

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**



**ESTUDIO DE SUSPENSIONES**  
**MAGNETORREOLÓGICAS EN MEDIOS**  
**NO-ACUOSOS**

**TESIS DOCTORAL**

**MODESTO TORCUATO LÓPEZ LÓPEZ**

**Granada, Julio 2005**





D. Fernando González Caballero, D. Juan de Dios García López-Durán y D. Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda, Catedrático, Profesor Titular y Profesor Ayudante, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

**CERTIFICAN:**

Que el trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria, titulado:

**ESTUDIO DE SUSPENSIONES MAGNETORREOLÓGICAS  
EN MEDIOS NO-ACUOSOS**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante su estancia en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Université de Nice-Sophia Antipolis, por el Licenciado D. Modesto Torcuato López López, y constituye su Tesis Doctoral.

Con esta fecha autorizamos su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Granada.

Granada, 14 de Julio de 2005.

*u2/2 < 2/2*

Fdo.: Fernando González Caballero.



Fdo.: Juan de Dios García López-Durán.



Fdo.: Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda.

El doctorando.



Fdo.: Modesto Torcuato López López.





## UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée  
Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France.

July 01, 2005

Report on the PhD Thesis presented by Mr. Modesto Torcuato López López, entitled "Estudio de suspensiones magnetorreológicas en medios no-acuosos", and with which he applies to obtain the European Doctorate Degree.

This work contains a number of interesting and original contributions to the study of the magnetic suspensions. In my opinion, the most relevant include:

- The study of the stability of oleate-covered magnetite ferrofluids in different non-polar carriers as well as a complete magnetic characterization of both the magnetite nanoparticles and the ferrofluids.
- The performance a new method based on electromagnetic induction measurements for studying the settling behavior of opaque magnetic suspensions.
- The analysis of the efficiency of different additives (oleic acid, aluminium stearate and silica nanoparticles) to prevent irreversible particles aggregation and particle settling in concentrate magnetorreological fluids (MRF).
- The investigation of the magnetorreological properties of MRF stabilized by addition of silica nanoparticles. It is worth mentioning the complete characterization of the steady-state, the oscillometric and the transient regime. These rheological experiments confirm the existence of iron-silica adhesion, that together with the silica gel, prevents iron chaining and hence, the magnetorreological effect in the presence of high enough silica content.
- The preparation of magnetic compound fluids constituted by micron-sized iron particles dispersed in the previously prepared ferrofluids as well as the study of the stability of these suspensions. This is, in my opinion, the most valuable contribution of this work, since it has been proved that it is possible to stabilize classical MRF by using a non-polar ferrofluid as carrier fluid.
- The characterization of the magnetorreological properties of the magnetic compound fluids previously prepared. In particular, it has been proved that the magnetorreological effect of the magnetic compound fluids could be even higher than that of a typical MRF.

Based on this, I inform positively on the suitability of the work and its author to receive the European PhD degree.

Dr. Alain Meunier

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée,  
Université de Nice-Sophia Antipolis.

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée  
CNRS U.M.R. 6622 (ex U.R.A. 190)  
UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS  
PARC VALROSE - 06108 NICE CEDEX 2  
04 92 07 87 92 - Fax 04 92 07 67 54





**MARIA CURIE-SKŁODOWSKA UNIVERSITY**  
**FACULTY OF CHEMISTRY**  
**DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY - INTERFACIAL**  
**PHENOMENA**

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3

Tel. + 48 - (81) 537 56 51

Fax (48) 81 53-333-48

20-031 Lublin, Poland

E-mail: [Emil@hermes.umcs.lublin.pl](mailto:Emil@hermes.umcs.lublin.pl)

---

**Prof. dr. hab. Emil Chibowski**

Lublin, July 7, 2005

**Comments on the PhD Thesis presented by Mr. Modesto Torcuato López-López,  
entitled: “*Estudio de suspensiones magnetorreológicas en medios no-acuosos*”,  
who applies for obtaining the European Doctorate Degree.**

The PhD Thesis presented by Mr. Modesto Torcuato López-López, entitled “*Estudio de suspensiones magnetorreológicas en medios no-acuosos*” represents a complete investigation on the preparation and physical characterization of both ferrofluids and magnetorheological fluids in oil carriers. Specifically, oleate-covered magnetite ferrofluids were prepared in carriers possessing different polarity. The observed stability of these ferrofluids was explained from a thermodynamic point of view. Besides, in this Thesis the effect of different additives (oleic acid, aluminium stearate and silica nanoparticles) on the stability of concentrate magnetorheological fluids was systematically analyzed. For this purpose a new method to study the sedimentation process in opaque suspensions was designed. The method was based on the electromagnetic induction measurements. Then, the viscous and visco-elastic properties of micron-sized iron suspensions stabilized by the addition of silica nanoparticles were investigated, both in the presence and in the absence of external magnetic fields.

Moreover, worthy of stressing is that the author of this PhD Thesis has prepared a new kind of magnetic suspension. With this aim, micron-sized iron particles were dispersed in the previously prepared ferrofluids. Both the stability and the magnetorheological properties of the resulting extremely bimodal suspensions were studied. Interestingly, he demonstrated that the sedimentation rate in iron/ferrofluid suspensions could be significantly lower than in iron/kerosene suspensions and simultaneously the magnetorheological response of the extremely bimodal suspensions could be even higher than that of typical magnetorheological fluids. Moreover, it is very important that the author has applied theoretical models to characterize the magnetic properties of the particles and suspensions, as well as the rheological behaviour of the suspensions.

Finally, it should be mentioned that some of the results of Mr. Modesto Torcuato López-López' investigations on magnetic suspensions have already been published or accepted for publication in top international journals:

- *Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles.*  
J. de Vicente, M. T. López-López, F. González-Caballero and J. D. G. Durán. *J. Rheol.* 47, 1093-1109 (2003).
- *Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron-magnetite suspensions.*  
M. T. López-López, J. de Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero and J. D. G. Durán. *J. Mater. Res.* 20, 874-881 (2005).
- *Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different non-polar carriers.*  
M. T. López-López, J. D. G. Durán, A. V. Delgado and F. González-Caballero. *J. Colloid Inter. Sci.* (in press).
- *Stability of magnetizable colloidal suspensions by addition of oleic acid and silica nanoparticles*

M. T. López-López, J. de Vicente, F. González-Caballero and J.D.G. Durán.  
*Colloid Surface A (in press).*

These publications strongly support the conclusion that this PhD Thesis stands for a good, systematic and conceptive work.

Basing on the above, I am convinced as for the suitability of this PhD Thesis entitled "*Estudio de suspensiones magnetorreológicas en medios no-acuosos*" to be appropriate to obtain the European PhD degree by its author Mr. Modesto Torcuato López-López.



Prof. Emil Chibowski  
(Head of the Department)  
Department of Physical Chemistry  
Maria Curie-Skłodowska University  
Lublin, Poland



A mis padres,  
Modesto y Ascensión

A Patricia



## AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo de investigación ha sido posible gracias a numerosas personas que de una manera u otra han contribuido a llevar a buen puerto el trabajo que comencé hace ya más de cuatro años. Deseo expresar mi agradecimiento más profundo a todos ellos y particularmente a los que se mencionan a continuación.

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de tesis su inestimable ayuda y trato humano durante todos estos años: al Dr. Fernando González Caballero por su dedicación incondicional y muy especialmente por el aprecio que hacia mi ha demostrado; al Dr. Juan de Dios García López-Durán que durante este tiempo ha convertido mis "problemas científicos" en una de sus prioridades y que ha trabajado incansablemente incluso en momentos personales difíciles; y al Dr. Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda que ha confiado en mí desde el primer día y que tanto me ha enseñado. Gracias a los tres hoy puedo decir que reúno las condiciones para acceder al grado de doctor.

En segundo lugar quisiera expresar mi agradecimiento al Dr. Ángel V. Delgado Mora, cuya ayuda tanto experimental como teórica ha sido esencial para la finalización de este trabajo.

Al Dr. Gerardo Pardo Sánchez y al Dr. Antolino Gallego Molina les debo el haber comenzado mi carrera de investigador en el Departamento de Física Aplicada. Además, agradezco al primero, sus sabios consejos fruto del aprecio demostrado.

Agradezco al Dr. Georges Bossis el haberme acogido en el LPMC de Niza así como el sugerirme tan fructífero tema de investigación. Gracias a él mi Tesis dio un giro radical. Asimismo, su forma de trabajar fue de gran importancia para mi formación científica.

Quiero extender mis agradecimientos al resto del grupo de Física de Coloides e Interfases: Antonio, M<sup>a</sup> del Mar, Marisa, Paco, Guillermo, Silvia, Juan, Julian, Visi, Mari Carmen, Jose Luis, Manuel, Salva, Cecilia, Arturo y Alfonso. Sería difícil resumir lo que entre todos han aportado y, por tanto, solamente diré que han hecho más ameno el trabajo realizado.

Gracias también a los que fueron mis compañeros durante mi estancia en Niza y muy especialmente a Alain, Bashir, Sergei, Oliver y Pavel. Entre todos hicieron mi estancia más agradable. Los tres últimos fueron, además, unos buenos amigos.

Por último quiero mostrar mi agradecimiento a toda mi familia. A mi padre y a mi madre, quienes han afrontado conmigo los problemas y disfrutado las alegrías de estos años. Ellos han sido en todo momento mi refugio y apoyo; a Patricia, que tanto significa para mí y que tantas horas de paciencia me ha dedicado; a mi hermana, que aún en la distancia ha sabido aconsejarme y consolarme; y a mis dos sobrinos, cuyo cariño agradezco. Decir, que sería imposible resumir lo que todos ellos han hecho por mí.

# ÍNDICE

## Caplo I: Introducción

I.1 Antecedentes

I.2. Material y metodología

I.3. Objetivos

I.4. Metodología de trabajo

## Caplo II: Resultados

II.1. Introducción

II.2. Materiales

II.2.1

II.2.2

II.2.3

II.2.4

II.2.5

II.2.6

II.2.7

II.2.8

II.3. Resultados

II.3.1

II.3.2

II.3.3

II.3.4

II.3.5

II.4. Conclusiones

**Caplo III: Eshidid de fluidos y rreloj3**

**III.1. Introduidn 3**

**III.2. Fluidos y rreloj3 diluidos 3**

3.1

3.2

3.3

3.4

3.5

3.6

3.7

3.8

**III.3. Fluidos y rreloj3 sonatados 57**

57.1

57.2

57.3

57.4

57.5

57.6

57.7

57.8

57.9

**III.4. Contuions 3**

**Caplo IV: Reloj de fluidos y rreloj5**

**IV.1. Introduidn 5**

**IV.2. Matias 7**

7.1

7.2

7.3

**IV.3. Relados y disidn 8**

8.1

IV.4. Contusion 00

**Caplo V: Prerain y b** **ilidad de fuidos ngfos**  
**opte o 03**

V.1. Introduin 04  
 V.2. Matialy ados 05  
 V.3. Matialy ados 05  
 V.3.1. Matialy ados 05  
 V.3.2. Matialy ados 05  
 V.3.3. Matialy ados 05  
 V.3.4. Matialy ados 05  
 V.3.5. Matialy ados 05  
 V.3.6. Matialy ados 05  
 V.3.7. Matialy ados 05  
 V.3.8. Matialy ados 05  
 V.3.9. Matialy ados 05  
 V.3.10. Matialy ados 05  
 V.3.11. Matialy ados 05  
 V.3.12. Matialy ados 05  
 V.3.13. Matialy ados 05  
 V.3.14. Matialy ados 05  
 V.3.15. Matialy ados 05  
 V.3.16. Matialy ados 05  
 V.3.17. Matialy ados 05  
 V.3.18. Matialy ados 05  
 V.3.19. Matialy ados 05  
 V.3.20. Matialy ados 05  
 V.3.21. Matialy ados 05  
 V.3.22. Matialy ados 05  
 V.3.23. Matialy ados 05  
 V.3.24. Matialy ados 05  
 V.3.25. Matialy ados 05  
 V.3.26. Matialy ados 05  
 V.3.27. Matialy ados 05  
 V.3.28. Matialy ados 05  
 V.3.29. Matialy ados 05  
 V.3.30. Matialy ados 05  
 V.3.31. Matialy ados 05  
 V.3.32. Matialy ados 05  
 V.3.33. Matialy ados 05  
 V.3.34. Matialy ados 05  
 V.3.35. Matialy ados 05  
 V.3.36. Matialy ados 05  
 V.3.37. Matialy ados 05  
 V.3.38. Matialy ados 05  
 V.3.39. Matialy ados 05  
 V.3.40. Matialy ados 05  
 V.3.41. Matialy ados 05  
 V.3.42. Matialy ados 05  
 V.3.43. Matialy ados 05  
 V.3.44. Matialy ados 05  
 V.3.45. Matialy ados 05  
 V.3.46. Matialy ados 05  
 V.3.47. Matialy ados 05  
 V.3.48. Matialy ados 05  
 V.3.49. Matialy ados 05  
 V.3.50. Matialy ados 05  
 V.3.51. Matialy ados 05  
 V.3.52. Matialy ados 05  
 V.3.53. Matialy ados 05  
 V.3.54. Matialy ados 05  
 V.3.55. Matialy ados 05  
 V.3.56. Matialy ados 05  
 V.3.57. Matialy ados 05  
 V.3.58. Matialy ados 05  
 V.3.59. Matialy ados 05  
 V.3.60. Matialy ados 05  
 V.3.61. Matialy ados 05  
 V.3.62. Matialy ados 05  
 V.3.63. Matialy ados 05  
 V.3.64. Matialy ados 05  
 V.3.65. Matialy ados 05  
 V.3.66. Matialy ados 05  
 V.3.67. Matialy ados 05  
 V.3.68. Matialy ados 05  
 V.3.69. Matialy ados 05  
 V.3.70. Matialy ados 05  
 V.3.71. Matialy ados 05  
 V.3.72. Matialy ados 05  
 V.3.73. Matialy ados 05  
 V.3.74. Matialy ados 05  
 V.3.75. Matialy ados 05  
 V.3.76. Matialy ados 05  
 V.3.77. Matialy ados 05  
 V.3.78. Matialy ados 05  
 V.3.79. Matialy ados 05  
 V.3.80. Matialy ados 05  
 V.3.81. Matialy ados 05  
 V.3.82. Matialy ados 05  
 V.3.83. Matialy ados 05  
 V.3.84. Matialy ados 05  
 V.3.85. Matialy ados 05  
 V.3.86. Matialy ados 05  
 V.3.87. Matialy ados 05  
 V.3.88. Matialy ados 05  
 V.3.89. Matialy ados 05  
 V.3.90. Matialy ados 05  
 V.3.91. Matialy ados 05  
 V.3.92. Matialy ados 05  
 V.3.93. Matialy ados 05  
 V.3.94. Matialy ados 05  
 V.3.95. Matialy ados 05  
 V.3.96. Matialy ados 05  
 V.3.97. Matialy ados 05  
 V.3.98. Matialy ados 05  
 V.3.99. Matialy ados 05  
 V.3.100. Matialy ados 05  
 V.4. Contusion 07

**Caplo VI: Rolog d'fui** **dos ngfos 08**

VI.1. Introduin 10  
 VI.2. Matialy ados 12  
 VI.2.1. Matialy ados 12  
 VI.2.2. Matialy ados 12  
 VI.2.3. Matialy ados 12

**VI.3. Relados y disción 25**

**VI.3.1**

**VI.3.2**

**VI.3.3**

**VI.3.4**

**26**

**VI.4. Contusiones 9**

**Caplo VII: Contusion 9**

**Caplo VIII: Summary and Contusions 9**

**VIII.1. Introduction 9**

**VIII.2. Ferofluids 8**

**VIII.2.1**

**10**

**VIII.2.2**

**11**

**12**

**VIII.2.3**

**13**

**VIII.3. Salitofage**

**orblojal fluids 13**

**VIII.3.1**

**VIII.3.2**

**14**

**VIII.3.3**

**VIII.3.4**

**VIII.3.5**

**VIII.4. Relogofage**

**orblojal fluids 19**

**VIII.4.1**

**VIII.4.2**

**VIII.4.3**

**VIII.4.4**

**20**

**VIII.5. Salitofage**

**idfluid opia 20**

**VIII.5.1**

~~89~~

~~89~~

~~VIII Rhogfagiduid opid~~

~~89~~

~~89~~

~~89~~

~~617~~

~~89~~

~~619~~

~~VIII Contuison~~

**Caplo IX liogaf á**



# Capítulo I: Introducción

## 1.1 ANTECEDENTES.

Los fluidos magnéticos constituyen un grupo de materiales inteligentes que se caracterizan por cambiar sus propiedades de flujo bajo la aplicación de un campo magnético externo de forma rápida (en unos pocos milisegundos) y casi completamente reversible [Ginder (1996); Phulé y Ginder (1998a)]. Este comportamiento se conoce con el nombre de efecto magnetorreológico (MR). Aunque en el siguiente apartado se clasificarán adecuadamente los distintos tipos de fluidos magnéticos, aquí destacaremos que básicamente se pueden dividir en ferrofluidos (FF) [Charles (2002); Rosensweig (1985); Rosensweig (1989)], fluidos magnetorreológicos (FMR) [Bossis y col. (2002); Phulé y Ginder (1998b)] y fluidos magnéticos compuestos (FMC) [Bossis y col. (2002); Charles (2002)].

El fenómeno fundamental que subyace bajo el efecto magnetorreológico se descubrió hace más de 150 años cuando se describió la formación de precipitados de partículas magnéticas y la alineación de tales precipitados en presencia de campo magnético [Riordan y Hoddenson (1997)]. Fue mucho después cuando aparecieron los primeros fluidos y dispositivos magnetorreológicos [Rabinow (1948); Rabinow (1949); Rabinow (1951)]. Pronto distintos grupos de investigación apostaron por esta nueva tecnología en los Estados Unidos, Inglaterra y la Unión Soviética. Sin embargo, en los primeros fluidos MR se producían intensos fenómenos de agregación y sedimentación gravitatoria, como consecuencia de la elevada densidad y tamaño de sus partículas constituyentes, y cualquier aplicación tecnológica fue inviable. Esto, junto con el elevado coste de producción de partículas magnéticas coloidales (en aquellos años producidas

mediante trituración) y la falta de control sobre su forma y tamaño, provocó una drástica disminución en la investigación científica y tecnológica de estos fluidos durante las siguientes décadas. En los años 60, en un intento de solventar el problema de sedimentación disminuyendo el tamaño de partícula, aparecieron los FF [Papell (1965)].

A partir de la década de los 80 ha ido apareciendo nuevas rutas de síntesis de partículas magnéticas que permiten obtener partículas con forma y tamaño controlado con un bajo coste económico: coprecipitación química [Hamada y Matijević (1981); Sugimoto y Matijević (1980); Watanabe y col. (1981); Zhang y Manthiram (1996)]; técnicas de microemulsión [Gobe y col. (1984)]; descomposición de precursores organometálicos [Suslick y col. (1995)]; ablación láser [Lee y col. (1996)]; etc. Esto ha hecho renacer con gran fuerza la actividad científica en este campo y al mismo tiempo se han abierto nuevos campos de investigación y aplicación de los fluidos magnéticos [de Vicente (2002); MRS Bulletin (1998); Volkova (1998)]. Paralelamente, el interés de la comunidad científica en los FF ha ido también creciendo, de modo que hoy día son múltiples las patentes que existen sobre síntesis de estos fluidos [Bica y col. (2002); Kim y col. (2001); Lefebure y col. (1998); van Ewijk y col. (1999)].

## **12.MATERIALES MAGNÉTICOS COLOIDALES.**

Los materiales magnéticos coloidales constituyen un grupo de “materiales inteligentes” que, como hemos mencionado, en los últimos años ha generado un renovado interés científico y tecnológico. Debido a sus características, en ellos confluyen conocimientos que provienen de la ciencia de coloides, ciencia de materiales, ferrohodinámica y reología. Los coloides magnéticos se pueden clasificar en fluidos magnéticos y sólidos magnéticos. A su vez, los fluidos magnéticos pueden dividirse en: (i) Ferrofluidos, que son suspensiones coloidales estables de nanopartículas ferro- o ferrimagnéticas en un líquido portador [Charles

(2002)]; (ii) fluidos magnetorreológicos, que son dispersiones de micropartículas magnéticas [Phulé y Ginder (1998b)]; y (iii) fluidos magnéticos compuestos. Estos últimos pueden consistir en suspensiones coloidales de partículas no magnéticas de tamaño micrométrico dispersas en un ferrofluido, conocidas como ferrofluidos inversos [Bossis y Lemaire (1991); de Gans (2000); Skjeltorp (1983); Skjeltorp (1985); Skjeltorp (1987)], o bien, en suspensiones coloidales de partículas magnéticas de tamaño micrométrico dispersas en un ferrofluido\* [Bossis y col. (2002); Ginder y col. (1996); Shimada y col., (2002)].

Los sólidos magnéticos, que son los equivalentes sólidos de los ferrofluidos y de los fluidos magnetorreológicos, se pueden dividir en: (i) geles magnéticos, que son estructuras de moléculas de polímeros entrecruzados, que se encuentran rellenas de ferrofluido y que se deforman en presencia de un gradiente de campo magnético [Barsi y col. (1996); Zrinyi y Szabo (2000)]; y (ii) elastómeros magnéticos, que se obtienen dispersando micropartículas de hierro en un polímero y aplicando un campo magnético antes de producir el entrecruzamiento entre las moléculas poliméricas [Bossis y col. (2001); Jolly y col. (1996b); Shiga y col. (1995)].

Desde el punto de vista de la ciencia de coloides lo más característico de los materiales magnéticos coloidales es la existencia de interacciones magnéticas entre partículas (además de las interacciones de van der Waals, electrostáticas y estéricas). Concretamente, si una partícula de permeabilidad relativa  $\mu_p$ , que se encuentra inmersa en un fluido de permeabilidad relativa  $\mu_f$ , se somete a la acción de un campo magnético externo de intensidad  $H_0$ , adquiere un momento magnético:

$$\vec{m} = 4\pi\mu_0\mu_f\beta a^3\vec{H}_0, \quad (\text{I.1})$$

---

\* En adelante se reservará el nombre de fluidos magnéticos compuestos (FMC) exclusivamente para aquellas suspensiones coloidales constituidas por partículas magnéticas de tamaño micrométrico dispersas en ferrofluidos.

donde  $a$  es el radio de la partícula,  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío y  $\beta = (\mu_p - \mu_f)/(\mu_p + 2\mu_f)$  es el factor de contraste magnético. Nótese que esta fórmula es también válida si la permeabilidad del portador es mayor que la de la partícula (ferrofluidos inversos); en este caso,  $\beta < 0$  y el vector de magnetización tiene sentido opuesto al campo magnético.

La energía de interacción entre dos dipolos de momentos  $\vec{m}_1$  y  $\vec{m}_2$  es la siguiente [Bossis y col. (2002)]:

$$W = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_f} \left( \frac{\vec{m}_1 \vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1 \vec{r})(\vec{m}_2 \vec{r})}{r^5} \right), \quad (I.2)$$

donde  $\vec{r}$  es el vector que une los centros de las partículas 1 y 2. Esta energía es mínima (y atractiva,  $W < 0$ ) cuando los dipolos están alineados con  $\vec{r}$  y máxima (y repulsiva,  $W > 0$ ) cuando los dipolos están en dirección perpendicular a  $\vec{r}$ . En consecuencia, las partículas tienden a agregarse preferencialmente formando cadenas alineadas con la dirección del campo. De las ecuaciones (I.1) y (I.2) se puede deducir que  $W \propto \beta^2 \mu_f$  por lo que si se sustituye un líquido portador por otro portador de mayor permeabilidad relativa (este puede ser el caso de los fluidos magnéticos compuestos) la energía de interacción magnética aumentará aproximadamente al doble (nótese que el factor de contraste magnético  $\beta$  es en general aproximadamente igual a 1 ya que  $\mu_p$  suele ser mucho mayor que  $\mu_f$ ).

La formación de agregados de partículas dependerá de la razón  $\lambda$  entre la energía de interacción magnética y la energía térmica ( $kT$ ). Tomando como referencia la energía de dos dipolos en configuración repulsiva, se obtiene:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_f} \frac{m^2}{r^3} \frac{1}{kT} = \frac{\pi\mu_0\mu_f\beta^2 a^3 H_0^2}{2kT}. \quad (I.3)$$

Utilizando esta expresión para una partícula típica de un ferrofluido (10 nm de diámetro y elevada permeabilidad relativa) a  $T = 300$  K,  $\lambda = 1$  para  $H_0 =$

127 kA/m. Esto significa, que en presencia de campos magnéticos débiles o moderados, el movimiento browniano domina sobre las fuerzas magnéticas en los ferrofluidos y, por tanto, estos sólo experimentan pequeños cambios de viscosidad y no desarrollan esfuerzo umbral (esfuerzo mínimo que hay que aplicar a un material “plástico” para que comience a fluir) [Odenbach (2003); Rosensweig (1987); Rosensweig (1998)].

En cambio, la situación es bastante diferente si consideramos un fluido magnetorreológico (partículas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro), ya que en las mismas condiciones se obtiene  $\lambda = 1$  para  $H = 127 \text{ A/m}$  y por tanto, las fuerzas magnéticas dominan sobre el movimiento browniano. Como consecuencia, bajo la acción de un campo magnético incluso débil los FMR experimentan aumentos muy considerables de la viscosidad aparente, así como la aparición de esfuerzos umbrales que pueden llegar a los cientos de kPa [Jolly y col. (1998); Bossis y col. (2002)].

En resumen, los FMR son fluidos no-newtonianos en los que las propiedades reológicas (viscosas y viscoelásticas) dependen intensamente del campo magnético. Esto hace posible el uso de los FMR en multitud de aplicaciones tecnológicas (véanse más adelante). A pesar de esto y de los esfuerzos científicos realizados, los FMR presentan aún en la actualidad problemas que limitan su transferencia al sector industrial. Dichos problemas provienen del hecho de utilizar suspensiones de hierro extraordinariamente concentradas en las que la agregación irreversible y la sedimentación hacen desaparecer el efecto magnetorreológico [Carlson (2001); Phulé y col., (1999)].

Además del estudio de métodos que permitan reducir la agregación irreversible y la sedimentación gravitatoria de las partículas de los FMR, hoy día la investigación se centra en: (i) estudio de las interacciones entre partículas, con el objeto de lograr una mejor comprensión física del comportamiento de los FMR;

(ii) simulación computacional de las estructuras formadas en presencia de campo magnético externo; y (iii) desarrollo de nuevos fluidos magnetorreológicos en los que, aún disminuyendo la concentración de partículas micrométricas, sea posible conseguir elevados efectos magnetorreológicos.

Como se ha comentado anteriormente, las potenciales aplicaciones tecnológicas de los fluidos magnéticos son muy variadas. Debido a su baja respuesta magnética, los FF se utilizan para aplicaciones en las que no es necesaria una fuerte respuesta con el campo externo, como por ejemplo en impresoras de chorro de tinta. Por el contrario, los cambios rápidos y al mismo tiempo reversibles de viscosidad y los elevados esfuerzos umbrales que se obtienen al excitar los fluidos magnetorreológicos con fuentes de muy bajo consumo energético (electroimanes o imanes permanentes) confieren a estos fluidos las características adecuadas para numerosas aplicaciones técnicas. Podemos citar las siguientes: (i) detección de dominios magnéticos en materiales sólidos [Wolfe y North (1974)]; (ii) tribología: pulido de grandes lentes ópticas [Holton (1993)]; (iii) amortiguación: fabricación de embragues [Placid; T. B. Wood's Sons], fabricación de frenos magnéticos [Electroid; MagPower; Rheonetic] y muy especialmente en la fabricación de amortiguadores para su uso en electrodomésticos, automóviles, sistemas de control antisísmico, etc. [Carlson y Spencer (1996); Choi y col. (2004); Dyke y col. (1996); Gavin y Hanson (1998); Ginder y col. (1996); Ginder (1998); Hartsock y col. (1991); Kamath y col. (1998)]; y (iv) biomédicas: prótesis y portadores magnéticos de fármacos [Alexiou y col. (2004); Arias y col. (2001); Williams (1992)].

## **OBJETIVOS.**

En este trabajo se prepararán ferrofluidos, fluidos magnetorreológicos y fluidos magnéticos compuestos en medio oleoso y se estudiarán su estabilidad y

sus propiedades reológicas tanto en ausencia como en presencia de campo magnético externo. Los objetivos que pretendemos alcanzar son los siguientes:

- a. Síntesis de ferrofluidos estables en medio oleoso. Aunque existen ferrofluidos comerciales [Liquids Research Limited] y diversas patentes sobre su preparación [Bica y col. (2002); Kim y col. (2001); Lefebure y col. (1998); van Ewijk y col. (1999)], la falta de control sobre diversos parámetros (tamaño medio de partícula, recubrimiento, concentración de sólidos, etc.) hace necesaria la preparación de estos fluidos. Para ello, en primer lugar, se deben sintetizar partículas nanométricas de materiales ferrimagnéticos. Posteriormente, y con el objetivo de estabilizar estas partículas en su medio de dispersión frente a la agregación inducida por las interacciones de van der Waals y magnéticas, es necesario recubrirlas con un aditivo que les proporcione estabilización estérica. Tradicionalmente, se ha utilizado ácido oleico como agente estérico en medios oleosos [Charles (2002)]. Sin embargo, existe un gran desconocimiento sobre las condiciones específicas en las que se puede obtener un recubrimiento óptimo (pH, tiempo de envejecimiento, etc.).
- b. Estudio de la estabilidad de los ferrofluidos en distintos medios oleosos. Como se ha comentado anteriormente, el ácido oleico es el típico agente estérico utilizado en la preparación de ferrofluidos en medios oleosos. Sin embargo, que nosotros sepamos, no se ha estudiado el rango de polaridades (constante dieléctrica) del medio de dispersión en el que los ferrofluidos preparados de este modo son estables. En este trabajo se definirá este rango, utilizando para ello líquidos de distinta polaridad como medios de dispersión. Los resultados obtenidos se intentarán explicar desde un punto de vista termodinámico, como ya se ha hecho previamente en el grupo de

investigación en el caso de fluidos magnetorreológicos en medio acuoso [de Vicente (2001)].

- c. Estudio de las propiedades magnéticas de los ferrofluidos en distintos medios oleosos. La caracterización magnética, tanto de los ferrofluidos como de sus partículas constituyentes se hace necesaria con el objetivo de cuantificar la respuesta magnética de los ferrofluidos preparados. Asimismo, la comparación entre las propiedades magnéticas de las nanopartículas en estado sólido y de éstas en suspensión (ferrofluidos) permitirá inducir la posible existencia de agregación magnética en las suspensiones.
- d. Preparación de fluidos magnetorreológicos estables. La ausencia de estabilidad de los FMR frente a procesos de agregación irreversible y de sedimentación es la mayor limitación de estos fluidos de cara a sus aplicaciones tecnológicas. Se ha propuesto la adición de agentes dispersantes (polímeros o tensioactivos) y de agentes viscosizantes (polímeros, nanopartículas de sílice o laponita) para evitar la agregación y la sedimentación respectivamente [Bossis y col. (2002); Muñoz y col. (2001)]. Sin embargo, no existen trabajos en los que se analice la eficacia de estos aditivos y se determinen de forma cuantitativa las cantidades óptimas que permiten evitar la sedimentación y/o la agregación haciéndola compatible con el efecto magnetorreológico deseado. El análisis del efecto de algunos de estos aditivos será uno de los grandes objetivos de este trabajo.
- e. Puesta a punto de un método no óptico para estudiar la estabilidad de FMR concentrados. La ausencia de trabajos en los que se analice de una forma cuantitativa la estabilidad de FMR concentrados se debe básicamente a la imposibilidad de utilizar métodos ópticos, debido a la

---

opacidad de las suspensiones. Por tanto, uno de los objetivos que nos planteamos en este trabajo es la puesta a punto de un método que permita estudiar la estabilidad de FMR concentrados. Para ello, haremos uso de las características magnéticas de las partículas constituyentes de un FMR.

- f. Estudio de las propiedades magnetorreológicas de los FMR. Después de analizar la eficacia de los distintos agentes estabilizantes, será necesario el estudio de las propiedades reológicas (viscosas y viscoelásticas), tanto en ausencia como en presencia de campo magnético, de aquellos FMR que, debido a su estabilidad, puedan tener mayor interés. En particular, este estudio podrá ser especialmente interesante en el caso de utilizar como aditivo nanopartículas de sílice, ya que en medio oleoso las partículas de este material forman geles que podrían impedir la estructuración de las partículas magnéticas en presencia de campo y, por tanto, el efecto magnetorreológico.
  
- g. Preparación de FMC y estudio de su estabilidad. El primer trabajo sobre fluidos constituidos por partículas magnéticas de tamaño nanométrico y micrométrico del que tenemos constancia es una patente del año 1996 [Ginder y col. (1996)]. Desde entonces, y a pesar de que estos fluidos son considerados como los que tienen más posibilidades de transferencia al sector industrial [Bossis y col. (2002)], han sido pocas las investigaciones realizadas sobre ellos [Chen y col. (1998); Chin y col. (2001); Shimada y col. (2002a, 2002b); Shimada y col. (2004)] y en ninguna se ha estudiado el efecto que tienen las nanopartículas magnéticas sobre la estabilidad global. Por tanto, prepararemos fluidos de este tipo, dispersando micropartículas magnéticas en ferrofluidos estables y estudiaremos la estabilidad de las suspensiones resultantes.

- h. Estudio de las propiedades magnetorreológicas de los FMC. A la vista de la Ecuación I.2, es de esperar que los FMC presenten una respuesta magnetorreológica más elevada que la de un FMR típico, ya que  $W \propto \beta^2 \mu_f$  y por tanto, al utilizar un ferrofluido ( $\mu_f > 1$ ) como medio de dispersión la energía de interacción magnética aumentará. Sin embargo, a nivel microscópico un ferrofluido no es un continuo sino que está formado por nanopartículas dispersas en un medio líquido, que interaccionarán con el resto de las partículas en suspensión. Consecuentemente, no se puede afirmar a priori si la respuesta magnetorreológica de un FMC será más o menos elevada que la de un FMR típico y, por tanto, será necesario estudiar las propiedades magnetorreológicas de los FMC.

## **I METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO.**

Teniendo en cuenta los objetivos anteriormente planteados, organizaremos este trabajo en las siguientes partes:

- a. Síntesis y caracterización de ferrofluidos en distintos medios apolares (**Caplo II**). Las partículas de los ferrofluidos se prepararán mediante coprecipitación química de sales de Fe(III) y Fe(II) en medio alcalino. Se utilizarán iones oleato con el objetivo de estabilizar las suspensiones. Se determinarán las propiedades físicas (fundamentalmente las propiedades magnéticas) tanto de los ferrofluidos como de sus partículas constituyentes.
- b. Preparación y estudio de la estabilidad de fluidos magnetorreológicos (**Caplo III**). La preparación implica la elección de: medio de dispersión adecuado, partículas magnéticas y método de estabilización.

