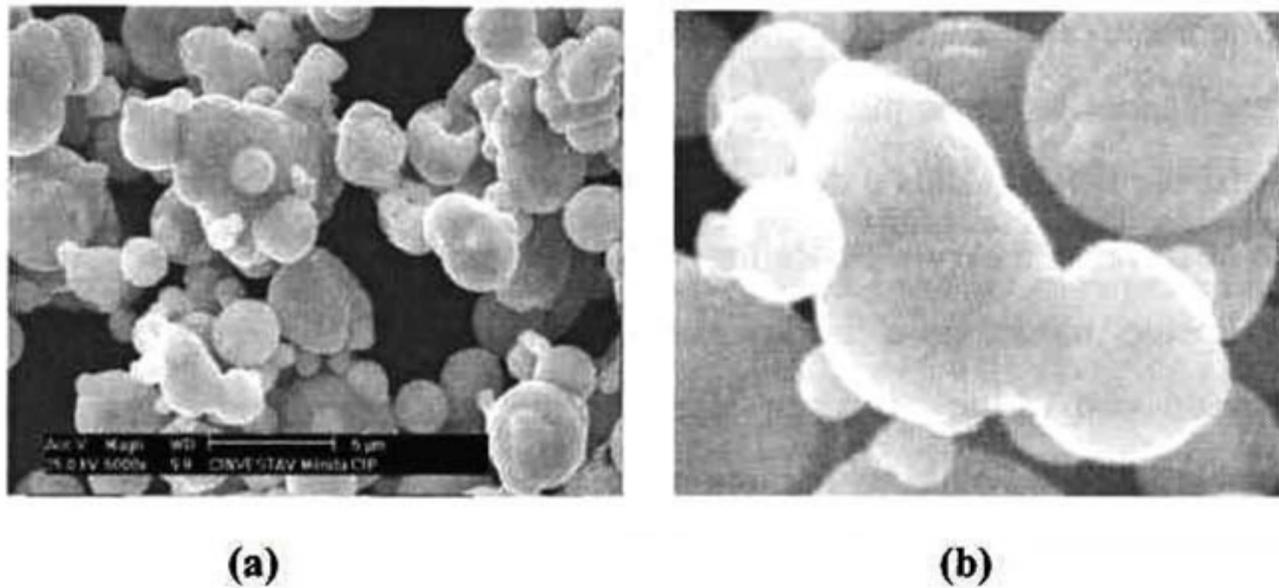


Figura 4.5. (a) Microfotografía en SEM del Polvo de Hierro Carbonilo (PHC) en el cual se aprecia la forma esférica de las micropartículas y la aglomeración de estas que da como resultado partículas amorfas. (b) Detalle de una micropartícula formada por la unión de varias partículas esféricas, en la cual se aprecia la fusión entre estas a través del achatamiento y falta de contraste en la unión.

En la gráfica 4.4 se presenta la comparación de los datos experimentales para los CPME con los modelos que consideran las interacciones entre las partículas, y que se pueden por lo tanto, emplear para altas concentraciones. De entre estos modelos, los que consideran a las partículas como esféricas (Davis, Jeffrey y Lu-Lin), están muy lejos de predecir el comportamiento de los resultados experimentales que se midieron.

Cuando se compara el modelo de Lewis-Nielsen en el cual se considera la forma y orientación de la partícula, además de su factor de empaquetamiento máximo; se distingue un ajuste bastante cercano al de los valores de conductividad relativa experimentales. Este comportamiento, nos demuestra la importancia de los factores geométricos en la conductividad térmica efectiva de un material compuesto y la sensibilidad de esta a dichos factores. Lo cual evidentemente origina una dificultad muy grande en la adecuada predicción de las propiedades térmicas dinámicas de los materiales compuestos, cuando la geometría de la fase sólida o de las partículas es moderadamente compleja. Se puede observar que el modelo de Lewis-Nielsen para un valor de $A=3$, valor generalmente usado para la aglomeración de partículas esféricas [74]; comparado con el de $A=4$ se aleja de los datos experimentales. Este comportamiento indica lo crítico que puede ser este parámetro semi-empírico [75], y una vez más a través de las microfotografías de los PHC en el SEM mostradas en las figuras 4.5^a y 4.5^b, se puede apreciar que más allá de la simple aglomeración de las esferas, existe una soldadura entre estas, lo que origina un “achatamiento” en las superficies de unión entre las microesferas, dando como resultado partículas totalmente amorfas y por consiguiente un incremento en el valor del factor de forma.

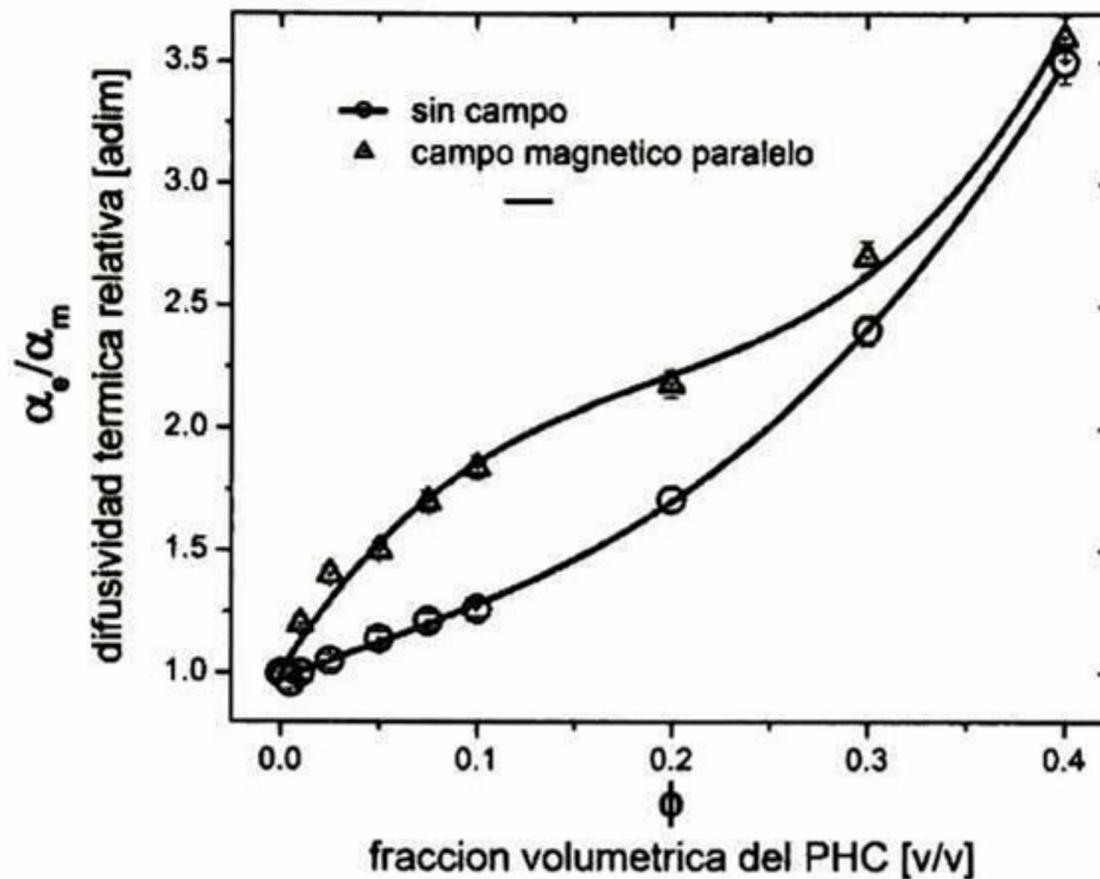


Figura 4.6. Difusividad térmica efectiva de los CPME para las muestras que se prepararon con el campo magnético externo paralelo y sin el. Las líneas solo sirven como una guía visual

Las graficas de las figuras 4.6 y 4.7, exponen el comportamiento de las propiedades térmicas dinámicas (difusividad y conductividad térmica) que poseen los CPME cuando se aplica sobre estos y durante su polimerización, un campo magnético homogéneo externo. Se grafican los valores de la conductividad y difusividad térmica con los valores cuando el campo magnético es nulo. Se puede apreciar claramente en las graficas 4.6, 4.7 y 4.8, que el incremento en la conductividad cuando se ha aplicado el campo de forma paralela al flujo de calor, es mucho mayor a bajas que a altas concentraciones, teniéndose básicamente los mismos valores para la fracción

volumétrica del 40% de PHC. Para las muestras preparadas con flujo de campo magnético perpendicular al flujo de calor, no se apreció diferencia con respecto a las muestras preparadas sin campo, por lo que no se presentan los datos.

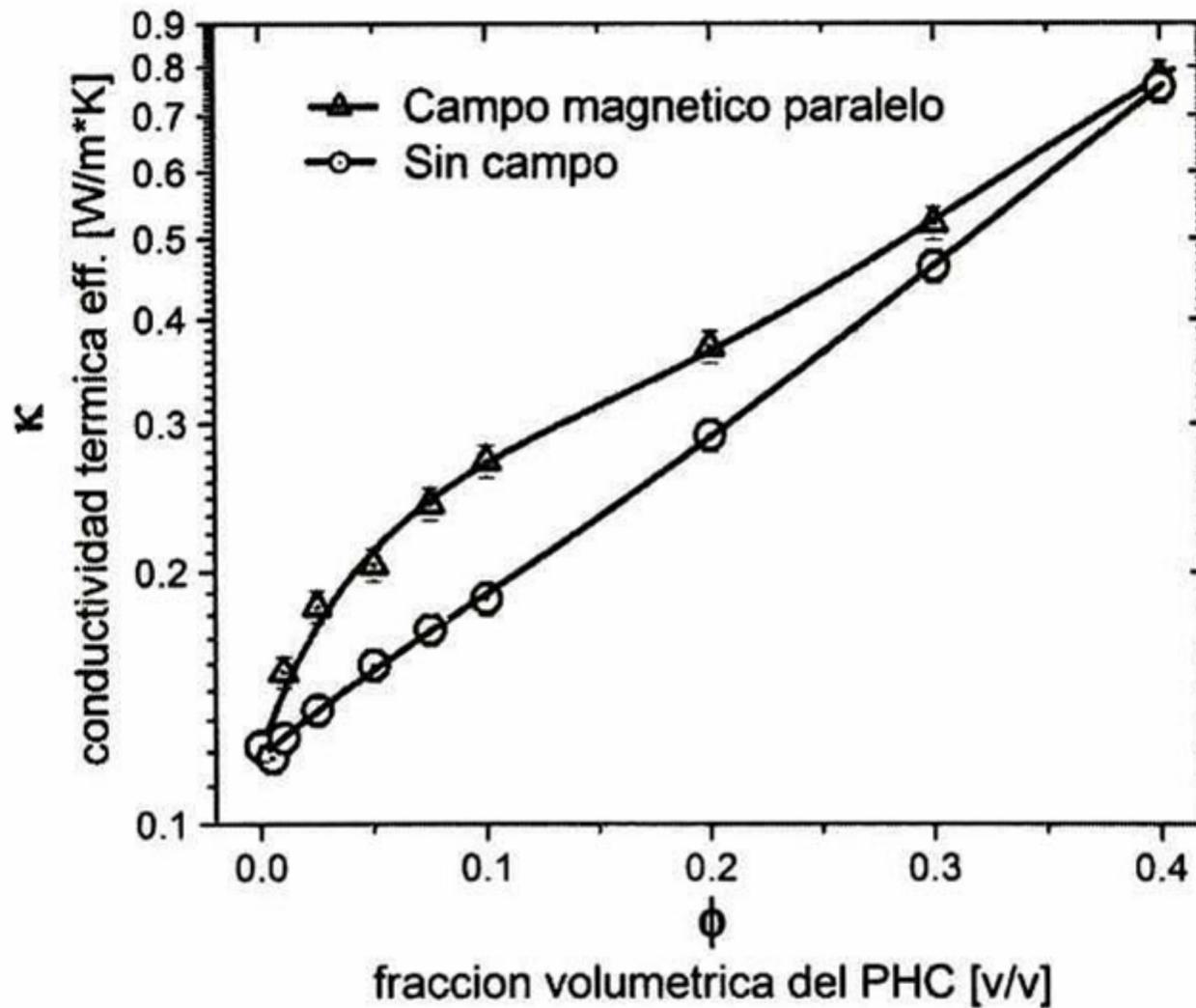


Figura 4.7. Conductividad térmica efectiva de los CPME. Las líneas solo sirven como una guía al ojo.

El incremento máximo en la conductividad térmica con un flujo de campo magnético de 1000 Gauss es de alrededor del 45% y se presenta al 10% de la fracción volumétrica del PHC (grafica 4.8), creciendo rápidamente para concentraciones menores al 10% y luego decayendo lentamente para concentraciones mas altas.

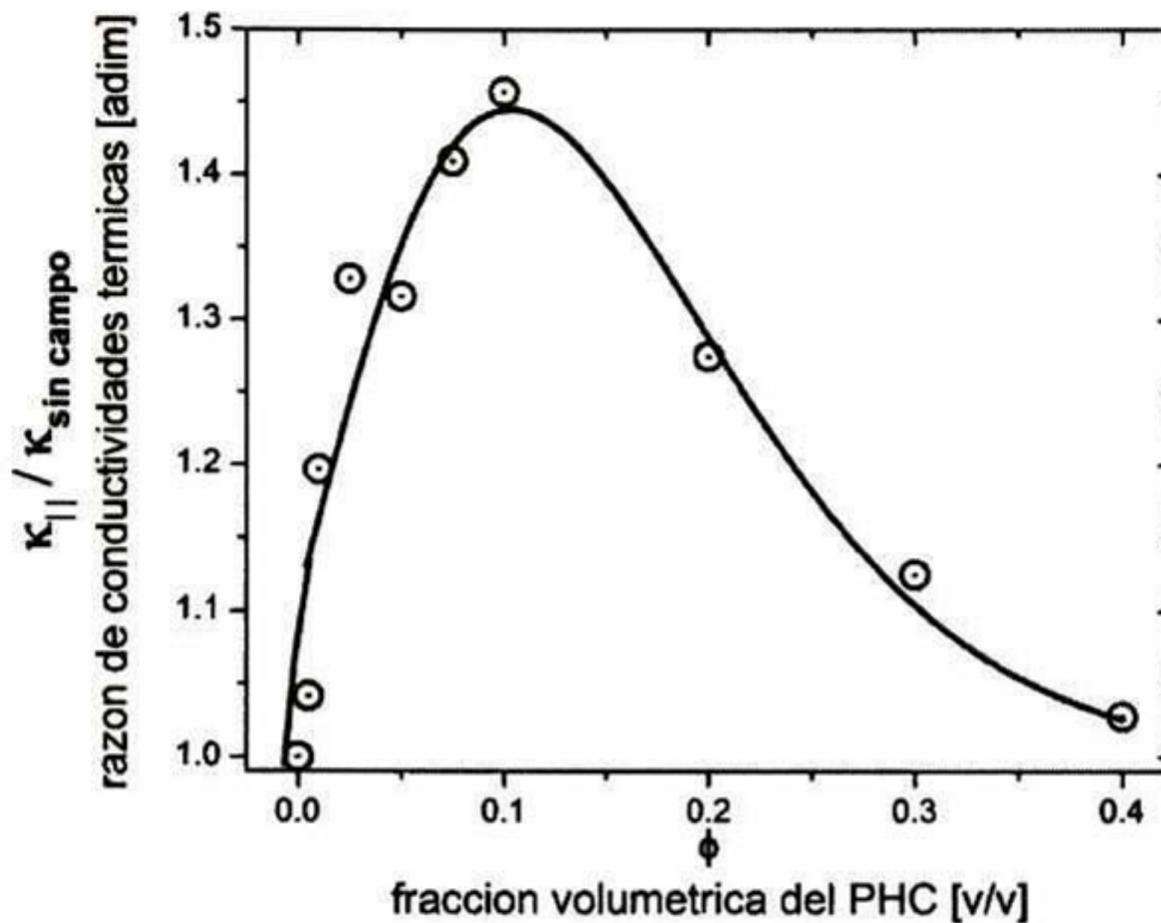


Figura 4.8. Incremento porcentual de la conductividad térmica con campo paralelo al flujo de calor con respecto a las muestras con partículas dispersas de forma aleatoria (sin aplicación del campo magnético)

Este comportamiento se debe al incremento drástico en la anisotropía de este tipo de materiales cuando se aplica el campo magnético a bajas concentraciones. Es decir que a altas concentraciones se obtiene prácticamente la misma microestructura aplicando o no el campo magnético, dando como resultado una transferencia de calor muy similar en ambas configuraciones. Por ejemplo, si se preparará una muestra con la fracción volumétrica máxima ($\phi \approx 0.63$); las partículas muy difícilmente cambiarían de posición al aplicársele el campo magnético, pues al tener la suspensión el empaquetamiento máximo, las partículas se encuentran prácticamente en su posición de equilibrio (figura 4.9).

Con base en lo anteriormente expuesto, es posible intuir que el factor de forma y orientación denominado con la letra A en el modelo de conductividad térmica efectiva de Lewis-Nilesen de la sección 2.6 (ecs. II.53, II.54 y con ejemplos en la tabla 2.4) se puede escribir como función de la fracción volumétrica (ϕ) del PHC.

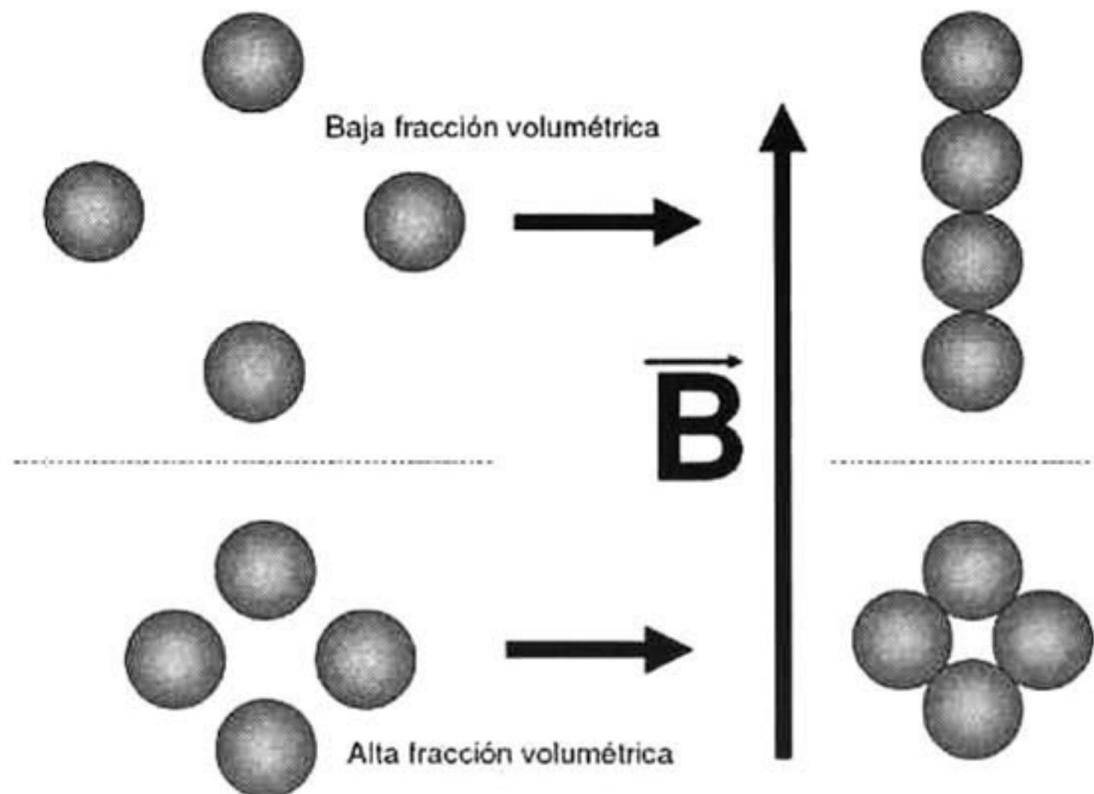


Figura 4.9. Ilustración del comportamiento de las partículas de PHC suspendidas en un fluido no magnético, al aplicárseles un campo magnético externo.

Un modelo teórico para explicar cuantitativamente el comportamiento de la conductividad térmica efectiva como función del campo magnético debe de considerar no solo el estructuramiento de las partículas de hierro en forma de cadena, si no la interacción de estas (en función de sus propiedades magnéticas). Una evaluación completa de tal modelo es una tarea formidable

y complicada. En el presente trabajo se propone un comportamiento del factor de forma del modelo de Lewis-Nielsen de forma cualitativa, describiéndolo como una función cuadrática de ϕ , es decir: $A = a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2$. Posteriormente se realiza un ajuste no lineal de este modelo con el mismo factor de empaquetamiento máximo $\phi_{\max} = 0.601$ que se usó en el ajuste de la conductividad térmica efectiva sin campo magnético que se presenta en la grafica 4.4 pero con $A = A(\phi)$, tanto para los datos obtenidos con campo y sin campo magnético. Este ajuste se presenta en la grafica 4.11 y las graficas de $A = (\phi)$ se presentan en la figura 4.10. Se puede verificar que para concentraciones bajas, el factor de forma y orientación A es más grande cuando se aplica el campo, lo cual evidentemente, es un indicio de un estructuramiento más anisotrópico en forma de cadena como función de la concentración volumétrica. El valor de $A = 4.16$ obtenido en el ajuste con factor de forma constante para muestras sin campo, se compara con los valores de la función de A que se obtuvo para los mismos puntos. En la figura 4.10, la línea negra segmentada representa el valor de A cuando no se considera como función de la concentración y no se ha aplicado el campo magnético. El valor de A para la estructura aleatoria (sin campo magnético) se parece mucho al de la línea segmentada y en contraste, se puede ver que cuando se aplica el campo, los valores de esta $A = A(\phi)$ se alejan para fracciones volumétricas pequeñas y se vuelven semejantes para concentraciones altas.

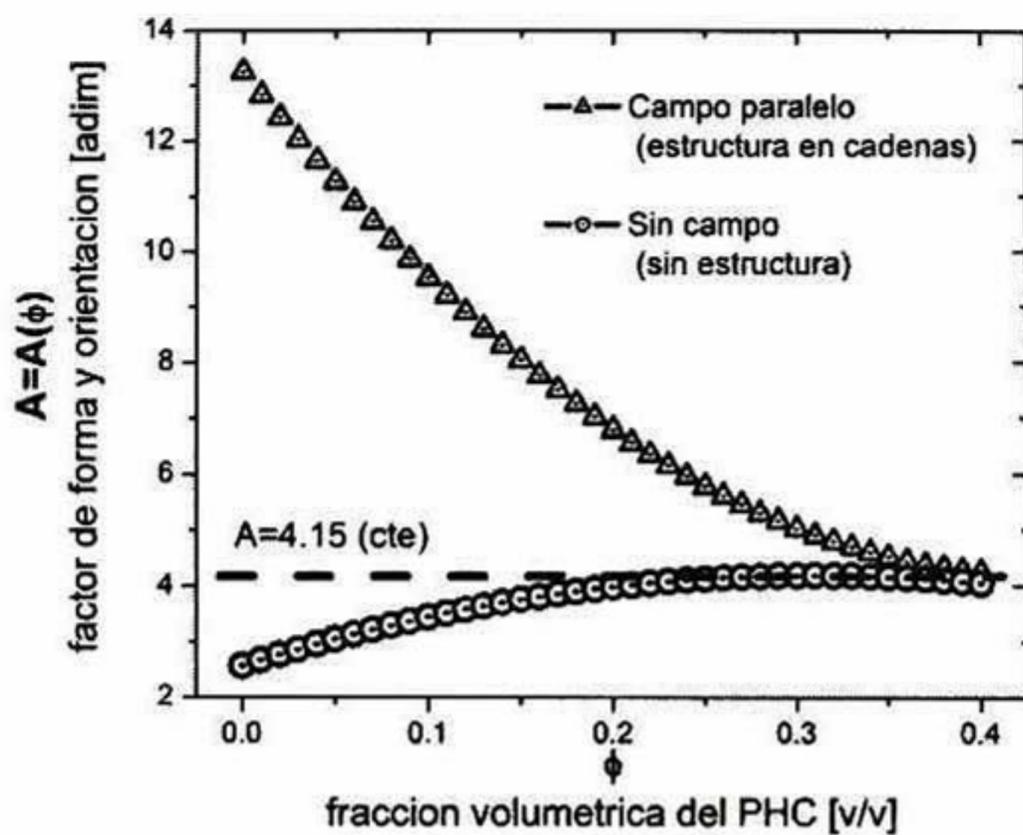


Figura 4.10. Factor de forma en función de la concentración volumétrica para la configuración de campo nulo y campo paralelo al flujo de calor.

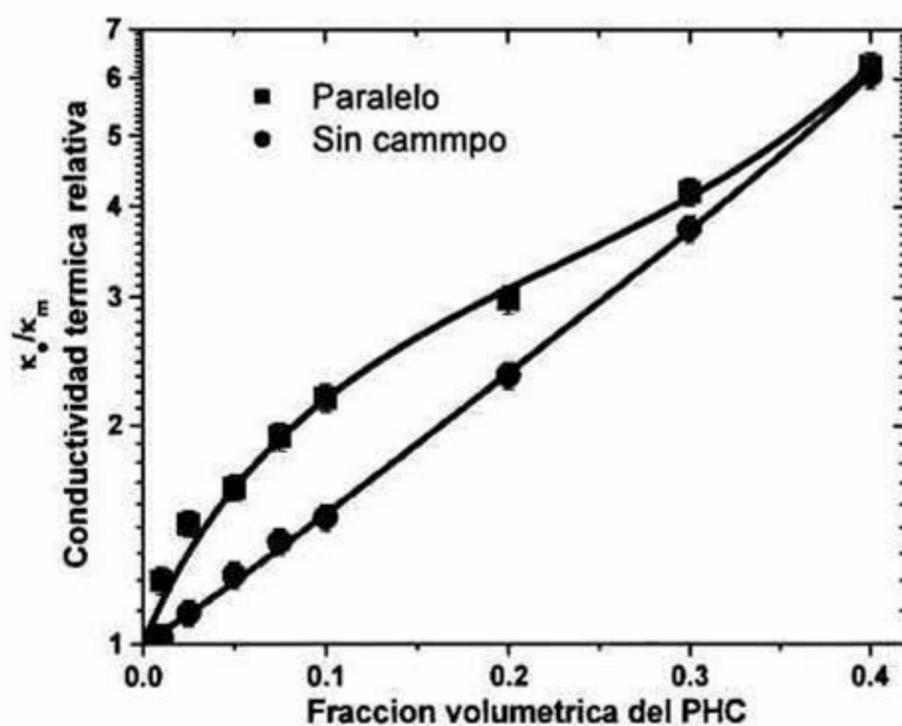


Figura 4.11. Ajuste de Nielsen con factor de forma $A=A(\theta)$ para la conductividad térmica relativa con y sin campo.

4.3 Fluidos Magnetorreológicos

Los resultados de las propiedades térmicas en los fluidos magnetorreológicos son muy similares a los obtenidos en las muestras sólidas de los materiales compuestos microestructurados. Se puede advertir en las graficas de las figuras 4.12 y 4.13 y 4.15, que en este caso se aprecian cambios en la difusividad térmica cuando el flujo de calor es perpendicular al flujo de campo magnético (triángulos horizontales), pero al igual que para los cambios de la difusividad con campo paralelo, estos se aprecian más alrededor del 10-15% de fracción volumétrica del PHC.

La fracción volumétrica más grande de los polvos de hierro que se estudio fue $\varphi = 0.30$, ya que a concentraciones más grandes la viscosidad del fluido es tan alta que no se pudieron llevar a cabo el barrido en espesor de la muestra para medir su difusividad térmica por medio del COT, debido principalmente al diseño de la celda y al arreglo experimental seleccionado, en el que el barrido se lleva a cabo de tal forma que se incrementa el espesor de la muestra. Para poder medir fluidos de alta viscosidad es necesario hacer barridos en el espesor de tal forma que el espesor disminuya.