Se probarán dos métodos diferentes de estabilización de las suspensiones: (i) adición de agentes que forman geles tixotrópicos; (ii) adsorción de ácidos grasos o de sus sales sobre las partículas sólidas. En cuanto al estudio de la estabilidad, debemos distinguir entre FMR diluidos y concentrados. En suspensiones diluidas se utilizarán técnicas ópticas. En suspensiones concentradas, debido a su opacidad, no es posible el uso de métodos ópticos. Por tanto, se diseñará un dispositivo que, aprovechando las características magnéticas de las suspensiones objeto de estudio y mediante medidas de la fuerza electromotriz inducida, permita estimar la velocidad de sedimentación de las partículas. En ambos casos se determinarán las concentraciones óptimas de aditivos que permitan evitar la agregación y la sedimentación de las partículas magnetizables.

- c. Estudio de las propiedades magnetorreológicas de los fluidos magnetorreológicos (**Capítulo IV** ). Se utilizará un reómetro de esfuerzo controlado con objeto de determinar las propiedades viscosas y viscoelásticas de estas suspensiones en ausencia y en presencia de campo magnético. Las técnicas a utilizar serán: (i) viscosimetría: las muestras se someten a una rampa de esfuerzos de cizalla y se miden las correspondientes velocidades de deformación y viscosidades dinámicas; (ii) oscilometría: se determinan los módulos de rigidez viscoelásticos que caracterizan a las suspensiones mediante la aplicación de esfuerzos de cizalla oscilatorios con amplitud y frecuencia variables (dominio de la frecuencia); (iii) fluencia-recuperación: para determinar el comportamiento viscoelástico transitorio (dominio del tiempo) de los FMR.
- d. Preparación y estudio de la estabilidad de fluidos magnéticos compuestos (**Capítulo V** ). Los fluidos magnéticos compuestos son un

nuevo tipo de suspensiones magnéticas que se prepararán dispersando micropartículas magnéticas en los ferrofluidos previamente preparados. Debido a la opacidad del medio de dispersión (ferrofluido), no es posible el uso de métodos ópticos. Por tanto, se utilizará el dispositivo basado en medidas de la fuerza electromotriz inducida que ya se comentó anteriormente. Se determinará la concentración óptima de nanopartículas magnéticas que permitan evitar la agregación y la sedimentación.

- e. Estudio de las propiedades magnetorreológicas de los fluidos magnéticos compuestos (**Caplo VI**). Se utilizará un magnetorreómetro de velocidad de deformación controlada para determinar las propiedades reológicas de las suspensiones en ausencia y en presencia de campo magnético. Se realizará un estudio reológico en estado estacionario (viscosimetría): las muestras se someten a una rampa de velocidades de deformación y se miden los correspondientes esfuerzos de cizalla y viscosidades dinámicas. Se analizarán las cantidades óptimas de partículas nanométricas y micrométricas que permitan maximizar el efecto magnetorreológico.
- f. En el **Caplo VII** presentaremos las principales conclusiones de este trabajo.
- g. En el **Caplo VIII** presentaremos un resumen de esta memoria y unas conclusiones en inglés con objeto de optar a la mención de “Doctorado Europeo”.
- h. Por último, en el **Caplo IX** recogeremos la bibliografía empleada.

## Capítulo II:

# Ferofluidos \*

---

### Resumen

En este capítulo se describen la preparación, estabilidad y las propiedades magnéticas de suspensiones compuestas por nanopartículas de magnetita dispersas en distintos líquidos apolares.

Las ferritas se sintetizan mediante el método de coprecipitación química y posterior adsorción de iones oleato. Las partículas recubiertas por iones oleato se dispersan en distintos disolventes orgánicos con una constante dieléctrica que varía entre 1,8 y 9. A continuación, se centrifugan las suspensiones para eliminar los agregados formados durante la síntesis.

El estudio, desde un punto de vista termodinámico, de la estabilidad de las suspensiones demuestra que la estabilidad observada en líquidos con constante dieléctrica  $\epsilon_r < 5$  es debida a débil atracción lipofóbica entre las partículas. Esta atracción puede ser fácilmente superada por la energía térmica de las partículas. Las suspensiones en líquidos con  $\epsilon_r > 9$  son muy inestables como consecuencia de la acción conjunta de las atracciones lipofóbica (hidrofóbica) y de van der Waals entre partículas, produciéndose separación de fases.

Finalmente, en este capítulo se describen las propiedades magnéticas tanto de las partículas sólidas como de las suspensiones. Se obtienen el diámetro magnético y el momento magnético de las nanopartículas de magnetita en polvo y en el seno de los ferrofluidos.

## II INTRODUCCIÓN.

oñón

Ab Fp a h á d

p ã ns yrp

oñón

no h a q ã h s

ñ d ñ ñ ñ ñ ñ ñ ñ

oñón

13p13		13p13
13p13	13p13	13p13
13p13		13p13

## II2.MATERIALES MÉTODOS.

### II21 Matiale

13p13		13p13	
13p13	13p13	13p13	13p13
13p13		13p13	

## II22. Prøva i drosfuidos

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$   
 $\text{HCl}$   
 $\text{H}_2\text{O}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$   
 $\text{HCl}$   
 $\text{H}_2\text{O}_2$   
 $\text{H}_2\text{O}$

(i)  $\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$

(ii)  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$

(ii)  $\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$   
 $\text{HCl}$

(iii)  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$

(iii)  $\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$   
 $\text{HCl}$

(iv)  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HNO}_3$

(iv)  $\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$





1.  $\gamma_i$

2.  $\gamma_i^{AB}$

3.  $\gamma_i^{LW}$

4.  $\gamma_i^+$

5.  $\gamma_i^-$

6.  $\gamma_i^{LW}$

7.  $\gamma_i^+$

8.  $\gamma_i^-$

9.  $\gamma_i^{LW}$

10.  $\gamma_i^+$

11.  $\gamma_i^-$

12.  $\gamma_i^{LW}$

13.  $\gamma_i^+$

14.  $\gamma_i^-$

15.  $\gamma_i^{LW}$

16.  $\gamma_i^+$

17.  $\gamma_i^-$

18.  $\gamma_i^{LW}$

19.  $\gamma_i^+$

20.  $\gamma_i^-$

21.  $\gamma_i^{LW}$

22.  $\gamma_i^+$

1.  $\gamma_i$

2.  $\gamma_i^{AB}$

3.  $\gamma_i^{LW}$

4.  $\gamma_i^+$

5.  $\gamma_i^-$

6.  $\gamma_i^{LW}$

7.  $\gamma_i^+$

8.  $\gamma_i^-$

9.  $\gamma_i^{LW}$

10.  $\gamma_i^+$

11.  $\gamma_i^-$

12.  $\gamma_i^{LW}$

13.  $\gamma_i^+$

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} .$$

14.  $\gamma_i^-$

15.  $\gamma_i^{LW}$

16.  $\gamma_i^+$

17.  $\gamma_i^-$

18.  $\gamma_i^{LW}$

19.  $\gamma_i^+$

20.  $\gamma_i^-$

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 + \theta) .$$

$\gamma_L^j$   $\gamma_L^j$   $\gamma_L^j$   
 $\gamma_L^j$

### II26 Propiedades de las fibras

$L_n$   $M, H, P, E, K$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\gamma_L^j$   $g, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $H, \sigma, \tau, \nu$

### II27 Propiedades de los fluidos

$\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$

## III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### III3 Gotas y otras características de las fibras

$\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   $\mu, \sigma, \tau, \nu$   
 $\mu, \sigma, \tau, \nu$

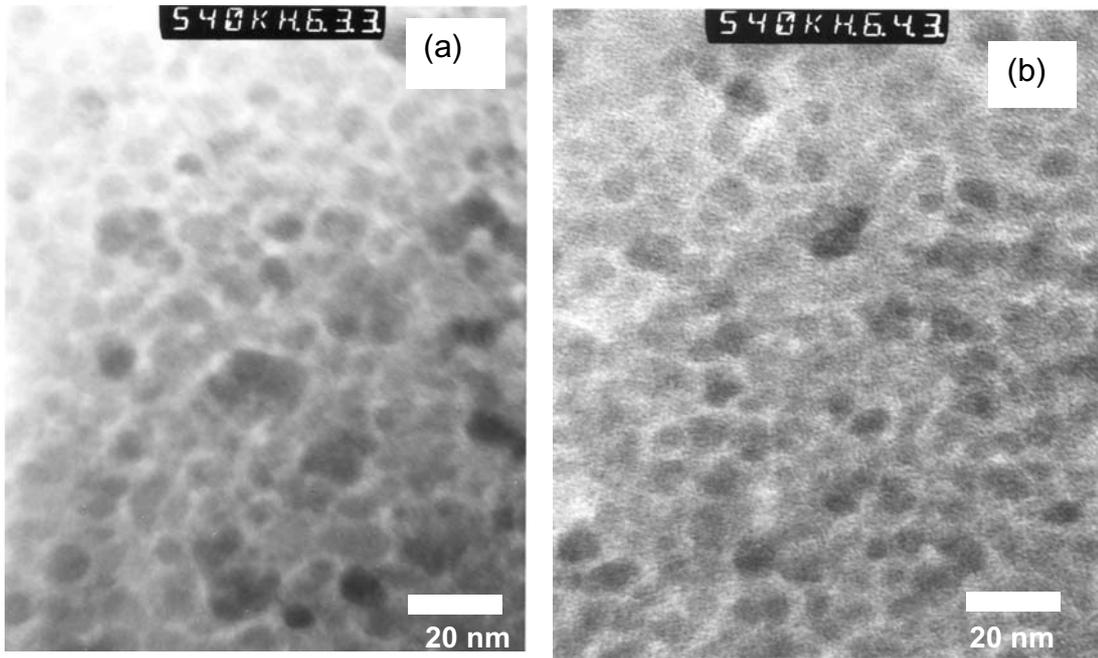


Figura II1. ~~Elaboración~~  
~~de~~ ~~los~~ ~~nanopartículas~~

~~de~~ ~~los~~ ~~nanopartículas~~  
~~de~~ ~~los~~ ~~nanopartículas~~

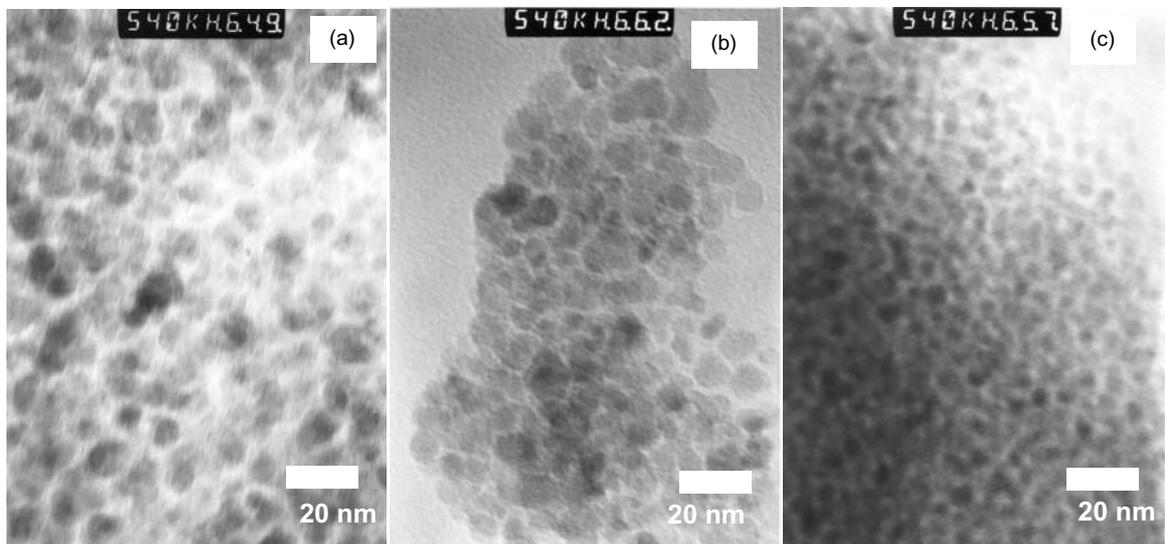


Figura II2. ~~Elaboración~~  
~~de~~ ~~los~~ ~~nanopartículas~~

~~de~~ ~~los~~ ~~nanopartículas~~



Elaboración de la muestra  
de la muestra  
de la muestra  
de la muestra  
de la muestra

Indicador de la muestra  
de la muestra  
de la muestra  
de la muestra  
de la muestra

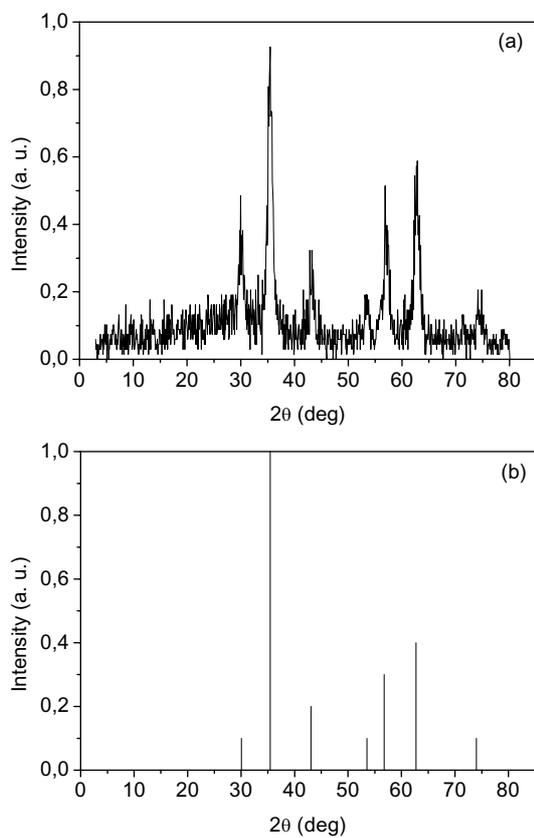


Figura II.3. (a) Muestra experimental y (b) muestra de referencia.



Tabla II.2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (1)  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (2)  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (3)

	M	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
D	M	$\pm 0$	$\pm 0$	$\pm 0$
RC	M	$\pm 0^a$	$\pm 0^a$	$\pm 0^a$
	Q	$\pm 0^b$	0	0
	M	$\pm 3^c$	0	0
	D	$\pm 0^d$	0	0
	M	$\pm 0^d$	0	0
	H $2C_2$	$\pm 8^c$	0	0
	A	$\pm 0^d$	$\pm 0^d$	$\pm 0^d$

a)  $\pm 0$   
 b)  $\pm 0$   
 c)  $\pm 0$   
 d)  $\pm 0$

$\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (1)  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (2)  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$  (3)

$\Delta G_{SLS}^{TOT} = \Delta G_{SLS}^{LW} + \Delta G_{SLS}^{AB}$

$$\Delta G_{SLS}^{LW} = -2(\gamma_S^{LW} - \gamma_L^{LW})^2$$

$$\Delta G_{SLS}^{AB} = -4(\sqrt{\gamma_S^- \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-})$$

$\Delta G_{SLS}^{LW}$  y  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   $\Delta G_{SLS}^{TOT} > 0$   
 $\Delta G_{SLS}^{TOT} < 0$

$\Delta G_{SLS}^{TOT}$   $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 $\epsilon_r < 5$   $\epsilon_r < 5$   
 $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 $\epsilon_r < 5$

Tala II3  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$ ,  $\Delta G_{SLS}^{LW}$ ;  $\Delta G_{SLS}^{AB}$

$\theta$	$\Delta G_{SLS}^{LW}$	$\Delta G_{SLS}^{AB}$	$\Delta G_{SLS}^{TOT}$
0	0 ± 0	-4 ± 3	-4 ± 3
10	-0 ± 0	-4 ± 3	-4 ± 3
20	-0 ± 0	-4 ± 3	-4 ± 3
C 4	-0 ± 0	-1 ± 5	-1 ± 5
30	-0 ± 0	-4 ± 3	-4 ± 3
40	-9 ± 0	-4 ± 3	-3 ± 3
50	-0 ± 0	-2 ± 0	-2 ± 0

$\epsilon_r < 5$   $\epsilon_r < 5$   
 $|\Delta G_{SLS}^{TOT}| <$   
 $\epsilon_r < 5$

1.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{AB}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 3.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 4.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 5.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 6.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

b

### II3 Projeccióndos

### proyección de los datos

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

1.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$   
 2.  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$

Fig. 14

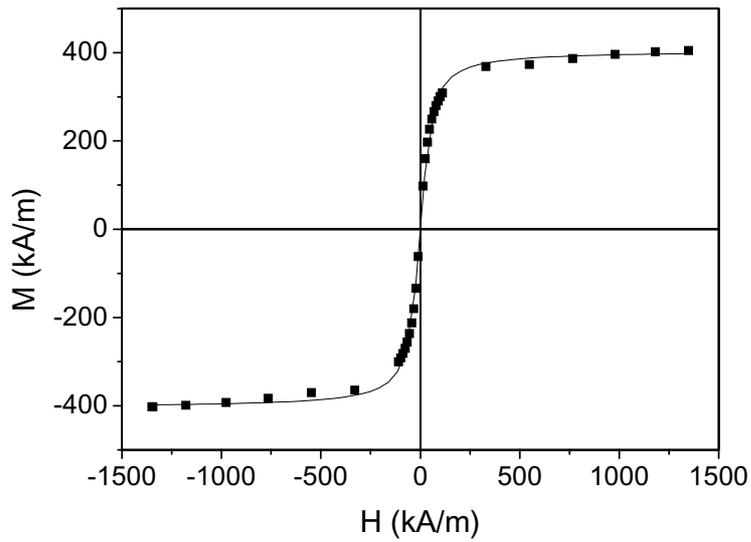


Fig. 14

Fig. 14

Fig. 14

Apdo bin

o e f i g a

b D<sub>m</sub>, h i g p k y b 0 M

0

$$D_m = \left( \frac{8 kT \chi_i}{\pi \mu_0 M_s^2} \right)^{1/3}$$

1

k s h e d a

T h a y

μ<sub>0</sub> h i

h i g a

h i g a

D<sub>m</sub>

= 0 ± 0 m e g b

h i g a

k ( D<sub>TEM</sub> = 0 p t h e h a

D<sub>m</sub> y D<sub>TEM</sub> s h i a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

m, s c h i

h i g a

vs. h i g a

h i g a

h i g a

$$M = M_s \left( \mathbf{b} \quad \xi - \frac{1}{\xi} \right); \quad \xi = \frac{\mu_0 m H}{kT}$$

1

h i g a

h i g a

h i g a m = 0 ± 0 × 10<sup>9</sup> A · m<sup>2</sup> = 0 ± 0 μ<sub>B</sub> h i μ<sub>B</sub> e

h i g a

m s c h i y b

h i g a

D<sub>TEM</sub> = 0 y D<sub>m</sub> = 0 y h i

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

h i g a

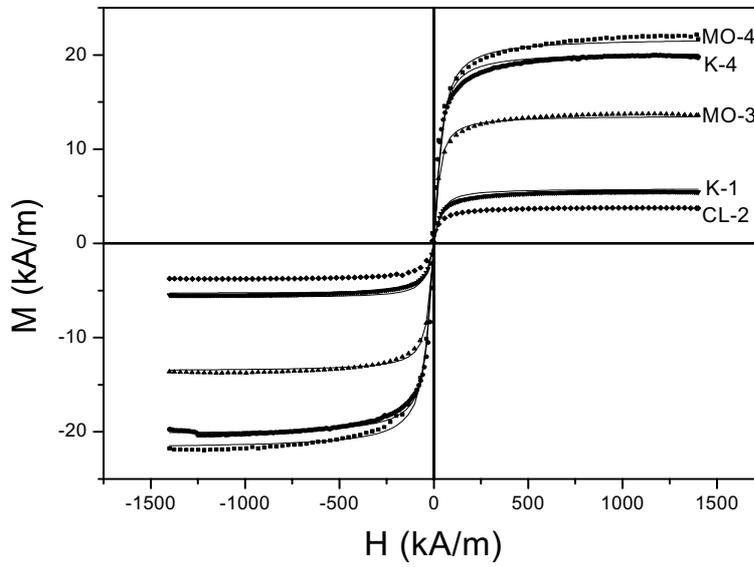


Figura II.5.

Diagrama de la curva de magnetización en función del campo magnético para los diferentes tipos de aleación.

Fig. 15

Diagrama de la curva de magnetización en función del campo magnético para los diferentes tipos de aleación.

Diagrama de la curva de magnetización en función del campo magnético para los diferentes tipos de aleación. El eje horizontal representa el campo magnético  $H$  (en kA/m) y el eje vertical representa la magnetización  $M$  (en kA/m). Se muestran cinco curvas correspondientes a las aleaciones MO-4, K-4, MO-3, K-1 y CL-2. Las curvas muestran un comportamiento de tipo ferromagnético con un punto de coerción cercano al origen y una magnetización de saturación que depende del tipo de aleación.

$D_m$  y  $m$

Fig. 15

Diagrama de la curva de magnetización en función del campo magnético para los diferentes tipos de aleación. El eje horizontal representa el campo magnético  $H$  (en kA/m) y el eje vertical representa la magnetización  $M$  (en kA/m). Se muestran cinco curvas correspondientes a las aleaciones MO-4, K-4, MO-3, K-1 y CL-2. Las curvas muestran un comportamiento de tipo ferromagnético con un punto de coerción cercano al origen y una magnetización de saturación que depende del tipo de aleación.

Tala II4  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...

	$M_s$	$\chi_i \times 10^3$	$D_m$	$m$	$Q$	$A \cdot m^2$
61	$\pm 0.3$	$\pm 0.3$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
62	$\pm 0.0$	$\pm 0.2$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
63	$\pm 0.0$	$\pm 0.9$	$\pm 0.2$	$\pm 0.2$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
64	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.3$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
65	$\pm 0.0$	$\pm 0.2$	$\pm 0.4$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
66	$\pm 0.3$	$\pm 0.9$	$\pm 0.2$	$\pm 0.2$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
67	$\pm 0.3$	$\pm 0.0$	$\pm 0.3$	$\pm 0.3$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$
68	$\pm 0.0$	$\pm 0.3$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$	$\pm 0.0$

II. CONCLUSIONES.

...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...

1111  
 11111111  
 111111111111  
 1111  
 1111

111111

1111  
 1111

1111

## Capítulo III: Estabilidad de fluidos magnetorreológicos

\*

---

### Resumen

Este capítulo se dedica al estudio de diferentes mecanismos de estabilización frente a procesos de agregación y sedimentación de fluidos magnetorreológicos (FMR). Con este objetivo se investiga el efecto de tres aditivos diferentes: ácido oleico, estearato de aluminio y nanopartículas de sílice. El capítulo se divide en dos partes:

En la primera, se estudia el efecto de los aditivos sobre la estabilidad de fluidos magnetorreológicos diluidos (fracción de volumen de hierro = 0,017 %). Con este objetivo se investigó la evolución con el tiempo de la absorbancia óptica de las suspensiones en función de la concentración de aditivos y se obtuvieron las cantidades mínimas que permitían preparar suspensiones estables. Este estudio se realizó tanto en ausencia como en presencia de campo magnético de intensidad variable.

La segunda parte se centra en el estudio de la estabilidad de FMR concentrados (fracción de volumen de hierro hasta 20 %). En este caso, no fue posible el uso de métodos ópticos debido a la opacidad de los FMR concentrados. Por tanto, para el estudio de la estabilidad, se utilizó un método basado en fenómenos de inducción electromagnética y se investigaron las cantidades óptimas de aditivos que permitían reducir al mínimo la agregación y sedimentación en estas suspensiones.

---

---

\* Parte de este capítulo se ha publicado en: M. T. López-López, J. de Vicente, F. González-Caballero y J. D. G. Durán, "Stability of magnetizable colloidal suspensions by addition of oleic acid and silica nanoparticles," *Colloid Surface A* (en prensa).

### III INTRODUCCIÓN.

Desde hace algunos años [MRS Bulletin (1998)] han adquirido interés relevante en el campo de la ciencia de materiales la preparación de líquidos que poseen propiedades físicas controlables mediante la aplicación de campos magnéticos externos. Los materiales que permiten alcanzar ese objetivo se conocen con el nombre de fluidos magnéticos y se pueden clasificar en ferrofluidos (a los que se dedicó el capítulo anterior) y fluidos magnetorreológicos.

La respuesta magneto-viscosa de los FF es muy pequeña y por tanto sus aplicaciones tecnológicas son muy limitadas [Odenbach (2003); Rosensweig (1982); Rosensweig (1987); Rosensweig (1988)]. Por el contrario, bajo la aplicación de un campo magnético externo, los FMR, que son suspensiones coloidales de partículas multidominio magnético, experimentan cambios drásticos y prácticamente reversibles en sus propiedades reológicas, llegando incluso a desarrollar esfuerzo umbral [Phulé y Ginder (1998b)]. Este comportamiento convierte a los FMR en materiales ideales para distintas aplicaciones tecnológicas como son embragues, frenos, amortiguadores o sistemas semiactivos de protección antisísmica [Dyke y col. (1996); Ginder (1996); Hogan (1996); Leventon (1993)]. Sin embargo, debido al tamaño ( $\sim 1-10 \mu\text{m}$ ) y a la alta densidad ( $\sim 5-8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de sus partículas constituyentes, los FMR están afectados por fenómenos de agregación irreversible y sedimentación gravitatoria, de modo que la obtención de FMR estables es hoy día uno de los principales retos para la aplicación tecnológica de estos fluidos [Ginder (1998)]. En los últimos años se han propuesto distintos métodos para la reducción de la agregación y la sedimentación de las partículas en FMR: (1) adición de agentes tixotrópicos (fibras de carbón o nanopartículas de sílice) [Bossis y col. (2002)]; (2) adición de tensioactivos (ácidos oleico o esteárico) [de Gans y col. (1999a); van Ewijk y col.

(1999)]; (3) uso de portadores viscoplásticos [Rankin y col. (1999)]; y (4) uso de emulsiones agua/aceite como medio de dispersión [Park y col. (2001)].

En este trabajo, se investiga en primer lugar el efecto de la adición de ácido oleico y de nanopartículas de sílice sobre la estabilidad de suspensiones diluidas de hierro micrométrico (fracción de volumen de hierro  $\Phi = 0,017$  %) mediante métodos ópticos. Concretamente, se investiga la cantidad óptima de aditivos que permiten estabilizar las suspensiones tanto en presencia como en ausencia de campo magnético externo.

En una segunda parte, se investiga el efecto de tres aditivos (ácido oleico, estearato de aluminio y nanopartículas de sílice) sobre la estabilidad de suspensiones de hierro concentradas (hasta  $\Phi = 20$  %). Como consecuencia de la alta concentración de hierro, la magnetización remanente de estas partículas juega un papel relevante en su agregación irreversible y por tanto, la agregación irreversible se convierte en uno de los principales problemas que impiden obtener suspensiones estables o fácilmente redispersables [Phulé y col. (1999)]. Otra diferencia importante respecto de las suspensiones diluidas radica en el hecho de que no es posible aumentar las cantidades de aditivos de forma proporcional a la hierro. Por ejemplo, la concentración de ácido oleico necesaria para tener la misma relación hierro/ácido oleico en las suspensiones concentradas debería ser unas mil veces mayor que en las diluidas. Por último, en el caso de suspensiones concentradas, debido a que son opacas, no es posible utilizar métodos ópticos. Por esta razón, se ha empleado un método para estimar la sedimentación de las suspensiones que se basa en la medida de la fuerza electromotriz inducida en una pequeña bobina sensora situada alrededor de la suspensión.

Es importante destacar que los aditivos utilizados en este trabajo son diferentes desde un punto de vista físico y/o químico y, por tanto, los mecanismos de estabilización de las suspensiones son diferentes. El ácido oleico es líquido y

su adición a la suspensión hace que el líquido portador sea bicomponente. La adición de estearato de aluminio produce una disolución salina diluida en el aceite portador, mientras que la adición de nanopartículas de sílice transforma el sistema en otro en el que la fase sólida está constituida por dos tipos diferentes de partículas sólidas.

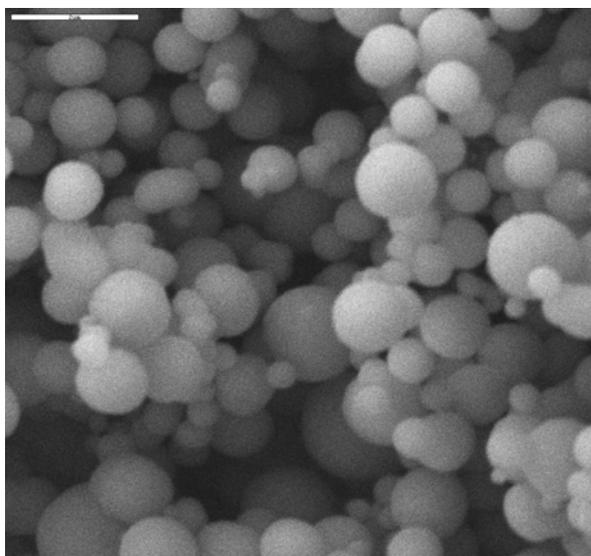
## III.2. FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS DILUIDOS.

### III.2.1. Materiales sólidos

**A. Materiales** Como fase dispersa se utilizaron partículas de hierro de tamaño micrométrico de calidad HQ (BASF, Alemania) obtenidas a partir de precursores de hierro carbonilo, cuyas características se muestran en la Tabla III.1. Se tomaron fotografías con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de estas partículas y se comprobó que son esféricas y poseen un diámetro medio de  $930 \pm 330$  nm (véase la Figura III.1). Se determinó su superficie específica mediante adsorción de  $N_2$ , usando el método B.E.T. multipunto (dispositivo Quantasorb Jr., Quantachrome, EE.UU.), obteniéndose un valor de  $0,98 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**Tabla III.1** Características de las partículas de hierro de calidad HQ según el fabricante (BASF).

Elemento	Concentración (% peso)
Hierro	min. 97,5
Carbono	0,7 - 1,0
Nitrógeno	0,7 - 1,0
Oxígeno	0,3 - 0,5
Distribución de tamaño de partícula	
Percentil 10 (10% menor que )	<1,0 $\mu\text{m}$
Percentil 50 (50% menor que )	<2,0 $\mu\text{m}$
Percentil 90 (90% menor que )	<3,0 $\mu\text{m}$
Densidad	
Material en polvo	3,0 - 3,5 $\text{g}/\text{cm}^3$
Del hierro	min. 7,5 $\text{g}/\text{cm}^3$



**Figra IIII** Fotografía obtenida con microscopio electrónico de barrido (SEM) de las partículas de hierro. Longitud de la barra: 2  $\mu\text{m}$ .

En las suspensiones de hierro estabilizadas por partículas de sílice se utilizó aceite de silicona (polidimetilsiloxano) (Fluka, Alemania) de viscosidad  $35,1 \pm 0,3$  mPa·s y densidad  $954$  kg·m<sup>-3</sup> como medio de dispersión. En las suspensiones de hierro estabilizadas con ácido oleico se utilizó aceite mineral como líquido portador (Fluka, Alemania) de  $39,58 \pm 0,16$  mPa·s de viscosidad y  $854$  kg·m<sup>-3</sup> de densidad.

Los aditivos utilizados para estabilizar las suspensiones fueros partículas de sílice (Aerosil-300®; Deggusa-Hüls, Alemania) con diámetro de aproximadamente 7 nm y ácido oleico (pureza > 90 %) de viscosidad  $43,8 \pm 0,4$  mPa·s y densidad  $887$  kg·m<sup>-3</sup> (Sigma-Aldrich, Alemania). Las viscosidades de los líquidos se midieron con un reómetro de esfuerzo controlado (Bohlin CS 10, Reino Unido) usando una configuración de cilindros concéntricos.

**Preparación de las suspensiones**

La preparación de las suspensiones de hierro-sílice en aceite de silicona es relativamente simple. Se realizó en las siguientes etapas: (1) se mezclaron hierro, sílice y aceite de silicona (en este orden) en un frasco de polietileno; (2) la mezcla se agitó manualmente y después se sumergió en un baño ultrasónico; (3) el paso (2) se repitió varias veces y por último se introdujo la muestra en un homogeneizador Branson (modelo 450) hasta asegurar la homogeneidad de la suspensión resultante. También se prepararon distintas suspensiones sílice-aceite de silicona con objeto de investigar cualquier posible cambio de viscosidad en el medio de dispersión (aceite de silicona) al añadir nanopartículas de sílice. Se comprobó que no existen cambios relevantes de esta magnitud para el rango de concentraciones de sílice que se utilizaron en este trabajo.

La preparación de las suspensiones hierro-ácido oleico en aceite mineral es un poco más complicada: (1) en primer lugar se prepararon distintas mezclas homogéneas de ácido oleico y aceite mineral y se midieron sus viscosidades (véase Tabla III.2); (2) las partículas de hierro se mezclaron con las disoluciones ácido oleico-aceite mineral en frascos de polietileno; (3) estas suspensiones se agitaron manualmente y después se sumergieron en un baño ultrasónico; (4) el paso (3) se repitió varias veces y a continuación se introdujo la muestra en un homogeneizador Branson (modelo 450) hasta obtener suspensiones homogéneas; (5) finalmente, se mantuvo la muestra durante 24 horas a 25 °C bajo agitación a 50 r.p.m., de modo que se completara la adsorción de ácido oleico sobre las partículas de hierro.

**Tabla III.2** . Viscosidad de las disoluciones de ácido oleico en aceite mineral.

Concentración de ácido oleico (mmol/L)	31	235	627	940	1567
Viscosidad (mPa·s)	40,0 ± 0,4	38,9 ± 0,3	37,62 ± 0,21	36,00 ± 0,20	39,1 ± 0,3

\* Las viscosidades del aceite mineral y del ácido oleico son 39,58 ± 0,16 mPa·s y 43,8 ± 0,4 mPa·s, respectivamente.

**C. Adsorción de ácido oleico****o sobre las partículas de hierro.**

Para

obtener la isoterma de adsorción, en primer lugar se midió la absorbancia óptica de distintas disoluciones de ácido oleico en aceite mineral. Los datos obtenidos se ajustaron a la ley de Beer mediante el método de los mínimos cuadrados. Para ello se usó un espectrofotómetro UV-VIS 8500 de doble haz (Dinko Instruments, España) a una longitud de onda de 244 nm. Después, se tomaron suspensiones de hierro al 10 % en volumen, preparadas según se describe en el apartado III.2.1.B, y se indujo la separación de fases con la ayuda de un potente imán. Finalmente, se midió la absorbancia óptica de los sobrenadantes y, usando el ajuste previo a la ley de Beer, calculamos la concentración de ácido oleico en los mismos. La cantidad adsorbida de ácido oleico se calculó como la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad presente en los sobrenadantes después del proceso de adsorción. La densidad de adsorción,  $\Gamma$  ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ), se calculó como el cociente entre la cantidad adsorbida y la superficie total de hierro presente en la suspensión, utilizando para ello el valor de la superficie específica del hierro.