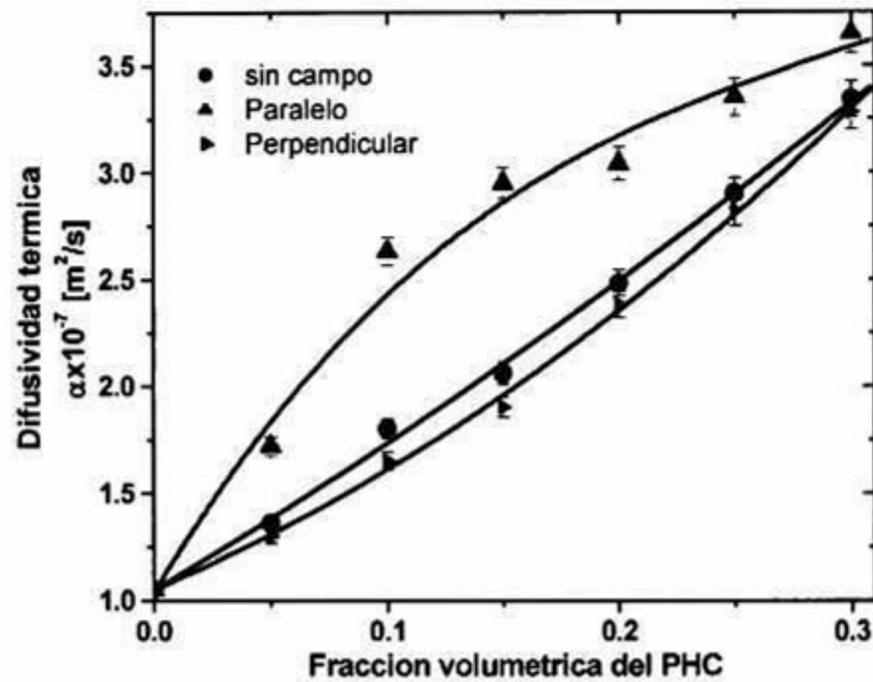


Figura 4.12. Difusividad térmica efectiva de los FMR en función de la fracción volumétrica de PHC cuando se aplica a estos un campo magnético uniforme paralelo y perpendicular al flujo de calor. También se muestra la difusividad térmica del FMR sin la aplicación del campo magnético. Las líneas solo sirven como guía al ojo.

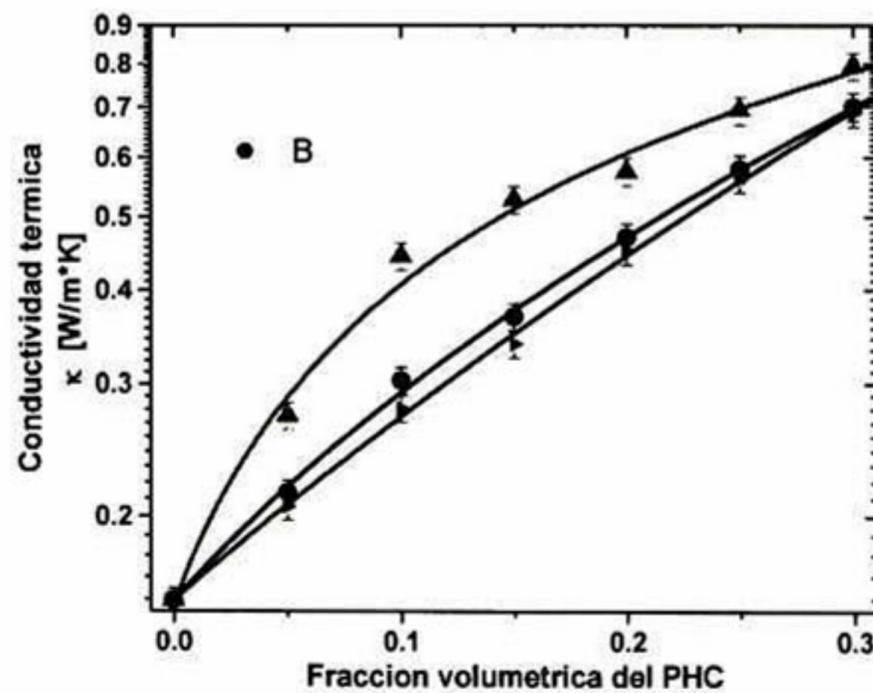


Figura 4.13. Conductividad térmica efectiva de los FMR cuando se aplica a estos un campo magnético uniforme paralelo y perpendicular al flujo de calor. También se muestra la difusividad térmica del FMR sin la aplicación del campo magnético. Las líneas solo sirven como una guía visual.

Cuando se comparan los resultados de la conductividad térmica con los modelos de conductividad efectiva previamente establecidos en la sección 3, pudimos observar de nuevo, que los modelos que solo consideran formas esféricas no se ajustan a los datos experimentales, y aquellos que consideran factor de forma (Hamilton-Crosser, Lewis-Nielsen) orientación y fracción volumétrica máxima (Lewis-Nielsen) se ajustan a los valores encontrados en los experimentos. Sin embargo, es importante mencionar que a pesar de emplear el mismo Polvo de hierro en los dos tipos de materiales, los valores de esfericidad y factor de forma ajustados en los modelos, resultaron diferentes (Hamilton-Crosser: CPME, $\Psi = 0.665$, FMR, $\Psi = 0.37$ y Lewis-Nielsen: CPME, $A = 4.16$; FMR, $A = 6.18$).

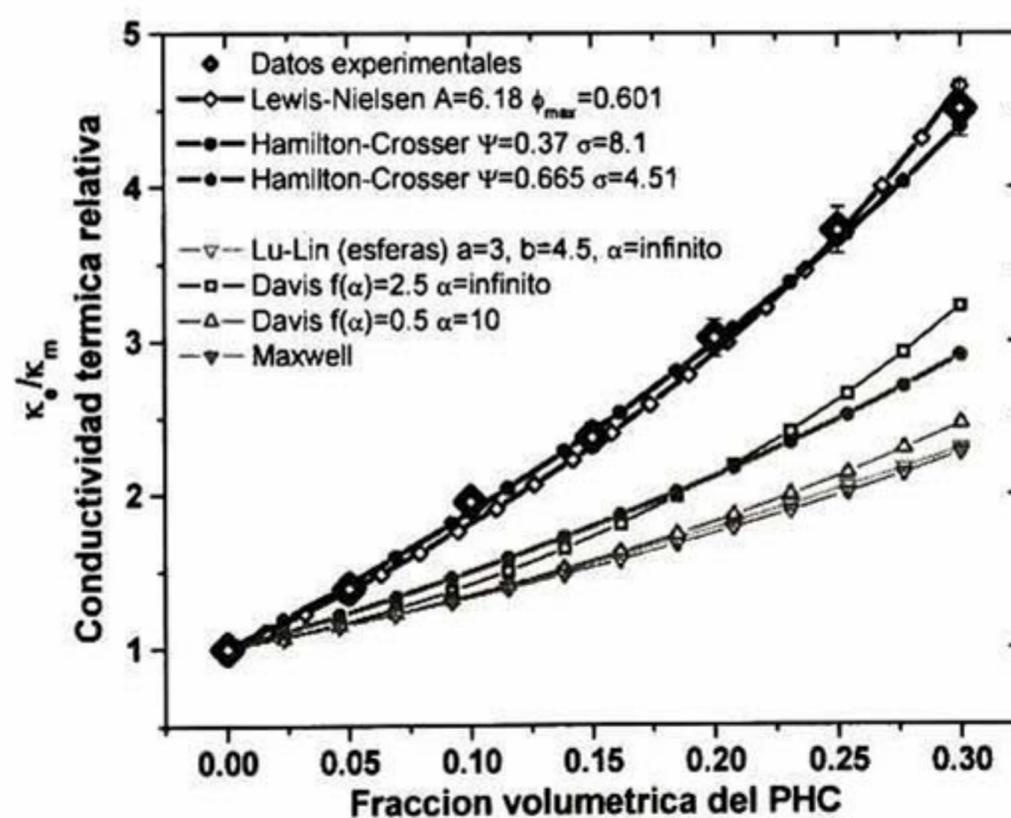


Figura 4.14. Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los FMR sin campo magnético aplicado con los modelos efectivos descritos en el capítulo tres.

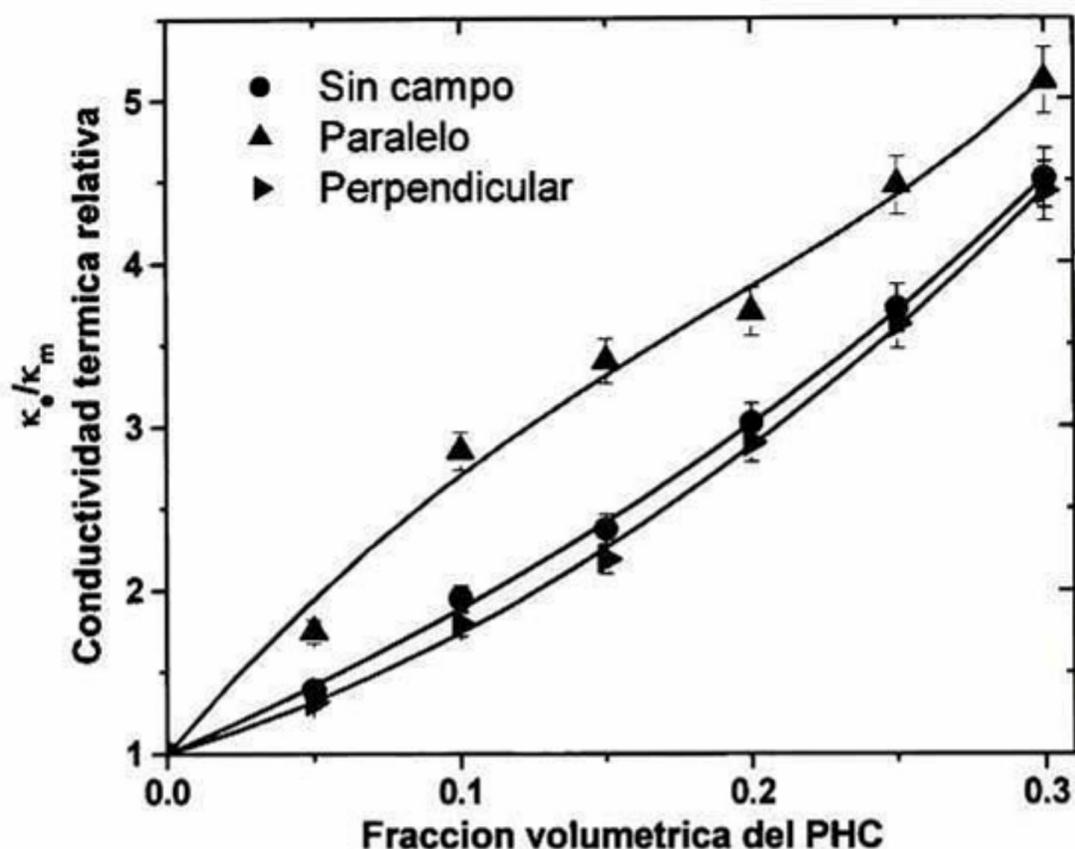


Figura 4.15. Conductividad térmica relativa de los FMR cuando se aplica campo magnético paralelo (triángulos verticales), campo magnético perpendicular (triángulos horizontales) y sin campo (círculos).

Creemos que este cambio es producido por la diferencia en el tipo de contacto térmico entre la resina poliéster polimerizada -PHC (sólido) y el contacto idealizado aceite de silicón-PHC (líquido). Ya que al fraguarse la resina poliéster, se contrae produciendo interfases con las partículas de hierro, térmicamente imperfectas, generándose entonces, una resistencia térmica por contacto. Por otro lado, es bien conocido que el contacto térmico perfecto de un sólido, se tiene cuando este tiene contacto con un fluido, que es el caso presentado en los FMR.

Al igual que en los resultados obtenidos para los CPME con campo magnético paralelo, aplicamos el modelo de Lewis-Nielsen con factor de

forma y orientación en función de la fracción volumétrica de forma polinomial cuadrática, es decir: $A = a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2$. Llevando a cabo los ajustes con el modelo, y comparando con el valor cuando se considera a este factor como una constante, podemos apreciar claramente que a concentraciones bajas se tiene la máxima diferencia entre este factor, ya que el mecanismo de microestructuramiento en los FMR es el mismo que en los CPME, y que cuando no se aplica campo se tienen prácticamente los mismo valores para toda ϕ (figura 4.17).

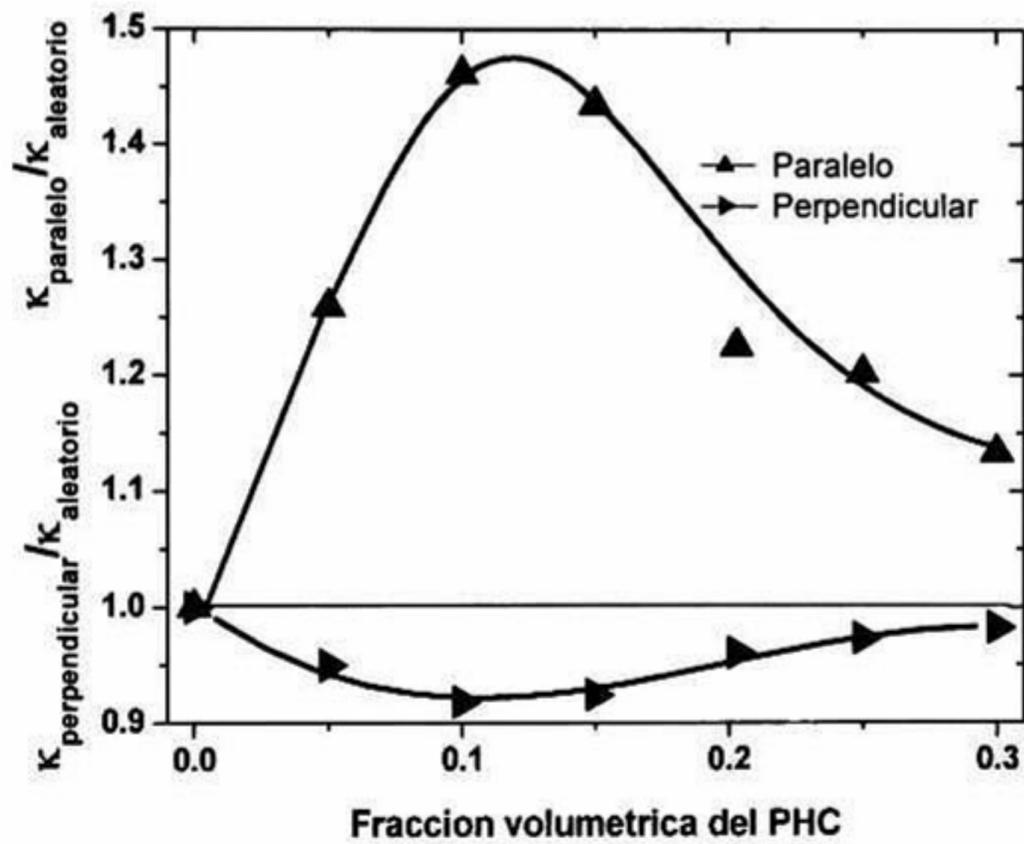


Figura 4.16. Incremento porcentual de la conductividad térmica con campo paralelo y perpendicular al flujo de calor con respecto a las muestras con partículas dispersas aleatoriamente, es decir con campo magnético nulo $B = 0$.

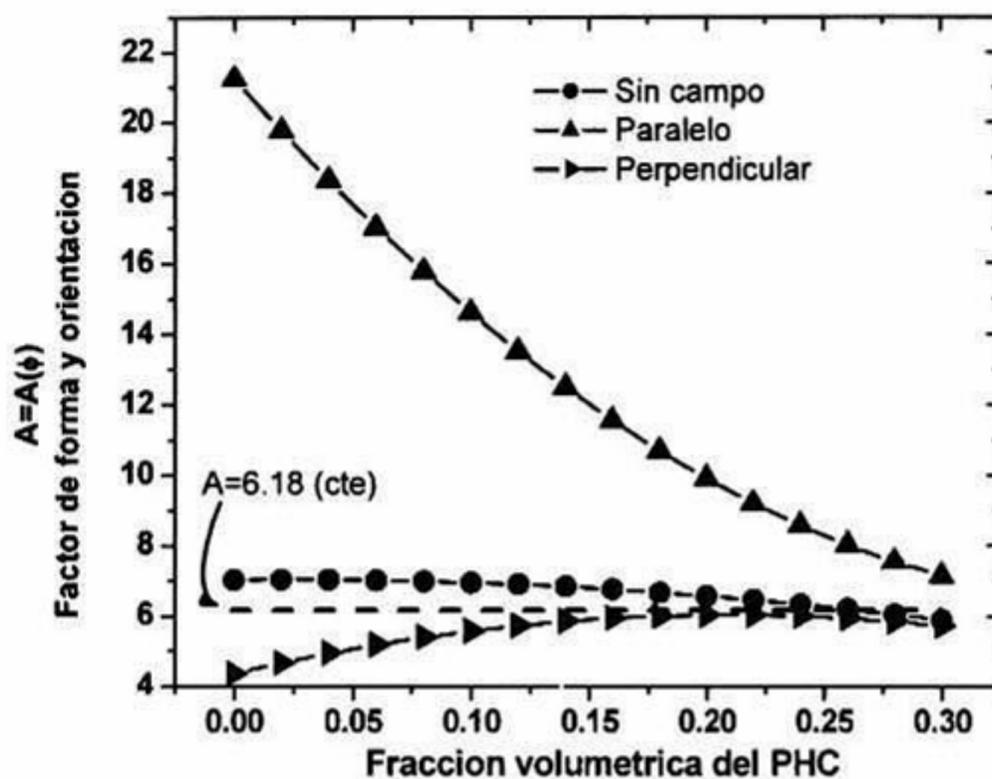


Figura 4.17. Factor de forma en función de la concentración volumétrica para la configuración de campo nulo, campo paralelo y perpendicular al flujo de calor.

En las mediciones de la difusividad térmica de los FMR, fue imposible aplicar el flujo de campo magnético que se empleó para preparar las muestras de CPME (1000 Gauss), ya que la corriente que se necesita para generar este flujo magnético, calienta mucho las bobinas Helmholtz y produce errores en la medición de la difusividad térmica. El flujo magnético empleado para medir los cambios en las propiedades térmicas en los FMR fue de 300 Gauss. Se llevaron a cabo pruebas a mayores campos magnéticos y se pudo apreciar un aumento en la difusividad térmica. Actualmente se está fabricando una bobina Helmholtz enfriada con agua, para alcanzar campos más grandes, que produzcan un valor de difusividad térmica de saturación.

Como se puede observar en la figura 4.16 con 300 Gauss se obtuvo un incremento máximo en la conductividad térmica del 48% entre el 10% y el

15% de concentración (triángulos verticales) y un decremento del 9% para las mismas concentraciones (triángulos horizontales) con campo magnético perpendicular al flujo de calor.

4.4 Ferrofluidos

La difusividad y conductividad térmica de los FF en función de la concentración volumétrica de las nanopartículas de magnetita se presentan en las graficas 4.18 y 4.19 respectivamente.

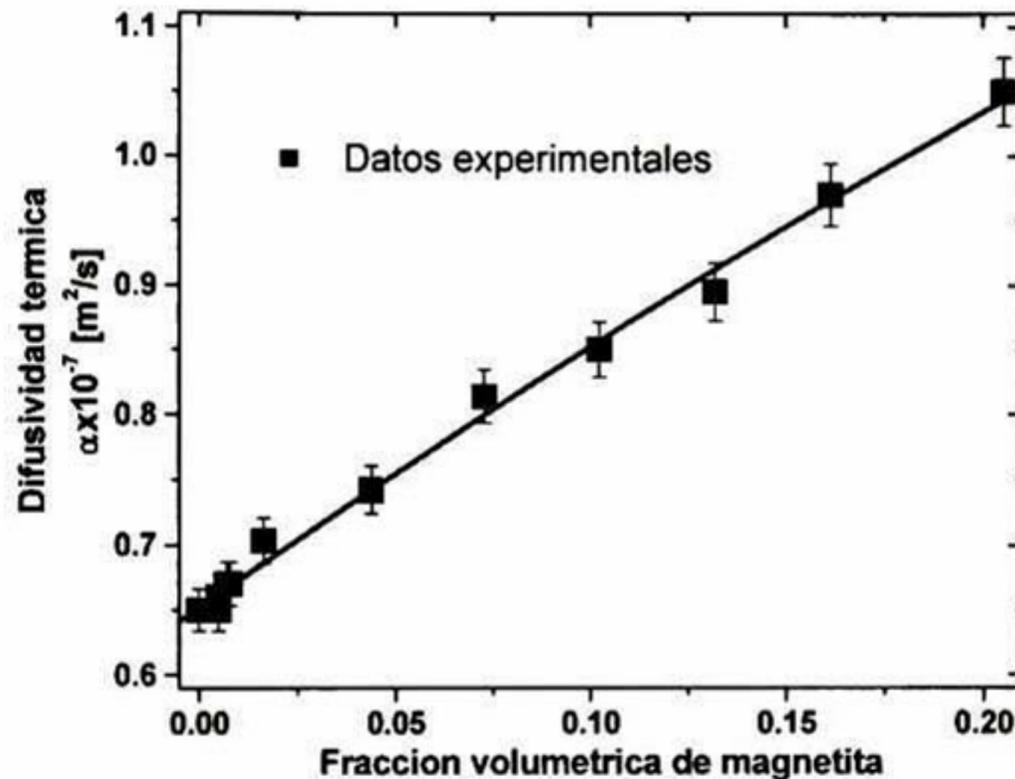


Figura 4.18. Difusividad térmica efectiva de los FF

No se detectaron cambios en estas propiedades como función del campo magnético, a pesar de que el flujo de campo magnético aplicado al llevar a cabo las mediciones térmicas, fue de más del triple (300 Gauss) del de saturación que reporta el fabricante ($B_{sat} = 90 Gauss$)

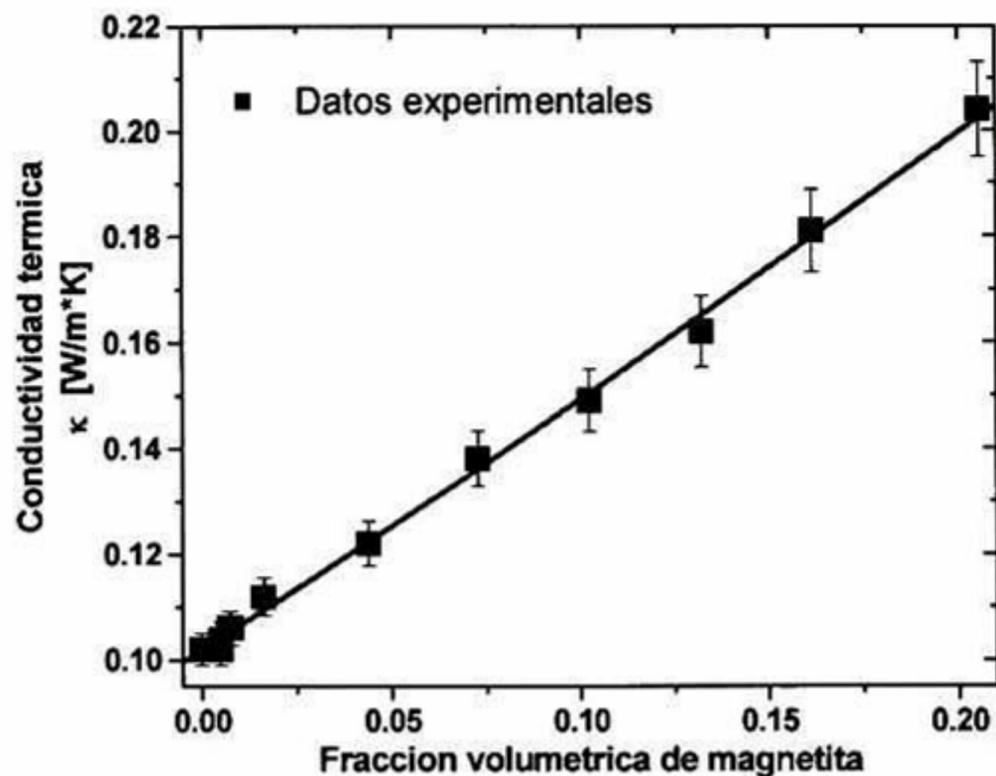


Figura 4.19. Conductividad térmica efectiva de los FF.

El hecho de que no se haya observado cambio en la conductividad térmica en función del campo magnético, es un resultado muy interesante, ya que aunque inicialmente se afirmaba que en los FF no se generaba una microestructura cuando se aplicaba un campo magnético, recientes investigaciones [94, 95] indican todo lo contrario, pudiéndose incluso observar por medio de imágenes en TEM una estructura formada por el aglomeración de cadenas de nanopartículas de magnetita (figura 4.18(b)). Nuestra explicación al nulo incremento en la propiedades térmicas con campo magnético, tiene que ver con el tipo de contacto que se presenta entre las nanopartículas, ya que para evitar la aglomeración debido a la atracción magnética entre estas, se añade durante la sinterización del fluido una pequeña cantidad de surfactante [96], que se adhiere a las partículas (en forma de “nacelles”) como se aprecia en la figura 4.18(a), formando una capa de 2nm de ancho alrededor de estas y que tiene como fin el generar un repulsión

electrostática que este en equilibrio con la atracción magnética y evitar así la aglomeración y produciendo por lo tanto una suspensión coloidal muy estable a pesar de que se apliquen campos magnéticos muy intensos a estos FF.

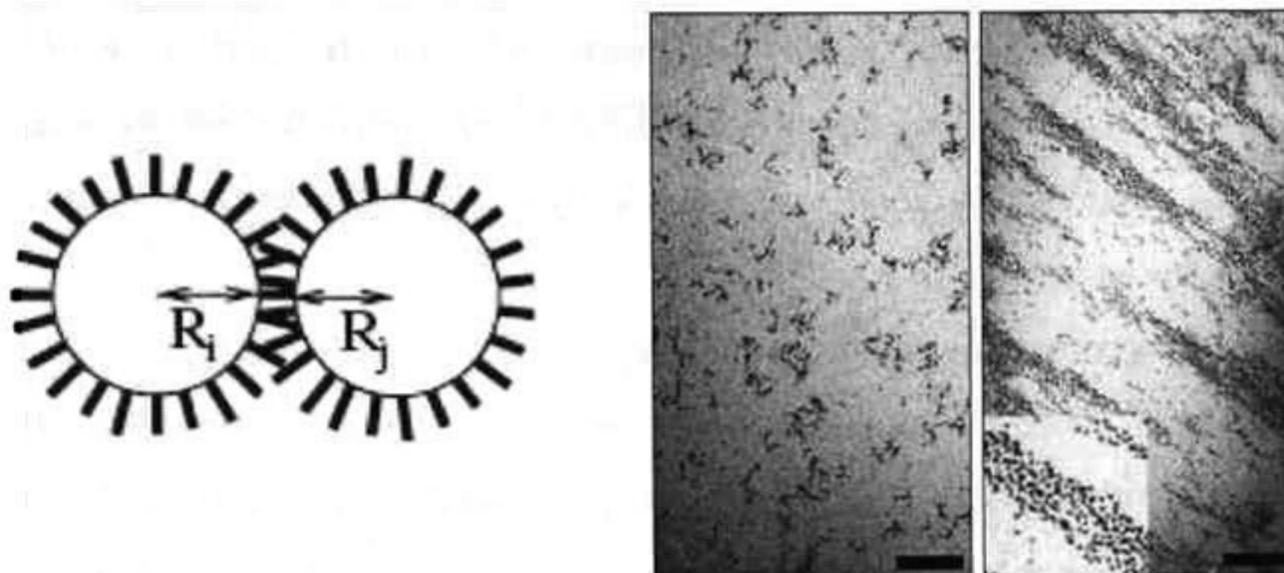


Figura 4.20. Las moléculas de surfactante generan una repulsión eléctrica entre las partículas, por lo mismo el contacto físico entre estas es muy pobre o inexistente, lo cual genera cierta resistencia térmica entre las nanopartículas. (b) Imagen en TEM de Ferrofluidos con y sin campo magnético externo (izquierda, derecha respectivamente). Claramente se puede observar en el recuadro de la imagen derecha, que a pesar de que las partículas se aglomeran a lo largo de las líneas de campo magnético, estas no se tocan [6].