**D. Adhesión de hierro.**

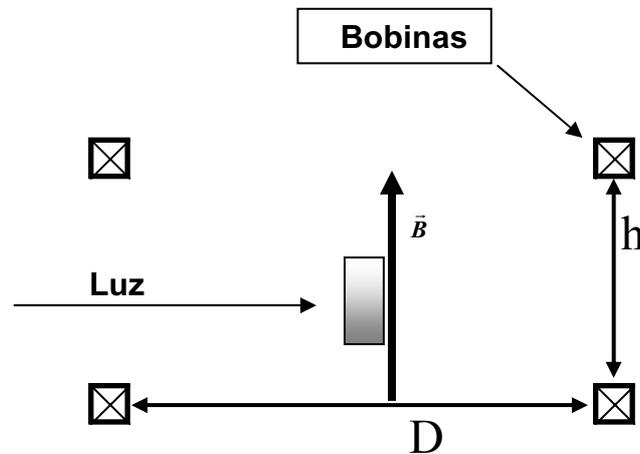
En un trabajo previo [van Ewijk y Philipse, (2001)] se había demostrado la existencia de adhesión entre micropartículas de sílice y nanopartículas de magnetita en ferrofluidos inversos. Con objeto de comprobar la posible existencia de este fenómeno en los sistemas hierro-sílice, realizamos dos experimentos independientes. El primero de ellos consistía en determinar la velocidad de sedimentación de los posibles agregados hierro-sílice y el segundo en estimar el tamaño de partícula mediante dispersión de luz.

El primer experimento se desarrolló del siguiente modo: (i) se prepararon suspensiones que contenían un 20 % de hierro y concentraciones variables de sílice en suspensión (hasta 972 mM) del modo descrito en el apartado III.2.1.B; (ii) se dejaron reposar las suspensiones durante varias semanas; (iii) las suspensiones se diluyeron en aceite de silicona (aproximadamente 1:1000); (iv) a continuación se separaron las partículas de hierro mediante decantación

magnética; (v) el sedimento se redispersó en aceite de silicona; (vi) los pasos (iv) y (v) se repitieron varias veces hasta asegurar la eliminación de cualquier partícula libre de sílice; y (vii) se midió la absorbancia óptica de las suspensiones resultantes en función del tiempo durante 3 horas. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Spectronic 601 (Milton Roy, EE.UU.) a una longitud de onda de 590 nm.

El segundo experimento consistió en medir la intensidad de luz dispersada a diferentes ángulos con objeto de estimar el tamaño de partícula. Se utilizaron las mismas suspensiones utilizadas en el experimento anterior. Para ello se empleó un dispositivo Malvern 4700c PCS (Malvern Instruments, Reino Unido).

**E.Estabilidad.** La estabilidad de las suspensiones que contenían hierro y sílice en aceite de silicona y de las de hierro-ácido oleico en aceite mineral, se investigó mediante medidas de absorbancia óptica de las suspensiones en función del tiempo. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Spectronic 601 (Milton Roy, EE.UU.) a una longitud de onda de 590 nm. Todas las suspensiones estudiadas contenían 1,25 g/L de hierro (fracción de volumen  $\phi = 0,017$  %). Las muestras se colocaron en cubetas de 1 cm de camino óptico y éstas se situaron de modo que el centro del haz de luz incidía a 1,5 cm por encima del fondo. El campo magnético aplicado a la muestra se generó mediante un par de bobinas Helmholtz (Phywe, Alemania). En los experimentos bajo la acción de campos verticales, las bobinas se situaron con su eje coincidiendo con el eje de la cubeta (véase la Figura III.2), mientras que en los experimentos bajo la acción de campos horizontales, el eje de las bobinas se situó perpendicularmente al de la cubeta. La densidad de flujo magnético,  $B$ , sobre la muestra se varió entre 0 y 2,0 mT y se midió con un teslámetro (Phywe, Alemania). Se comprobó que las variaciones de la densidad de flujo magnético en el espacio ocupado por la muestra eran siempre inferiores al 10 %.



**Figura III2** Esquema del dispositivo utilizado en los experimentos de absorbancia óptica en presencia de campo magnético. Diámetro de las bobinas  $D = 39,5$  cm; distancia entre las bobinas  $h = 21,5$  cm.

### III.2.2. Resultados y discusión.

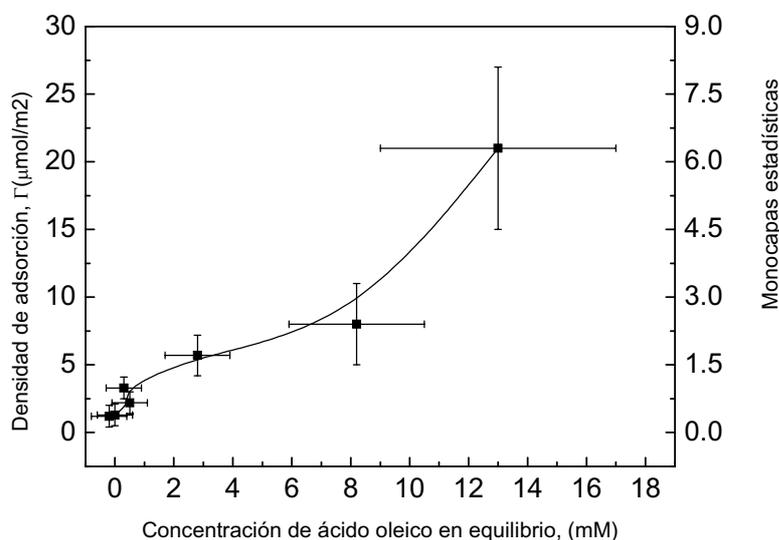
#### A. Estabilidad de suspensiones diluidas de ferro-óxido de hierro en aceite mineral.

*Isoterma de adsorción del ácido oleico sobre las partículas de hierro.*

En la Figura III.3 se representa la densidad de adsorción de ácido oleico sobre las partículas de hierro en función de la concentración de ácido oleico en equilibrio a 25 °C. La curva de adsorción tiene forma de S con una pendiente inicial muy elevada hasta que se alcanza una concentración de equilibrio de aproximadamente 1 mM. Teniendo en cuenta que una densidad de adsorción de  $2 \times 10^{18}$  moléculas/m<sup>2</sup> (en la Figura III.3 equivale a  $\Gamma = 3,32 \mu\text{mol/m}^2$  y a una concentración de equilibrio de ácido oleico de aproximadamente 1 mM) corresponde con un recubrimiento del 100 % con moléculas de ácido oleico [Rosensweig (1985)], la elevada pendiente inicial en la Figura III.3 puede

interpretarse como consecuencia de la adsorción de una primera capa de moléculas de ácido oleico. Para calcular la densidad de adsorción correspondiente a una monocapa, Rosensweig (1985) supuso que cada molécula de ácido oleico adsorbida ocupa un área de  $0,5 \text{ nm}^2$ , valor que es muy similar al determinado por McMahon (1991) ( $0,65 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ ) para la adsorción de imidazolina oleica (un inhibidor de corrosión) sobre hierro húmedo en medio oleoso. Por tanto, como el valor propuesto por Rosensweig (1985) parece razonable, y además es coherente con los resultados de sedimentación que después mostraremos, es el que hemos utilizado en este trabajo.

Cuando la concentración de ácido oleico es mayor de  $1 \text{ mM}$ , el incremento en la densidad de adsorción se puede atribuir a un mecanismo de multi-deposición de moléculas de ácido oleico y, en consecuencia, el número de monocapas estadísticas aumenta rápidamente. En el rango de concentraciones estudiadas, no se alcanza la saturación en la adsorción.



**Figra III3** Isoterma de adsorción del ácido oleico sobre las partículas de hierro.

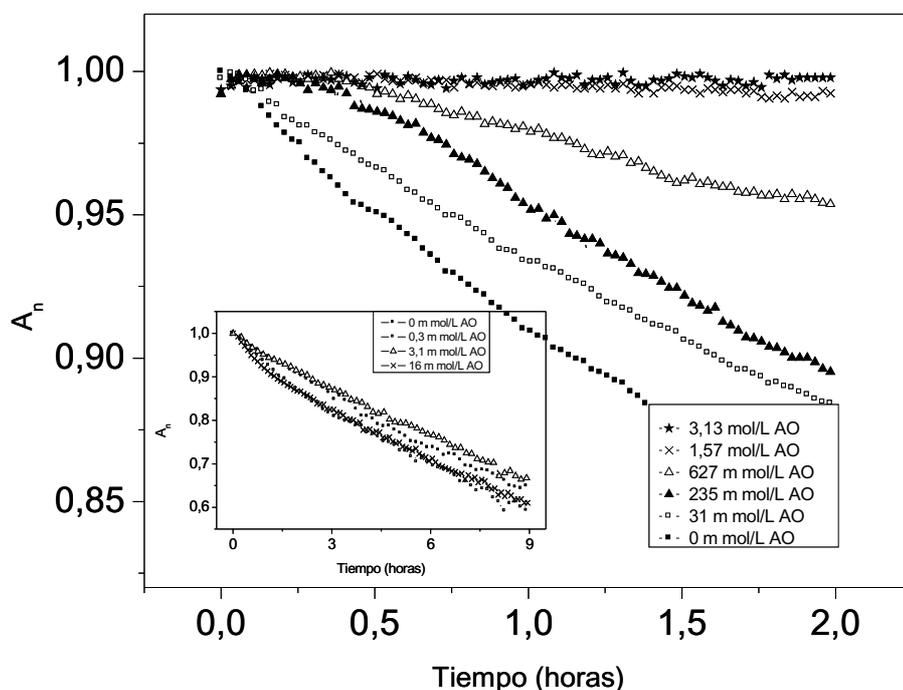
*Estabilidad de las suspensiones diluidas hierro-ácido oleico.*

En la Figura III.4 se representa la absorbancia óptica normalizada,  $A_n = A/A_0$  ( $A_0$  es la absorbancia inicial), en función del tiempo para suspensiones con una cantidad fija de hierro ( $\phi = 0,017\%$ ) y las concentraciones de ácido oleico (AO) añadido que se indican. Debido a la elevada densidad y al tamaño de las partículas de hierro,  $A_n$  presenta una tendencia general a disminuir con el tiempo, como consecuencia de la progresiva desaparición de las partículas sólidas de la región en la que incide el haz de luz a medida que sedimentan. Los experimentos de absorbancia frente al tiempo para concentraciones de ácido oleico inferiores a 16 mM (concentración suficientemente alta como para completar la primera monocapa, véase la Figura III.3) muestran que no existe ningún cambio significativo en la estabilidad de las suspensiones para este rango de concentraciones de ácido oleico. Por tanto, aunque a partir de los resultados de la Figura III.3 la afinidad de las moléculas de ácido oleico por la superficie del hierro queda demostrada, podemos deducir, que la repulsión estérica no parece jugar un papel relevante en la estabilidad de las suspensiones a bajas concentraciones de ácido oleico ( $< 16$  mM). Sin embargo, para elevadas concentraciones de ácido oleico ( $\geq 31$  mM) se observa una clara mejora de la estabilidad de las suspensiones que se traduce (Figura III.4) en una disminución de la pendiente de las curvas de absorbancia frente a tiempo a medida que aumenta la concentración de ácido oleico. Finalmente, para concentraciones de ácido oleico superiores a 1,57 M no existe ningún cambio significativo en la estabilidad de las suspensiones, que se mantienen completamente estables.

La mejora en la estabilidad a medida que la concentración de ácido oleico aumenta ocurre simultáneamente con un aumento del recubrimiento con ácido oleico de las partículas de hierro. En consecuencia, el mecanismo de estabilización del sistema debe tener su origen en la progresiva estructuración del ácido oleico adsorbido (de hecho adsorbido en multicapas). Ello da lugar a la

aparición de repulsión estérica entre las partículas de hierro recubiertas y, por tanto, una disminución de la velocidad de sedimentación.

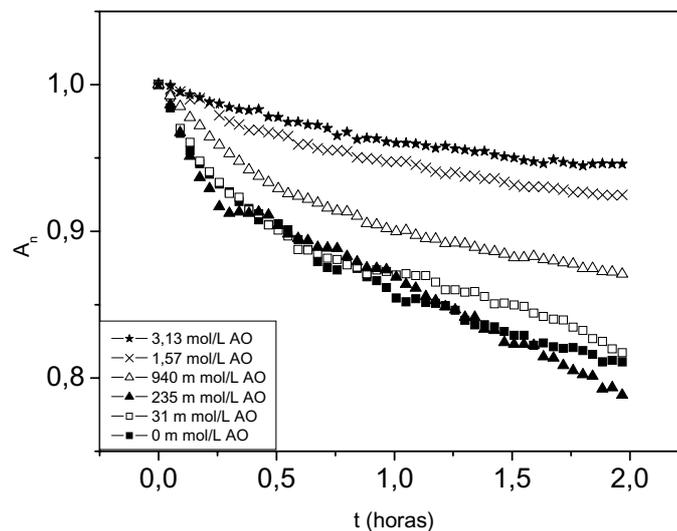
En este punto, es importante destacar que realizamos medidas de tensión superficial en mezclas de ácido oleico y aceite mineral, en un amplio rango de concentraciones, y encontramos que no existe una concentración micelar crítica por lo que se puede descartar la formación de micelas de ácido oleico en el líquido portador. Por tanto, la estabilidad de las suspensiones a elevadas concentraciones de ácido oleico no está relacionada con la formación de micelas.



**Figra III4** Absorbancia normalizada,  $A_n = A/A_0$ , en función del tiempo para suspensiones con una cantidad fija de hierro ( $\phi = 0,017\%$ ) y las concentraciones de ácido oleico (AO) que se indican.

Finalmente, se calculó la velocidad de sedimentación ( $v$ ) de una esfera individual de hierro mediante la ley de Stokes, considerando la viscosidad y

densidad de cada uno de los líquidos portadores (véase la Tabla III.2 y el apartado III.2.1.1). El resultado obtenido es prácticamente el mismo en todos los casos:  $v$  es  $2,7 \times 10^{-4}$  mm/s en ácido oleico puro,  $3,1 \times 10^{-4}$  mm/s en aceite mineral puro y  $3,5 \times 10^{-4}$  mm/s en aceite de silicona. Por tanto, podemos deducir que las diferencias de pendiente en las curvas de absorbancia frente al tiempo de la Figura III.4 sólo se pueden atribuir a la presencia de agregados de hierro a bajas concentraciones de ácido oleico y no a las diferencias de viscosidad y densidad entre los líquidos.



**Figura III5** Análoga a la Figura III.4 pero en presencia de un campo magnético aplicado verticalmente con una densidad de flujo magnético constante  $B = 2$  mT.

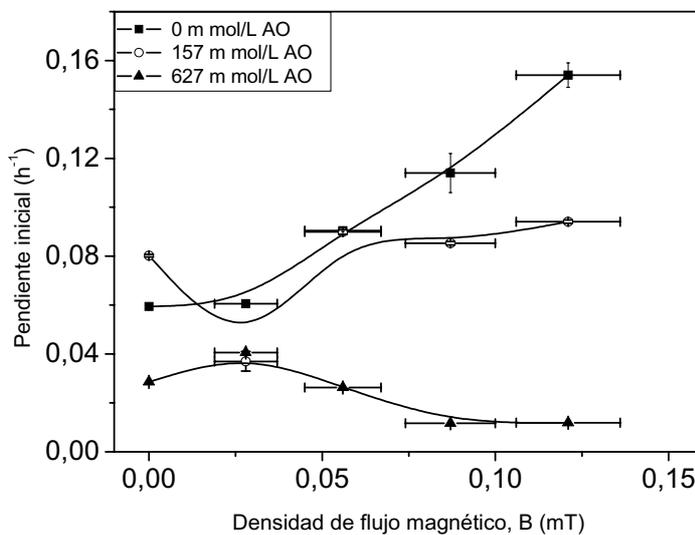
*Efecto del campo magnético aplicado sobre la estabilidad de las suspensiones hierro-ácido oleico en aceite mineral.*

Debido al carácter magnético de las partículas, es lógico pensar que la velocidad de sedimentación de los FMR se verá afectada por la aplicación de un campo magnético uniforme. Para investigar este efecto se realizaron tres ensayos. En el primero se estudió la sedimentación de las suspensiones en presencia de un campo magnético en dirección vertical, sentido antigravitatorio y con una

densidad de flujo magnético constante  $B = 2$  mT. En la Figura III.5 se muestran las curvas de absorbancia-tiempo obtenidas. Podemos observar como existen dos importantes diferencias respecto al mismo experimento en ausencia de campo magnético aplicado (Figura III.4). En primer lugar, bajo campo aplicado y para concentraciones de ácido oleico inferiores a 235 mM no se produce ningún cambio en la estabilidad de las suspensiones. Esto se debe a que las interacciones magnetostáticas son muy superiores a la repulsión estérica en este rango de concentraciones de AO. En segundo lugar, se observa que, para una misma suspensión, la absorbancia óptica disminuye más rápidamente en presencia de campo (Figura III.5) que para  $B = 0$  (Figura III.4). Además, esto ocurre para todas las concentraciones de ácido oleico estudiadas. Por tanto podemos concluir que la aplicación de un campo magnético implica un empeoramiento de la estabilidad de estas suspensiones: el campo magnetiza las partículas y la subsiguiente atracción entre ellas da lugar a la formación de grandes agregados que sedimentan rápidamente. En un trabajo anterior [de Vicente y col. (2000)] se obtuvieron resultados similares para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto en presencia de campo magnético aplicado.

En el segundo tipo de experimentos realizados en presencia de campo magnético, se analizó el efecto del valor de la densidad de flujo magnético sobre la estabilidad de las suspensiones. La interacción magnética y, por tanto, el grado de la agregación inducida en fluidos magnetorreológicos, depende del cuadrado de la densidad de flujo magnético bajo la acción de campos magnéticos poco intensos [Rankin y col. (1998)]. Realizamos experimentos similares a los que se muestran en la Figura III.5 pero aplicando densidades de flujo magnético variables en el rango 0 – 2 mT y analizamos el efecto de tres concentraciones diferentes de ácido oleico. Para cada curva absorbancia-tiempo, se calculó la pendiente inicial. En la Figura III.6 se representan estos valores en función de la densidad de flujo magnético. Como se puede observar, la curva correspondiente a la suspensión sin ácido oleico tiene forma parabólica y por tanto, de acuerdo con

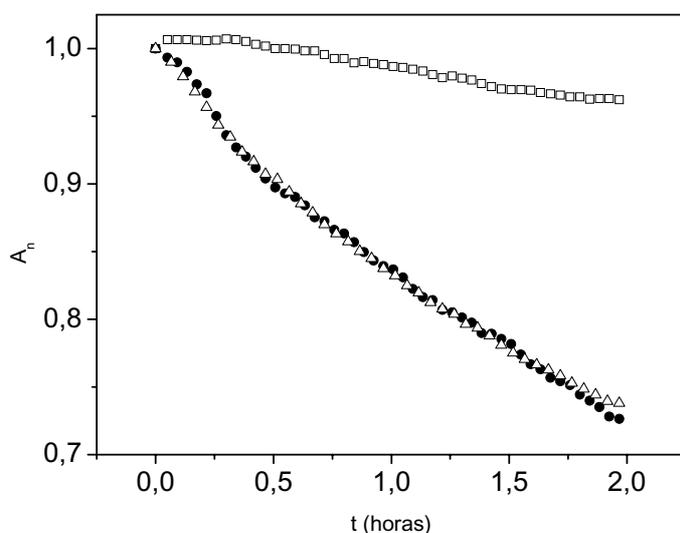
Rankin y col. (1998), se puede concluir que las interacciones magnetostáticas son las únicas importantes en esta suspensión. Por el contrario, esta dependencia cuadrática se pierde tan pronto como hay ácido oleico presente en la suspensión puesto que las interacciones coloidales (en este caso la repulsión estérica) entre las partículas de hierro recubiertas por ácido oleico pueden ser comparables o incluso mayores que las fuerzas magnetostáticas.



**Figura III.6** Pendiente inicial de las curvas absorbancia-tiempo frente a la densidad de flujo magnético para suspensiones con un 0,017 % de hierro y las concentraciones de ácido oleico que se indican.

El tercer tipo de experimentos tenía como objetivo el análisis del efecto de un campo magnético aplicado horizontalmente. Para ello, se realizaron experimentos similares a los descritos anteriormente aplicando un campo magnético con densidad de flujo constante  $B = 2$  mT. A modo de ejemplo, en la Figura III.7 se muestran los resultados para una suspensión con el 0,017 % de hierro y 627 mM de ácido oleico en ausencia de campo magnético aplicado y en presencia de un campo vertical o un campo horizontal. Como se puede observar, la aplicación del campo magnético provoca un cambio significativo en la

estabilidad de la suspensión. Sin embargo, este efecto es independiente de la dirección de aplicación del campo magnético, lo cual es lógico, ya que ambos campos provocarán la misma agregación entre partículas. De Vicente y col. (2000) encontraron resultados similares para suspensiones acuosas de ferrita de cobalto.



**Figra III7** Absorbancia normalizada en función del tiempo para suspensiones con 0,017 % de hierro y 627 mM de ácido oleico. □: en ausencia de campo magnético aplicado; ●: en presencia de un campo aplicado horizontalmente ( $B = 2$  mT); y △: en presencia de un campo aplicado verticalmente ( $B = 2$  mT).

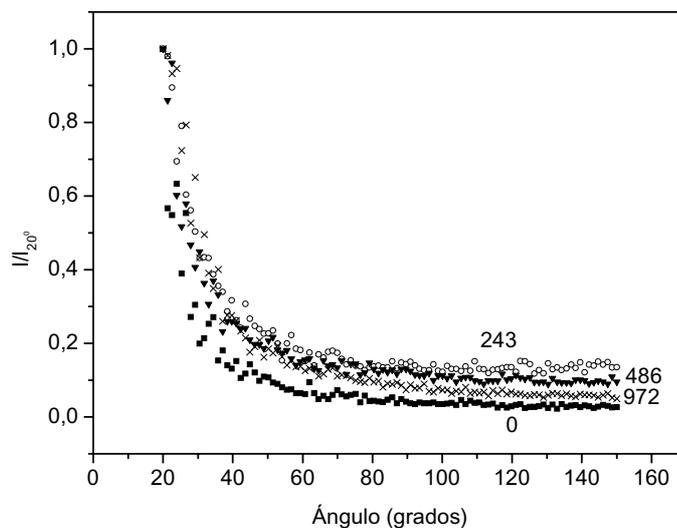
### Estabilidad de suspensiones diluidas

### Adhesión sílice-hierro.

#### Adhesión sílice-hierro.

Antes de analizar la estabilidad de estas suspensiones compuestas por partículas micrométricas de hierro y nanométricas de sílice, hemos de considerar la posibilidad de que exista heteroagregación entre las mismas puesto que dicho fenómeno puede afectar significativamente a la estabilidad global de las suspensiones.

En un trabajo reciente van Ewijk y Philipse (2001) demostraron la existencia de adhesión entre partículas de magnetita de 9 nm de diámetro y partículas de sílice de 420 nm de diámetro en suspensiones en hexadecano. Los autores mencionados explican dicha adhesión mediante la existencia de reacciones ácido-base de Brønsted entre sílice y magnetita en dicho medio apolar. Esto sugiere la posibilidad de un fenómeno similar entre las partículas de sílice nanométricas y las de hierro (muy probablemente cubiertas por una fina capa de óxido férrico) dispersas en aceite de silicona utilizadas en el presente trabajo. El proceso podría consistir en la deposición de una primera capa de recubrimiento de partículas de sílice sobre las de hierro y, posteriormente, por atracción entre partículas de sílice se depositaría una multicapa de sílice en torno a las partículas de hierro.



**Figura III8** Intensidad de luz dispersada (normalizada a su valor para 20°) por suspensiones diluidas (razón de dilución 1:1000) en función del ángulo de dispersión. Las suspensiones originalmente contenían un 20 % de hierro en volumen y las cantidades de sílice que se indican en concentración molar (mmol/L).

Para comprobar la posible adhesión sílice-hierro se midió en primer lugar la luz dispersada por suspensiones hierro-sílice diluidas y a partir de estos

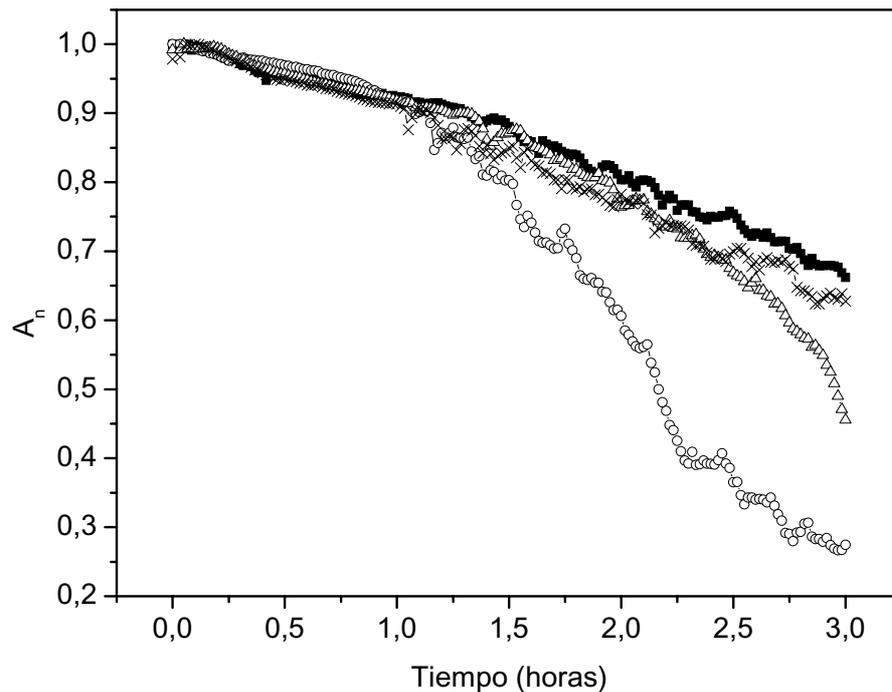
resultados se obtuvo el diámetro medio de las partículas en suspensión. En la Figura III.8 se muestra la intensidad de luz láser dispersada a distintos ángulos por suspensiones diluidas (razón de dilución 1:1000) que originalmente contenían las cantidades de hierro y sílice que se indican en la citada figura. Para estimar el diámetro medio de las partículas se ajustaron estos datos experimentales a las ecuaciones de dispersión de luz para partículas esféricas individuales previstas por la teoría de Mie [Bohren y Huffman (1983); Quirantes y col. (1997)]. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla III.3. Como se puede observar, el tamaño medio de partícula crece aproximadamente un 10 % cuando se añade sílice a la suspensión. Teniendo en cuenta que el diámetro de las partículas de sílice es de aproximadamente 7 nm, este resultado es equivalente a un recubrimiento de aproximadamente 20 capas de sílice. Las diferencias entre los diámetros correspondientes a diferentes concentraciones de sílice probablemente se deben a la polidispersión de las partículas compuestas hierro-sílice.

**Tabla III3** Diámetro medio de las partículas de hierro recubiertas por sílice, obtenido a partir de experimentos de dispersión de luz láser en suspensiones diluidas en razón 1:1000 que originalmente contenían una fracción de volumen de hierro del 20 % y las concentraciones de sílice que se indican.

Concentración de sílice (mM)	Diámetro medio de partícula (nm)
0	940
243	1130
486	1090
972	1050

En segundo lugar, para corroborar los resultados anteriores, se estimó de forma indirecta la velocidad de sedimentación de las mismas suspensiones diluidas usadas en los experimentos de dispersión de luz. En la Figura III.9 se muestra la absorbancia óptica normalizada en función del tiempo para estas suspensiones. El valor de la pendiente de las curvas  $A_n$ -tiempo es proporcional a la velocidad de sedimentación de las partículas en suspensión. Como se puede

observar, existe un acuerdo cualitativo con los resultados obtenidos en los experimentos de dispersión, ya que las partículas recubiertas (diámetro mayor) sedimentan a una mayor velocidad que las partículas sin recubrir.



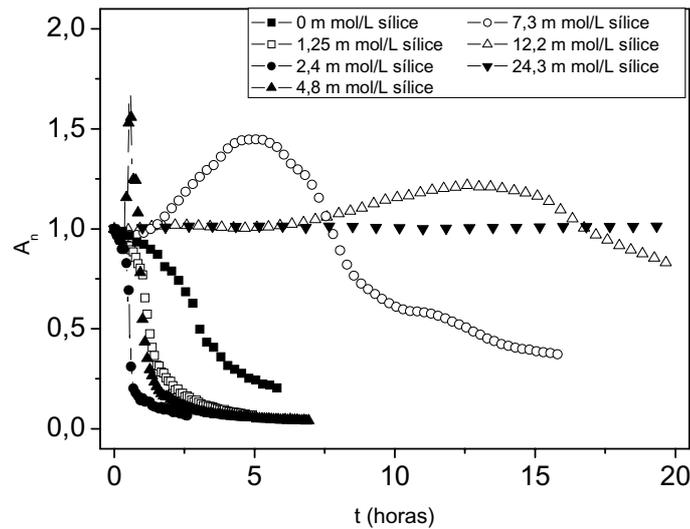
**Figura III9** Absorbancia óptica  $A_n$  (normalizada por su valor en  $t = 0$  s) en función del tiempo en suspensiones diluidas en razón 1:1000. Las suspensiones originales contenían un 20 % de hierro en volumen y las siguientes concentraciones de sílice: ■: 0 mM; ○ : 243 mM; △: 486 mM; ×: 972 mM.

En conclusión, los dos ensayos (dispersión de luz y sedimentación) que se acaban de comentar confirman la existencia de una capa de sílice de aproximadamente 150 nm de espesor en torno a cada partícula de hierro.

*Estabilidad de las suspensiones diluidas hierro-sílice.*

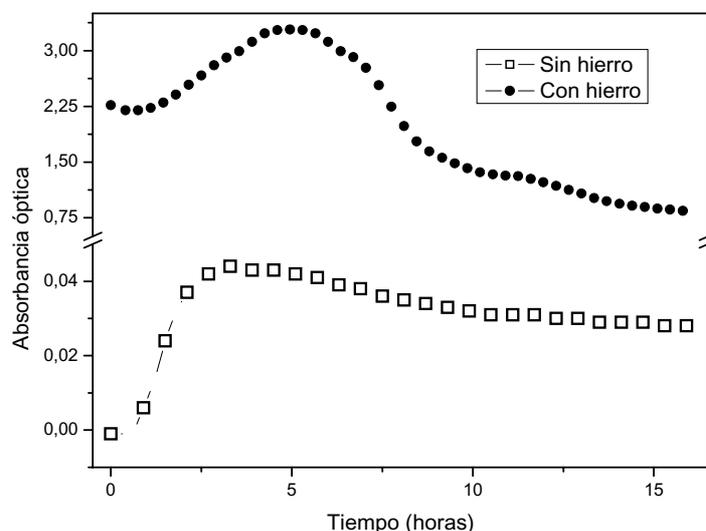
En este caso los ensayos de absorbancia-tiempo se realizaron para suspensiones con una concentración fija de hierro ( $\phi = 0,017 \%$ ) y una concentración variable de sílice (hasta 48,6 mM). En la Figura III.10 se muestran los resultados. Como se puede observar, las suspensiones con concentración de sílice igual o inferior a 2,4 mM sedimentan muy rápidamente. Este comportamiento es consecuencia de la adhesión hierro-sílice, que fue probada en el apartado anterior. Esta adhesión provoca un aumento del diámetro de las partículas y por tanto una mayor velocidad de sedimentación en las suspensiones hierro-sílice que en aquellas que sólo contienen partículas de hierro. Para concentraciones de sílice mayores que 2,4 mM, el fenómeno dominante puede ser la formación de una estructura tridimensional de partículas de sílice como consecuencia de interacciones por enlaces de hidrógeno que produce la formación de un gel en la suspensión [Bossis y col. (2002); Volkova (1998); Volkova y col. (2000)]. Para concentraciones de sílice de 4,8, 7,3 y 12,2 mM se puede observar que al comienzo del experimento la absorbancia aumenta y transcurrido un tiempo comienza a disminuir. Esto se debe a que inicialmente la formación del gel de sílice provoca la formación de grandes flóculos que contienen partículas de hierro atrapadas en el gel y que dispersan buena parte de la luz incidente sobre la muestra, con la consiguiente pérdida de intensidad de luz en la dirección del detector del espectrofotómetro. Sin embargo, estas estructuras no son lo suficientemente compactas como para mantener en suspensión las partículas de hierro. Transcurrido un cierto tiempo comienzan a sedimentar y disminuye la absorbancia. Por otra parte, también se puede observar que, al aumentar la concentración de sílice, mayor es el tiempo durante el que se está formando la estructura tipo gel (los picos de absorbancia se desplazan hacia mayores valores de tiempo) y que al formarse un gel más compacto la absorbancia decrece después más lentamente. Finalmente, para una concentración de sílice de 24,3 mM la estructura de sílice formada es lo suficientemente rígida como para evitar la

sedimentación de las partículas de hierro-sílice ocluidas en dicho gel. Incluso, para esta última concentración, el experimento se prolongó durante 72 horas sin que se obtuviera cambio alguno en la absorbancia.



**Figura III.0.** Absorbancia normalizada en función del tiempo en ausencia de campo magnético aplicado. Las suspensiones contenían 0,017 % en volumen de hierro y las cantidades sílice que se indican.

Por último, y para demostrar que la absorbancia debida a las nanopartículas de sílice libres en las suspensiones hierro-sílice es despreciable, se realizaron ensayos de absorbancia-tiempo para suspensiones que sólo contenían sílice. A modo de ejemplo, en la Figura III.11 se compara la absorbancia para una suspensión que contenía 0,017 % de hierro en volumen y 14,7 mM de sílice con otra que sólo contenía 14,7 mM de sílice. Como se puede observar, ambas curvas tienen una forma similar, pero la absorbancia de la suspensión que tiene hierro es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor. Por tanto, parece demostrado que los cambios en los ensayos de absorbancia-tiempo sólo se pueden atribuir a diferencias en velocidad de sedimentación de las partículas magnéticas.

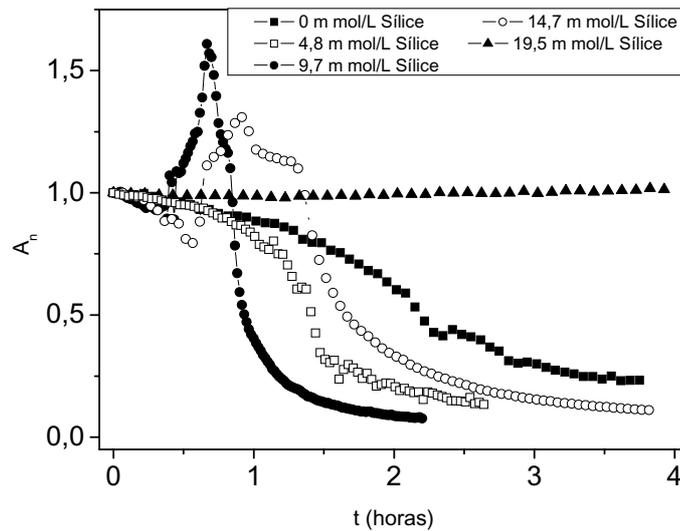


**Figura III.1** Absorbancia frente al tiempo para una suspensión de hierro (0,017 % en volumen) y sílice (14,7 mM) y para otra que sólo contenía sílice (14,7 mM).

*Efecto del campo magnético sobre la estabilidad de las suspensiones hierro-sílice en aceite de silicona.*

Se realizaron experimentos similares a los descritos en el apartado III.2.2.A aplicando un campo magnético verticalmente con un valor de densidad de flujo magnético constante de 2 mT. En la Figura III.12 se muestran los resultados. Las curvas muestran una tendencia similar a las obtenidas en ausencia de campo magnético (Figura III.10). No obstante, la concentración umbral de sílice por encima de la cual se mantienen las partículas de hierro en suspensión varía significativamente. En ausencia de campo, esta concentración era de 24,3 mM, mientras que en presencia de campo esta concentración es considerablemente más pequeña (19,5 mM). Para esta última suspensión, la absorbancia se midió durante un periodo de 10 horas sin que se observara variación alguna de la misma. La disminución de la concentración umbral de sílice al aplicar un campo magnético externo se debe a la formación de estructuras

de partículas de hierro inducidas y alineadas con el campo magnético que fortalecen la estructura gel de sílice-hierro.