Esta capa de surfactante y la consecuente repulsión entre las partículas, genera un contacto térmico muy pobre entre partícula y partícula mostrado en la figura 4.18 (b). Debido a que la conducción de calor es muy sensible al tipo de contacto (condiciones de frontera) se observó que no es posible deducir un estructuramiento en este tipo de materiales por medio de métodos térmicos y no así por otros métodos no ópticos que se reportan en la literatura [95]

A finales de los 90's se reportó un incremento inusitado en la conductividad térmica de suspensiones coloidales de nanopartículas del orden de 10nm de diámetro para concentraciones muy bajas (menores al 1%) [97]. A raíz de ese artículo se ha generado mucha investigación e interés en este tipo de fluidos o "*Nanofluidos*" como una alternativa más eficiente en el transporte

de calor por medios convectivos para refrigeración o enfriamiento de microsistemas [98]. Debido a estos reportes esperábamos también observar un aumento anómalo en la conductividad térmica de los FF (EMG-900) a bajas concentraciones, pero como se puede ver en la gráfica 4.19, el comportamiento de la conductividad térmica está completamente de acuerdo con los modelos de conductividad efectiva reportados en la literatura y, mostrados en la sección 3.

Concordando perfectamente con el de Hamilton-Crosser con una esfericidad $\Psi = 0.683$ es decir $\sigma = 4.4$, recordemos que si se tuvieran esferas perfectas, $\Psi = 1$ y $\sigma = 3$, pero como se puede ver en la imagen de la figura 4.18b, las nanopartículas de magnetita no son propiamente esféricas. El modelo de Lewis-Nielsen también ajusta muy bien. Se consideró un empaquetamiento máximo de esferas uniformes aleatoriamente dispersas sin asentamiento máximo. Y con un factor de forma libre que ajustó al valor de $A = 3.01$, para esferas perfectas $A = 1.5$ y para aglomerados clásicos, se tiene $A = 2.5$, por lo que el valor encontrado es muy probable.

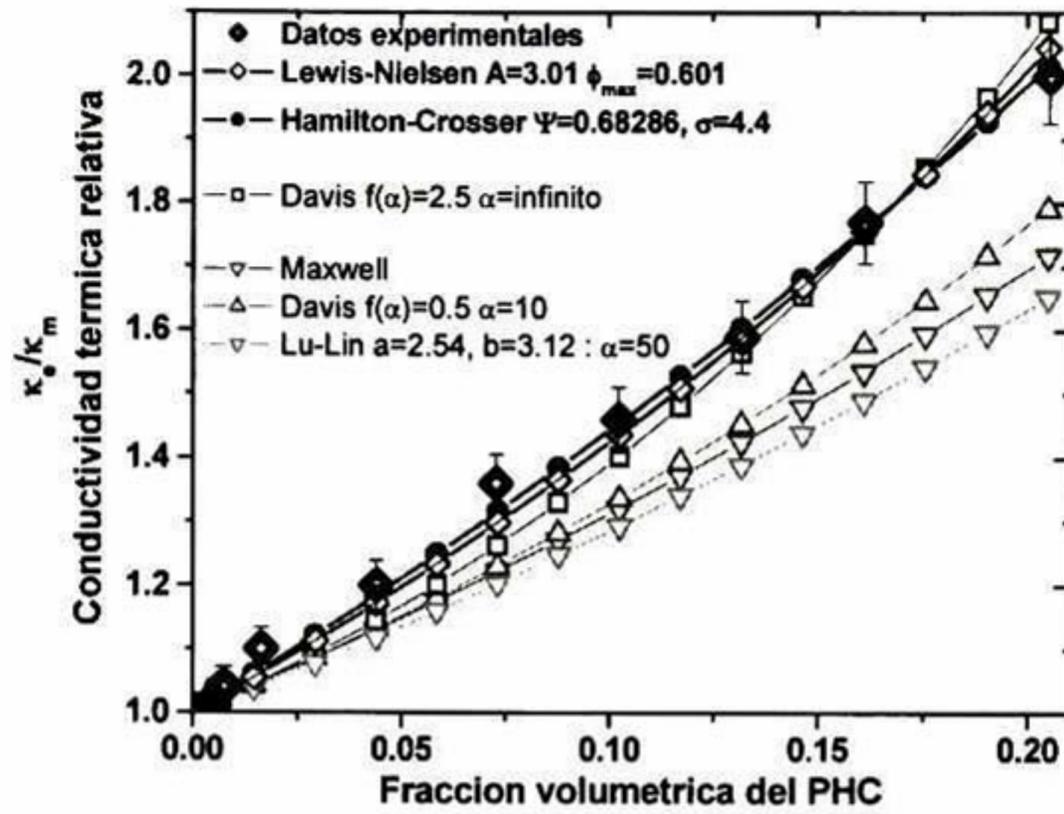


Figura 4.21. Comparación de los datos experimentales de la conductividad térmica efectiva en los FF en función de la concentración volumétrica, con respecto a los modelos efectivos.

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

Las conclusiones de este trabajo de tesis son las siguientes:

- Es posible, por medio de la aplicación de un campo magnético uniforme de mediana intensidad (1000 Gauss), generar orden en la microestructura de suspensiones de polvo de hierro carbonilo inmersos en resinas de poliéster. Utilizando técnicas de radiometría fototérmica en el infrarrojo, en la configuración de transmisión se demostró que los efectos en la difusión térmica, inducidos por la anisotropía son mayores a concentraciones medias (10% a 15%) de hierro carbonilo.
- En sistemas magnetorreológicos en forma de suspensiones de polvos de hierro carbonilo en aceite de silicón, aplicando campos magnéticos de 300 Gauss, usando la técnica de Cavidad de Ondas Térmicas, se estudio la difusión de calor paralela y perpendicular al campo. En los magnetoreologicos al igual que en los materiales microestructurados en base de resina de poliéster, se encontró que los efectos en la difusión térmica, inducidos por la anisotropía son mayores a concentraciones medias (10% a 15%) de hierro carbonilo.

- En los materiales microestructurados, se demostró que el calor se propaga más fácilmente a través de las estructuras tipo cadena originadas por el campo. El incremento en la conductividad térmica originado por la aplicación de un campo magnético paralelo al flujo de calor, esta en función de la concentración volumétrica de las micropartículas metálicas. Usando el modelo efectivo de Lewis-Nielsen y considerando el factor de forma y orientación $A = A(\phi)$, se estimó el cambio en la estructura del material como función de la fracción volumétrica y campo magnético. Observándose que a concentraciones altas, los valores del factor de forma con campo y sin campo son prácticamente iguales.
- En los sistemas microestructurados, en los cuales el campo magnético aplicado es nulo, es posible analizar la geometría de las micropartículas a través de modelos que consideran este factor como son el de Hamilton-Crosser, Hatta-Taya, Hashin-Shtrikman y Lewis-Nielsen.
- En ferrofluidos formados por nanopartículas de magnetita (cubiertas por un surfactante de ácido oleico) en una solución de parafina y aplicando un campo magnético de 300Gauss se demostró que el campo aplicado no genera efectos apreciables en las propiedades térmicas. Este resultado se atribuyó al efecto de la resistencia térmica entre nanopartículas, las cuales no están aglomeradas gracias al surfactante.

Las perspectivas de este trabajo de tesis son las siguientes:

Derivado de los resultados de este trabajo de investigación, se presentan una serie de perspectivas y oportunidades de trabajo futuro. Entre los sistemas relevantes a estudiar se encuentran los sistemas constituidos a base de una solución con nanotubos de carbono con nanopartículas de magnetita en su interior. La particularidad de este material, es que bajo campos magnéticos muy pequeños (menores a 100 Gauss) es posible orientar los sistemas de nanotubos de carbono con magnetita en dirección de las líneas de campo magnético [99]. Aprovechando estas propiedades de polarización, que permiten realizar un microestructuramiento del sistema, en principio es posible controlar las propiedades de transporte térmico de estos sistemas y generar anisotropía en las mismas.

Adicionalmente la radiometría fototérmica infrarroja, es una técnica apropiada para estudiar las propiedades de transporte térmico en sistemas de elastómeros delgados y en forma de películas, formando sistemas compuestos con cargas de nanotubos de carbono. Entre las posibilidades de aplicación de estos sistemas, se encuentra su utilización como material de interfase de baja conductividad térmica, el cual es de especial interés en la industria electrónica.

Por otra parte, la instrumentación asociada con el uso de las técnicas fototérmicas como herramientas de investigación, requieren de constantes mejoras en su diseño, configuración experimental y desarrollo de modelos teóricos. En particular se pretende rediseñar la Cavity de Ondas térmicas de tal forma que sea posible el estudio simultáneo de propiedades ópticas y térmicas de sistemas líquidos.

Referencias

- [1] H. Vargas; L. C. M. Miranda, *Physics Reports*, vol. 161, num. 2, pags. 43-101, (1988).
- [2] Mandelis, Andreas, "Diffusion-Wave Fields : Mathematical Methods and Green's Functions", ed. Springer, (2001).
- [3] Masahide Terazima, Noboru Hirota, Silvia E. Braslavsky, Andreas Mandelis, Stephen E. Bialkowski, Gerald J. Diebold, R. J. D. Miller, Danièle Fournier, Richard A. palmer, and Andy Tam. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 76, num. 6, pags. 1083–1118, (2004).
- [4] H. Vargas; L. C. M. Miranda, *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, num. 1, pags. 794-799, (2003).
- [5] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura, and K. Hirao, *Optics Express*, vol. 15, num. 9, pags. 5674-5686, (2007).
- [6] D. D. M. Wayner, J E. Lusztyk, D. Page, K. U. Ingold, P:Mulder, L. J. J. Laarhoven, y H. S. Aldrichs, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117 num. 34, pags. 8737-8744 (1995).
- [7] M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri, and R. Pizzoferrato, *Journal of Applied Physics*, vol. 72, num. 3, pags. 1096-1100, (1992).
- [8] Andreas Mandelis y Edwin K. M. Siu, *Physical Review B*, vol. 34, num. 10, pags. 7209-7221, (1986)
- [9] Abhijit Sengupta, M. Terazima y M. D. Fayer, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96 num. 21, pags. 8619-8626, (1992)
- [10] K. Raj y R. Moskowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 85, num. 1-3, pags 233-245, (1990).

- [11] J Wang, G Meng, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, vol. 215, num. 3, pags. 165-174, (2001).
- [12] Carl Zweben, JOM-Journal of the Minerals Metals and Materials Society, vol. 50 num. 6 pags. 47-51, (1998).
- [13] Carl Zweben, JOM-Journal of the Minerals Metals and Materials Society, vol. 44 num. 7 pags. 15-23, (1992).
- [14] A. G. Bell, American Journal of Science, vol. 20, pag. 305, (1880).
- [15] J. Tyndall, Proceedings of the Royal Society, London, vol. 31, pag. 307, (1881).
- [16] W. G. Roentgen, Philosophical Magazine, vol. 11, num. 5, pag. 308, (1881).
- [17] A. G. Bell, Philosophical Magazine., vol. 11, num. 5, pag. 510, (1881).
- [18] Allan Rosencwaig and Allen Gersho, Journal of Applied Physics, vol. 47, num. 1, pags. 64-69, (1976).
- [19] Stephen E. Bialkowski, "Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical análisis", vol. 134 in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [20] Darryl D. Almond, Pravin M. Patel, "Photothermal Science and Techniques", Chapman & Hall, (1996).
- [21] Andreas Mandelis and Martin M. Zver, Journal of Applied Physics, vol. 57, num. 9, pags. 4421-4430, (1985).
- [22] P. K. John, L. C. M. Miranda, y A. C. Rastogi, Physical Review B, vol. 34, num. 6, pags. 4342-4345, (1986).
- [23] Andrew C. Tam, Review of Modern Physics, vol. 58, num. 2, pags. 381-431, (1986)

- [24] A. Calderón, J. J. Alvarado-Gil, Yu. G. Gurevich, A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, H. Vargas y L. C. M. Miranda, *Physical Review Letters*, vol. 79, num. 25, pags. 5022-5025 (1997).
- [25] Warren Jackson y Nabil M. Amer, *Journal of Applied Physics*, vol. 51, num. 6, pags. 3343-3353, (1980)
- [26] H. Zhang, S. Gissinger, G. Weides, y U. Netzelmann, *Journal de Physique IV*, vol. 4, (C7), pags. 603-606 (1994).
- [27] A. C. Boccara, D. Fournier, y J. Badoz, *Applied Physics Letters*, vol. 36, num 2, pags. 130-132 (1980).
- [28] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, y D. Fournier, *Applied Optics*, vol. 20, num. 8, pags. 1333-1344, (1981)
- [29] Allan Rosencwaig, Jon Opsal, W. L. Smith, and D. L. Willenborg, *Applied Physics Letters*, vol. 46, num. 11, pp. 1013-1015, (1985).
- [30] A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, A. Ocariz, *Journal of Applied Physics*, vol. 79, Issue 8, pags.3984-3993, (1996)
- [31] M. A. Olmstead, N. M. Amer, S. Kohn, D. Fournier y A. C. Boccara, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 32, num. 3, pags. 141-154, (1983).
- [32] O. W. Kaeding, E. Matthias, R. Zachai, H. -J. Fuber and P. Muenzinger, *Diamond and Related Materials*, vol. 2, num. 8, pags. 1185-1190, (1993)
- [33] A. C. Tam, B. Sullivan, *Applied Physics Letters*, vol. 43, num. 4, pags. 333-335, (1983).
- [34] Miguel Ángel Zambrano Arjona, Tesis de Doctorado, CINVESTAV-Mérida, por publicarse.
- [35] J. A. Sell, "Photothermal Investigations of Solids and Fluids", Academia Press, (1989).

- [36] A. Mandelis, "Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors", Elsevier, (1987).
- [37] A. Mandelis, Principles and perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena, Elsevier, (1992).
- [38] A. Mandelis, "Non-Destructive Evaluations", PTR Prentice Hall, (1994).
- [39] A. Mandelis, P. Hess, "Life and earth Sciences", SPIE Optical Engineering Press, (2001).
- [40] A. Sanchez-Lavega, A. Salazar, "Recent Research Developments in Applied Physics", vol. 3, Transworld Research Network, Trivandrum, (2000).
- [41] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford University Press, ed. (1986).
- [42] A. Salazar, European Journal of Physics, vol. 24 num. 4, pags. 351-358 (2003).
- [43] M. Chirtoc, G. Mihailescu, Physical Review B, vol. 40 num. 4, pags. 9606-9617, (1989).
- [44] John David Jackson, "Classical Electrodynamics", Wiley ed. (1998).
- [45] Allan Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy", John Wiley & Sons Inc, (1990).
- [46] M. Vargas-Luna, G. Gutiérrez-Juárez, J. M Rodríguez-Vizcaíno, J. B. Varela-Najera, J. M. Rodríguez-Palencia, J. Bernal-Alvarado, M. Sosa and J. J. Alvarado-Gil. J. of Physics D-Applied Physics vol. 35, num. 13, pags. 9606-9617, (2002).

- [47] Dorin Dadarlat, Dane Bicanic, Henk Visser, Fulvio Mercuri y Angela Frandas, *Journal of the American Oil Chemists Society* vol. 72 num.3, pags. 273-279 (1995).
- [48] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis, *Journal of Applied Physics*, vol. 88, num. 11, pags. 6815-6820 (2000).
- [49] George B. Arfken y Hans J. Weber, "Mathematical Methods for Physicists", Academic Press, (2000).
- [50] R. C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, (1987).
- [51] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho, and M. C. Nicolau, "Thermal Diffusivity", "Thermal Conductivity", "Heat Capacity", (1973)
- [52] Sydney B. Lang, *Physics Today*, vol. 58, num. 8, pags. 31-36, (2005)
- [53] G. M. Sessler, "Electrets", Springer-Verlag, (1980).
- [54] W. S. Yan, R. Zhang, X. Q. Xiu, Z. L. Xie, P. Han, R. L. Jiang, S. L. Gu, Y. Shi, and Y. D. Zheng, *Applied Physics Letters*. vol. 90, 212102, (2007).
- [55] John G. Webster Editor, "Measurement instrumentation and sensors", handbook, CRC Press, (1999).
- [56] A. Mandelis, J. Vanniasinkam, S. Budhudu, A. Othonos, y M. Kokta, *Physics Review B*, vol. 48, num. 10, pags. 6808-6821, (1993).
- [57] J. Shen, A. Mandelis, *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, num. 10, pags. 4999-5005 (1995)
- [58] J. Shen, A. Mandelis, B. D. Aloysius, *International Journal of Thermophysics*, vol. 17, num. 6, pags. 1241-1254 (1996)
- [59] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis, J. A. Garcia, *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, num. 7, pags. 2933-2937, (2000).
- [60] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis, J. A. Garcia, *Analytical Sciences*, vol. 17, num. SI, pags. S519-S522, (2001).

- [61] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis, *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, num. 6, pags. 2949-2952, (2001).
- [62] A. Matvienko, A. Mandelis, *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, num. 10, pags. 104901, (2005).
- [63] A. Matvienko, A. Mandelis, *International Journal of Thermophysics*, vol. 26, num. 3, pags. 837-854, (2005).
- [64] José Manuel Terrón Robles, Tesis de Doctorado : Aplicación de las técnicas fototérmicas al control no destructivo en materiales inhomogéneos, Universidad del País Vasco, (2001).
- [65] J. C. Maxwell, "A Treatise on Electricity and Magnetism", Dover (3rd Ed.), New York, (1954).
- [66] J. W. Strutt (Lord Rayleigh), *Phil. Mag.* Vol. 5, num. 34, pags. 431-502 (1892).
- [67] D. J. Jeffrey, *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, vol. 335, num. 1602, pags. 355-367, (1973).
- [68] R. H. Davis, *International Journal of Thermophysics*, vol. 7, num. 3, pags. 609-620, (1986).
- [69] D.M. Bigg, *Advances in Polymer Science*, vol. 119, pag. 1, (1995).
- [70] Shih-Yuan Lu y Hway-Chi Lin, *Journal of Applied. Physics.* vol.79, pag. 6761, (1996).
- [71] R. L. Hamilton y O. K. Crosser, *I&EC Fundamentals*, vol. 1, pag. 187, (1962).
- [72] Z. Hashin y S. Shtrikman, *Journal of Applied Physics*, vol. 33, num. 10, pag. 3125, (1962).
- [73] Hiroshi Hatta y Minoru Taya, *Journal of Applied Physics*, vol. 58, num. 7, pags. 2478-2486, (1985).

- [74] Lawrence E. Nielsen, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, vol.13, pag. 17, (1974).
- [75] A. Einstein, *Ann. Phys.* vol. 19, pags. 371-381, (1906).
- [76] J. Rabinow, *AIEE Trans.*, vol. 67, pag. 1308, (1948).
- [77] Mark R. J., Jonathan W. B., and J. D. Carlson, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 10, num. 1, pag. 5-13, (1999)
- [78] Felt DW, Hagenbuchle M, Liu J, et al., *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 7, num. 5, pag. 589-593, (1996)
- [79] M. Mohebi, N. Jamasbi and Jing Liu, *Physics Review. E*, vol. 54, pag. 5407, (1996).
- [80] H. Li, X. Peng, and W. Chen, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 16, pag. 653, (2005).
- [81] Seval Genç, *Synthesis and Properties of Magnetorheological (MR) Fluids*”, Tesis de Doctorado, University of Pittsburgh (2002).
- [82] K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 149 num. 1-2, pags. 174-180, (1995).
- [83] K. Raj y R. Moskowitz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 85, pag. 233, (1990).
- [84] <http://www1.jsc.nasa.gov/er/seh/ind95.html>
- [85] A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova, *Physical Review E*, vol. 64, num. 4, pag. 041405-041417, (2001).
- [86] Tourinho FA, Campos AFC, Aquino R, et al., *Brazilian Journal of Physics*, vol. 32 num. SI, pags. 501-508 (2002).
- [87] L. Taylor, “*Metals Handbook 1: Properties and selection of Metals*”, (American Society for Metals), (1961).
- [88] I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed, E. J. Lavernia, *Journal of Materials Science*, vol. 26, num. 5, pags. 1137-1156, (1991).

- [89] Jun Shen, Andreas Mandelis, and Helen Tsai, Review of Scientific Instruments, vol. 69, num. 1, pags. 197-203, (1998).
- [90] Alistair M. Stephen, "Food Polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. (1995)
- [91] Severian Dumitriu, Editor. "Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility", New York : Marcel Dekker, (1988)
- [92] R. Medina-Esquivel, J. M. Yáñez-Limón y J. J. Alvarado-Gil. J. Phys. IV France, vol. 125, pags. 811-815, (2005).
- [93] Salvatore Torquato, "Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties", Springer-Verlag, (2002)
- [94] K. Butter, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, G.J. Vroege & A.P. Philipse, Nature Materials, vol. 2, pag. 88 (2003).
- [95] R Pelster, A Spanoudaki and T Kruse, J. Phys. D-Appl. Phys. vol. 37, pags. 307-317, (2004).
- [96] K. Butter, A. P. Philipse and G. J. Vroege, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 252, pag. 1 (2002).
- [97] Eastman J. A., Choi S. U. S., Li S., et al., Applied Physics Letters, vol. 78 num. 6, pags.718-720 (2001).
- [98] J. A. Eastman, S. R. Phillpot, S. U. S. Choi, et al., Annual Review of Materials Research, vol. 34 pags. 219-246, (2004).
- [99] Korneva G., Ye H. H., Gogotsi Y., et al., Nano Letters, vol. 5, num. 5, pags. 879-884 (2005).

Anexos

J. Phys. IV France 125 (2005) 811-815

© EDP Sciences, Les Ulis

DOI 10.1051/jp4/2005125187

Measurement of phase transitions and thermal diffusivity in agar using a thermal wave resonator cavity

R. Medina-Esquivel¹, J.M. Yáñez-Limón¹ and J.J. Alvarado-Gil²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, Mexico

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Mérida, Mexico

Abstract. In the present work, the photopyroelectric (PPE) technique is proposed using a Thermal Wave Resonator Cavity (TWRC) to measure the temperature dependence of the thermal diffusivity of agar. Also, to determine the liquid to gel phase transition temperature on several agar concentration samples. The thermal diffusivity of agar as a function of temperature was measured by means of a cavity length variation due to thermal expansion of the TWRC, instead of the typical mechanic length variation through a micrometer. A change in the liquid to gel transition phase temperature was detected as a function of agar concentration, getting lower values as the agar concentration decrease.

1. INTRODUCTION

The agars are complex polysaccharides molecules extracted from certain species of red algae often from *Pterocladia*, *Gelidium* and *Gracilaria* species. Agar is defined as a hydrophilic colloid, insoluble in cold water but soluble in boiling water. Due to its ability to produce reversible gels, it has been extensively used as gelling agent in molecular microbiology techniques, and in the food industry. In the latter it is important in order to maintain colloidal solution in beverages. The most important property of agar is its ability to form reversible gels as a function of temperature, which melts by heating (about 90 °C) and reset on cooling (between 32°C to 40°C), in accordance with the product seller (Bioxon) table properties. The gelling cycle can be repeated indefinite number of times without losing the mechanical and thermal properties of the substance. These properties make it useful as a prototype model for all gelling systems. We will focus mainly on the thermal diffusivity characterization of the substance around the liquid to gel phase transition.

Traditionally, the Photothermal techniques (PT) used variable modulation frequencies in order to measure the thermal properties [1-4]. In the TWRC it is possible to measure those properties by means of a thickness sample scan, through a known relative cavity length variation [5-7]

In the present work, we measure the thermal diffusivity of agar as a function of temperature by means of a cavity length variation due to thermal expansion of the TWRC, instead of the typical mechanic length variation through a micrometer.

2. THEORY

The pyroelectric signal $V(L, \alpha, \omega)$ in the TWRC, according with the theory is given by [7,8]

$$V(L, \alpha, \omega) = \text{Const}(\omega) \frac{e^{-\sigma L}}{1 - \gamma_L \gamma_\phi e^{-2\sigma L}} \quad (1)$$

where V is the voltage signal generated in the pyroelectric sensor, $\omega = 2\pi f$, f is the source radiation modulation frequency, L is the cavity length, σ is the complex thermal diffusion coefficient,

defined by $\sigma_i = (1+i)\sqrt{\omega/2\alpha_i}$, in this equation, α_i , is the thermal diffusivity of the liquid sample filling the cavity. The factors given by the γ 's are the interfacial thermal coefficients, defined by $\gamma_{jk} = (1-b_{jk})/(1+b_{jk})$, where $b_{jk} = e_j/e_k$ is the thermal coupling coefficient, defined as the ratio of the thermal effusivities of media j and k , which are "s" for the thermal wave generator (a thin plane aluminium sheet, which serves as a light-heat transducer), "p" the pyroelectric material sensor and "l" for the liquid sample.

As an approximation, we can re-write the expression given in Equation 1 as

$$V(L, \alpha_i, \omega) = \text{Const}(\omega) \exp(-\sigma_i L) \tag{2}$$

This is done by the assumption that for the typical liquids and cavity length, $|\exp(-2\sigma_i L)| \ll 1$. The magnitude of the Equation 2 is $|V(L, \alpha_i, \omega)| = \text{Const}(\omega) \exp(-B_i L)$, thus

$$\ln|V(L, \alpha_i, \omega)| = A(\omega) + B_i L \tag{3}$$

Where $B_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$. Using the Equation 3 is possible to measure the thermal diffusivity of the liquid sample, just by performing an experiment in which the magnitude of the voltage signal is monitored as a function of the relative cavity length. Then, fitting the experimental data to a straight line (using the $\ln|V|$ instead of $|V|$ or in a semi log scale). The thermal diffusivity can be easily obtained with the slope of the line, where $\alpha_i = \pi f / B_i^2$, where B_i is the slope of the Equation 3, so that, we can also write the expression for the thermal diffusivity of the liquid sample as

$$\alpha_i = \frac{\pi f}{\left(\frac{d(\ln|V|)}{dL}\right)_i} \tag{4}$$

If we now consider a temperature variation in the system (TWRC-sample), and due to the fact of thermal expansion of the TWRC materials; cavity length variations takes place as a function of temperature. Considering the thermal dependence of the signal we can write.

$$\left(\frac{d(\ln|V|)}{dL}\right)_i = \left(\frac{d(\ln|V|)}{d\theta}\right)_i \left(\frac{d\theta}{dL}\right)_i \tag{5}$$

Where $(d\theta/dL) = \psi \alpha_i$, being α_i the net thermal expansion of the TWRC. Then, it is possible to measure the thermal diffusivity of the liquid as a function of temperature. It can be written as

$$\alpha_i(\theta) = \frac{\pi f \alpha_i^2}{\left(\frac{d(\ln|V|)}{d\theta}\right)_i} \tag{6}$$

In order to calculate the TWRC thermal expansion, we use distilled water in which we know the term $\alpha_i(\theta)$. Using distilled water in the experiment and applying Equation 6, we get the thermal expansion

$$\alpha_i^2(\theta) = \frac{\alpha_{H_2O}}{\pi f_{H_2O}} \left(\frac{d(\ln|V|)}{d\theta}\right)_{H_2O} \tag{7}$$

Then substituting Equation 7 in Equation 6, and making both experiments (sample in study and water experiment calibration) at the same frequency, we finally get

$$\alpha_s(\theta) = \alpha_{H_2O} \left\{ \left(\frac{d(\ln|V|)}{d\theta} \right)_{H_2O} / \left(\frac{d(\ln|V|)}{d\theta} \right)_s \right\}^2 \quad (8)$$

3. INSTRUMENTATION AND EXPERIMENT

In Figure 1.a it is shown the experimental set-up. The radiation from an Argon ion Laser (Lexel Laser Inc. model 95, in the 488nm line) serving as an excitation source, was modulated by a mechanical chopper (Stanford Research Systems, Inc. model SR540). The signal from the PVDF film pyroelectric sensor (100 μ m thick PVDF film with metalized surfaces) was pre-amplified (home made pre-amplifier) and then sent to a lock-in amplifier (EG&G Princeton Applied Systems, Inc. model 5110). The temperature increase in the TWRC was generated by an electrical resistance sheet, fed using a DC source (AMREL American Reliance). The temperature in the TWRC was measured with a T-type thermocouple connected to a thermocouple monitor (Stanford Research Systems, model SR630).