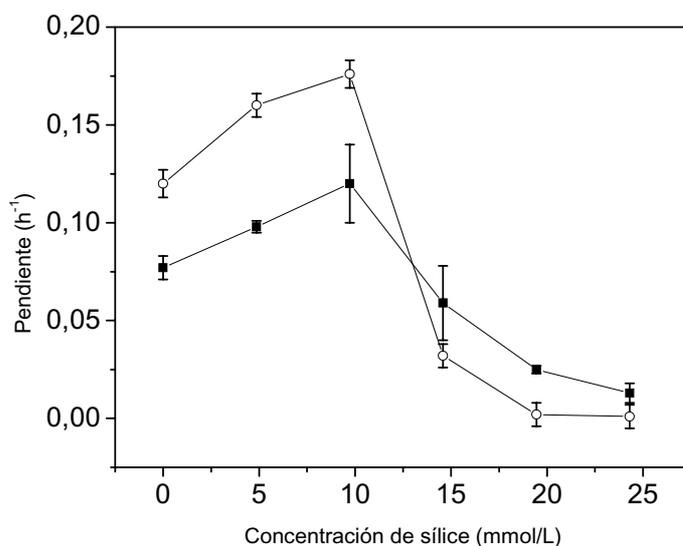


**Figura III.12.** Similar a la Figura III.10 pero en presencia de una densidad de flujo magnético  $B = 2$  mT aplicado verticalmente.

Con objeto de analizar más detalladamente el efecto del campo magnético, calculamos la pendiente en la caída de las curvas de las Figuras III.10 y III.12 (absorbancia-tiempo en ausencia y presencia de campo magnético externo). En la Figura III.13 se muestran estos valores, y como se puede observar, para concentraciones de sílice menores que 10 mM la pendiente es mayor en presencia que en ausencia de campo. Este comportamiento es consistente con el hecho de que las interacciones magnetostáticas sean las más importantes en estos sistemas para concentraciones de sílice menores de 10 mM: el campo magnético favorece la agregación y en consecuencia la absorbancia decrece más rápidamente.

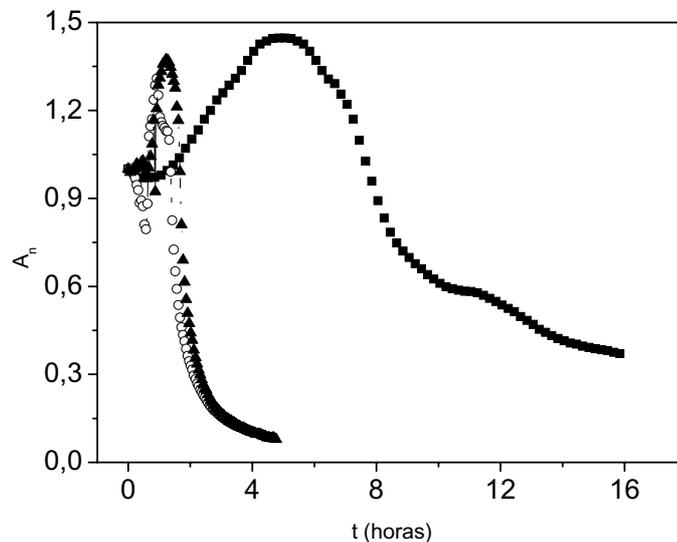
La situación es completamente diferente en las suspensiones con concentración de sílice mayor de 13,3 mM. En este caso, la pendiente es mayor en ausencia de campo magnético. Esto significa que las interacciones

magnetostáticas ya no son las únicas relevantes, sino que las interacciones coloidales hierro-sílice y sílice-sílice son tanto o más importantes.



**Figura III.3** Pendiente de las curvas absorbancia-tiempo en función de la concentración de sílice. ■: En ausencia de campo magnético aplicado; y ○: en presencia de campo magnético aplicado verticalmente ( $B = 2,00$  mT).

Por último, se investigó el comportamiento de las suspensiones bajo la acción de campos magnéticos horizontales. Para ello, se midió la absorbancia frente al tiempo para varias concentraciones de sílice en presencia de una densidad de flujo magnético constante  $B = 2,00 \pm 0,05$  mT aplicado horizontalmente. A modo de ejemplo, en la Figura III.14 se muestran las curvas de absorbancia en función del tiempo de una suspensión que contenía 9,7 mM de sílice en ausencia y en presencia de un campo magnético horizontal o vertical. Como se puede observar, los resultados en presencia de campo (horizontal o vertical) son prácticamente coincidentes y, al mismo tiempo, muy diferentes a los obtenidos en ausencia de campo magnético aplicado, lo que de nuevo nos indica que la agregación es independiente de la orientación del campo.



**Figura III.4** Absorbancia normalizada en función del tiempo de una suspensión que contenía 0,017 % de hierro en volumen y 9,7 mM de sílice. ■: En ausencia de campo magnético aplicado; ▲: en presencia de un campo magnético horizontal ( $B = 2$  mT); y ○: en presencia de un campo magnético vertical ( $B = 2$  mT).

### III.3 FLUIDOS MAGNETORREOLÓGICOS CONCENTRADOS.

#### III.3.1 Materiales

**A. Materiales** En este estudio se utilizaron las mismas partículas de hierro, nanopartículas de sílice y ácido oleico que se describieron en el apartado III.2. También se utilizó estearato de aluminio (Sigma-Aldrich, Alemania) como agente estabilizante. El medio de dispersión utilizado fue queroseno en todos los casos (Sigma-Aldrich, Alemania).

#### III.3.1.1 Preparación de las suspensiones

Las suspensiones hierro-sílice y hierro-ácido oleico se prepararon del modo descrito en el apartado III.2.1.B pero con queroseno en lugar de aceite de silicona o de aceite mineral. Las suspensiones

hierro-estearato de aluminio se prepararon del mismo modo que las suspensiones hierro-ácido oleico.

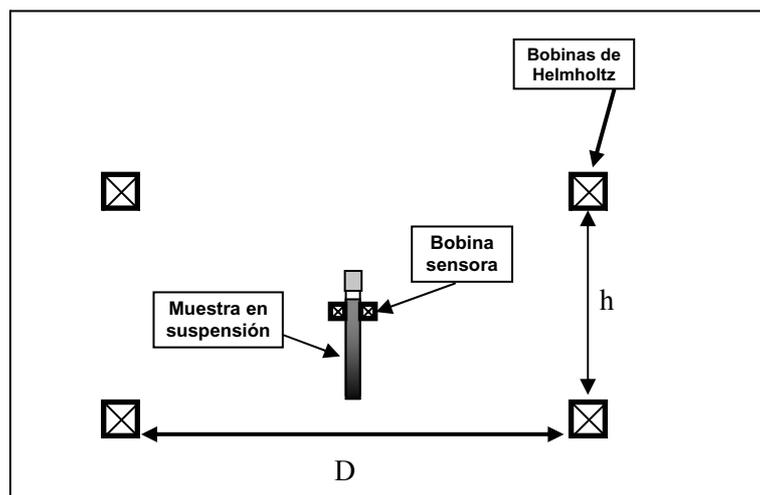
La viscosidad de las mezclas estearato de aluminio-queroseno y ácido oleico-queroseno se midió a 25 °C en un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS-10 (Reino Unido). En el primer caso no se obtuvo ningún cambio significativo de la viscosidad a medida que se aumentaba la concentración de sal. Por el contrario, en las mezclas ácido oleico-queroseno, al aumentar la cantidad del ácido graso la viscosidad progresivamente aumentaba desde el valor correspondiente al queroseno puro ( $16,6 \pm 1,2$  mPa·s) hasta el del ácido oleico puro ( $43,8 \pm 0,4$  mPa·s).

**C. Eabilidad.** Debido a la alta concentración de sólidos en estas suspensiones, no fue posible la utilización de métodos ópticos para estimar la velocidad de sedimentación. Por tanto, se estudió la sedimentación de las suspensiones midiendo la evolución temporal de la fuerza electromotriz inducida en una pequeña bobina situada alrededor de la muestra. La sedimentación de la suspensión genera una disminución de la concentración local de partículas dentro de la bobina. Como consecuencia, también disminuye la permeabilidad magnética y la fuerza electromotriz inducida que se mide. En la Figura III.15 se muestra un esquema del dispositivo utilizado en estos experimentos. Este dispositivo se basa en los mismos principios físicos que los dispositivos utilizados por de Vicente y col. (2002) y van Ewijk y col. (2002) y consiste en:

- (i) Un par de bobinas de Helmholtz (Phywe, Alemania), conectadas a una fuente de corriente alterna que produce una corriente de  $1,05 \pm 0,01$  A y frecuencia  $\nu = 50$  Hz. Esta corriente genera un campo magnético alterno en dirección vertical. El valor máximo de la densidad de flujo magnético alterno en el centro geométrico de las bobinas se midió con un teslámetro de efecto Hall (Phywe,

Alemania), obteniéndose en ausencia de muestra un valor  $B_0 = 0.73 \pm 0.01$  mT ( $\nu = 50$  Hz).

- (ii) Se sitúa una pequeña bobina sensora (1,1 cm de altura, 225 vueltas) en el centro geométrico de las bobinas de Helmholtz de modo que su dirección axial coincide con la de estas últimas. El potencial eléctrico alterno inducido en la bobina sensora se midió con un multímetro digital (Hewlett Packard, EE.UU.). En ausencia de muestra:  $V_0 = 22,70 \pm 0,01$  mV ( $\nu = 50$  Hz).
- (iii) Se sitúa un tubo de ensayo cilíndrico (12 cm de altura; 9 mL de volumen) en el centro de las bobinas de Helmholtz y se rodea por la bobina sensora. La parte superior de la muestra (interfase líquido-aire) estaba situada 2,3 cm por encima de la bobina sensora. Durante los experimentos de sedimentación, se midieron los valores del potencial eléctrico inducido en la bobina,  $V$ , en función del tiempo.



**Figra III.5.** Esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de sedimentación;  $D = 40$  cm;  $h = 20$  cm.

Con objeto de comparar los resultados obtenidos con las diferentes suspensiones estudiadas en este trabajo, es conveniente utilizar la siguiente magnitud adimensional (incremento adimensional del potencial inducido):

$$\Delta v = \frac{V(t) - V(t \rightarrow \infty)}{V(t=0) - V(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{III.1})$$

donde  $V(t)$  es el potencial instantáneo,  $V(t \rightarrow \infty)$  es el potencial en el estado estacionario y  $V(t=0)$  es el potencial inicial.

La expresión de  $V$  (en unidades del S.I.) es la siguiente [Reitz y col. (1993)]:

$$V = \mu_0 \omega H N S + \mu_0 \omega M N s, \quad (\text{III.2})$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío,  $\omega$  la frecuencia angular del campo,  $H$  la intensidad de campo magnético,  $N$  el número de vueltas de la bobina sensora,  $S$  la sección de la bobina sensora (perpendicular al campo magnético),  $M$  la magnetización de la muestra (suspensión) rodeada por la bobina sensora y  $s$  el área (perpendicular al campo magnético) ocupada por la muestra. Sustituyendo la Ecuación III.2 en la Ecuación III.1 y simplificando,  $\Delta v$  se puede escribir como:

$$\Delta v = \frac{M(t) - M(t \rightarrow \infty)}{M(t=0) - M(t \rightarrow \infty)}. \quad (\text{III.3})$$

Para materiales isotrópicos y lineales (como es el caso del hierro utilizado en estos experimentos a bajo campo magnético),  $M = \chi H$ . Por tanto, podemos escribir:

$$\Delta v = \frac{\mu_r(t) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}{\mu_r(t=0) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{III.4})$$

donde  $\mu_r$  es la permeabilidad magnética relativa de la suspensión rodeada por la bobina sensora. Utilizando la teoría de Maxwell-Garnett [Garnett (1904); Garnett

(1906)] y considerando que el factor de contraste magnético  $\beta \left( \beta = \frac{\mu_{r,iron} - 1}{\mu_{r,iron} + 2} \right)$  es

aproximadamente igual a 1 en estos experimentos, se obtiene:

$$\Delta v \approx \frac{\Phi(t)[1 - \Phi(t=0)]}{\Phi(t=0)[1 - \Phi(t)]} \propto \frac{\Phi(t)}{1 - \Phi(t)}, \quad (\text{III.5})$$

donde  $\Phi(t)$  es la fracción de volumen instantánea de hierro en la región rodeada por la bobina sensora. Es fácil comprobar que la función  $\Phi(t)/[1-\Phi(t)]$  crece monótonamente con  $\Phi(t)$  y, por lo tanto, al sedimentar la suspensión  $\Delta v$  decrece con el tiempo. Consecuentemente, la sedimentación de las suspensiones se estudiará a partir de la evolución temporal del potencial inducido adimensional,  $\Delta v$ . Una vez alcanzado el estado estacionario, se midieron las alturas de los sedimentos de hierro ( $h$ ) y se compararon con la altura inicial de la suspensión ( $h_0 = 10,4$  cm).

#### **D. Microscopía.**

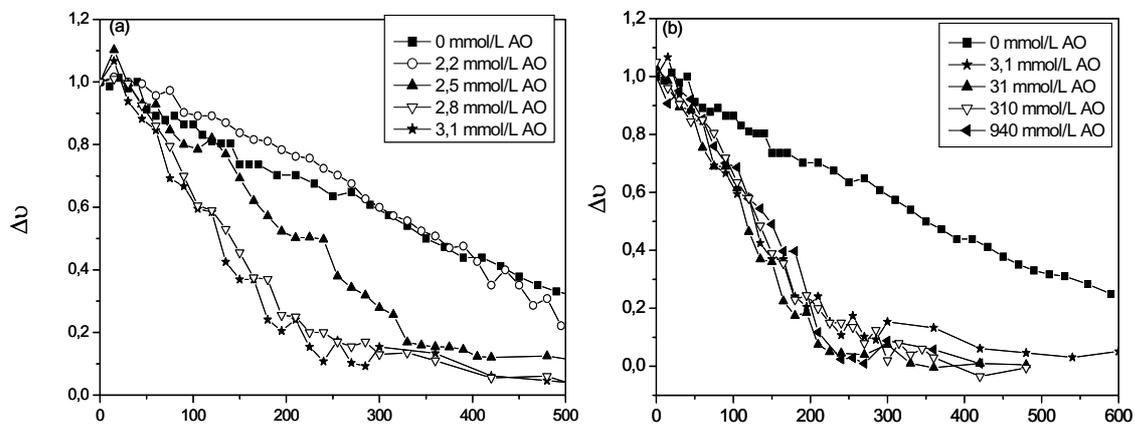
Se tomaron fotografías con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Zeiss EM 902, Alemania) de las partículas de hierro en suspensión, tanto en ausencia como en presencia de los distintos aditivos usados en este trabajo (ácido oleico, estearato de aluminio, sílice). Para ello, se extrajeron las partículas sólidas de la suspensión en queroseno y se intercambié éste por n-hexano. Se eligió este disolvente porque es mucho más volátil que el queroseno, mientras que su constante dieléctrica relativa ( $\epsilon_r = 1,9$ ) es muy parecida a la del queroseno ( $\epsilon_r = 1,8$ ) y, por tanto, las estructuras formadas en ambos líquidos serán similares [van Ewijk y Philipse (2001)]. Se tomaron fotografías TEM de partículas dispersas en suspensiones diluidas en razón 1:1000 respecto de las empleadas en las medidas de sedimentación.

### **III.3- Resultados.**

#### **A. Efecto del ácido oleico.**

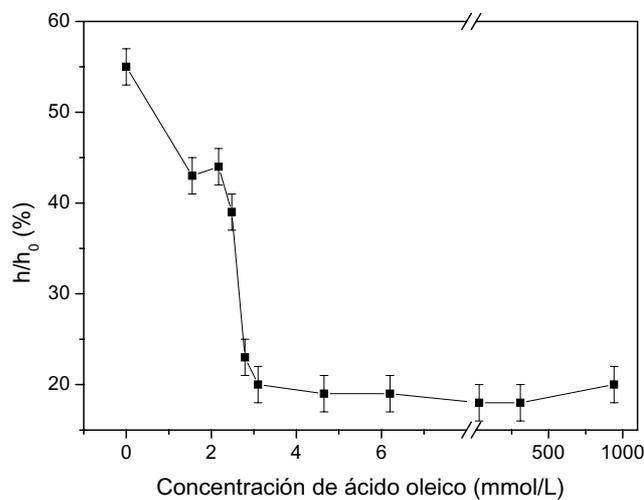
En la Figura III.16 se representa el potencial inducido adimensional,  $\Delta v$ , en función del tiempo para suspensiones que contenían un 10 % en volumen de hierro y diferentes concentraciones de ácido oleico. A primera vista, el efecto de

la adición de ácido oleico consiste en un empeoramiento de la estabilidad de las suspensiones, ya que cuanto mayor es la concentración de ácido oleico más rápidamente disminuye  $\Delta v$ . Sin embargo, esto es sólo aparentemente, ya que el ácido oleico favorece la estabilidad. La explicación se encuentra en el hecho de que en ausencia de ácido oleico existe agregación debido a la acción conjunta de las interacciones de van der Waals y magnéticas, estas últimas debidas a la magnetización remanente de las partículas de hierro [Phulé y col. (1999)]. Por tanto, en ausencia de ácido oleico, se forman grandes agregados que se extienden entre las paredes del tubo (1 cm de diámetro) impidiendo la sedimentación gravitatoria. Para concentraciones de ácido oleico menores que 2,5 mmol/L no se observa ningún efecto significativo en la estabilidad de las suspensiones. Por el contrario, para concentraciones  $\geq 2,5$  mmol/L se produce un claro aumento de la velocidad de sedimentación como consecuencia del progresivo recubrimiento de la superficie de las partículas de hierro con ácido oleico, lo cual impide la formación de agregados de hierro.



**Figura III.6** Variación del potencial inducido adimensional ( $\Delta v$ ) con el tiempo para suspensiones que contenían una misma cantidad de hierro (10 % en volumen) y las cantidades añadidas de ácido oleico (AO) que se indican: (a) baja concentración de AO; (b) elevada concentración de AO.

Por último, los resultados que se muestran en la Figura III.16b demuestran que después de completarse el primer recubrimiento con el tensiactivo (concentración inicial de ácido oleico  $> 2,8$  mmol/L, es decir, concentración de ácido oleico en equilibrio  $\approx 0,8$  mmol/L, véase la Figura III.3) no existe cambio ulterior en la estabilidad de las suspensiones, incluso para concentraciones tan altas como 940 mmol/L.



**Figura III.7** Altura del sedimento,  $h$ , con respecto a su valor inicial,  $h_0$ , para suspensiones hierro/queroseno con un 10 % de hierro en volumen, en función de la concentración añadida de ácido oleico. Los datos de  $h/h_0$  se obtuvieron a los 10 días de sedimentación.

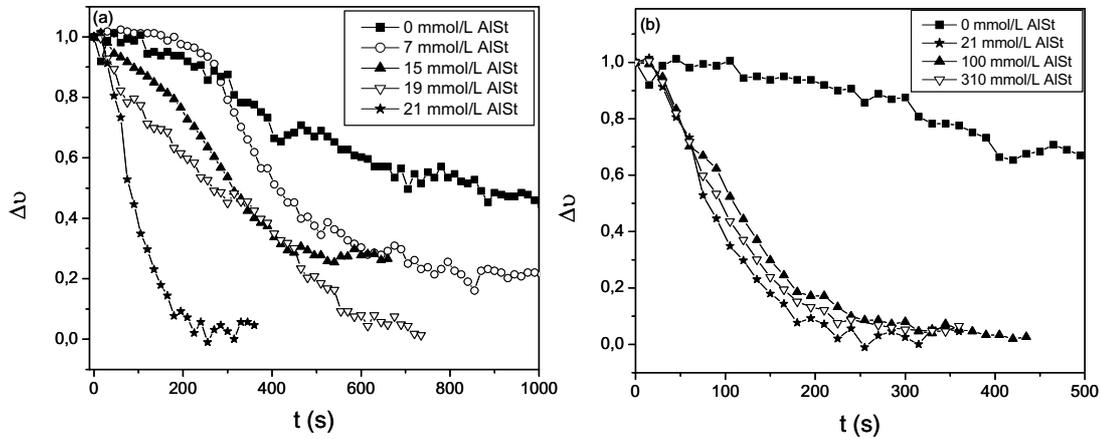
Esta hipótesis puede confirmarse midiendo la altura  $h$  de los sedimentos en el estado estacionario en suspensiones hierro/queroseno para diferentes concentraciones de ácido oleico. En la Figura III.17 se muestran los valores de  $h$ , con relación a su valor inicial,  $h_0$ , en función de la concentración inicial de ácido oleico. Como se puede observar, en ausencia de ácido oleico la razón  $h/h_0$  es muy alta ( $\approx 55$  %) a pesar de que la fracción de volumen de hierro ( $\Phi = 10$  %) es relativamente baja. Esto es consistente con la anterior hipótesis respecto de la formación de voluminosos agregados que se extienden entre las paredes del tubo de ensayo impidiendo la sedimentación gravitatoria. Por el contrario, cuando la

concentración de ácido oleico es aproximadamente 3 mmol/L (prácticamente la necesaria para completar un monocapa de recubrimiento, Figura III.3),  $h/h_0$  es aproximadamente el 20 % y este valor permanece prácticamente inalterado cuando se aumenta la concentración de ácido oleico por encima de 3 mmol/L. Por tanto, podemos concluir que la adición de ácido oleico por encima de la concentración requerida para completar una monocapa estadística no supone una mejora ulterior de las propiedades de estabilidad de las suspensiones.

### **El estearato de aluminio.**

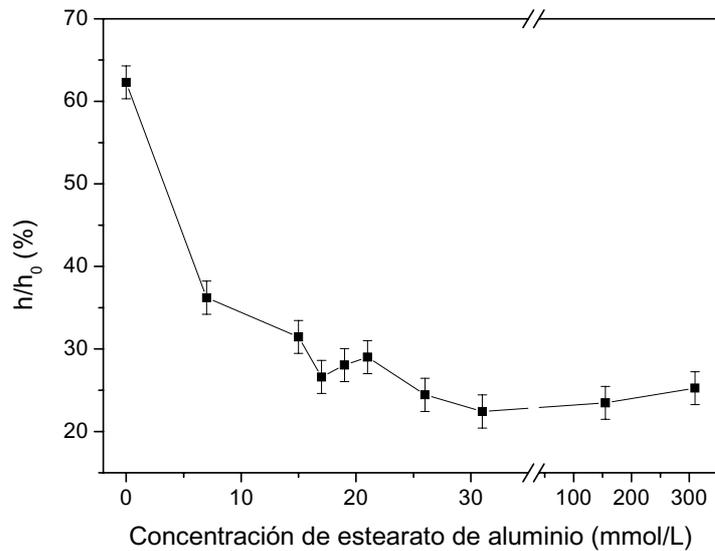
En este apartado describiremos el efecto de la adición de estearato de aluminio (AlSt) sobre la estabilidad de suspensiones de hierro. Esta sal ha sido citada en numerosas ocasiones como uno de los aditivos que pueden ayudar a mejorar la estabilidad frente a la sedimentación gravitatoria en fluidos magnetorreológicos [Charles (2002)]. En este apartado, estudiaremos el efecto del estearato de aluminio, en concentraciones similares a las investigadas con el ácido oleico, sobre la estabilidad de las suspensiones.

Es importante mencionar que la solubilidad del estearato de aluminio en queroseno es inferior a la más pequeña de las concentraciones usadas en este trabajo (7 mmol/L). No obstante, a medida que la adsorción sobre las partículas de hierro tiene lugar, la sal precipitada progresivamente se disuelve. Esto imposibilitó la obtención de la isoterma de adsorción del estearato de aluminio sobre las partículas de hierro dado que la concentración en disolución es constante. Sin embargo, sí fue posible investigar la sedimentación de las suspensiones hierro/estearato de forma similar a la utilizada en el caso del ácido oleico.



**Figura III.18** Análogo a la Figura III.16 pero en presencia de las concentraciones de estearato de aluminio (AlSt) que se indican.

En la Figura III.18 se representa el incremento del potencial inducido adimensional,  $\Delta v$ , en función del tiempo, para suspensiones que contenían un 10 % de hierro en volumen y diferentes concentraciones de estearato de aluminio. Como se puede observar, la velocidad de sedimentación aumenta con la concentración de estearato de aluminio, mientras que ésta es inferior a 21 mmol/L. Para concentraciones superiores no se observa ningún cambio en la estabilidad de las suspensiones. Este comportamiento es totalmente análogo al de las suspensiones hierro/ácido oleico (Figura III.16) y son válidos los mismos argumentos que utilizamos entonces para explicar ahora la sedimentación en las suspensiones hierro/estearato de aluminio. Por último, en la Figura III.19 se muestra la altura relativa del sedimento en el estado estacionario (10 días) en función de la concentración de estearato de aluminio. Como podemos ver, los resultados mostrados en esta figura corroboran que para concentraciones superiores a aproximadamente 20 – 30 mmol/L no se observa una mejora en la estabilidad.

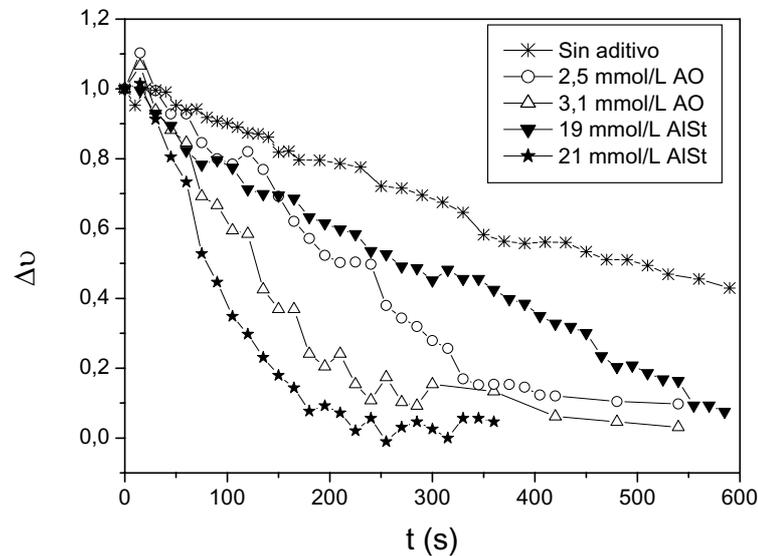


**Figura III.9** Altura relativa ( $h/h_0$ ) del sedimento en suspensiones de hierro (10 % en volumen) en queroseno en función de la concentración añadida de estearato de aluminio. Los datos de  $h/h_0$  se obtuvieron a los 10 días de sedimentación.

### C. Copraín et al. (2005)

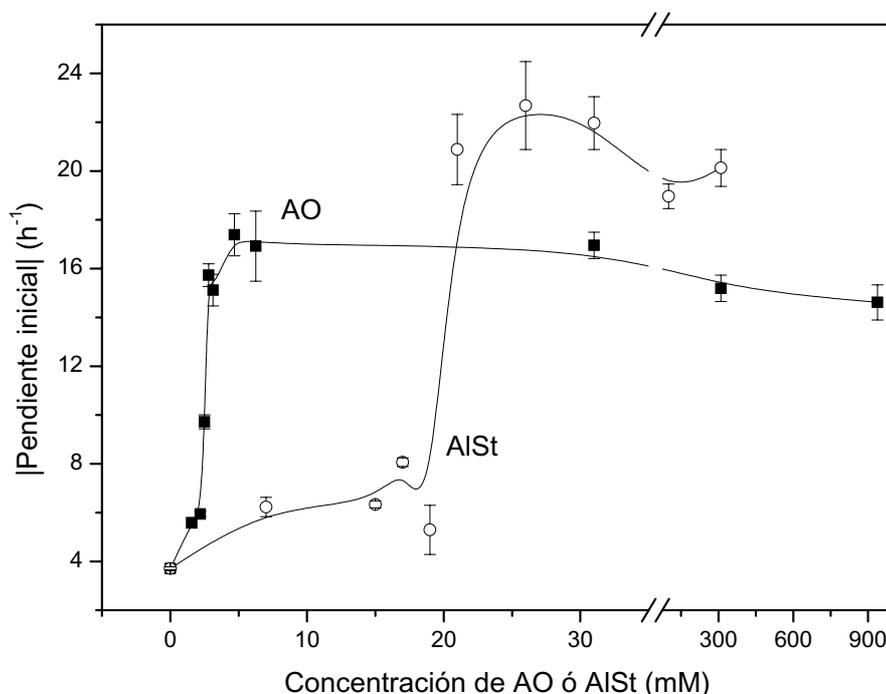
### o ácido oleico y estearato de aluminio.

Para comparar la eficacia como aditivos estabilizantes del ácido oleico y del estearato de aluminio, en la Figura III.20 se representa  $\Delta v$  en función del tiempo para suspensiones hierro/AO y hierro/AlSt. Podemos observar que para que ambos aditivos produzcan el mismo efecto son necesarias concentraciones de estearato de aluminio aproximadamente siete veces superiores a las de ácido oleico, lo que representa una clara indicación de la mayor eficacia del ácido oleico para estabilizar estéricamente suspensiones de partículas de hierro frente a procesos de agregación irreversible en medio oleoso. Este resultado concuerda con un trabajo previo [Tadmor y col. (2000)] donde se encontró que el ácido oleico es un aditivo adecuado para estabilizar ferrofluidos en medio oleoso mientras que el ácido esteárico provoca la precipitación de las partículas en suspensión.



**Figura III20.**  $\Delta\nu$  en función del tiempo para suspensiones con un 10 % de hierro en volumen y las concentraciones de ácido oleico (AO) o estearato de aluminio (AlSt) que se indican.

Por otra parte, en la Figura III.21 se muestra el valor absoluto de la pendiente inicial de las curvas  $\Delta\nu$ /tiempo en función de la concentración de tensioactivo tanto para suspensiones hierro/AO como para suspensiones hierro/AlSt. En ambos casos existe un aumento progresivo de la pendiente inicial con la concentración de tensioactivo, alcanzándose un máximo para una concentración de ácido oleico notablemente inferior a la de estearato de aluminio. Este resultado confirma que el ácido oleico es un tensioactivo más eficaz que el estearato de aluminio. Por último, la disminución de la pendiente a altas concentraciones de ácido oleico puede interpretarse como una consecuencia del aumento de la viscosidad del líquido portador a medida que aumenta la concentración de ácido oleico.

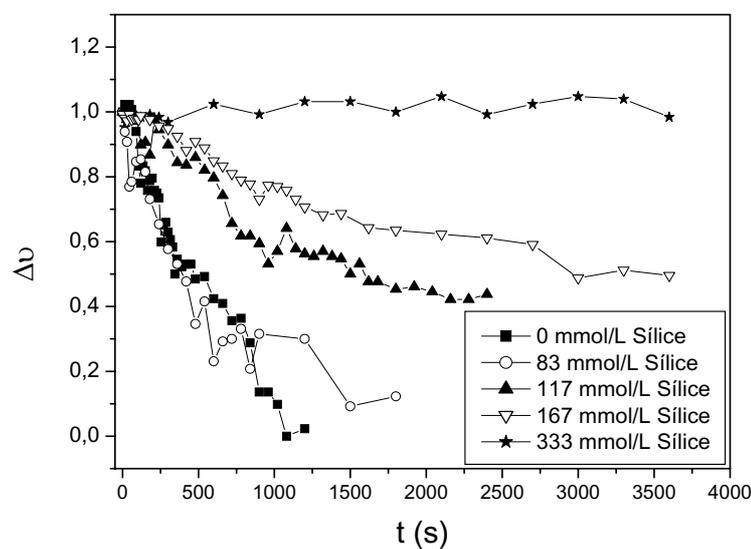


**Figra III.21** Valor absoluto de la pendiente inicial de las curvas  $\Delta U$ -tiempo (obtenida de las Figuras III.16 y III.18) en función de la concentración añadida de ácido oleico (AO) o estearato de aluminio (AlSt).

### D.E6 de las nanopartículas de sílice

Mientras que la adición de ácido oleico y estearato de aluminio cambia la composición de la fase líquida, la adición de sílice modifica la composición de la fase sólida, y en consecuencia, el mecanismo de estabilización será radicalmente diferente. La formación de un gel tixotrópico de sílice en medio oleoso, como consecuencia de las interacciones por enlaces de hidrógeno entre partículas de sílice, es un fenómeno bien conocido [Bossis y col. (2002); Volkova y col. (2000)]. Este gel tixotrópico puede ayudar a reducir e incluso impedir la sedimentación en sistemas coloidales. Por tanto, parece interesante analizar el

efecto de la adición de nanopartículas de sílice y compararlo con el que producían el ácido oleico y el estearato de aluminio. Con este objetivo se realizaron dos series de experimentos en suspensiones con: (i) concentración de hierro constante y concentración de sílice variable; y (ii) concentración de hierro variable y concentración de sílice constante.

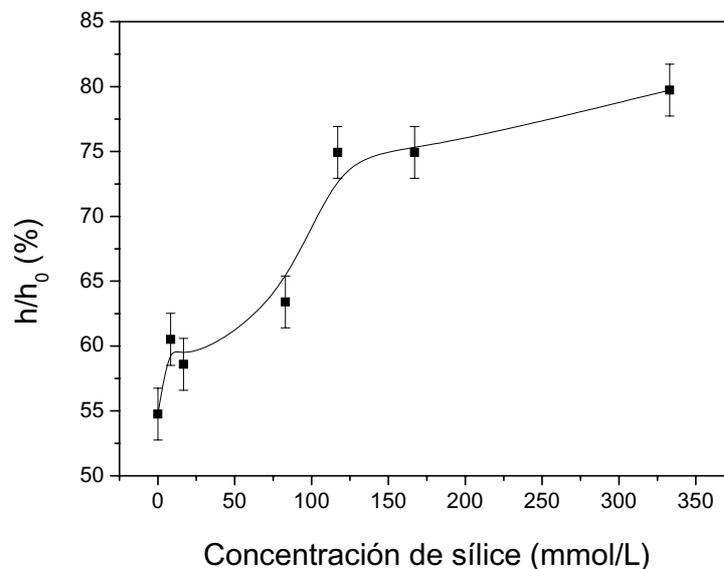


**Figura III.22.** Potencial inducido adimensional ( $\Delta v$ ) en función del tiempo para suspensiones con un 10 % de hierro y las concentraciones de sílice que se indican.

En la primera serie las suspensiones contenían un 10 % de hierro en volumen y una concentración de sílice variable entre 0 y 333 mmol/L. La Figura III.22, en la que se representa el potencial inducido adimensional  $\Delta v$  en función del tiempo, muestra que a medida que aumenta la concentración de sílice disminuye la velocidad de sedimentación. Esto se debe al aumento en la rigidez del gel de sílice a medida que aumenta la concentración de este aditivo. Para una concentración de sílice de 83 mmol/L, el efecto espesante debido a la formación de la red tixotrópica no es suficiente como para provocar cambios observables en la estabilidad de las suspensiones. Para concentraciones mayores (hasta 167

mmol/L) el gel formado reduce significativamente la velocidad de sedimentación, aunque sigue sin ser suficiente como para mantener las partículas de hierro en suspensión. Sólo en presencia de una concentración tan alta como 333 mmol/L, se evita completamente la sedimentación de las partículas y  $\Delta v$  es prácticamente constante en el intervalo de tiempo estudiado.