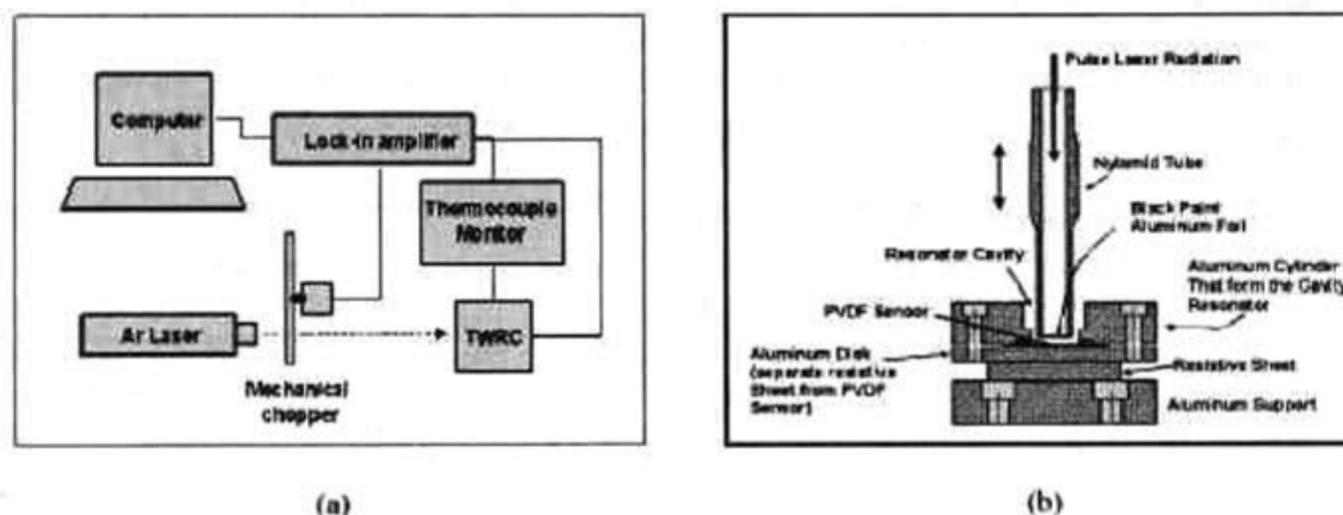


Figure 1. a) Schematic representation of the PPE Experimental set-up. b) Diagram of the Thermal Wave Resonator Cavity.

The Thermal-Wave Resonator shown in Figure 1.b is basically an aluminium cylinder with a hole in their core, in which the liquid sample is hold. Inside this cavity, the Nylamid tube suffers a high thermal expansion (with thermal expansion coefficient of $1.5E-04K^{-1}$). The thermal expansion was useful to do a cavity length scan as a function of temperature, so that, with this device it is possible to do a mechanical length scan (using the micrometer stage) and a thermal length scan (using the thermal expansion).

The experiment was performed setting the power laser at 300mW and modulated at 10.15Hz. The temperature scan was from 70°C to 25°C using free thermalization. We focus on the 30°C to 50°C temperature scale, because the liquid to gel phase transition takes place between 36°C to 40°C on the agar samples with the concentration used in this work (six samples from 1.5% to 4.0% mass weight with an 0.5% variation from sample to sample). The cooling rate at 30°C was 0.27°C/min and at 50°C was 3.72°C/min.

The experimental procedure is: to analyze the amplitude of signal of the sample as a function of temperature. Setting the cavity length (liquid sample thickness) at 250 μ m with temperature at 25°C.

When the instrument is heated to 70°C, due to the TWRC thermal expansion, the thickness decreases approximately to 25µm, once the device reaches that state, the resistive sheet was deactivated to let the TWRC cool down freely to 25°C, and recording the amplitude signals were recorded during this period. Typical measurements are displayed in Figure 2. The thermal diffusivity is calculated using Equation 8. The derivative terms are calculated from the natural logarithm of the signal amplitude versus temperature. Fitting the previous function and getting the derivative of the polynomial obtained (either for the distilled water and the agar sample) we obtain $[d(\ln|V|)/d\theta]_{x_0}$ and $[d(\ln|V|)/d\theta]_x$ respectively. The experiments were conducted three times to make statistical analysis.

4. RESULTS AND DISCUSSION

With the experimental set-up shown in Figure 1.a. and the TWRC from Figure 1.b., measurements with agar (at 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%, 3.5%, 4.0% w/w) were performed. The results are displayed in Figure 2a (just for water, agar at 1.5%w/w and at 4.0%w/w). It is clear that when the phase transition is presented, an abrupt change in the slope of the signal is generated, and consequently a change in the thermal diffusivity. In Figure 2b it is shown the thermal diffusivity as a function of temperature, in the last, the phase transition is more evident as the concentration of agar is higher. The thermal diffusivity was calculated using Equation 8. The liquid to gel phase transition temperatures as a function of agar concentration for 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0 %w/w are 37.0 ± 0.5 , 37.6 ± 0.3 , 37.8 ± 0.2 , 37.6 ± 0.3 , 38.4 ± 0.3 , and 39.7 ± 0.4 °C respectively, showing that for a higher concentration, a higher transition temperature is obtained.

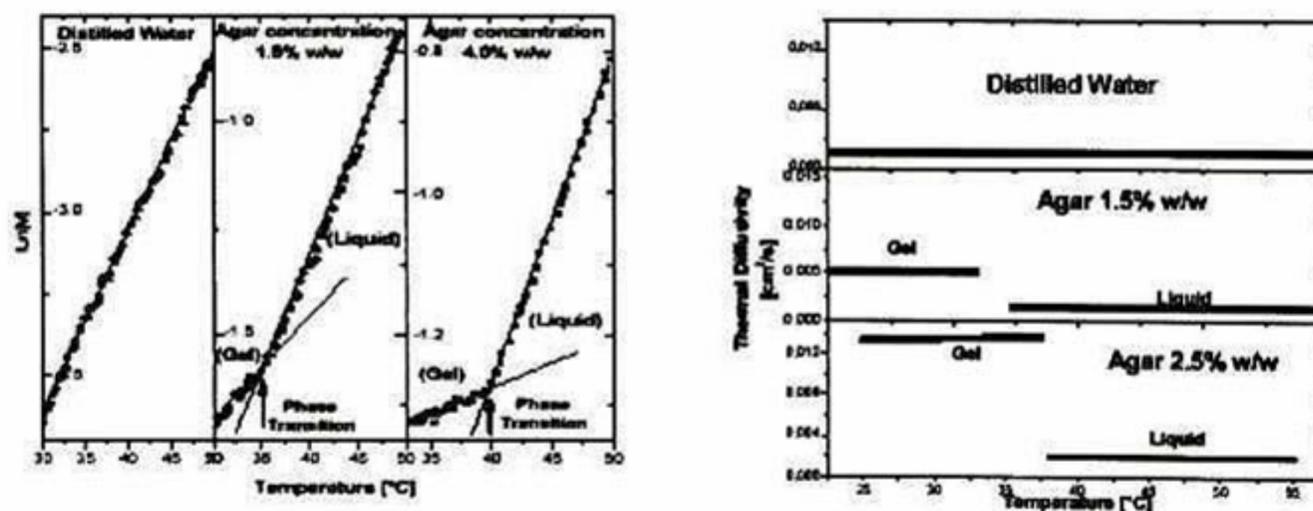


Figure 2. a) Natural logarithm of the signal amplitude vs. Temperature. It is possible to see an abrupt change in the line slope, which proving that a drastic change in the thermal diffusivity is presented during the liquid to gel phase transition. b) Calculation of the thermal diffusivity as a function of temperature of distilled water and two agar concentrations, using Equation 8.

5. CONCLUSIONS

In this work, it is showed that the TWRC can be applied as an alternative, non-expensive technique to calculate the liquid to gel phase transition temperature and thermal diffusivity behaviour as a function of temperature of agar, using the thermal expansion of the TWRC. This technique could also be applied to get precise results with other similar gelling systems and with products from the food industry.

Acknowledgments

We would like to acknowledge the support of CONACyT-SNI, and CONCyTEQ. We also want to acknowledge to Ma. Carmen Delgado, Marcela Gaytan, Eleazar Urbina, Rivelino Flores and Eduardo Morales for their technical assistance. Finally we want to thanks Dr. Arturo Juarez for his help in the TWRC construction.

References

- [1] J. P. Favier, D. Dadarlat, D. Bicanic, K. J. Riezebos, C. Van den Berg and E. Gerkema. *Ins. Sci. & Tech.*, **27**(4), 275-285 (1999).
- [2] D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri and A. Frandas. *JAOCS*, **72**(3), 273-279 (1995).
- [3] D. Dadarlat, D. Bicanic, H. Visser, F. Mercuri and A. Frandas. *JAOCS*, **72**(3), 281-287 (1995).
- [4] J. Thoen, C. Glorieux. *Thermochimica acta* **304/305** (1997) 137-150.
- [5] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis and J. A. Garcia. *Rev. Sci. Instrum.* **70**(1), 2933-2937 (2000).
- [6] J.A.P. Lima, E. Marin, M.S.O. Massunaga, O. Correa, S. L. Cardoso, H. Vargas and L.C.M. Miranda. *Appl. Phys. B*, **73**, 151-155 (2001).
- [7] J. A. Balderas-Lopez, A. Mandelis. *Rev. Sci. Instrum.* **72**(6), 2649-2652 (2000).
- [8] J. Shen and A. Mandelis, *Rev. Sci. Instrum.* **66**(10), 4999-5005 (1995).



Optical study of the photoactivation time of a sol–gel titania suspension in ethanol

A.R. Caamal-Parra^a, R.A. Medina-Esquivel^b, T. Lopez^{c,d},
 J.J. Alvarado-Gil^a, P. Quintana^{a,*}

^a CINVESTAV- Mérida, Departamento de Física Aplicada, A.P. 73, Mérida, Yucatán, México, C.P. 97310, México

^b CINVESTAV-Querétaro, Laboratorio Nanotecnología 2000, C.P. 76230, Querétaro, México

^c Nanotechnology Materials Laboratory, UAM-Recurso General, Procl. Canal de Admiración 3855, Tlalpan 14307, DF, México

^d Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía 'Miguel Velasco Suárez', DF, México

Available online 12 February 2007

Abstract

The photoactivation time of sol–gel nanostructured titania, in an ethanol suspension, was studied by optical methods in the UV–Vis region. Titania activation was induced using a Hg lamp and the process was analyzed using light transmittance. The Hg lamp light beam was transmitted through the sample and collected with a spectrophotometer as a function of time. The titania powder was thermally treated to observe the effect in the photoactivation. When the photoactivation of the titania suspension occurs, the transmittance falls and afterwards, a constant value is reached. It was found that the activation time depends on the crystalline structure and the crystallite size.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 42.25.Bj; 61.10.Nz; 81.07.Bc; 82.31.1a

Keywords: Photocatalytic Nanoparticles; Optical spectroscopy; Photochemical effects; Sol-gels (xerogels); X-ray diffraction

1. Introduction

The preparation and characterization of TiO₂ nanosized materials have been studied due to the advantages and applications of these materials in photocatalysis, electronic devices, etc. [1,2]. In particular, it has been shown that titania is an inexpensive semiconductor useful in removing inorganic and organic pollutants from waste-waters [3–6]. It is known that the synthesis conditions of TiO₂ powders lead to significant variations in their properties and in particular on the photoactivity [7,8].

Usually, titania photoactivation has been measured indirectly by exposing different organic compounds and monitoring their degradation rate [2–6]. Few works have studied the photoreactivity of pure powder TiO₂ by

UV–Vis absorption spectroscopy; for example in a slurry-like phenol system [7], or in water [9].

In this work, we study the photoactivation time of sol–gel titania in an ethanol suspension using light transmittance. The titania powders were previously annealed at 400 °C and 600 °C.

2. Experimental

2.1. TiO₂ sol–gel synthesis, thermal treatment and crystalline characterization

Titania was synthesized by the sol–gel method as reported in [10]. The resultant gel was dried at 70 °C for 12 h and thermally treated at 400 °C and 600 °C during 4 h. Titania structure was analyzed by X-ray powder diffraction (Siemens D5000). X-ray patterns were registered with a step size of 0.02° every 2 s, from 10–70° (2θ). The

* Corresponding author. Tel.: +52 999 134 2142; fax: +52 999 981 2917.
 E-mail address: pquint@mda.cinvestav.mx (P. Quintana).

crystal size of the samples was determined with the Scherrer equation ($t = 0.9\lambda/B\cos\theta$).

2.2. Optical spectroscopic measurements

Previously to the optical measurements, the fresh and heated samples were mixed with ethanol, 0.2 g $\text{TiO}_2/100$ mL. The mixtures were homogenized during 80 min in an ultrasonic bath to obtain a suspension, and kept in 8 mL glass container closed with a plastic cap.

The transmittance spectra of the titania suspensions were obtained using a multichannel fiber optic spectrometer (Ocean Optics Model S2000). In order to avoid sedimentation, a constant stirring was applied during the experiments.

For the transmission experiments, the light beam of a 175 W Hg lamp was sent through the sample in a glass container and was collected using a quartz fibre optic. The obtained spectra generated by the Hg lamp have the following bands in the UV-Vis region: 365, 404, 435, 491, 545, 577 and 690 nm.

During the experiments, the intensity of the transmittance of these bands was monitored every minute for 120 min.

3. Results and discussion

X-ray diffraction shows (Fig. 1) that titania is amorphous below 400 °C; afterwards crystallization of anatase phase occurs with a crystallite size of 14.7 nm. At higher temperature (600 °C) well defined and sharp peaks are observed due to the increase of anatase crystallinity, upto 26.9 nm. The process of the photoactivation was studied in the fresh and annealed (400 °C and 600 °C) samples.

For amorphous TiO_2 , the transmittance measurements (Fig. 2) remain constant during the initial 80 min, for all

the measured wavelengths. Afterwards, a strong decay in the transmittance is observed, indicating that the photoactivation is taking place. In the thermally treated samples, the activation is faster, around 20 min. After this time, the transmittance is constant, since the activation has reached a maximum stable stage. The behavior is similar for all the Hg bands, with the exception of 365 nm. At this wavelength, when the transmittance increases with time the absorption decreases. This band is close to the optimum photoactivation wavelength, therefore, the activation of the sample is taking place. The photoactivation time reduction is due to the crystallization of anatase, since it has a higher photoactivity than the amorphous phase [7–11]. The photoactivation time was a few minutes longer (25 min) for the lower annealed sample, whereas the transmittance values were higher for the samples treated at 600 °C. This can be related to the increment in the crystallite size of anatase as shown by X-ray diffraction.

The crystalline structure is a determinant factor that defines the photoactivity properties of titania. In amorphous sol-gel titania the photoactivation mechanism is

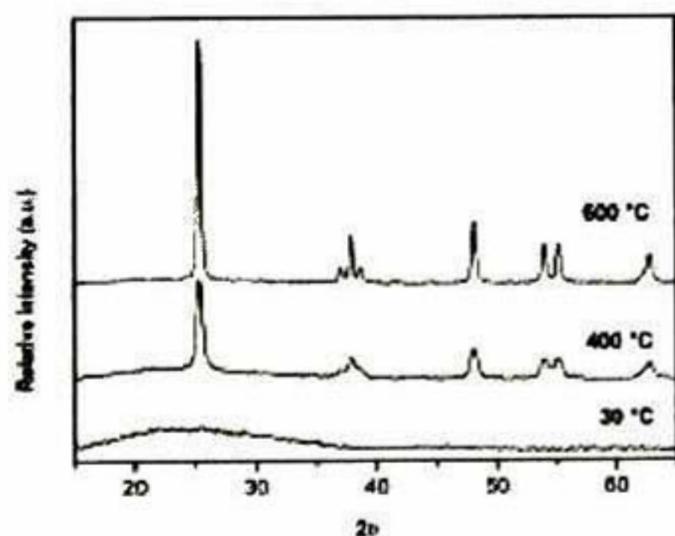


Fig. 1. Structural evolution of sol-gel titania with temperature.

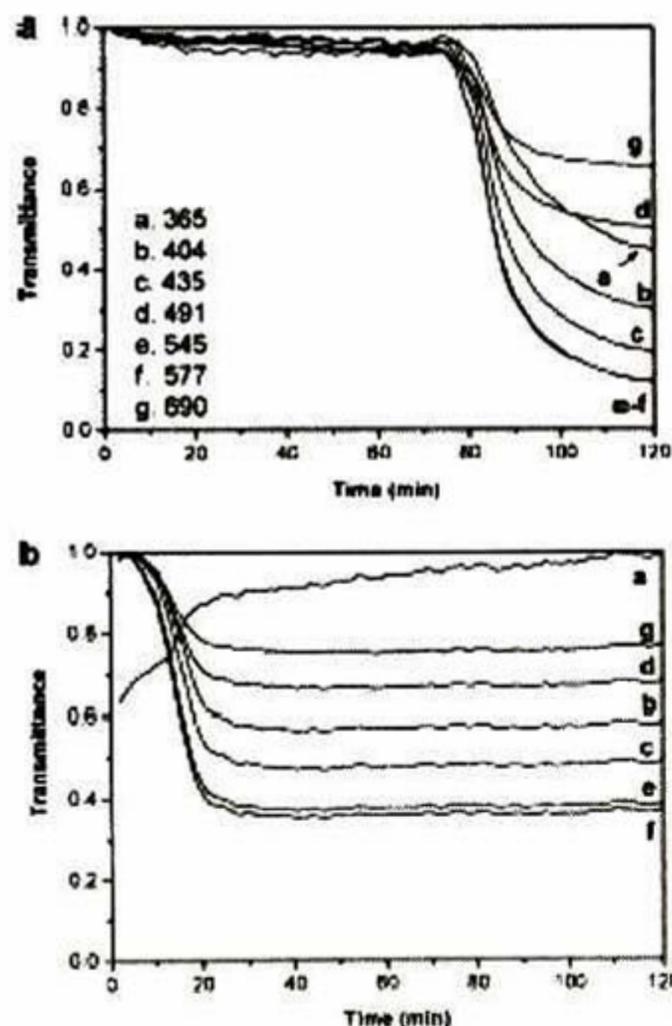


Fig. 2. Transmittance of a titania suspension for different Hg bands: (a) fresh sample, (b) 600 °C.

due to the slow formation of hole–electron pairs; whereas anatase crystallization favors the reactivity process [3,7].

The observed decay in transmittance as a function of time is due to the TiO₂-OH sol–gel semiconductor behavior. The dehydration increases and the oxygen vacancies and Ti³⁺ species are formed. Charge neutrality, is generated by the electron–hole pair inside the anatase network [3]. The color of the titania suspensions changes from white to an intense blue due to the photoactivation process. The time dependence is nearly the same for all the wavelengths here reported. However the amplitude of the transmittance is different for each wavelength. In the particular case of TiO₂ treated at 600 °C, the transmittance enhance at 360 nm is due to the displacement of the band outwards of the observed wavelength.

4. Conclusions

The time evolution of the photoactivation of a sol–gel titania suspension in ethanol, has been studied using light transmission. Thermally treated anatase samples have a shorter photoactivation time than the amorphous phase. It has been shown that this process is dependent on the

crystalline structure of titania; also, the transmittance value increases with crystallite size.

Acknowledgement

The authors acknowledge J. Bante, J.E. Corona and D.H. Aguilar for technical assistance.

References

- [1] D.A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2363.
- [2] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [3] V. Vamathesvar, R. Amal, D. Beydous, G. Low, S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 233.
- [4] J. Aguado, R.-V. Garcia, M.J. Lopez-Munoz, *J. Matgias, Catal. Today* 75 (2002) 95.
- [5] W. Guo, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today* 90 (2004) 131.
- [6] W.-X. Zhang, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 323.
- [7] U.C.R. Almquist, P. Bowas, *J. Catal.* 212 (2002) 145.
- [8] S.S. Wilson, D. Beydous, J.A. Scott, R. Amal, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 213.
- [9] C.-C. Wang, Z. Zhang, J.Y. Ying, *Nanoscienc. Mater.* 9 (1997) 583.
- [10] E. Munoz J.L. Belda, E. Andrade, G. Novais, T. Lopez, R. Gomez, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 302.
- [11] Y. Li, T. White, S.H. Lim, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 211.

Aceptado para su publicación en la revista European Physical Journal.

Photothermal measurement of thermal diffusivity in carbonyl iron powder suspensions

R. Medina-Esquivel¹, J. M. Yáñez-Limón¹ and J. J. Alvarado-Gil²

¹CINVESTAV-Querétaro, Libr. Norponiente #2000, Fracc. Real de Juriquilla C.P. 76230 Querétaro, México.

²CINVESTAV-Mérida, Carretera. Antigua a Progreso Km 6 Mérida, Yucatán, México C.P. 97310.

Abstract. We have measured the thermal diffusivity of micron size Carbonyl Iron Powder suspension in a silicone oil base fluid, at various Carbonyl Iron Powder concentrations by means of a photothermal technique called Thermal Wave Cavity. Using literature data (density and specific heat capacity) we can determine the effective thermal conductivity. We compare our experimental results with various theoretical models for the effective thermal conductivity in heterogeneous materials, previously deployed in the literature.

1 INTRODUCTION

Since long time ago, the thermal diffusivity of randomly suspended spheres in a matrix material have taken the attention of many researchers because it is one of the simplest and most frequently applied models for heterogeneous materials [1-3].

Maxwell was the first to attempt the prediction of thermal conductivity in this kind of composites materials by simply taking the volume fraction concentration and the thermal conductivity of both materials (matrix and suspended spheres) [4]. The Maxwell model has some important limitations, it is the reason that a lot of effective conductivity models has been developed since that ages to our time, in which the particle interactions, size and form are taking into account [5, 6].

In the present study we use a Photothermal Technique (PT) (transient state) using a device called Thermal Wave Cavity (TWC) which is an extremely attractive technique due to its fixed modulation frequency, versatility and accurate liquid and gases thermal diffusivity measurements [7, 8]

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Samples were prepared by mechanical mixing (for one hour) Carbonyl Iron Powder (CIP) (CS Model from BASF) with silicone oil (Polisil from POLIFORMAS), which yielded suspensions of hard iron (Fe 99.8+) microspheres (2 μ m mean diameter) in the oil, at various concentrations from 0-30% CIP volume fraction.

2.2 Experimental Technique

Aceptado para su publicación en la revista European Physical Journal.

Metrological Aspects of Thermal Relaxation Technique by Radiation Loss for Volumetric Heat Capacity Measurements

G. Gutiérrez-Juárez¹, D. Acosta-Avalos², R. Medina³, M. Vargas-Luna¹ and J. J. Alvarado-Gil³

¹Instituto de Física de la Universidad de Guanajuato, A. P. E-143, C. P. 37150, León, Gto., México.

²Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brasil.

³CINVESTAV-Unidad Mérida, Antigua Carretera a Progreso Km. 6, C. P. 97310, Mérida, México.

Abstract. One of the best-known methods to measure the heat capacity of solids consists in the illumination of the sample and the analysis of the thermal relaxation when the illumination is stopped. In this work, the energy balance equation with heat losses due to radiation is solved exactly. This is used to establish the limits of the usual approximations used to obtain the heat capacity from the experimental data. It is shown that large temperature changes, induced by the heat source during the experiment can generate errors in the calculation of heat capacity when the traditional approach is used.

1. Introduction

In the thermal relaxation method, a thin sample is attached to a holder and isolated from the surrounding environment inside a Dewar chamber in which a vacuum of around 1mtorr is present. The sample previously blackened with a very thin layer of black paint, is illuminated by a continuous light source. The time that the sample takes to heat or to cool when the illumination is interrupted is used to determine the heat capacity [1, 2, 3]. In this configuration the losses due to convection and conduction can be minimized. The theoretical approach that is used is based on the energy balance equation with heat losses due only to radiation and it is considered that the changes of temperature are much lower than the bath temperature.

In this paper it is shown that, the energy balance equation with losses by radiation for plate shape solid, can be solved exactly. We get the temperature evolution as a function of time, and these results can be used to determine the heat capacity with higher accuracy than the traditional methods. It is also shown that the theoretical predictions of previous works can be obtained and that the limits and applicability of the usual approach can be explored.

2. Theory

Let the intensity of the heat flux be given by a continuous light beam of power P_o . When the light is turned on, the temperature of the sample is increased from the bath temperature to a maximum temperature. On the other hand, when the light is turned off, the temperature decreases, from the maximum temperature to the bath temperature. The energy balance equation can be written as

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = P_o - P_R \quad (1)$$

where, $Q(t) = \rho c_p V \Delta T$ is the heat given (transferred) to the sample when it increases (decreases) its temperature by ΔT . Here, ρ is the density, c_p is the specific heat at constant pressure, V is the volume of the sample, P_o is the power of the incident light, and P_R is the heat lost by radiation, which is given by the Stefan-Boltzmann law, $P_R = A \epsilon \sigma (T^4 - T_b^4)$. A is the total area of the sample, ϵ is the emissivity, σ is the Stefan-Boltzmann constant ($5.670 \times 10^{-8} \text{ JK}^{-4} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), T_b is the bath temperature and $T(t)$ is the temperature at any time.

Aceptado para su publicación en la revista *European Physical Journal*.

PHOTOTHERMAL MONITORING OF CURING IN MULTILAYERED SYSTEMS

M. Zambrano-Arjona¹, R. A. Medina-Esquivel², and J. J. Alvarado-Gil¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Antigua Carretera a Progreso Km. 6, C. P. 97310, Mérida, México

²Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro, Libr. Norponiente #2000, Fracc. Real de Juriquilla C.P. 76230 Querétaro, México

Abstract. In this work the process of a curing layer buried inside of two external layers is monitored in real time using photothermal radiometry. The curing materials studied are two adhesives and a UV curing resin. It is shown that the curing process can be observed in all the cases as an increase in the thermal diffusion of the buried sample. It is shown that the kinetic behavior shown by the adhesives is very similar, probably due to the fact that evaporation is the main mechanism that generates the curing contrary to what happens in the UV curing resin where the light flux is the determinant factor that induces the polymerization.

1. Introduction

In a wide variety of applications, curable materials are used frequently in such a way that they remain buried inside of some other materials [1,2]. Therefore it is important to have methods to determine how the curing process evolves under such conditions. In this work the curing of two types of adhesives and an UV curing resin is investigated [3].

In this work the process of curing is studied by means of the infrared emission of the samples after being illuminated by a modulated laser beam. It is shown that the UV curable dental resin shows a measurable change in PTR signal that can provide us with the thermal diffusivity evolution; on the other hand the cold welding shows a strong change in PTR signal that indicates a stronger process of polymerization. The dynamic behaviour of the curing of the buried layers for the three kinds of materials is compared.

2. Materials and methods

The samples were prepared forming a sandwich, in which the central layer was the curable material. Three curable materials were studied: A cold welding adhesive (61-A www.itwpolymex.com), a polyvinyl acetate adhesive (Resistol 850) and a UV curing resin. In the case of the cold welding and polyvinyl acetate adhesives, two external thin graphite foils (200 μm) were used. In the case of the UV curing resin, the top layer is a 200 μm graphite layer and the bottom Corning glass slide 150 μm thick, partially transparent to the UV. The adhesives experiment curing by themselves by the continuous evaporation of their solvents and the UV curing resin was illuminated through the transparent layer using a UV light source (Translux EC/Translux ECS) to induce the polymerisation.

A schematic diagram of the experimental photothermal radiometry (PTR) setup is shown in Figure 1. A modulated solid state laser (680 nm) is directed onto the sample surface. The emitted IR radiation from the sample surface is collected and focused onto the detector using two off-axis paraboloidal mirrors. The detector is a liquid N₂ cooled HgCdTe (Judson) element with an active area of 1 mm² and sensitivity range between 2–12 μm . The detector signal is preamplified (PA-300 Judson) before been

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE DOCTORADO DEL C. RUBEN ARTURO MEDINA ESQUIVEL TITULADA: "ESTUDIO DE MATERIALES COMPUESTOS MICROESTRUCTURADOS POR MEDIO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 19 DÍAS DEL MES DE OCTUBRE DE 2007.



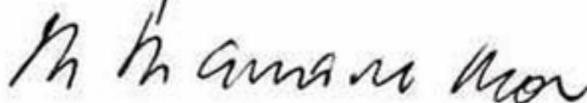
DR. LUIS GERARDO TRAPAGA MARTINEZ



DR. JUAN LUIS PICHARDO MOLINA



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. RAFAEL RAMIREZ BON



DR. JOSE MARTIN YAÑEZ LIMON



DR. JUAN JOSÉ ALVARADO GIL



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006338