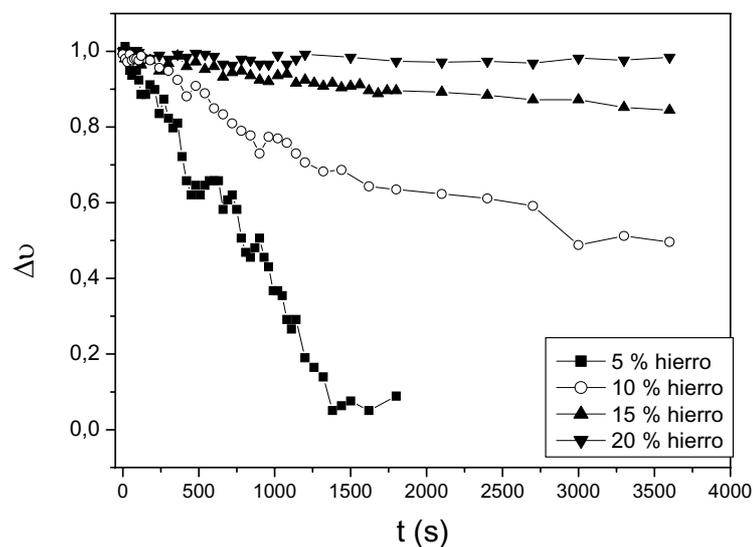
En la Figura III.23 se representa la altura relativa en el estado estacionario del sedimento de hierro frente a la concentración de sílice. Los resultados que muestra esta figura confirman que es necesaria una concentración de sílice muy elevada para impedir completamente la sedimentación del hierro.



**Figra III23** Altura relativa ( $h/h_0$ ) del sedimento en función de la concentración de sílice para suspensiones con un 10 % de hierro. Las medidas se realizaron a los 10 días de sedimentación.

Presentaremos a continuación los resultados obtenidos en una segunda serie de experimentos con suspensiones hierro/sílice que contenían una cantidad constante de sílice (167 mM) y una fracción de volumen de hierro variable entre el 5 y el 20 %. En la Figura III.24 se representa  $\Delta v$  en función del tiempo para

estas suspensiones, demostrándose que la velocidad de sedimentación disminuye a medida que aumenta la concentración de hierro. De hecho, si la concentración de hierro es del 20 %, se necesita una concentración de sílice de 167 mmol/L para impedir completamente la sedimentación, es decir, justamente la mitad de la cantidad necesaria para producir el mismo efecto en una suspensión con el 10 % de hierro.

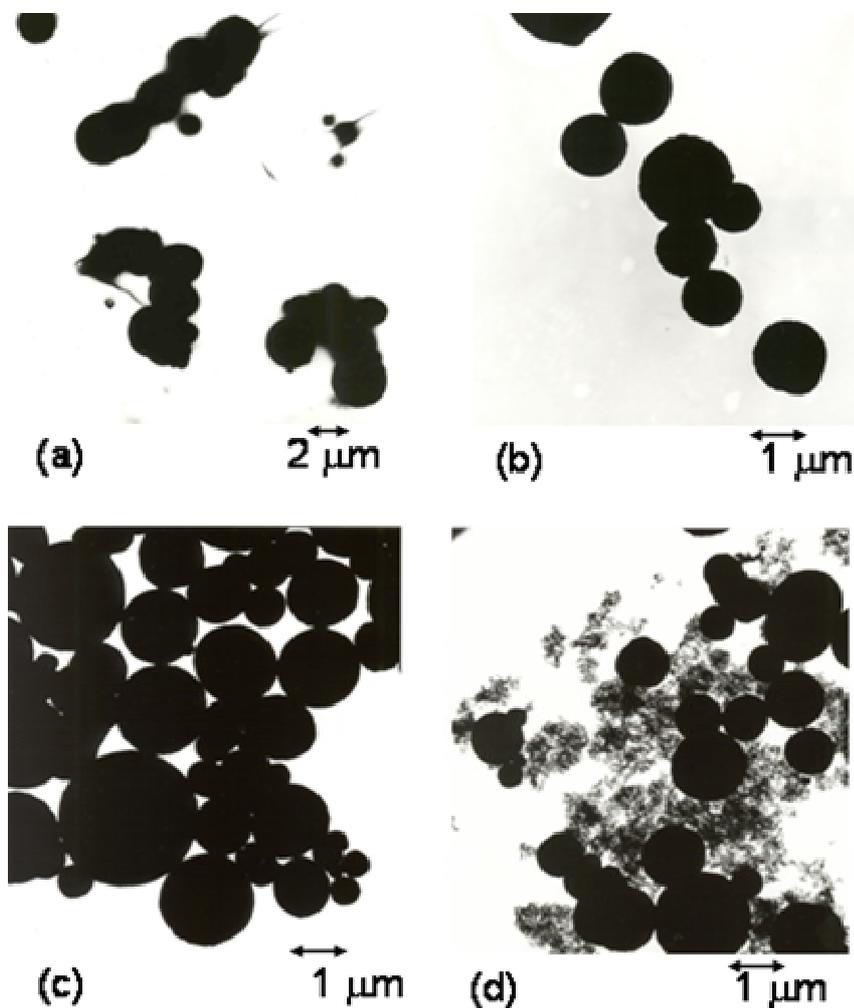


**Figura III24**  $\Delta\nu$  en función del tiempo para suspensiones con una cantidad fija de sílice (167 mmol/L) y las fracciones de volumen de hierro que se indican.

### E. Microscopía.

Para confirmar las hipótesis mencionadas anteriormente sobre la estructura interna de las suspensiones concentradas objeto de estudio se obtuvieron fotografías TEM de partículas extraídas de las muestras utilizadas en los experimentos de sedimentación, aunque diluidas en razón 1:1000 para que sea posible la observación. En la Figura III.25a se muestra una micrografía de partículas de hierro extraídas de una suspensión que inicialmente contenía el 10 %

de hierro en volumen. Sorprendentemente, incluso después de diluir la suspensión, se observan agregados de hierro tipo cadena. Phulé y col. (1999) demostraron que esta agregación anisótropa se debe a la débil magnetización remanente de las partículas de hierro, que junto con la interacción de van der Waals, lleva a la formación de sedimentos difíciles de redispersar. Esta dificultad de redispersión representa un serio problema para la aplicación tecnológica de los fluidos magnetorreológicos.



**Figra III25.** Fotografías TEM de partículas de hierro extraídas de las siguientes suspensiones utilizadas en los experimentos de sedimentación: (a) 10 % de hierro; (b) 10 % de hierro + 3,1 mM AO; (c) 10 % de hierro + 21 mM de AlSt; y (d) 10 % de hierro + 333 mM de sílice. Todas las suspensiones se diluyeron en razón 1:1000 antes de realizar las observaciones.

Las Figuras III.25b y III.25c corresponden a partículas extraídas de suspensiones que inicialmente contenían hierro (10 %) y AO (3,1 mM) o bien AlSt (21 mM), respectivamente, que son las concentraciones de tensioactivos que provocan el efecto máximo en los experimentos de sedimentación (véanse las Figuras III.16 a III.19). Estas fotografías demuestran que, aunque persiste la agregación, ésta es mucho menos pronunciada que en ausencia de AO o AlSt. Por tanto, queda demostrado que la adsorción de AO ó AlSt sobre partículas de hierro constituye un procedimiento apropiado para evitar la agregación irreversible entre partículas de hierro.

Finalmente, en la Figura III.25d, que corresponde a 10 % de hierro y 333 mM de sílice, las estructuras tipo cadena han desaparecido completamente y una “nube” de nanopartículas de sílice rodea a las partículas de hierro. Esta nube de sílice impide la agregación irreversible entre partículas de hierro.

### III.4 CONCLUSIONES.

- (i) Es posible estabilizar suspensiones diluidas de hierro ( $\Phi \sim 0,02$  %) frente a la sedimentación gravitatoria mediante la adición de ácido oleico en medio oleoso. Esta estabilización se puede explicar por la formación de una multicapa de ácido oleico adsorbido sobre las partículas de hierro. Sin embargo, en suspensiones concentradas ( $\Phi \sim 10$  %) la adición de ácido oleico no impide la sedimentación gravitatoria. No obstante, este aditivo permite evitar mediante repulsión estérica la agregación irreversible de las partículas de hierro en suspensiones concentradas.
- (ii) La adición de estearato de aluminio produce cambios similares a los de la adición de ácido oleico sobre la estabilidad de suspensiones concentradas de hierro. Sin embargo, es necesario añadir una

concentración de estearato de aluminio unas siete veces mayor que la de ácido oleico para conseguir el mismo efecto. Por tanto, se puede concluir, que el ácido oleico es un agente estabilizante más eficaz que el estearato de aluminio.

- (iii) El efecto del campo magnético aplicado, tanto horizontal como verticalmente, sobre la estabilidad de suspensiones diluidas hierro-ácido oleico consiste en un empeoramiento de la estabilidad del sistema. Esto es una consecuencia de la agregación entre partículas de hierro inducida por la acción del campo. Además de las interacciones magnetostáticas, las interacciones coloidales no son despreciables en presencia de campo externo para concentraciones de ácido oleico suficientemente grandes ( $\geq 157$  mM).
- (iv) La adición de nanopartículas de sílice es una forma muy eficaz de evitar tanto la agregación irreversible como la sedimentación de las partículas de hierro de un FMR (diluido o concentrado) en medio oleoso. Ello se debe tanto a la formación de un gel de sílice que ejerce un efecto espesante sobre el líquido portador como a la adhesión hierro-sílice. En suspensiones concentradas, la cantidad de sílice necesaria para conseguir una estabilidad óptima puede disminuirse a medida que aumenta la cantidad de hierro debido a la formación de un gel hierro-sílice cada vez más compacto.
- (v) La aplicación de un campo magnético externo sobre suspensiones diluidas hierro-sílice provoca una disminución de la concentración umbral de sílice, por encima de la cual el sistema es completamente estable frente a la sedimentación gravitatoria. Esto se debe al efecto combinado de la formación de cadenas de partículas de hierro inducida por el campo y del efecto espesante que produce el gel de sílice.

## Capítulo IV: Reología de fluidos magnetorreológicos

\*

---

### Resumen

En el presente capítulo se estudian las propiedades reológicas de fluidos magnetorreológicos formados por suspensiones de hierro en aceite de silicona con un agente tixotrópico (nanopartículas de sílice) como agente estabilizante. Para ello se ha utilizado un reómetro de esfuerzo controlado con una geometría de medida de placas paralelas. Se realizaron tres tipos de experimentos para determinar las propiedades reológicas de las suspensiones: experimentos en régimen estacionario, en régimen oscilatorio y en régimen transitorio.

Se investigó el efecto que sobre las propiedades reológicas y, como consecuencia, sobre la estabilidad, juegan parámetros tales como: fracción de volumen de partículas de hierro, concentración de partículas de sílice, densidad de flujo magnético externo y tiempo de espera después de la pre-cizalla.

Del trabajo realizado se deduce que, mediante la adición de cantidades suficientes de sílice se consigue evitar la sedimentación gravitatoria de las partículas de hierro, pero al mismo tiempo, se produce un progresivo enmascaramiento de las propiedades magnéticas del fluido, por lo que se debe buscar un compromiso entre la respuesta de las suspensiones frente al campo magnético externo y su estabilidad frente a fenómenos de sedimentación.

---

---

\* Parte de este capítulo se ha publicado en: J. de Vicente, M. T. López-López, F. González-Caballero y J. D. G. Durán, "Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles," *J. Rheol.* **4**, 1093-1109 (2003).

## IV INTRODUCCIÓN.

Los fluidos magnetorreológicos (FMR) poseen la propiedad de cambiar drásticamente sus propiedades reológicas bajo la acción de un campo magnético externo [Phulé y Ginder (1998b)]. En ausencia de campo un FMR se comporta como un fluido newtoniano, en el que existe relación lineal entre esfuerzo de cizalla y velocidad de deformación. Sin embargo, en presencia de campo magnético se necesita un esfuerzo mínimo (esfuerzo umbral) para que el FMR fluya, es decir se comporta como un fluido plástico de Bingham [Barnes y col. (1989)].

Habitualmente, un FMR es una dispersión coloidal de partículas magnéticamente blandas (ciclo de histéresis magnético estrecho) de tamaño entre 0,1 y 10  $\mu\text{m}$  dispersas en el seno de un líquido. La característica fundamental de las partículas en dispersión consiste que son multidominios magnéticos de modo que en ausencia de campo los monodominios están orientados al azar y su momento magnético neto es, por tanto, nulo. Sin embargo, la aplicación de un campo magnético induce dipolos y multipolos magnéticos en las partículas lo que da lugar a una interacción magnética entre éstas, con formación de estructuras columnares paralelas al campo [Ginder (1998)].

Al someter al fluido, en presencia de un campo magnético, a un esfuerzo de cizalla, la atracción entre las partículas en dispersión se opone a la deformación del fluido. Por ello es necesario un esfuerzo neto para que fluya. El esfuerzo umbral es el esfuerzo necesario para romper las estructuras columnares generadas por atracción magnética.

Generalmente, la fase sólida de un FMR está formada por partículas que tienen una densidad mucho mayor que la de los líquidos portadores y, por tanto, en los FMR se producen procesos de agregación y sedimentación gravitatoria.

Como se vio en el Capítulo III, existen distintos métodos de estabilización. Entre todos los estudiados en el capítulo anterior, nos centraremos ahora en la adición de nanopartículas de sílice, ya que este aditivo es el que más eficazmente reduce la sedimentación.

El objetivo de este capítulo es investigar el balance entre el contenido de hierro y el de nanopartículas de sílice de modo que se combinen adecuadamente el efecto MR y las propiedades de estabilidad deseadas. Con este propósito, se realizó un análisis reológico detallado de suspensiones compuestas por micropartículas de hierro y nanopartículas de sílice dispersas en aceite de silicona. Se estudió el efecto de la concentración de hierro y de sílice y de la intensidad del campo magnético sobre las propiedades reológicas. Dado que las suspensiones de sílice muestran un comportamiento tixotrópico, también se estudió sistemáticamente el efecto del tiempo de espera previo a la aplicación del esfuerzo cortante.

## **IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS.**

### **IV.2.1. Materiales**

Se utilizaron partículas de hierro como fase dispersa, aceite de silicona como medio de dispersión y nanopartículas de sílice como agente estabilizante. Sus propiedades más relevantes se describieron en el apartado III.2.1.A del Capítulo III.

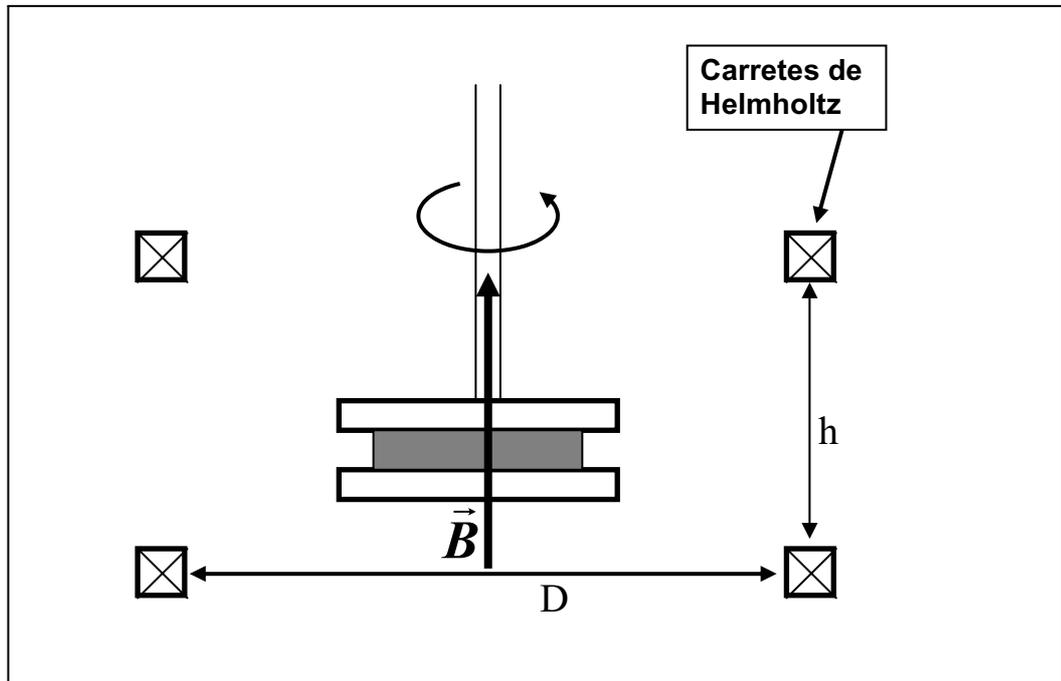
### **IV.2.2. Preparación de suspensiones**

Las suspensiones se prepararon del modo descrito en el apartado III.2.1.B del Capítulo III.

### IV.2.3 Medidas reológicas

Como se ha mencionado anteriormente, el principal objetivo de este capítulo es realizar un estudio reológico, tanto en presencia como en ausencia de campo magnético, de suspensiones de hierro estabilizadas mediante la adición de partículas de sílice. Dichas propiedades magnetorreológicas se han medido a una temperatura de  $25,0 \pm 0,1$  °C en un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS10 (Reino Unido). El sistema de medida elegido está formado por dos placas paralelas circulares de titanio de 0,04 metros de diámetro (Bohlin PP-40). Las medidas se realizaron con una separación de 0,15 mm entre las placas.

El campo magnético aplicado se genera mediante un par de carretes de Helmholtz (Phywe, Alemania). Estos carretes están situados de modo que su eje de simetría coincide con el del rotor del reómetro como se indica en el esquema de la Figura IV.1, generando por tanto un campo magnético vertical. La corriente que se hace pasar por los carretes,  $I$ , se mide mediante un amperímetro y la densidad de flujo magnético correspondiente,  $B$ , en el espacio entre las placas paralelas se obtiene a partir de la curva de calibrado de  $B$  frente a  $I$ . Las medidas de  $B$  en el espacio entre las placas se efectuó con un teslámetro Phywe (Alemania). Se comprobó que las variaciones de  $B$  en el espacio entre las placas eran inferiores al 10 %. También se comprobó que la electrónica del reómetro no se ve afectada por el campo magnético. Para ello, se llevaron a cabo experimentos en régimen estático y dinámico con cuatro líquidos newtonianos (glicerina, el aceite de silicona usado en el trabajo y dos estándares de aceites de silicona con viscosidad de 4940 y 1008000 mPa·s) en presencia y ausencia de campos magnéticos en el rango de medida del trabajo ( $B$  entre 0 y 2,5 mT). Se obtuvieron los mismos resultados de viscosidad y módulos viscoelásticos para todos los valores de campo aplicado, lo que demostraba que la electrónica del reómetro no se afectaba por los campos magnéticos.



**Figra IV1** Esquema del dispositivo usado en los experimentos de magnetorreología. Diámetro de los carretes  $D = 39,5$  cm; distancia entre carretes  $h = 19,5$  cm.

Se usaron tres técnicas reológicas para caracterizar las suspensiones:

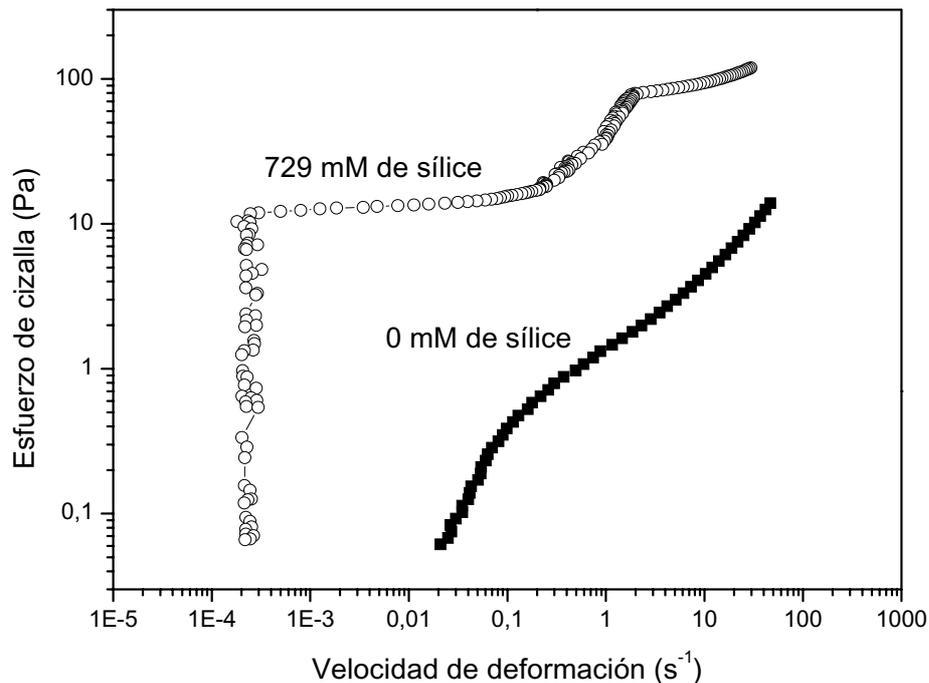
- (i) Flujo en estado estacionario (viscosimetría): se sometieron las muestras a una rampa de esfuerzos de cizalla y se midieron las correspondientes velocidades de deformación y viscosidades dinámicas. Esto se hizo para diferentes fracciones de volumen de hierro y diferentes concentraciones de sílice. A partir de estas medidas se estimaron los esfuerzos umbrales de las diferentes muestras.
- (ii) Oscilometría: Se determinó la región de comportamiento viscoelástico lineal en medidas de viscosidad compleja frente a la amplitud del esfuerzo cortante oscilatorio aplicado con una frecuencia constante de 1 Hz.

(iii)Fluencia-recuperación: Por último se investigó también el comportamiento de las suspensiones en régimen transitorio, para lo cual se aplica un pequeño esfuerzo de cizalla de valor constante y se mide la evaluación temporal de la deformación del fluido.

Dado el carácter tixotrópico de las suspensiones que contienen gel de sílice, en todos los experimentos es necesario fijar la historia mecánica previa de las muestras. Por tanto, es necesario controlar la variable tiempo para obtener resultados reproducibles y para analizar el efecto del tiempo sobre las propiedades de las suspensiones. Con este propósito se siguió el siguiente protocolo en todos los experimentos: en primer lugar se sitúa la muestra entre las placas paralelas de modo que llenen justamente el espacio disponible. A continuación, se somete la muestra durante 30 segundos a un esfuerzo de cizalla mucho mayor al esfuerzo umbral de modo que la muestra alcance una velocidad de deformación suficiente para romper todas las posibles estructuras existentes en su seno. Esto asegura una distribución uniforme de las partículas en la muestra así como reproducibilidad en las condiciones iniciales. Acto seguido se aplica el campo magnético durante treinta segundos tanto en los experimentos de viscosimetría como en los de oscilometría. Finalmente, se inicia la medida en presencia de campo magnético dejando siempre un segundo de espera entre los sucesivos escalones de la rampa de esfuerzos.

En los experimentos de fluencia-recuperación se procede de forma diferente. En primer lugar se somete la muestra durante 30 segundos a un esfuerzo de cizalla mucho mayor al esfuerzo umbral. A continuación se deja un tiempo de espera, entre 2 y 40 segundos, en ausencia de campo magnético y sin aplicar esfuerzo de cizalla. Después se aplica el campo y somete la muestra a un esfuerzo de cizalla constante durante 10 segundos, durante los cuales se mide la deformación. Por último, se suprime el esfuerzo y, sin suprimir el campo magnético, se mide la deformación durante otros 10 segundos. Esto se hace con

el objetivo de analizar la sedimentación gravitatoria a través de su efecto en las propiedades reológicas, así como la formación progresiva del gel tixotrópico de partículas de sílice.



**Figra IV2.** Esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación para suspensiones con el 20 % de hierro en volumen y las concentraciones de sílice que se indican. En ambos casos el ensayo se realizó en ausencia de campo magnético externo.

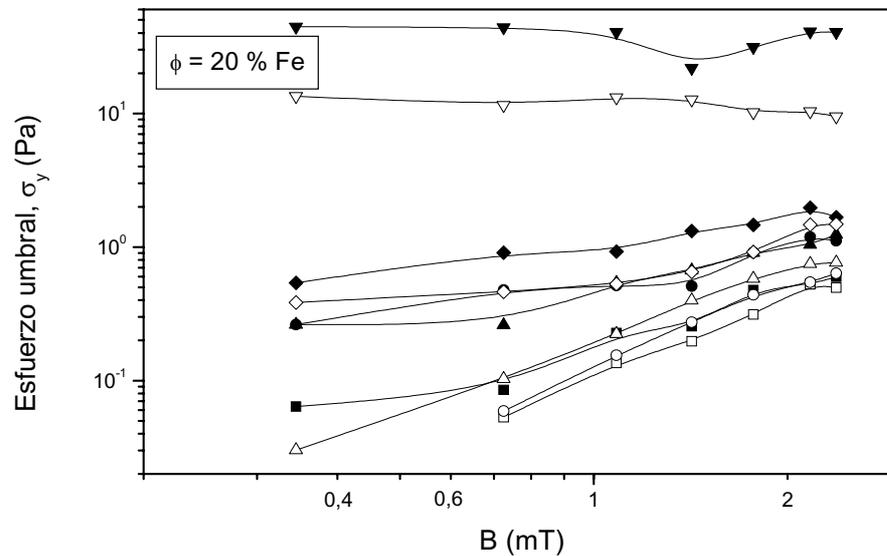
## IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### IV.1 Visión.

Las medidas se llevaron a cabo cizallando las suspensiones con rampas de subida y bajada (aumentando y luego disminuyendo el esfuerzo de cizalla) y midiendo las correspondientes velocidades de deformación, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético externo. Para suspensiones con menos del

20 % de partículas de hierro en volumen y en ausencia de partículas de sílice se observa un “plateau” en la viscosidad para pequeños esfuerzos de cizalla seguido de un comportamiento fluidificante (disminución de la viscosidad aparente con el aumento del esfuerzo de cizalla) para los campos magnéticos más pequeños sin que se observe la existencia de esfuerzo umbral,  $\sigma_y$ . Sin embargo, para mayores concentraciones de hierro, campos magnéticos aplicados más intensos y/o para mayores cantidades de partículas de sílice sí se observa la existencia de esfuerzo umbral en las suspensiones, que poseen, por tanto, un comportamiento plástico. A modo de ejemplo, en la Figura IV.2 se muestran dos curvas de esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación para una suspensión que presenta esfuerzo umbral y para otra que no lo presenta. Es necesario destacar que, en todos los casos, se ha determinado el esfuerzo umbral a partir del “plateau” central de la representación doblemente logarítmica del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación.

En la Figura IV.3 se muestra el esfuerzo umbral frente a la densidad de flujo magnético para suspensiones con el 20 % de hierro y distintas concentraciones de sílice. Se observa claramente que al aumentar la concentración de sílice en la suspensión aumenta el esfuerzo umbral para cualquiera de los campos magnéticos aplicados. Asimismo, se puede observar que para bajas concentraciones de sílice existe un importante efecto magnetorreológico, pero que este efecto magnetorreológico va desapareciendo a medida que aumenta la cantidad de sílice. Esta claro que, para concentraciones de sílice superiores a una concentración umbral de 486 mM,  $\sigma_y$  es independiente del campo magnético aplicado. Los resultados obtenidos para suspensiones que contienen el 10 ó el 30 % en volumen de hierro son similares a los obtenidos para  $\phi_{Fe} = 20$  % con la única diferencia de que la concentración de sílice umbral es inferior a 486 mM.



**Figura IV3** Esfuerzo umbral en función de la densidad de flujo magnético para suspensiones con una fracción de volumen de hierro del 20 % y las siguientes concentraciones de sílice en mmol/L: ■, □: 0; ●, ○: 122; ▲, △: 243; ◆, ◇: 486; ▼, ▽: 729 (los símbolos rellenos indican rampa en sentido creciente de esfuerzos y los símbolos huecos en sentido decreciente).

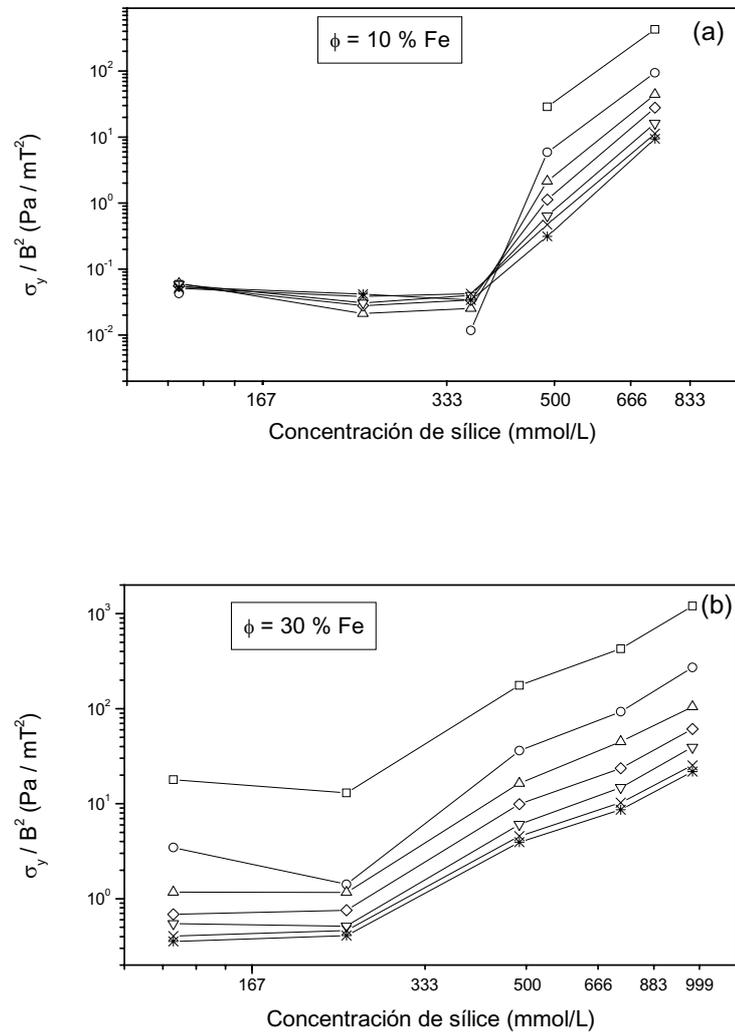
Estos resultados pueden explicarse suponiendo la formación de un gel de partículas de sílice en el seno de la suspensión [Bossis y col. (2002); Volkova (1998)]. A medida que la concentración de sílice sea mayor, más rígida será la estructura que se forme, lo cual explica el incremento del esfuerzo umbral con la concentración de sílice. También, a medida que crece la concentración de sílice va aumentando la viscosidad del gel formado con lo que aumenta progresivamente la dificultad de las partículas de hierro para moverse en su seno y estructurarse en presencia de campo magnético y, consecuentemente, va desapareciendo el efecto magnetorreológico. A la concentración necesaria de sílice que impide cualquier estructuración de las partículas de hierro, en el intervalo de valores de inducción magnética ensayado, la hemos denominado concentración umbral.

Como hemos comentado anteriormente la concentración umbral de sílice tanto para  $\phi_{Fe} = 10\%$  de hierro como para  $\phi_{Fe} = 30\%$  es inferior a la que existía

para  $\phi_{Fe} = 20\%$ . En el caso de  $\phi_{Fe} = 10\%$  esto se explica debido al hecho de que para una menor cantidad de hierro se necesitará una menor cantidad de sílice para impedir la estructuración del primero en presencia de un campo magnético externo. Para el caso del 30% de hierro la existencia de una concentración umbral de sílice inferior al caso de  $\phi_{Fe} = 20\%$  se justifica porque esta suspensión tiene una estructura más rígida debida a la alta concentración de hierro, lo que dificulta los movimientos de las partículas magnetizables y por tanto su estructuración. Este último hecho concuerda con los resultados de estabilidad del Capítulo III (véase el apartado III.3.2.D), donde se obtuvo que la concentración de sílice umbral, necesaria para impedir la sedimentación, disminuía al aumentar la concentración de hierro.

Además, existe un mecanismo que contribuye adicionalmente para explicar los resultados presentados en la Figura IV.3. Se trata de la adhesión de las partículas de sílice sobre las partículas de hierro y la posterior atracción entre partículas de sílice que lleva a la formación de multicapas de sílice. La existencia de estas multicapas se demostró en el capítulo III (véase el apartado III.2.2.B). Estas multicapas impedirían el acercamiento óptimo de las partículas de hierro en presencia de campo magnético y, por tanto, la aparición del efecto magnetorreológico. Ambos fenómenos, formación de un gel tixotrópico de sílice y de multicapas de sílice, pueden estar presentes, aunque a escalas de tiempo muy diferentes, ya que la adhesión se produce mucho más lentamente [van Ewijk y Philipse (2001)] que la formación del gel tixotrópico.

Otro fenómeno destacable en los resultados que se muestran en la Figura IV.3 consiste en que en todos los casos el esfuerzo umbral obtenido en la rampa de esfuerzos de cizalla decrecientes es inferior al correspondiente esfuerzo umbral obtenido en la rampa de esfuerzos crecientes. Esto se debe a la existencia de una transición “gel-sol” típica del comportamiento tixotrópico de las suspensiones.



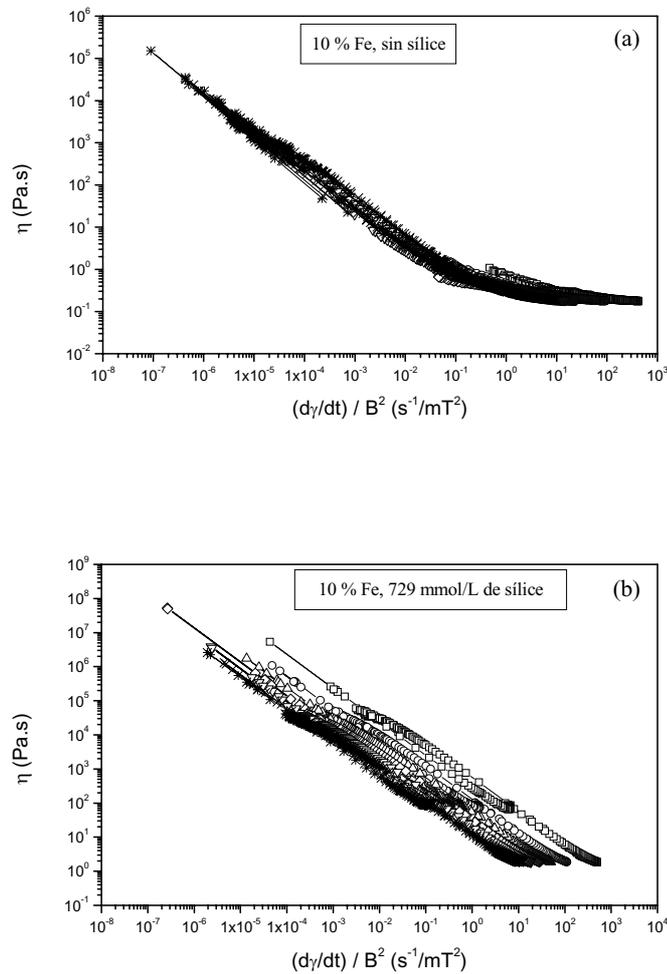
**Figura IV4** Esfuerzo umbral normalizado ( $\sigma_y/B^2$ ) en función de la concentración de partículas de sílice para distintos campos magnéticos aplicados. Las fracciones de volumen de hierro son: (a) 10 % y (b) 30 %. Los símbolos corresponden a las siguientes densidades de flujo magnético (mT):  $\square$ : 0,345;  $\circ$ : 0,725;  $\triangle$ : 1,085;  $\diamond$ : 1,42;  $\nabla$ : 1,77;  $\times$ : 2,17;  $*$ : 2,38.

Analicemos ahora con mayor profundidad el comportamiento reológico de las suspensiones en estado estacionario. Según Ranking y col. (1998), en presencia de campos magnéticos externos suficientemente débiles el efecto magnetorreológico puede escalarse con el cuadrado de la inducción magnética. En la Figura IV.4 se muestra el esfuerzo umbral normalizado ( $\sigma_y/B^2$ ) en función de la

concentración de sílice en escala doblemente logarítmica para dos concentraciones de hierro. Para baja concentración de partículas de hierro (véase la Figura IV.4a,  $\phi_{Fe} = 10 \%$ ) y baja concentración de partículas de sílice, el esfuerzo umbral es proporcional al cuadrado del campo magnético. Por tanto, observa un “plateau” inicial y un colapso en los datos correspondientes a los diferentes campos magnéticos. Sin embargo, se puede ver que en torno a una concentración de 333 mM de sílice existe un intenso aumento del esfuerzo umbral y al mismo tiempo desaparece el colapso de los datos para diferentes campos magnéticos. Ello implica que a partir de esta concentración de sílice el efecto magnetorreológico no se produce, es decir, que la estructura formada por las partículas de sílice impide la agregación de las de hierro en presencia de campo magnético externo. Para concentraciones de hierro mayores (Figura IV.4b,  $\phi_{Fe} = 30 \%$ ) tanto la existencia de un “plateau” como el escalado desaparecen incluso para las concentraciones más pequeñas de sílice.

Hasta ahora hemos establecido la existencia de una concentración de sílice umbral a partir de la cual no existe efecto MR. Analizaremos a continuación el cambio de la viscosidad aparente,  $\eta$ , con la velocidad de deformación,  $\dot{\gamma}$ , escalada con el cuadrado de la densidad de flujo magnético,  $B^2$ . En la Figura IV.5 se representa  $\eta$  en función de  $\dot{\gamma}/B^2$ . Es importante destacar que la magnitud  $\dot{\gamma}/B^2$  es proporcional al número de Mason [Goodwin y col. (1997)]. Éste se define como la razón entre las fuerzas hidrodinámicas y las fuerzas magnetostáticas que actúan cuando se somete a cizalla la suspensión. En la Figura IV.5a ( $\phi_{Fe} = 10 \%$ ) se puede observar que en ausencia de sílice las curvas correspondientes a diferentes campos magnéticos colapsan, como consecuencia de la destrucción de las estructuras inducidas por el campo magnético, conforme aumenta el esfuerzo de cizalla aplicado. Sin embargo, para la misma fracción de volumen de hierro pero para la mayor de las concentraciones de sílice ensayadas se puede observar (Figura IV.5b) que dicho colapso no existe. Igual resultado se obtiene para el 20 y

el 30 % de hierro en volumen. En todos los casos la concentración umbral de sílice se encuentra en torno a 333 mM.

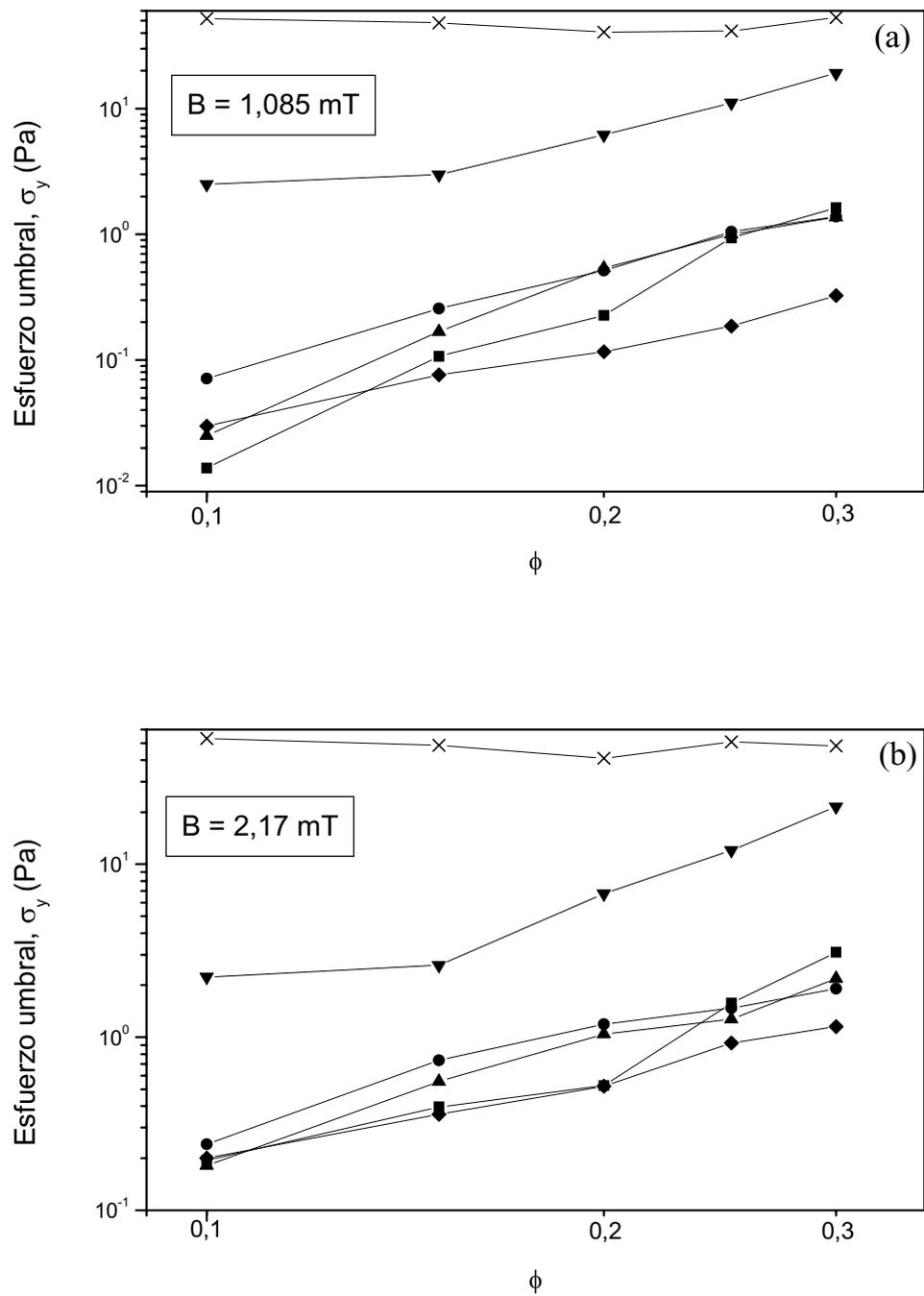


**Figra IV5.** Viscosidad aparente ( $\eta$ ) en función de la velocidad de deformación normalizada ( $\dot{\gamma}/B^2$ ) para suspensiones con un 10 % de hierro en volumen y varios campos magnéticos aplicados: (a) 0 mM de sílice y (b) 729 mM de sílice. El significado de los símbolos es el mismo que en la Figura IV.4.

La explicación de la ausencia de colapso observado en la Figura IV.5b es la misma que la que indicamos anteriormente: para concentraciones suficientemente grandes de sílice las interacciones hidrodinámicas y las magnetostáticas entre partículas de hierro no son las únicas relevantes en el sistema. Por tanto, no se produce el colapso que sólo es factible en un modelo

simple en el que dichas interacciones fueran las únicas importantes. En presencia de sílice existe, al menos, otra interacción: enlaces de hidrógeno entre partículas de sílice que facilitan la formación del gel. Para concentraciones pequeñas de sílice las interacciones por enlaces de hidrógeno son despreciables frente a las magnetostáticas e hidrodinámicas, por lo que el modelo funciona y existe colapso. Sin embargo, para concentraciones más elevadas de sílice el gel se encuentra lo suficientemente estructurado como para que las interacciones que favorecen su formación no se puedan despreciar, el modelo simple no funciona y no existe colapso.

No obstante, existe otro hecho observable en la Figura IV.5b que no se puede explicar atendiendo sólo a la formación de una estructura tridimensional de partículas de sílice. Éste consiste en que la estructura formada por las partículas de sílice se debería destruir fácilmente bajo esfuerzos de cizalla, por lo que a muy elevadas velocidades de deformación la interacción debida a la estructura de sílice sería despreciable y debería existir colapso de las curvas. Sin embargo, este colapso no se observa en la Figura IV.5b. La única forma de explicar esta ausencia de colapso es aceptar que parte de las partículas de sílice se adhieren sobre la superficie del hierro y a continuación debido a la atracción sílice-sílice se forman multicapas de éste en torno a las partículas de hierro, por lo que incluso a velocidades de deformación elevadas las partículas de hierro no se pueden acercar entre sí y, por tanto, no se observa efecto MR. Esta es una prueba más de la existencia de atracción entre determinados tipos de partículas magnéticas (hierro o ferritas) y partículas de sílice, como ya se comprobó en el Capítulo III y anteriormente habían demostrado van Ewijk y Philipse (2001) para ferrofluidos inversos formados por nanopartículas de magnetita y partículas micrométricas de sílice.

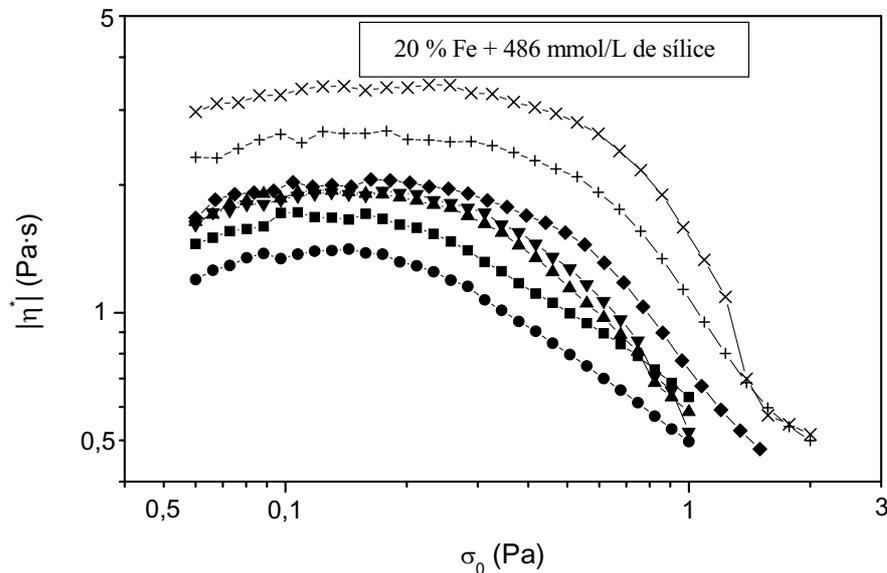


**Figura IV6** Esfuerzo umbral en función de la fracción de volumen de hierro para diferentes concentraciones de sílice. Inducción magnética: (a) 1,085 mT y (b) 2,17 mT. Concentración (mmol/L) de sílice: ■: 0; ●: 122; ▲: 243; ◆: 365; ▼: 486; ×: 729.

Una vez estudiado el efecto de la concentración de sílice y de la intensidad del campo magnético aplicado, analicemos ahora con más detenimiento el efecto de la concentración de hierro. Se ha demostrado [de Gans y col. (1999b); Jolly y col. (1996a); Martin y Anderson (1996)] que, en ausencia de interacción magnética entre las cadenas formadas por acción del campo magnético externo, la respuesta magnetorreológica depende linealmente de la fracción de volumen de partículas magnéticas en la suspensión. La Figura IV.6 muestra la dependencia del esfuerzo umbral con la fracción de volumen de hierro para varias concentraciones de sílice y para dos campos magnéticos aplicados: 1,085 mT (Figura IV.6a) y 2,17 mT (Figura IV.6b). Como se puede observar, para bajas concentraciones de sílice ( $\leq 486$  mM) el esfuerzo umbral aumenta aproximadamente de forma lineal con la concentración de partículas de hierro. Por el contrario, para concentraciones de sílice más elevadas no existe dicha dependencia. Se confirma de nuevo que para concentraciones suficientemente elevadas de sílice se impide la estructuración de las partículas de hierro en presencia de un campo magnético externo.

### **IV.3. Oscilación.**

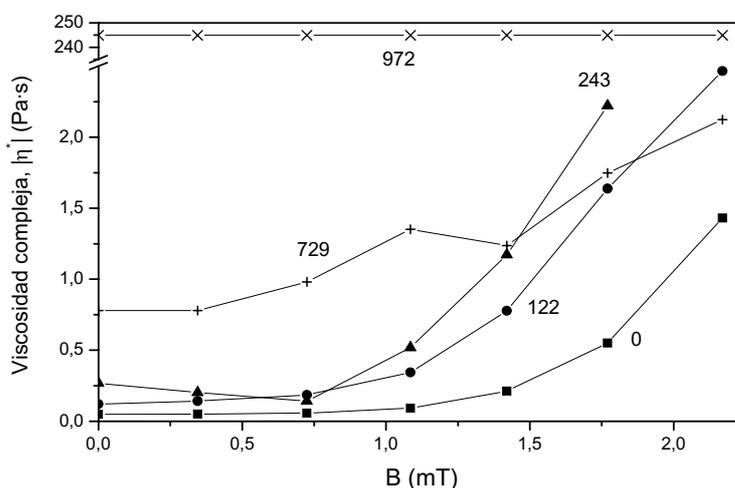
Las propiedades viscoelásticas de un material se pueden determinar mediante experimentos oscilatorios. Este tipo de experimentos consiste (en reómetros de esfuerzo controlado) en la aplicación de esfuerzos oscilatorios de amplitud variable y frecuencia constante, o bien con amplitud constante y frecuencia variable, y la correspondiente medida de magnitudes como las componentes de la viscosidad compleja y/o los módulos de rigidez viscoelástica (de almacenamiento y de pérdidas). Los primeros, llamados barridos de esfuerzos, están encaminados a la determinación de la zona viscoelástica lineal, que es el intervalo de valores de amplitud del esfuerzo de cizalla en el que los módulos viscoelásticos son constantes. Con la segunda clase de experimentos se obtiene el comportamiento reológico del material para las distintas frecuencias de trabajo, es decir, se obtiene el espectro mecánico del material.



**Figura IV7** Módulo de la viscosidad compleja en función de la amplitud del esfuerzo de cizalla para una suspensión con el 20 % de hierro y 486 mM de sílice. Los experimentos se llevaron a cabo aplicando las siguientes densidades de flujo magnético (mT): ■: 0; ●: 0,345; ▲: 0,725; ◆: 1,42; +: 1,77; ×: 2,17.

En los FMR la zona viscoelástica lineal se restringe a esfuerzos muy pequeños y, por tanto, debido a la imposibilidad de medida que presentan muchos instrumentos para las zonas de bajo esfuerzo, las suspensiones muestran usualmente un comportamiento viscoelástico no lineal. Como ejemplo, en la Figura IV.7 se muestra el módulo de la viscosidad compleja,  $|\eta^*|$ , en función de la amplitud del esfuerzo de cizalla,  $\sigma_0$ , para suspensiones que contenían un 20 % de hierro en volumen y 486 mM de sílice. La frecuencia de medida es de 1 Hz. En la figura se observa que, para todos los campos magnéticos aplicados, existe un “plateau” en la zona de bajos valores de  $\sigma_0$ , así como un incremento en el valor del módulo de la viscosidad compleja cuando el campo magnético aplicado aumenta.

A partir de representaciones gráficas como la de la Figura IV.7 se obtiene el valor del módulo de la viscosidad compleja correspondiente a la zona del “plateau” (zona viscoelástica lineal) a bajos esfuerzos. En la Figura IV.8 representamos esta magnitud en función de la densidad de flujo magnético,  $B$ , para suspensiones que contienen un 10 % de hierro y diferentes concentraciones de sílice. Como se puede observar, el módulo de la viscosidad compleja aumenta con  $B$  para concentraciones de sílice pequeñas, mientras que alcanza un valor independiente de  $B$  para concentraciones de sílice suficientemente elevadas. Para fracciones de volumen de hierro del 20 y el 30 % se obtienen resultados similares.



**Figura IV8** Módulo de la viscosidad compleja correspondiente a la zona viscoelástica lineal (obtenido a partir de representaciones como la de la Figura IV.7) en función de la densidad de flujo magnético para suspensiones que contenían un 10 % de hierro en volumen y las concentraciones de sílice, en mM, que se indican en la figura.

De este modo, se confirman los resultados obtenidos en viscosimetría: concentraciones elevadas de sílice enmascaran el efecto MR como consecuencia de la rigidez de la estructura tridimensional formada por las partículas de sílice que, junto con la formación de la multicapa de sílice en torno a cada una de las partículas de hierro, limita el acercamiento y la estructuración de estas últimas.

### IV.3 Fluencia-recuperación.

Los experimentos de fluencia-recuperación permiten estudiar la evolución temporal de las propiedades reológicas de un material. Estos experimentos se desarrollan en dos etapas: la de fluencia y la de recuperación. En reómetros de esfuerzo controlado, durante la etapa de fluencia se aplica un esfuerzo constante y pequeño durante un determinado tiempo,  $T$ , y se mide la función fluencia,  $J(t)$ , que se define como la deformación por unidad de esfuerzo aplicado:  $J(t) = \gamma(t)/\sigma$ . La etapa de recuperación se inicia justamente después de la etapa de fluencia y habitualmente dura también un tiempo  $T$ . Durante este tiempo el esfuerzo aplicado es nulo, y se mide  $J$ , definida ahora como la deformación dividida por el esfuerzo que se aplicó en la anterior etapa de fluencia.

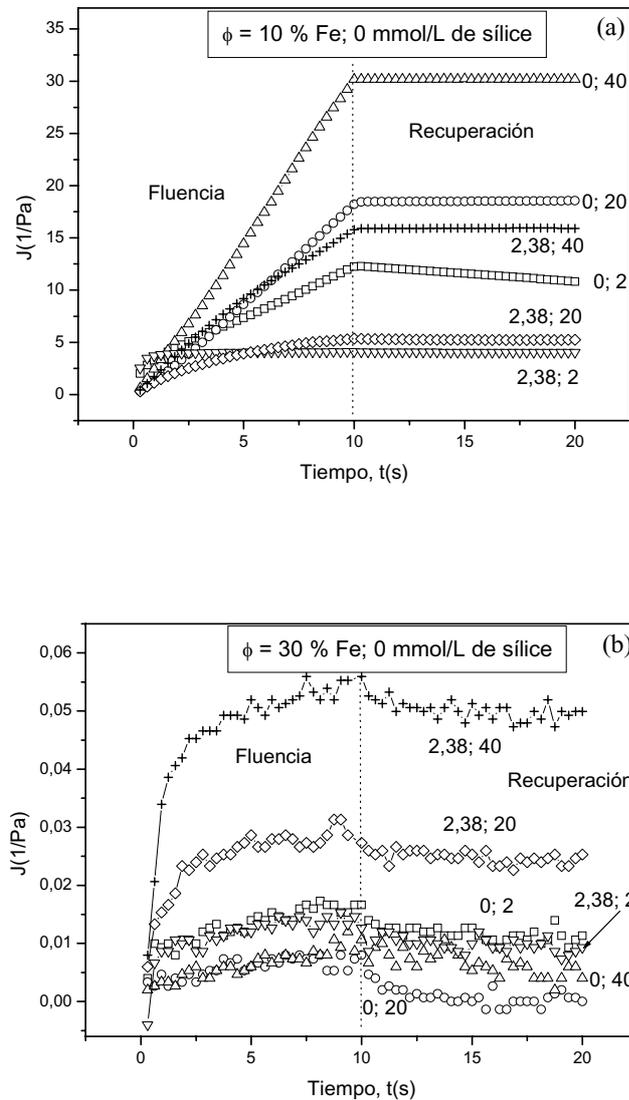
La existencia de partículas de sílice en las suspensiones implica un comportamiento tixotrópico de éstas y por ende una dependencia temporal de sus propiedades reológicas. Más concretamente, durante el tiempo de espera después de la precizalla las partículas de sílice se estructuran progresivamente dando lugar a un gel que será tanto más rígido cuanto mayor sea el tiempo de espera y, por tanto, en principio las propiedades magnetorreológicas de las suspensiones se verán atenuadas con el aumento del tiempo de espera. Es de esperar que el comportamiento de las suspensiones en los experimentos de fluencia-recuperación dependa del tiempo de espera transcurrido desde el final de la precizalla hasta el comienzo de la etapa de medida.

En estos ensayos, se aplica un pequeño esfuerzo de cizalla  $\sigma$  de valor constante durante un tiempo  $T = 10$  s. Para  $\phi_{Fe} = 10$  % se aplica un esfuerzo  $\sigma = 0,06$  Pa para las suspensiones con 0 y 122 mM de sílice, y  $\sigma = 0,1$  Pa para la suspensión con 486 mM de sílice. Para  $\phi_{Fe} = 30$  %:  $\sigma = 0,2$  Pa para la suspensión que no contiene sílice, y  $\sigma = 3$  Pa en los casos en que se añade sílice. Durante el periodo de fluencia de 10 segundos se mide la función  $J(t)$ . Transcurridos los 10

segundos de fluencia, se suprime el esfuerzo de cizalla manteniendo el campo magnético aplicado y se mide la función  $J(t)$  en “recuperación” durante un tiempo  $T = 10$  s.

En la Figura IV.9 se muestran los resultados de los experimentos de fluencia-recuperación para suspensiones que contenían un 10 y un 30 % de hierro en volumen y que no contenían partículas de sílice, en ausencia y en presencia de campo magnético aplicado. De la Figura IV.9a se puede concluir que, en el caso de la suspensión que contenía un 10 % de hierro, un incremento en el tiempo de espera lleva a un comportamiento más líquido (mayor valor de  $J$ ), tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado. Esto es consecuencia de la progresiva sedimentación gravitatoria de las partículas de hierro. Por otro lado, en la misma figura se observa que independientemente del tiempo de espera, la aplicación de un campo magnético provoca un claro descenso de  $J$ , es decir, un comportamiento más sólido causado por la estructuración de las partículas de hierro en presencia de campo magnético.

El efecto del tiempo de espera en las suspensiones que contenían un 30 % de hierro en volumen es claramente diferente, como se observa en la Figura IV.9b. En ausencia de campo magnético aplicado las curvas obtenidas para los distintos tiempos de espera colapsan como consecuencia de una sedimentación similar, debido a la alta concentración de hierro en la suspensión. Sin embargo, en presencia de campo magnético aplicado, se observa un comportamiento más líquido (valores mayores de  $J$ ) en aparente contradicción con la esperada formación de una estructura más rígida en presencia de campo. Una posible explicación de este hecho puede ser que, en este caso, el campo magnético provoca la formación de grandes agregados que sedimentan rápidamente bajo la acción de la gravedad.

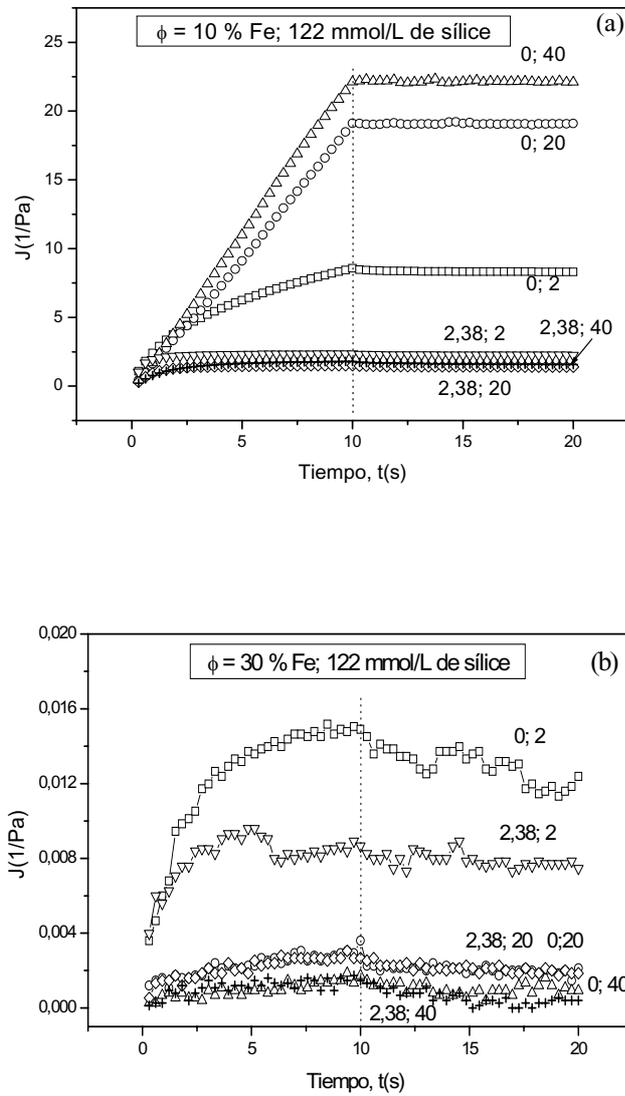


**Figura IV9** Ensayos de fluencia-resuperación en suspensiones sin sílice añadida. (a)  $\phi_{\text{Fe}} = 10\%$ ; (b)  $\phi_{\text{Fe}} = 30\%$ . Los números que aparecen en las gráficas junto a las curvas corresponden a: densidad de flujo magnético  $B$  en mT; tiempo de espera en s.

La Figura IV.10 muestra los resultados de fluencia-recuperación para suspensiones con una concentración intermedia de sílice (122 mM) y para concentraciones del 10 y del 30 % de hierro en volumen (Figuras IV.10a y IV.10b, respectivamente). Para la menor de las concentraciones de hierro (10 % en volumen), el tiempo de espera sólo tiene efecto en ausencia de campo

magnético. En este caso el aumento del tiempo de espera conlleva un comportamiento más líquido, consecuencia de la separación de fases debida a la sedimentación gravitatoria. Por el contrario, el tiempo de espera no juega ningún papel cuando el experimento se realiza en presencia de campo magnético. Además, la acción del campo magnético da lugar a un comportamiento más sólido (menor  $J$ ), como consecuencia de la estructuración magnética de las partículas de hierro. Por otro lado, si se compara la Figura IV.10a con la Figura IV.9a, se puede ver que en la suspensión que contiene sílice la sedimentación gravitatoria parece ser menos importante (menor  $J$ , comportamiento menos líquido) como consecuencia de la estructura tridimensional formada por las partículas de sílice que frena la sedimentación.

Para la mayor de las concentraciones de hierro (30 % en volumen; Figura IV.10b), sólo en el caso del menor de los tiempos de espera (2 s) se observa diferencia significativa entre las funciones fluencia con y sin campo magnético aplicado. En concreto se observa una menor deformación por unidad de esfuerzo en presencia de campo magnético, debido a la estructuración de las partículas de hierro. Para tiempos de espera ( $TE$ ) de 20 y 40 segundos no se observa diferencia entre las curvas de fluencia en presencia o ausencia de campo magnético. Este comportamiento se explica atendiendo al tiempo de estructuración de las partículas de sílice. Para  $TE = 2$  s, el gel de sílice aún no se ha formado y, por tanto, bajo la aplicación de un campo magnético las partículas de hierro se pueden estructurar. Sin embargo, para  $TE \geq 20$  s, la estructura de sílice ha alcanzado la rigidez suficiente para impedir la estructuración del hierro bajo la acción de un campo magnético.

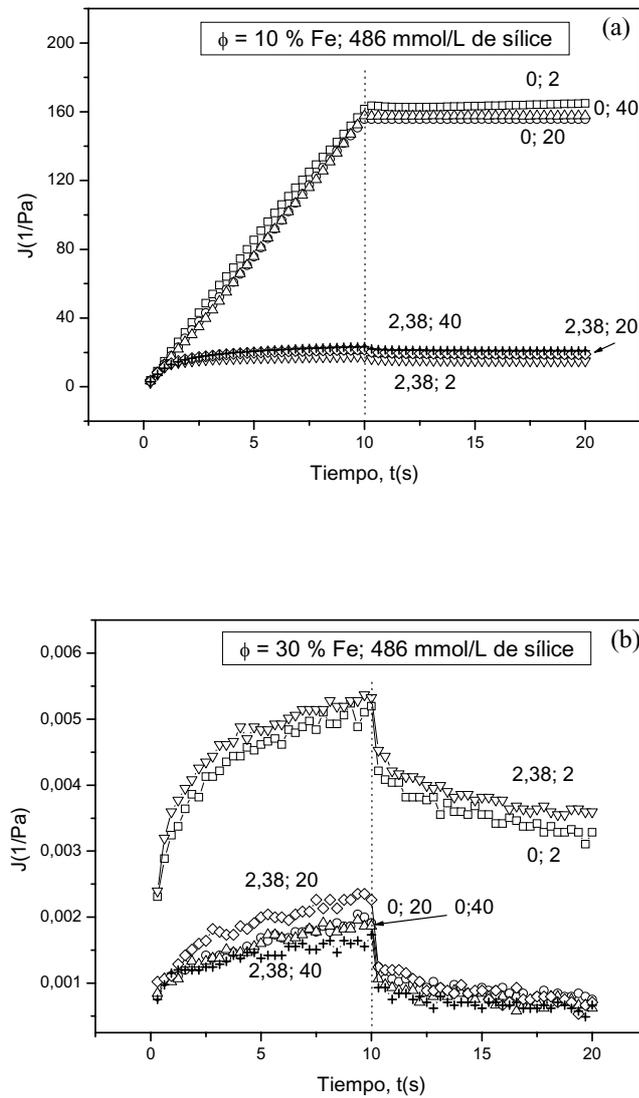


**Figura IV.10.** Similar a la Figura IV.9 pero con una concentración de sílice de 122 mM de sílice.

Finalmente, en la Figura IV.11 se muestran los resultados correspondientes a la mayor de las concentraciones de sílice investigadas en este tipo de experimentos (486 mM). De nuevo existe un comportamiento diferente para la mayor y para la menor de las concentraciones de hierro. Para una concentración de hierro del 10 % en volumen (Figura IV.11a) no se observa diferencia de comportamiento para los diferentes tiempos de espera: parece ser que en menos de dos segundos las partículas de sílice se estructuran completamente en esta

suspensión. Por tanto, en esta suspensión el fenómeno dominante es la rápida formación de una estructura rígida de partículas de sílice que impide la sedimentación gravitatoria de las partículas de hierro. Sin embargo, esta estructura de sílice no impide la estructuración de las partículas de hierro en presencia de campo magnético, ya que como se puede observar en la Figura IV.11a, existe un claro descenso de  $J$  cuando las medidas se realizan en presencia de campo magnético, descenso que corresponde a un comportamiento más sólido de la suspensión como consecuencia de la citada estructuración.

Para la mayor de las concentraciones de hierro (30 % en volumen; Figura 3.10b) el comportamiento es diferente: a medida que aumenta el tiempo de espera se obtiene una suspensión más sólida (menor  $J$ ) como consecuencia de la progresiva estructuración de las partículas de sílice. Esta diferencia de comportamiento, respecto de la suspensión que contenía sólo un 10 % de hierro, se debe a la mayor dificultad que tienen las partículas de sílice para estructurarse en una suspensión con un contenido de hierro tan elevado ( $\phi = 30\%$ ). Además, se puede observar, que las curvas en ausencia y en presencia de campo magnético son similares para todos los tiempos de espera. De nuevo, este hecho se debe al fenómeno de formación de una estructura tridimensional de partículas de sílice: aunque, según se deduce de la diferencia de comportamientos para el caso de  $TE = 2$  s y para los otros tiempos de espera, la estructura de sílice no está completamente formada en el caso del menor de los tiempos de espera, sí que se ha alcanzado ya la suficiente rigidez como para impedir la estructuración de las partículas de hierro.



**Figura IV1** Ensayos de fluencia-recuperación en FMR con 486 mM de sílice.

Por último, hemos de destacar otro hecho relevante en la Figura IV.11b ( $\phi_{Fe} = 30\%$ ; 486 mM de sílice): para todos los tiempos de espera y tanto en ausencia como en presencia de campo magnético se observa un fuerte descenso en los valores de  $J$  para  $t = 10$  s, es decir, justamente cuando se elimina el esfuerzo de cizalla aplicado. Después, para  $t > 10$  s,  $J$  decrece exponencialmente. Este perfil no se observa en ningún otro caso (véanse las Figuras IV.9 – IV.11a). Este

comportamiento se puede explicar como el resultado del balance entre la respuesta viscosa y la respuesta elástica de la suspensión [Tadros (1987)]. Así, cuando se encuentra un “plateau” desde el inicio de la zona de recuperación, se puede afirmar que la respuesta viscosa es mucho mayor que la respuesta elástica: se trata del típico comportamiento de los líquidos newtonianos. Este es el caso de las Figuras IV.9 – IV.11a. Sólo en la Figura IV.11b se observa un brusco descenso de  $J$  al inicio de la “recuperación” seguido de una caída exponencial. Se puede, por tanto afirmar, que la suspensión que contiene las máximas concentraciones de hierro y de sílice es un caso intermedio entre los modelos de líquido viscoso y sólido elástico, es decir, se trata del típico comportamiento de un líquido viscoelástico.

#### **IV.4 CONCLUSIONES.**

En este capítulo se ha descrito el comportamiento reológico de suspensiones de partículas de hierro estabilizadas mediante la adición de nanopartículas de sílice. Se han realizado ensayos viscosimétricos, oscilométricos y de fluencia-recuperación, y se han investigado los efectos de la fracción de volumen de hierro, de la concentración de sílice y de la densidad de flujo magnético.

Todos los resultados obtenidos indican que las partículas de sílice juegan un papel decisivo sobre la capacidad de los coloides magnéticos para formar estructuras mediante interacciones magnéticas dipolares o multipolares: si la concentración de sílice es suficientemente alta, las partículas de  $\text{SiO}_2$  forman un gel tan rígido que impide la agregación magnética de las partículas de hierro. La adhesión de las partículas de sílice sobre las partículas de hierro es un mecanismo adicional que contribuye a impedir el contacto directo entre las superficies de las partículas de hierro. Este fenómeno de adhesión, junto con la interacción entre partículas de sílice, es responsable de la formación de multicapas de sílice en

torno a las partículas de hierro que impiden una aproximación óptima entre estas últimas bajo la acción de un campo magnético externo. El primer fenómeno (formación de gel de sílice) se considera un proceso reversible que ocurre en breve espacio de tiempo. Por el contrario, el segundo (atracción hierro-sílice) parece ser un proceso irreversible que ocurre en una escala de tiempo más prolongada.

La respuesta de las suspensiones a la aplicación de campos magnéticos externos se ve considerablemente impedida para concentraciones elevadas de sílice en el medio de dispersión. Por tanto, se debe alcanzar un compromiso entre la estabilidad frente a la sedimentación gravitatoria y el deseado efecto magnetorreológico en suspensiones hierro-sílice. Simultáneamente, hemos de destacar el importante papel que juega la historia mecánica previa de estos FMR debido al carácter tixotrópico de las suspensiones de sílice. A la vista de los resultados obtenidos en este capítulo y en el capítulo anterior, la concentración de sílice umbral que permite simultanear estabilidad y efecto magnetorreológico, en suspensiones con un contenido de hierro entre el 10 y el 30 % en volumen, se encuentra en torno a 333 mM (20 g/L).



# Capítulo V:

## Preparación y estabilidad de fluidos magnéticos compuestos

---

\*

---

### Resumen

La intensa respuesta magnetoviscosa de los fluidos magnetorreológicos es consecuencia del elevado tamaño ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) de las partículas magnéticas que los constituyen. Desafortunadamente, en ausencia de campo magnético aplicado, este elevado tamaño constituye el origen de los principales problemas que limitan las aplicaciones tecnológicas de los FMR. Estos problemas son: (i) la inestabilidad de las suspensiones causada por la rápida sedimentación de las partículas magnéticas y (ii) la dificultad para su redispersión debida a la agregación irreversible. En los capítulos anteriores se ha abordado el estudio de la estabilidad y reología de FMR estabilizados mediante métodos tradicionales: estabilización estérica y estabilización mediante formación de geles tixotrópicos. Sin embargo, se ha comprobado que estos métodos no son totalmente satisfactorios para estabilizar FMR puesto que o bien no evitan que se produzca la sedimentación o bien pueden llegar a enmascarar las propiedades magnetorreológicas.

Este capítulo se dedica a la preparación y al estudio de la estabilidad de un nuevo tipo de fluidos magnéticos: los fluidos magnéticos compuestos (FMC), que son suspensiones coloidales de micropartículas magnéticas dispersas en ferrofluidos estables. Sorprendentemente, la velocidad de sedimentación de estos FMC puede ser considerablemente más baja que la de los FMR tradicionales.

---

---

\* Parte de este capítulo se ha publicado en: M. T. López-López, J. de Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero y J. D. G. Durán, "Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron-magnetite suspensions," *J. Mater. Res.* **20**, 874-881 (2005).

## VINTRODUCCIÓN.

Los capítulos anteriores se han dedicado al estudio de los ferrofluidos y de los fluidos magnetorreológicos. Como se ha visto, es posible preparar ferrofluidos completamente estables frente a la agregación y posterior sedimentación gravitatoria. Sin embargo, la baja respuesta magnetoviscosa de estos fluidos y la ausencia de esfuerzo umbral limita sus aplicaciones tecnológicas [Odenbach (2003); Phulé y Ginder (1998b); Rosensweig (1982); Rosensweig (1987); Rosensweig (1988)]. Por el contrario, la elevada respuesta magnetoviscosa de los fluidos magnetorreológicos los convierte en firmes candidatos para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas [Bossis y col. (2002); Ginder (1998); Phulé y Ginder (1998b)]. No obstante, la ausencia de estabilidad frente a la agregación y la sedimentación gravitatoria supone una importante limitación para las aplicaciones tecnológicas de los FMR [Ginder (1996)].

En el Capítulo III se analizó el efecto de distintos aditivos sobre la estabilidad de los FMR y se demostró que la adición de nanopartículas de sílice es un método eficaz para evitar tanto la agregación irreversible como la sedimentación. En ese capítulo también se probó que mediante la adición de agentes estéricos (ácido oleico, estearato de aluminio) es posible evitar la agregación irreversible de los FMR concentrados, pero no su sedimentación. El Capítulo IV se dedicó al estudio de la respuesta magnetorreológica de FMR estabilizados mediante la adición de sílice y se comprobó que, en cantidades suficientemente grandes, este aditivo enmascara completamente las propiedades magnetorreológicas de los FMR. Por tanto, era necesario alcanzar un compromiso para simultanear estabilidad y efecto magnetorreológico y, en consecuencia, persisten las limitaciones para la aplicación tecnológica de estos fluidos.

Recientemente, se han publicado algunos trabajos [Chen y col. (1998); Chin y col. (2001); Shimada y col. (2002a, 2002b); Shimada y col. (2004)]

dedicados a un nuevo tipo de fluidos magnéticos. Se trata de los llamados fluidos magnéticos compuestos (FMC), que son suspensiones coloidales bimodales compuestas por partículas magnéticas de tamaño micrométrico y nanométrico. El objetivo del presente capítulo es la preparación y el estudio de la estabilidad de estos fluidos magnéticos compuestos. Para ello, hemos dispersado micropartículas de hierro en ferrofluidos estables compuestos por nanopartículas de magnetita recubiertas de ión oleato. Debido a la opacidad de los ferrofluidos, no ha sido posible el uso de métodos ópticos para analizar la sedimentación de las micropartículas de hierro. Por tanto, hemos utilizado el método de inducción electromagnética descrito en el Capítulo III. Mediante este método, hemos analizado el efecto de la variación de la fracción de volumen de partículas nanométricas sobre la estabilidad del fluido magnético compuesto.

## **V2.MATERIALES Y MÉTODOS.**

### **V2.1 Materiales**

Como medio de dispersión se han utilizado los ferrofluidos estables preparados como se describió en el Capítulo II. Éstos están constituidos por nanopartículas de magnetita ( $7,8 \pm 0,3$  nm de diámetro) recubiertas de ión oleato dispersas en queroseno. La fracción de volumen de magnetita en estos ferrofluidos se ha variado entre el 0 % y el 24 %. En estos ferrofluidos se han dispersado partículas de hierro de  $930 \pm 330$  nm de diámetro (BASF, Alemania). Las principales características de estas partículas se describieron en el Capítulo III. En este estudio, también se ha utilizado queroseno (Sigma-Aldrich, Alemania) o aceite de silicona (polidimetilsiloxano, Fluka, Alemania) como líquidos portadores.

## V22. Preparación de las suspensiones

Todas las suspensiones preparadas contenían la misma fracción de volumen de hierro ( $\Phi = 10\%$ ), mientras que la de magnetita se varió entre el 0 y el 24 %. Las suspensiones se prepararon del siguiente modo: (1) se mezclaron ferrofluido (o queroseno) y hierro en un frasco de polietileno; (2) la mezcla se agitó manualmente y después se sumergió en un baño ultrasónico; (3) se introdujo la mezcla en un homogeneizador Branson (modelo 450) durante unos minutos hasta asegurar la homogeneidad de la suspensión resultante. Después de este proceso no se observaron agregados en el frasco. Los ensayos de sedimentación se realizaron inmediatamente después de preparar las suspensiones.

## V23. Estabilidad.

La sedimentación de las suspensiones se estudió midiendo la evolución temporal de la fuerza electromotriz inducida en una pequeña bobina situada alrededor de la muestra. La sedimentación de las partículas de hierro micrométricas genera una disminución local de la concentración de partículas magnéticas. Como consecuencia, también disminuye la permeabilidad magnética de la zona y la fuerza electromotriz inducida. En estos ensayos se utilizó el mismo dispositivo experimental que se describió en el Apartado III.3.1.C. Una vez alcanzado el estado estacionario, se midieron las alturas de los sedimentos de hierro ( $h$ ) y se compararon con la altura ocupada inicialmente por la suspensión en el tubo de ensayo ( $h_0 = 10,4$  cm).

## V24. Propiedades de las partículas

La magnetización,  $M$ , tanto de las partículas de magnetita como de las partículas de hierro se midió en función de la intensidad de campo magnético,  $H$ , a 20 °C en un magnetómetro Manics DSM-8 (Francia).

### V25. Viscosidad de los fluidos

La viscosidad de los portadores utilizados en este estudio (ferrofluidos, queroseno y aceite de silicona) se midió a temperatura ambiente en un reómetro de esfuerzo controlado (Bohlin CS10, Reino Unido). Para evitar deslizamientos en paredes se eligió un sistema de medida consistente en cilindros concéntricos rayados (Bohlin C14).

### V26. Microscopía.

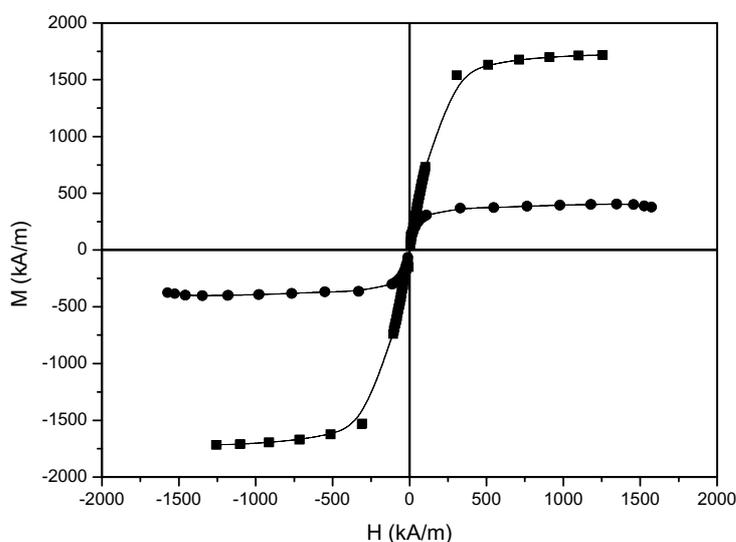
Se tomaron fotografías de las partículas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Zeiss EM 902, Alemania). Para extraer las partículas de las suspensiones, el queroseno se sustituyó por n-hexano. Se eligió este disolvente por ser muy volátil y tener una constante dieléctrica ( $\epsilon_r = 1,9$ ) muy parecida a la del queroseno ( $\epsilon_r = 1,8$ ) y, por tanto, las estructuras formadas en ambos líquidos serán similares [van Ewijk y Philipse (2001)]. Las suspensiones que se utilizaron para extraer las partículas para las fotografías TEM tenían una razón de dilución 1:1000 en comparación con las que se utilizaron en las medidas de sedimentación.

## V3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### V3.1. Propiedades de las partículas

En la Figura V.1 se muestran las curvas de magnetización de las partículas de magnetita recubiertas con ión oleato y de las partículas de hierro. Como se puede observar, ambas muestras se comportan como materiales magnéticamente blandos puesto que su ciclo de histéresis es muy estrecho. En la Tabla V.1 se muestran los parámetros magnéticos más relevantes de estas partículas obtenidos a partir de las curvas de la Figura V.1. Los valores obtenidos en el caso del hierro

para la magnetización de saturación,  $M_s$ , la magnetización remanente,  $M_r$ , y el campo coercitivo,  $H_c$ , son similares a los que Phulé y col. (1999) encontraron para partículas de hierro carbonilo de 6  $\mu\text{m}$  de diámetro. Como es de esperar en el caso de materiales superparamagnéticos, la remanencia y la coercitividad de las nanopartículas de magnetita son prácticamente nulas.



**Figra V1** Curvas de magnetización de las partículas de magnetita recubiertas con ión oleato (●) y de las partículas de hierro (■).

**Tabla V1** Magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ), campo coercitivo ( $H_c$ ) y permeabilidad relativa inicial ( $\mu_{r,p}$ ) de las partículas de hierro y de las de magnetita recubierta con ión oleato.

	$M_s$ (kA/m)	$M_r$ (kA/m)	$H_c$ (kA/m)	$\mu_{r,p}$
Hierro	$1720 \pm 150$	$11 \pm 4$	$1,5 \pm 0,6$	$132 \pm 9$
Magnetita	$410 \pm 30$	$1,9 \pm 1,3$	$1,8 \pm 1,2$	$6,7 \pm 0,4$

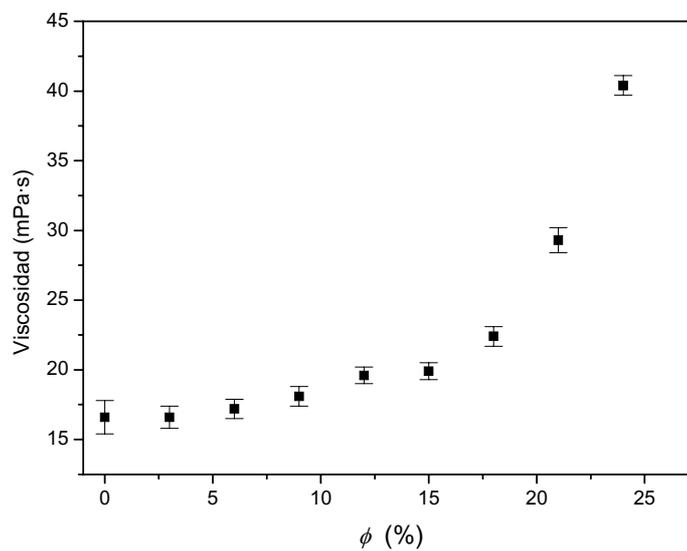
A partir de los datos de la Tabla V.1, es posible calcular la permeabilidad relativa inicial de los ferrofluidos magnetita/queroseno utilizando la teoría de Maxwell-Garnett [Garnett (1904); Garnett (1906)], según la cual:

$$\mu_r = \mu_{r,m} \frac{1 + 2\phi\beta}{1 - \phi\beta}; \quad \beta \equiv \frac{\mu_{r,p} - \mu_{r,m}}{\mu_{r,p} + 2\mu_{r,m}}, \quad (\text{V.1})$$

donde  $\mu_r$  es la permeabilidad del ferrofluido,  $\mu_{r,m}$  es la permeabilidad del medio continuo (queroseno en este caso),  $\mu_{r,p}$  es la permeabilidad de las partículas de magnetita (Tabla V.1) y  $\beta$  es el factor de contraste magnético. Los valores de  $\mu_r$  obtenidos para los distintos ferrofluidos utilizados en la formulación de los fluidos magnéticos compuestos se muestran en la Tabla V.2.

**Taba V2.** Permeabilidad relativa inicial ( $\mu_r$ ) de ferrofluidos con las fracciones de volumen de magnetita que se indican ( $\phi$ ) (véase la Ecuación V.1).

$\phi$ (%)	3	6	12	18	24
$\mu_r$	1,06	1,12	1,26	1,40	1,56



**Figura V2.** Viscosidad de los ferrofluidos magnetita/queroseno en función de la fracción de volumen de magnetita ( $\phi$ ).

### V2. Viscosidad de los ferrofluidos

Como se mencionó en apartado V.2.5, se midió la viscosidad del queroseno, del aceite de silicona y de los ferrofluidos. La viscosidad del queroseno es  $16,6 \pm 1,2$  mPa·s y la del aceite de silicona  $62,3 \pm 2,1$  mPa·s. En la Figura V.2 se representa la viscosidad de los ferrofluidos en función de la fracción de volumen de magnetita. Como se puede observar, la viscosidad aumenta con la fracción de volumen de magnetita alcanzando un valor de  $40,4 \pm 0,7$  mPa·s para la mayor de las concentraciones estudiadas ( $\phi = 24$  %).

### V3 Definición.

Con objeto de comparar las medidas de potencial inducido para las distintas suspensiones utilizadas, utilizaremos de nuevo el potencial inducido adimensional que ya definimos anteriormente (véase la sección III.3.1.C):

$$\Delta v = \frac{V(t) - V(t \rightarrow \infty)}{V(t=0) - V(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{V.2})$$

donde  $V(t)$  es el potencial instantáneo,  $V(t \rightarrow \infty)$  es el potencial en el estado estacionario y  $V(t=0)$  es el potencial inicial.

De la misma forma que en la sección III.3.1.C y suponiendo que los materiales son isótropos y lineales (como lo son la magnetita y el hierro para campos magnéticos bajos) se demuestra que:

$$\Delta v = \frac{\mu_r(t) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}{\mu_r(t=0) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{V.3})$$

donde  $\mu_r$  es la permeabilidad magnética relativa de la suspensión rodeada por la bobina sensora.

Por otro lado, teniendo en cuenta que los ferrofluidos se pueden considerar, desde un punto de vista hidrodinámico y magnético, prácticamente

como medios continuos [de Gans (2000)], se puede aplicar la teoría de Maxwell-Garnett [Garnett (1904); Garnett (1906)] a las partículas de hierro dispersas en los ferrofluidos. Así, la permeabilidad relativa de las suspensiones hierro/ferrofluido puede calcularse usando la Ecuación V.1, donde ahora  $\mu_r$  es la permeabilidad relativa de las suspensiones,  $\mu_{r,m}$  es la permeabilidad relativa del medio continuo (ferrofluido, queroseno o aceite de silicona) y  $\mu_{r,p}$  es la permeabilidad relativa de las partículas de hierro. Sustituyendo la Ecuación V.1 en la Ecuación V.3 y simplificando [nótese que  $\Phi(t \rightarrow \infty) = 0$ ], obtenemos:

$$\Delta v = \frac{\Phi(t)\beta(t)[1 - \Phi(t=0)\beta(t=0)]}{\Phi(t=0)\beta(t=0)[1 - \Phi(t)\beta(t)]}. \quad (\text{V.4})$$

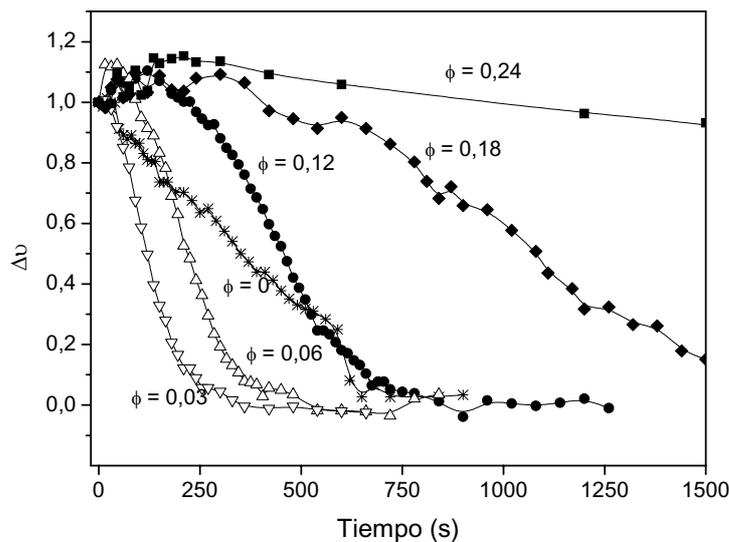
La amplitud de la intensidad de campo magnético aplicado en el dispositivo de medida de  $\Delta v$  es aproximadamente 0,6 kA/m. Para este valor de  $H$ , la permeabilidad relativa de las partículas de hierro y de los ferrofluidos puede considerarse como la inicial. Por tanto, como  $\mu_{r,p} = 132$  (Tabla V.1) y  $\mu_{r,m} \sim 1$  (Tabla V.2), entonces  $\beta \approx 1$  en todos los experimentos. Introduciendo esta aproximación en la Ecuación V.4, finalmente  $\Delta v$  se puede escribir como:

$$\Delta v \approx \frac{\Phi(t)[1 - \Phi(t=0)]}{\Phi(t=0)[1 - \Phi(t)]} \propto \frac{\Phi(t)}{1 - \Phi(t)}, \quad (\text{V.5})$$

donde  $\Phi(t)$  es la fracción de volumen instantánea de hierro en la parte de la suspensión rodeada por la bobina sensora.

En la Figura V.3 se muestra el comportamiento en sedimentación, representando  $\Delta v$  en función del tiempo, para las suspensiones hierro/magnetita. La fracción de volumen inicial de hierro es  $\Phi(t=0) = 0,1$  y la fracción de volumen de magnetita en los ferrofluidos,  $\phi$ , varía entre 0 % y 24 %. En primer lugar, y tomando como referencia la curva en ausencia de magnetita ( $\phi = 0$ ), podemos observar que la adición de pequeñas cantidades de magnetita implica un aumento de la velocidad de sedimentación (véanse las curvas para  $\phi = 0,03$  y

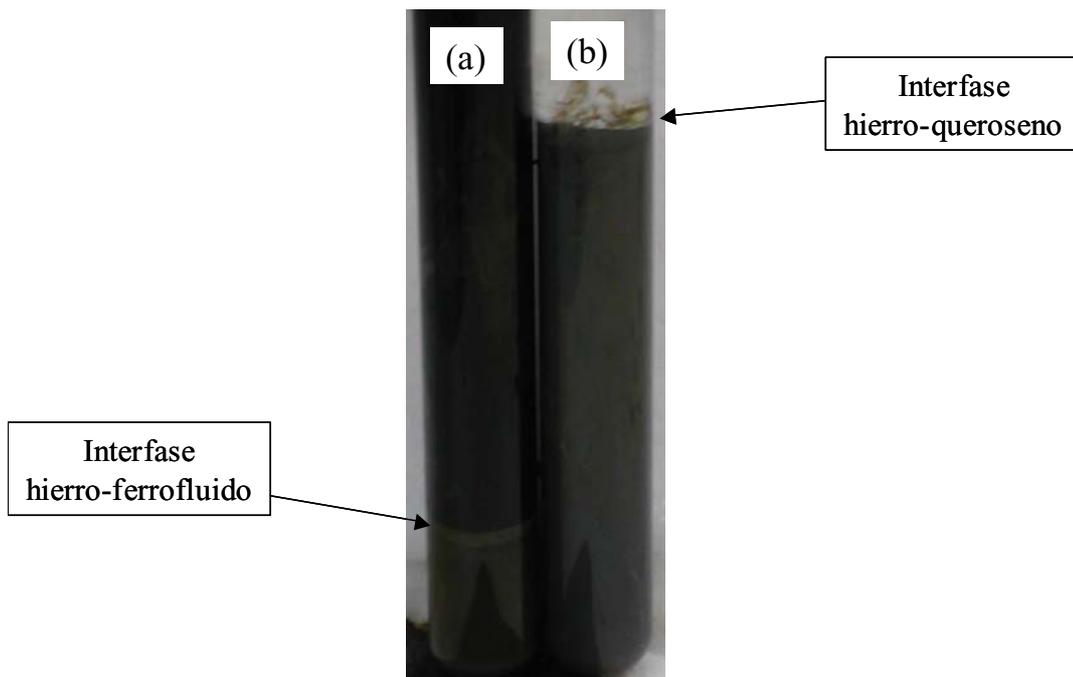
0,06). Este hecho puede atribuirse a la agregación irreversible entre las partículas de hierro en ausencia de magnetita, lo que provoca la formación de grandes agregados que se extienden entre las paredes del tubo (1 cm de diámetro), reduciendo la sedimentación gravitatoria. La agregación entre las partículas de hierro está inducida por la acción combinada de la atracción de van der Waals y la atracción magnética entre las partículas de hierro de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. La atracción magnética en ausencia de campo magnético externo se debe a la pequeña remanencia de las partículas de hierro [Phulé y col. (1999)]. Por tanto, podemos concluir que, cuando se utilizan los ferrofluidos como medios de dispersión se evita esta agregación irreversible.



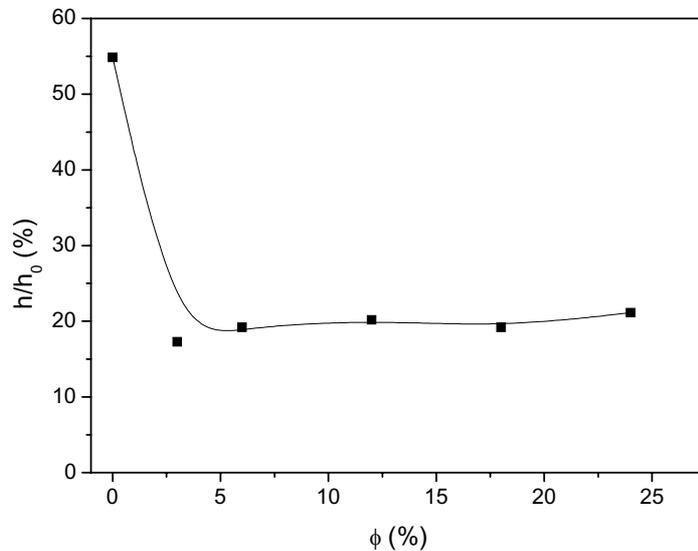
**Figura V3** Potencial inducido adimensional ( $\Delta v$ ) en función del tiempo para suspensiones de hierro (fracción de volumen inicial de hierro  $\Phi = 0,1$ ) en diferentes ferrofluidos. En la figura se indica la fracción de volumen de magnetita en los ferrofluidos,  $\phi$ .

En la Figura V.4 se muestran dos fotografías: (a) corresponde a una suspensión hierro/magnetita ( $\phi = 0,06$ ) y (b) corresponde a una típica suspensión de hierro en queroseno ( $\phi = 0$ ). Es importante destacar que la fotografías se tomaron una vez que se alcanzó el estado estacionario. En esta figura podemos

observar que la altura del sedimento en la suspensión hierro/queroseno es mayor que en la suspensión hierro/ferrofluido. Es más, este comportamiento se da independientemente de la concentración de magnetita. En la Figura V.5 se representa la altura de la interfase hierro–portador (en el estado estacionario),  $h$ , con relación a su valor inicial,  $h_0$ , en función de la fracción de volumen de magnetita,  $\phi$ . Se puede observar que la altura del sedimento en las suspensiones hierro/queroseno es demasiado grande (nótese que  $\Phi = 10\%$ ), mientras que en las suspensiones hierro/ferrofluido ( $\Phi = 10\%$ ;  $\phi$  entre  $3\%$  y  $24\%$ )  $h/h_0$  es considerablemente menor ( $\approx 20\%$ ). Estos resultados confirman la existencia de agregación irreversible en las suspensiones hierro/queroseno. Asimismo, se comprueba que una pequeña cantidad de magnetita ( $\phi = 3\%$ ) es suficiente para evitar la agregación irreversible entre micropartículas de hierro.



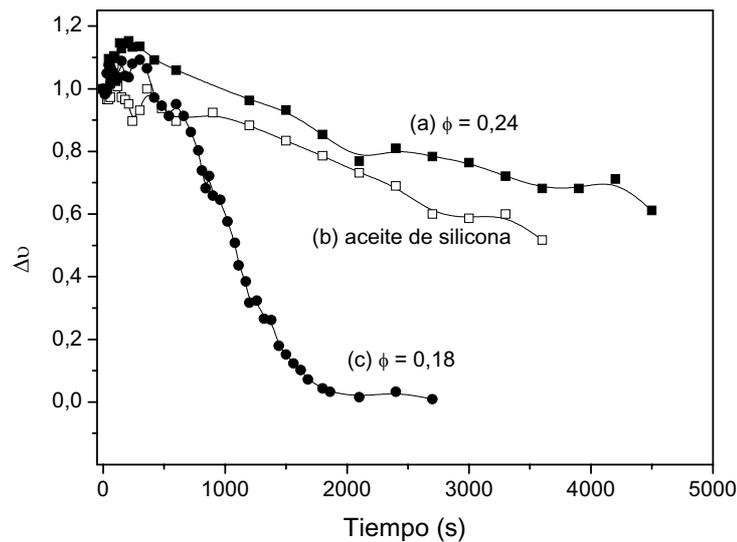
**Figura V4** Fotografías de las suspensiones en el estado estacionario: (a) hierro ( $\Phi = 0,1$ ) disperso en un ferrofluido con magnetita ( $\phi = 0,06$ ); (b) hierro ( $\Phi = 0,1$ ) disperso en queroseno puro.



**Figura V5.** Altura relativa ( $h/h_0$ ) de la interfase hierro-portador en el estado estacionario en función de la fracción de volumen de magnetita en el ferrofluido.

Volvamos de nuevo sobre los resultados mostrados en la Figura V.3 y analicemos el efecto estabilizador de las nanopartículas de magnetita. Es evidente que un aumento de la concentración de magnetita por encima de  $\phi = 12$  % implica una disminución de la velocidad de sedimentación, que en principio, podría atribuirse al aumento de la viscosidad del ferrofluido portador. Para descartar esta hipótesis, se realizó un nuevo experimento de sedimentación usando una suspensión de hierro ( $\phi = 10$  %) en aceite de silicona. En la Figura V.6 se muestra el resultado de este experimento. Como se puede observar, la velocidad de sedimentación en aceite de silicona ( $\eta = 62,3$  mPa·s) es incluso ligeramente superior a la velocidad de sedimentación en el ferrofluido con  $\phi = 24$  % ( $\eta = 40,4$  mPa·s). Por tanto, la progresiva estabilización de las suspensiones, a medida que aumenta la concentración de magnetita, no puede atribuirse únicamente al aumento de la fuerza de arrastre viscoso sobre las partículas de hierro. La mejora en la estabilidad cuando se utiliza un ferrofluido como medio de dispersión podría tener su origen en la existencia de una estructuración interna formada por las partículas en el seno de la suspensión. Esta estructura impediría la agregación

irreversible entre las partículas de hierro favorecida por la atracción de van der Waals y la atracción magnética y, además, disminuiría su velocidad de sedimentación.

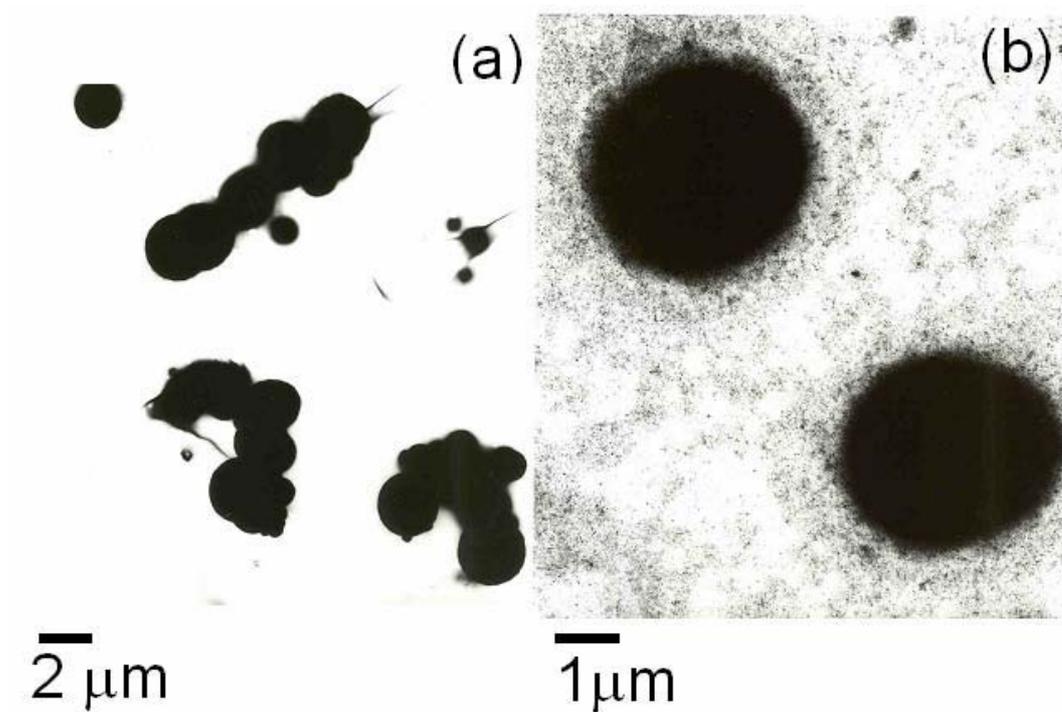


**Figura V6** Similar a la Figura V.3 pero usando los siguientes portadores: (a) ferrofluido magnetita/queroseno ( $\phi = 0,24$ ;  $\eta = 40,4$  mPa·s); (b) aceite de silicona ( $\eta = 62,3$  mPa·s); y (c) ferrofluido magnetita/queroseno ( $\phi = 0,18$ ;  $\eta = 20,4$  mPa·s).

### V.3 Microscopía.

Para investigar la formación de algún tipo de estructura interna en las suspensiones, se tomaron fotografías TEM de partículas extraídas de suspensiones diluidas (1:1000 con respecto a las utilizadas en los experimentos de sedimentación). En la Figura V.7a se muestra una fotografía de las partículas de hierro extraídas de una suspensión que inicialmente contenía un 10 % de hierro en volumen. Sorprendentemente, en la suspensión persisten estructuras tipo cadena incluso después de diluir. Como ya mencionamos en capítulos anteriores, Phulé y col. (1999) demostraron que esta agregación anisótropa se debe a la remanencia

magnética de las partículas de hierro, que junto con la atracción de van der Waals, lleva a la formación de sedimentos difíciles de redispersar.



**Figura V7** Fotografías TEM de suspensiones diluidas (1:1000 con respecto a las utilizadas en los experimentos de sedimentación): (a)  $\Phi = 0,1$ ;  $\phi = 0$ ; y (b)  $\Phi = 0,1$ ;  $\phi = 0,24$ .

En la Figura V.7b se muestra una fotografía de las partículas extraídas de una suspensión que inicialmente contenía una fracción de volumen de hierro  $\Phi = 10\%$  y de magnetita  $\phi = 24\%$ . En este caso, las estructuras de hierro tipo cadena han desaparecido y además, se observa una “nube” de nanopartículas de magnetita alrededor de cada partícula de hierro. La formación de estas “nubes” se debe con toda probabilidad a la atracción magnética dipolar entre el momento magnético permanente de las nanopartículas de magnetita y el momento magnético inducido de las partículas de hierro.

En resumen, el uso de suspensiones magnéticas extremadamente bimodales, compuestas por micropartículas de hierro y nanopartículas de magnetita (recubiertas con ácido oleico), es una forma efectiva de evitar la agregación y de reducir la velocidad de sedimentación en los fluidos magnetorreológicos.

## **V. CONCLUSIONES.**

La dificultad de redispersión junto con la rápida sedimentación de las partículas de los FMR supone una importante limitación para las aplicaciones tecnológicas de estos fluidos. Estos dos problemas pueden atenuarse en gran medida usando FMR constituidos por dos poblaciones de partículas magnéticas con tamaños radicalmente diferentes. La presencia de partículas magnéticas de tamaño micrométrico asegura, en principio, la existencia de fuerte efecto magnetorreológico. La adición de nanopartículas magnéticas conlleva una importante mejora de las propiedades de estabilidad de la suspensión en ausencia de campo magnético externo.

En este capítulo, hemos demostrado que es posible estabilizar FMR típicos usando ferrofluidos apolares como medios de dispersión. La existencia de momento magnético permanente en las partículas nanométricas favorece la formación de “nubes” de nanopartículas de magnetita alrededor de las micropartículas de hierro. Los iones oleato adsorbidos sobre las partículas de magnetita impiden por repulsión estérica la agregación entre estas partículas y entre éstas y las de hierro. Por otra parte, mantienen a las partículas de hierro lo suficientemente separadas entre sí como para que la atracción magnética entre las mismas (para  $H = 0$ ) sea prácticamente nula, de modo que resulta impedida la agregación irreversible entre partículas de hierro.



---

## Capítulo VI:

# Reología de fluidos magnéticos compuestos

---

### Resumen

En este capítulo se investigan las propiedades reológicas en estado estacionario de fluidos magnéticos compuestos por micropartículas de hierro dispersas en ferrofluidos que a su vez contienen nanopartículas de magnetita recubiertas con ión oleato. Para ello se ha utilizado un magnetorreómetro de velocidad controlada con una geometría de medida de placas paralelas.

Se ha estudiado el efecto sobre las propiedades reológicas de las siguientes variables: concentración de micropartículas de hierro, concentración de nanopartículas de magnetita e intensidad de campo magnético externo. En particular, se estudió el efecto magnetoviscoso (efecto del campo magnético sobre la viscosidad) y el efecto magnetorreológico (efecto del campo magnético sobre el esfuerzo umbral) y se comprobó la validez del modelo de cadenas, es decir, la formación de cadenas de partículas inducida por interacción magnética entre las partículas de hierro en presencia de campo externo. Este modelo se basa en la hipótesis de que las interacciones hidrodinámicas y magnetostáticas son las únicas relevantes en estos sistemas. Por tanto, la evaluación de su validez permitirá comprobar si efectivamente son estas las únicas fuerzas importantes o si el efecto de otras fuerzas (fricción con paredes, gravitatorias, etc.) influye en la estructura interna de las suspensiones.

Como se desprende del trabajo realizado, la adición de cantidades suficientemente elevadas de magnetita permite potenciar ligeramente las propiedades magnetorreológicas de las suspensiones, al tiempo que se reduce considerablemente la agregación irreversible y la sedimentación de las partículas de hierro.

---

## VI.1. INTRODUCCIÓN.

En los capítulos precedentes se comprobó que los fluidos magnéticos típicos tienen ciertas limitaciones que dificultan sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Así, la respuesta magnetoviscosa de los ferrofluidos es limitada y la de los fluidos magnetorreológicos está limitada por la sedimentación gravitatoria que no puede disminuirse satisfactoriamente con métodos tradicionales (adición de agentes tixotrópicos y adición de tensioactivos) sin enmascarar el efecto magnetorreológico.

El capítulo anterior se dedicó al estudio de la estabilidad de un nuevo tipo de fluidos magnéticos: los fluidos magnéticos compuestos, que son suspensiones mixtas de partículas multidominio y monodominio magnético. Demostramos que es posible reducir sustancialmente la sedimentación de las partículas micrométricas en estos fluidos por adición de una concentración adecuada de partículas nanométricas. Sin embargo, la incógnita que ahora surge es si estos fluidos presentan respuesta magnetorreológica y, en caso de que así sea, si es comparable a la de los fluidos magnetorreológicos. En principio, las partículas magnéticas micrométricas serán responsables de una elevada respuesta magnetorreológica bajo la acción de campos externos, no obstante, habrá que tener en cuenta el efecto de las partículas nanométricas. En este aspecto, Ginder y col. (1996) encontraron importantes aumentos de esfuerzo umbral al utilizar ferrofluidos como medios de dispersión. Chen y col. (1998) y Chin y col. (2001) encontraron resultados similares al añadir partículas ferromagnéticas de tamaño nanométrico a suspensiones previamente preparadas de hierro micrométrico. El aumento del efecto magnetorreológico al utilizar ferrofluidos como medios de dispersión se debe al incremento en la energía de interacción magnética en presencia de un campo magnético externo de intensidad dada. Una partícula de permeabilidad magnética relativa  $\mu_p$ , que se encuentra inmersa en un fluido de

permeabilidad relativa  $\mu_f$ , adquiere un momento magnético en presencia de un campo magnético externo de intensidad  $\vec{H}_0$  dado por:

$$\vec{m} = 4\pi\mu_0\mu_f\beta a^3\vec{H}_0, \quad (\text{VI.1})$$

donde  $a$  es el radio de la partícula,  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío y  $\beta = (\mu_p - \mu_f)/(\mu_p + 2\mu_f)$  es el factor de contraste magnético. En estas condiciones, la energía de interacción magnética entre dos dipolos de momentos  $\vec{m}_1$  y  $\vec{m}_2$  es la siguiente [Bossis y col. (2002)]:

$$W = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_f} \left( \frac{\vec{m}_1\vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1\vec{r})(\vec{m}_2\vec{r})}{r^5} \right), \quad (\text{VI.2})$$

donde  $\vec{r}$  es el vector que une los centros de las partículas 1 y 2. Teniendo en cuenta la expresión de  $\vec{m}$  dada por la Ecuación VI.1, podemos comprobar que  $W \propto \beta^2\mu_f$  por lo que, por ejemplo, si se sustituye un líquido portador de permeabilidad relativa 1 por otro portador de permeabilidad relativa 2 la energía de interacción magnética y, consecuentemente, el efecto magnetorreológico, aumentarán aproximadamente al doble (nótese que el factor de contraste magnético es en general aproximadamente igual a 1 ya que  $\mu_p$  suele ser mucho más mayor que  $\mu_f$ ).

A la vista de todo lo anterior, los fluidos magnéticos compuestos se presentan como materiales muy prometedores: en el capítulo anterior se probó que es posible reducir notablemente la sedimentación de las partículas micrométricas de un fluido magnetorreológico utilizando ferrofluidos como medios de dispersión. Además, el efecto magnetorreológico podría aumentar considerablemente en estos fluidos (en el Capítulo V se calculó la permeabilidad relativa de los ferrofluidos utilizados en este trabajo obteniéndose valores de hasta 1,56).

El objetivo de este capítulo es el estudio detallado de las propiedades reológicas en estado estacionario, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado, de fluidos magnéticos compuestos preparados como se describió en el capítulo anterior. En concreto, se ha analizado el efecto que tiene la concentración de nanopartículas de magnetita sobre las propiedades reológicas de estos fluidos. En primer lugar, se han utilizado modelos empíricos (ecuación de Cross) para caracterizar las propiedades viscosas de las suspensiones. A continuación, se ha analizado la relación entre la viscosidad aparente y el número de Mason y se ha comparado con las predicciones del modelo de cadenas [Martin y Anderson (1996)]. Por último, se han calculado los esfuerzos umbrales estáticos y dinámicos de las suspensiones y se ha comprobado la validez del modelo de cadenas [Bossis y col. (2002)]. En particular, se ha estudiado la dependencia del esfuerzo umbral con la fracción de volumen de partículas multidominio magnético. También se ha analizado la dependencia del esfuerzo umbral respecto a la intensidad de campo magnético aplicado para una fracción de volumen dada.

## **VI.2. MATERIALES Y MÉTODOS.**

### **VI.2.1.- Materiales.**

Los medios de dispersión utilizados en este estudio fueron ferrofluidos compuestos por nanopartículas de magnetita recubiertas por iones oleato dispersas en queroseno preparados como se describió en el Capítulo II. También se ha utilizado queroseno puro (Sigma-Aldrich, Alemania) de  $16,6 \pm 1,2$  mPa·s de viscosidad, como medio de dispersión. En ambos medios de dispersaron partículas de hierro de  $930 \pm 330$  nm de diámetro (BASF, Alemania). Las principales características de estas partículas se describieron en los Capítulos III y V.

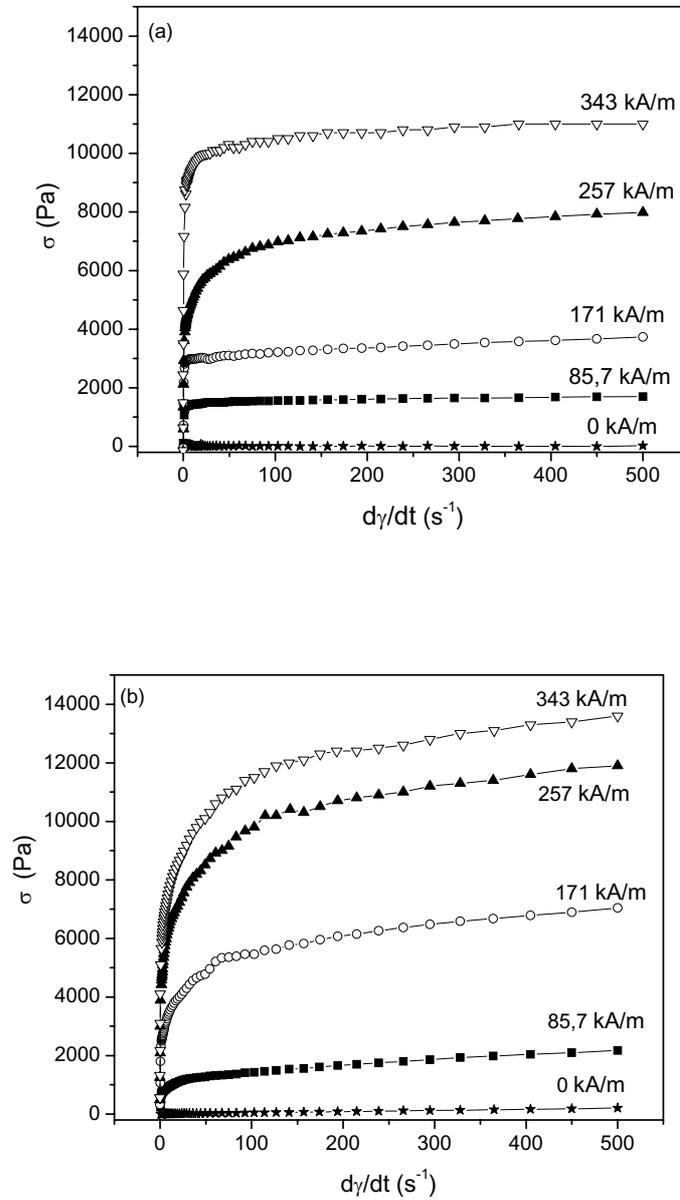
### VI.2.2.- Preparación de las suspensiones.

Las suspensiones se prepararon mediante agitación mecánica y ultrasónica como se describe en el Capítulo V. La fracción de volumen de hierro,  $\Phi$ , se varió entre el 10 % y el 31,6 %, y la fracción de volumen de magnetita,  $\phi$ , osciló entre el 0 % y el 21,6 %. Una vez que la suspensión alcanzaba la homogeneidad deseada, se depositaban inmediatamente 110  $\mu\text{L}$  de la misma entre las placas del magnetorreómetro y se comenzaban las medidas reológicas.

### VI.2.3.- Magnetorreología.

Las propiedades magnetorreológicas de las suspensiones se midieron a  $25,0 \pm 0,1$  °C en un magnetorreómetro de velocidad controlada (MCR 300 Physica-Anton Paar, Austria). Se utilizó una geometría de medida de placas paralelas de 0,02 m de diámetro con una separación de 0,35 mm entre las mismas.

Las muestras se sometieron a rampas de velocidad de deformación creciente y se determinaron los correspondientes esfuerzos umbrales y las viscosidades dinámicas para diferentes concentraciones de hierro y magnetita. Para asegurar la reproducibilidad de los experimentos es necesario controlar la historia mecánica y magnética previa de las suspensiones. Por esta razón, las muestras se depositaban entre las placas paralelas y se cizallaban inmediatamente durante 30 s, en ausencia de campo, a una velocidad de  $500 \text{ s}^{-1}$ . Esta velocidad de deformación es suficientemente elevada como para asegurar una distribución uniforme de partículas y unas condiciones iniciales reproducibles. A continuación, se aplicaba un campo magnético (hasta  $H = 343 \text{ kA/m}$ ) durante 30 s de espera, sin cizallar la muestra. Finalmente, se comenzaban las medidas reológicas manteniendo la misma intensidad de campo magnético que se había aplicado durante los 30 s de espera anteriores. Se dejó transcurrir un tiempo de 2 s entre dos escalones consecutivos en la rampa de velocidad de deformación.

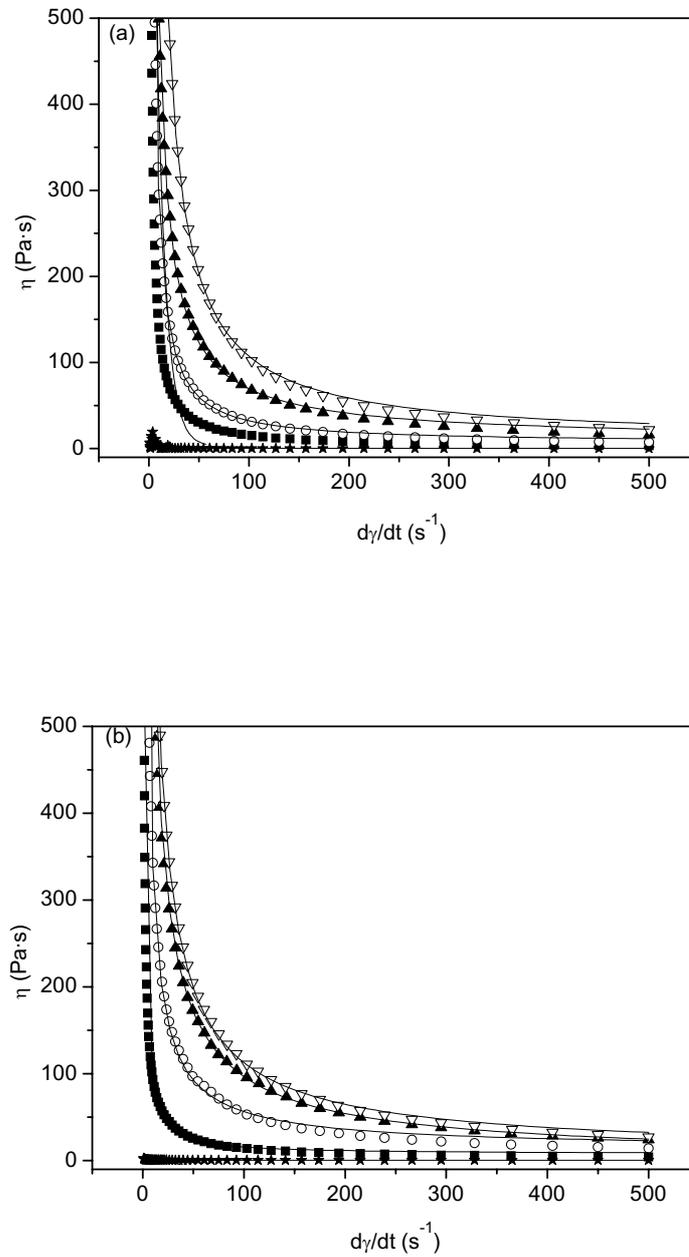


**Figura VI.1.** Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para suspensiones en queroseno con las siguientes fracciones de volumen de partículas: (a) 10 % de hierro; (b) 10 % de hierro y 21,6 % de  $Fe_3O_4$ . Se indican los valores de la intensidad de campo magnético aplicado ( $H$ ).

## VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### VI.3.1.- Efecto magnetoviscoso.

Se investigaron las propiedades reológicas en estado estacionario de las suspensiones tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado. A modo de ejemplo, en la Figura VI.1 se representa el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para una suspensión de hierro en queroseno con una fracción de volumen de sólidos del 10 % (Figura VI.1a) y para otra suspensión con la misma cantidad de hierro y además una fracción de volumen de magnetita del 21,6 % (Figura VI.1b). Como se puede observar, ambas suspensiones muestran efecto magnetorreológico, es decir, la aplicación de un campo magnético provoca cambios de viscosidad de varios órdenes de magnitud y la aparición de esfuerzo umbral. Por otro lado, la transición desde sólido elástico (estado en el que la muestra no fluye –esfuerzo de cizalla inferior al esfuerzo umbral–) hasta líquido newtoniano (estado en el que la muestra fluye como un líquido newtoniano –esfuerzo de cizalla mucho mayor al esfuerzo umbral–) es considerablemente diferente en ambas suspensiones. Así, mientras en la suspensión que contiene sólo hierro (Figura VI.1a) esta transición es muy brusca (ocurre para velocidades de deformación menores a  $10 \text{ s}^{-1}$ ), en la suspensión que contiene hierro y magnetita (Figura VI.1b) la transición se completa sólo después de alcanzar los  $100 \text{ s}^{-1}$ . Se encontraron resultados similares en el caso de las demás suspensiones hierro y hierro-magnetita estudiadas. Este fenómeno, es consecuencia de la existencia de estructuras complejas de hierro y magnetita en estos sistemas bimodales. La presencia de estructuras hierro-magnetita en este tipo de suspensiones, como consecuencia de la interacción magnética entre ambos tipos de partículas, se probó en el Capítulo V.



**Figura VI.2.** Viscosidad en función de la velocidad de deformación para suspensiones con: (a) 10 % en volumen de hierro; (b) 10 % en volumen de hierro y 21,6 % en volumen de  $Fe_3O_4$ . Intensidad de campo magnético:  $\star$ : 0 kA/m;  $\blacksquare$ : 85.7 kA/m;  $\circ$ : 171 kA/m;  $\blacktriangle$ : 257 kA/m;  $\nabla$ : 343 kA/m. Las líneas continuas corresponden a los mejores ajustes a la ecuación de Cross (Ecuación VI.3).

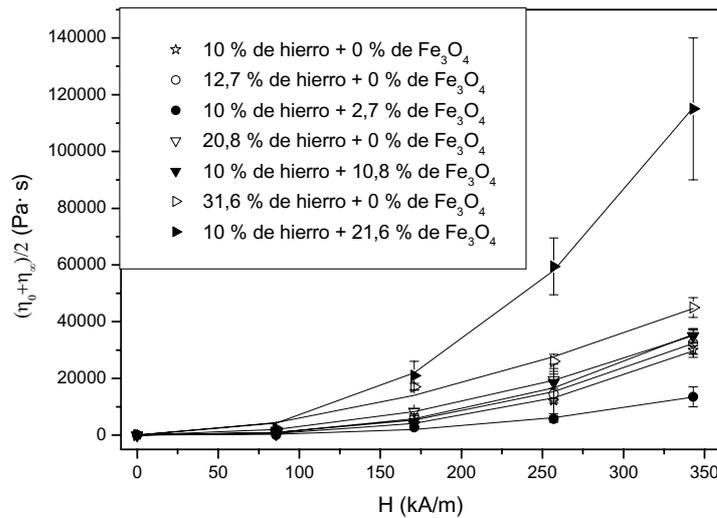
En la Figura VI.2 se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación para una suspensión que contiene solamente hierro (Figura VI.2a) y para otra suspensión con hierro y magnetita (Figura VI.2b). Se obtuvieron tendencias similares para el resto de las suspensiones. Como podemos observar, las suspensiones, tanto en presencia como en ausencia de magnetita, muestran un intenso comportamiento fluidificante a velocidades de deformación bajas y moderadas. Posteriormente, para velocidades de deformación elevadas, las curvas alcanzan un “plateau”, como consecuencia de la completa destrucción de los agregados inducidos por el campo magnético.

Los datos experimentales como los de la Figura VI.2 se ajustaron a la ecuación de Cross [Cross (1965); Barnes y col. (1989)]:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^m} \quad (\text{VI.3})$$

$\eta_0$  es la viscosidad para  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ,  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad para  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ,  $\dot{\gamma}_c$  es la velocidad de deformación para la cual  $\eta = (\eta_0 + \eta_{\infty})/2$ . Estos parámetros, junto con  $m$ , se utilizaron como parámetros de ajuste. En la Figura VI.3 se representa  $(\eta_0 + \eta_{\infty})/2$  en función de la intensidad de campo magnético,  $H$ , para diferentes suspensiones de hierro o de hierro y magnetita. Como se puede observar, las curvas correspondientes a las suspensiones que contienen solamente hierro prácticamente se superponen. La adición de pequeñas cantidades de magnetita implica una disminución de la magnitud  $(\eta_0 + \eta_{\infty})/2$  con respecto a su valor en ausencia de magnetita. En cambio, esta magnitud aumenta fuertemente cuando se aumenta la concentración de magnetita. Estos resultados se pueden interpretar en términos de la competición entre dos fenómenos: (a) el recubrimiento de las partículas de hierro con partículas de magnetita que dificulta la aproximación entre las partículas de hierro en presencia de campo aplicado; y (b) el aumento de la permeabilidad del portador a medida que aumenta la concentración de magnetita, que provoca un aumento de la energía de interacción entre las

partículas de hierro para una misma intensidad de campo magnético externo (véase la Ecuación VI.2). Por tanto, se puede concluir que el fenómeno (a) domina a baja concentración de magnetita, mientras que el (b) se hace más importante para elevadas concentraciones de magnetita.



**Figura VI.3.**  $(\eta_0 + \eta_\infty)/2$  en función de la intensidad de campo magnético,  $H$ , para las suspensiones que se indican en la figura.

Con objeto de estudiar la dependencia de  $(\eta_0 + \eta_\infty)/2$  con la intensidad de campo magnético, los datos de la Figura VI.3 se ajustaron a una ley potencial:

$$(\eta_0 + \eta_\infty)/2 = a + bH^t. \quad (\text{VI.4})$$

Los valores de  $t$  correspondientes a los mejores ajustes se muestran en la Tabla VI.1. Podemos observar dos cosas: en primer lugar,  $t$  disminuye a medida que la concentración total de sólidos aumenta. Esto puede ser consecuencia de la saturación del efecto magnetorreológico a medida que aumenta la fracción de volumen de sólidos. En segundo lugar, al reemplazar parte del hierro por magnetita (para  $\phi_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \geq 10\%$ ) se consigue una dependencia más fuerte con el campo ( $t$  aumenta). De nuevo, estos resultados refuerzan la hipótesis sobre la competición entre los efectos del recubrimiento del hierro con las partículas de

magnetita y del aumento de la permeabilidad relativa del portador cuando contiene magnetita libre.

**Tabla VI.1.** Valores de  $t$  que corresponden a los mejores ajustes de los datos de la Figura VI.3 a la Ecuación VI.4.

Suspensión	10% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,7% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 2,7% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	20,8% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 10,8% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	31,6% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 21,6% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
$t$	2,8±0,3	2,59±0,13	<b>2,70±0,22</b>	2,07±0,05	<b>2,6±0,3</b>	1,66±0,20	<b>2,39±0,07</b>

### VI.3.2.- Efecto magnetoviscoso: modelo de cadenas.

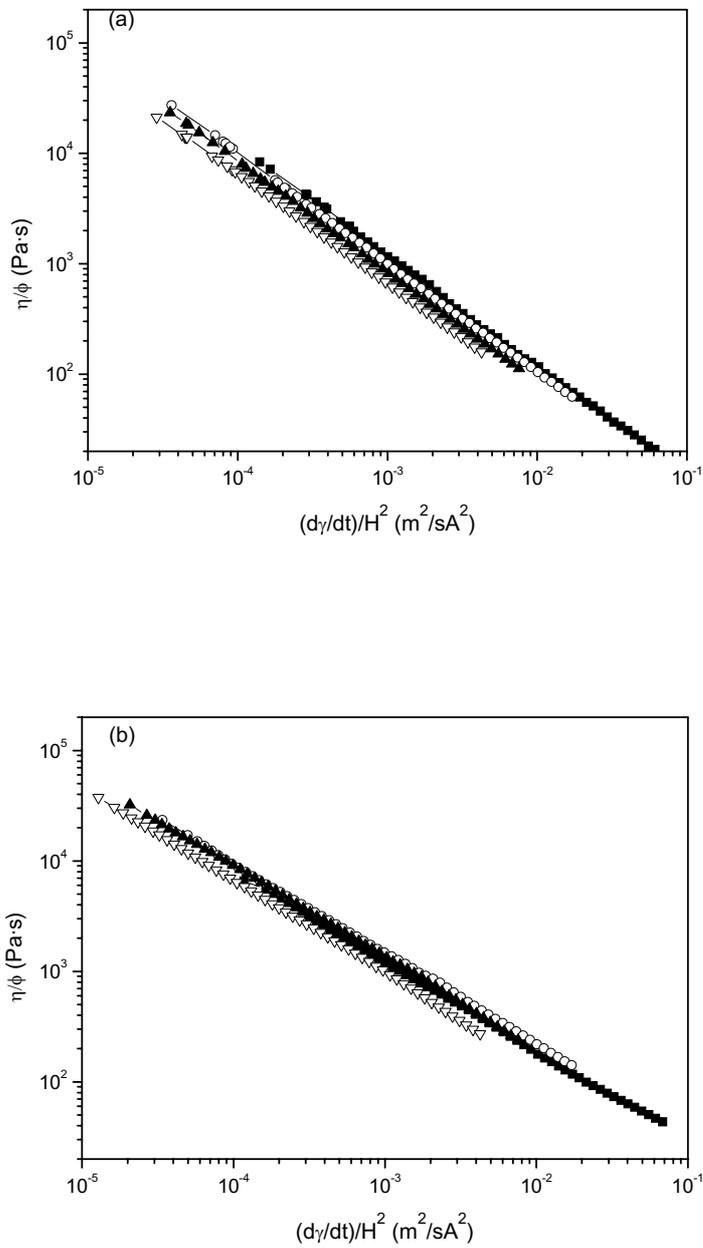
El modelo de formación de cadenas de partículas por interacción magnética [Bossis y col. (2002); Martin y Anderson (1996)] se basa en la suposición de que se forma una red cúbica de cadenas de partículas alineadas con el campo. Asimismo, en el modelo se supone que las cadenas se deforman de forma afín con el campo. Este modelo predice la siguiente relación entre la viscosidad específica,  $\eta_F$ , y el número de Mason,  $M_n$  [Martin y Anderson (1996)]:

$$\eta_F \equiv \frac{\eta - \eta_\phi}{\Phi \eta_c} = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1}, \quad (VI.5)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad aparente,  $\eta_c$  es la viscosidad del líquido portador,  $\eta_\phi$  es la viscosidad para valores del número de Mason tendiendo a infinito y  $\Phi$  es la fracción de volumen de partículas multidominio magnético. El número de Mason se define como la razón entre las fuerzas hidrodinámicas y magnetostáticas:

$$Mn = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2\mu_0 \mu_c \beta^2 H^2}, \quad (VI.6)$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación y  $\beta$  el factor de contraste magnético.  $\mu_0$  y  $\mu_c$  son la permeabilidad magnética del vacío y del portador respectivamente. Es interesante destacar que la magnitud  $\dot{\gamma}/H^2$  es proporcional al número de Mason [Goodwin y col. (1997)].



**Figura VI.4.** Viscosidad escalada por la fracción de volumen de hierro,  $\eta/\Phi$ , en función de la velocidad de deformación escalada por el cuadrado de la intensidad de campo magnético,  $(d\gamma/dt)/H^2$ . (a) Suspensión con un 31,6 % de hierro; (b) suspensión con un 10 % de hierro y 21,6 % de magnetita. Intensidad de campo magnético: ■: 85.7 kA/m; ○: 171 kA/m; ▲: 257 kA/m; ▽: 343 kA/m.

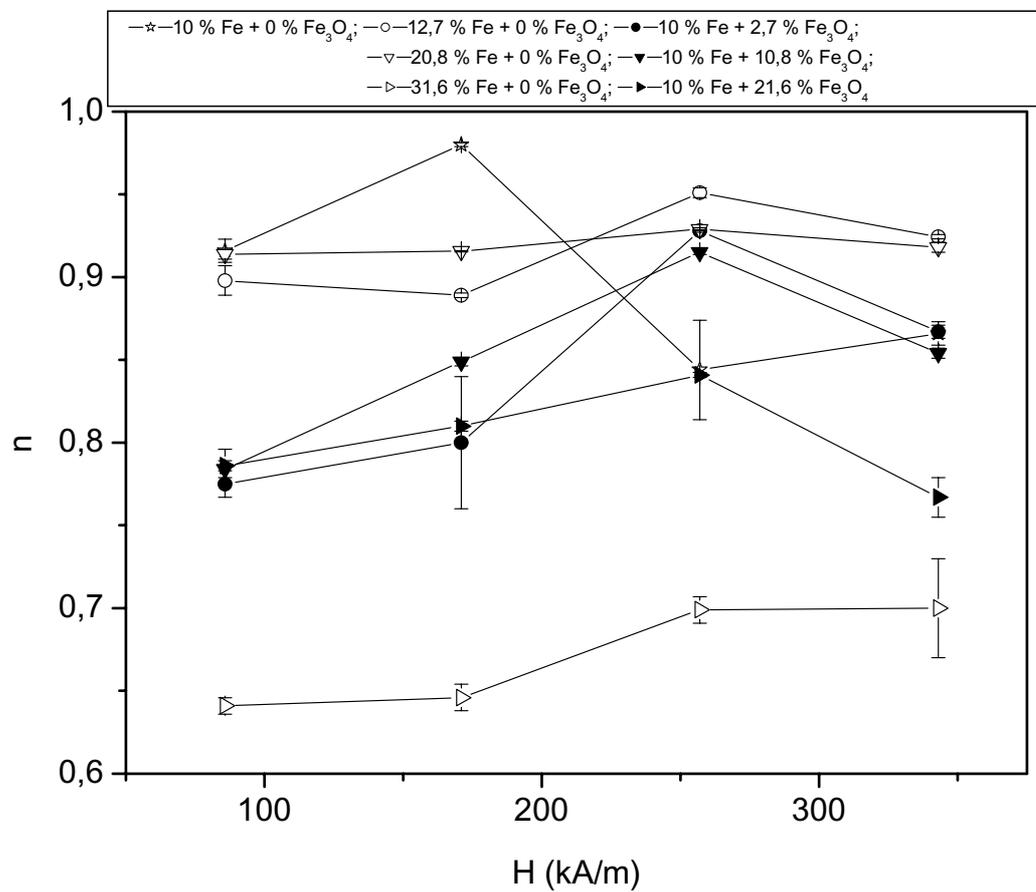
A modo de ejemplo, en la Figura VI.4 se representa  $\eta/\Phi$  en función de  $\dot{\gamma}/H^2$  para una suspensión de hierro en queroseno (Figura VI.4a) y para una suspensión mixta hierro-magnetita en queroseno (Figura VI.4b). Como se puede observar, las curvas correspondientes a diferentes campos magnéticos colapsan, tanto en presencia como en ausencia de magnetita, aunque este colapso es ligeramente mejor en la suspensión hierro-magnetita (Figura VI.4b). Además, podemos observar que los valores de la viscosidad reducida,  $\eta/\Phi$ , son ligeramente más elevados en la suspensión hierro-magnetita que en la suspensión que contiene sólo hierro. Se encontraron resultados similares para las otras suspensiones estudiadas, que no mostramos aquí por brevedad. El mejor colapso observado en presencia de magnetita, junto el hecho de que los valores de la viscosidad reducida sean ligeramente superiores, indica una mayor rigidez de las estructuras en forma de cadena en presencia de las partículas nanométricas.

Con objeto de comparar el exponente previsto en la ley potencial de la Ecuación VI.5 con nuestros resultados experimentales, las curvas como las de Figura VI.4 se ajustaron a la ecuación:

$$\frac{\eta}{\Phi} = \frac{\eta_\phi}{\Phi} + c \left( \frac{\dot{\gamma}}{H^2} \right)^{-n}. \quad (\text{VI.7})$$

Aquí  $\eta_\phi/\Phi$ ,  $c$  y  $n$  son parámetros de ajuste. Los valores de  $n$  correspondientes a los mejores ajustes se representan en la Figura VI.5 en función de la intensidad de campo magnético. Como se puede observar, todos los valores de  $n$  son menores a los que predice el modelo de cadenas ( $n = 1$ ). Otros autores han obtenido valores de  $n$  inferiores a 1 al estudiar fluidos magnetorreológicos típicos [Felt y col. (1996); Volkova (1998)] o ferrofluidos inversos [de Gans (1999b)]. Probablemente, el hecho de que los valores experimentales de  $n$  sean menores que el que predice el modelo de cadenas libres tenga su origen en la fricción de las cadenas de partículas con las paredes de la célula de medida. El modelo de cadenas libres supone que la longitud de las cadenas es mucho menor que la distancia entre los placas de la geometría de medida. Sin embargo, a medida que el esfuerzo

de cizalla disminuye, la longitud media de las cadenas aumenta y la influencia de las paredes, y por tanto la fricción con las cadenas, se hace más importante. En este contexto, es interesante destacar que mediante simulación computacional en la que las fuerzas hidrodinámicas se modelan mediante fricción de Stokes y sólo se tienen en cuenta las interacciones dipolares, se obtuvo un exponente de 0,84 [Chen y col. (1995)], que es muy similar a los que se obtiene experimentalmente en las suspensiones hierro-magnetita (véase la Figura VI.5).



**Figura VI.5.** Valores del exponente  $n$ , correspondientes a los mejores ajustes de curvas como las de la Figura VI.4 a la Ecuación VI.7, en función de la intensidad de campo magnético para las suspensiones que se indican en la Figura.

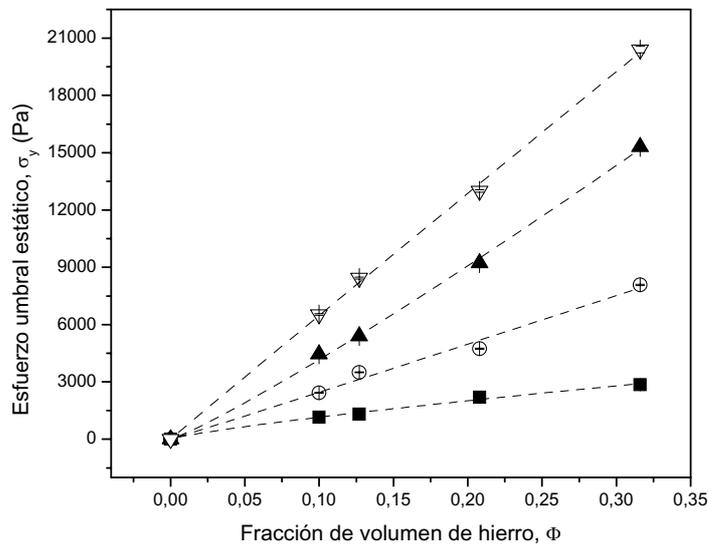
Por otro lado, observamos que  $n$  no muestra dependencia pronunciada con la intensidad de campo magnético: para una suspensión dada, las variaciones de  $n$  están dentro de un intervalo de 0,15. Finalmente, los valores de  $n$  para suspensiones que contienen magnetita son bastante similares, mientras que en el caso de suspensiones que sólo contienen hierro, la dependencia con la concentración de sólidos es bastante pronunciada. Estos resultados sugieren la formación de cadenas “regulares” de partículas en las suspensiones hierro-magnetita. En las suspensiones que contienen solamente hierro, la sedimentación gravitatoria, y como consecuencia la formación de cadenas “irregulares”, es probablemente la causa por la que el exponente experimental se desvía del obtenido considerando la fricción cadenas-paredes.

### VI.3.3.- Efecto magnetorreológico: esfuerzo umbral estático.

El modelo de cadenas antes mencionado [véase Bossis y col. (2002)], en el caso de partículas con permeabilidad magnética mucho mayor que la del medio de dispersión, predice la siguiente relación entre el esfuerzo umbral,  $\sigma_y$ , la intensidad de campo magnético,  $H$ , y la fracción de volumen de partículas multidominio magnético en suspensión,  $\Phi$ :

$$\sigma_y = 2.31\Phi\mu_0M_s^{1/2}H^{3/2}, \quad (\text{VI.8})$$

donde  $M_s$  es la magnetización de saturación de las partículas y  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío. En fluidos magnetorreológicos típicos la proporcionalidad entre el esfuerzo umbral y la fracción de volumen de partículas multidominio magnético, prevista por la Expresión VI.8 es válida para fracciones de volumen no muy altas ( $\Phi \approx 0,2 - 0,3$ ) [Krdonsky y col. (1990); Rankin y col. (1999)], mientras que a mayores fracciones de volumen el exponente de  $\Phi$  es mayor que 1 [Chin y col. (2001); Volkova y col. (2000)]. Sin embargo, el estudio de la validez de la Expresión VI.8 es todavía un campo abierto a la investigación y en el caso de los fluidos magnéticos compuestos completamente inédito.



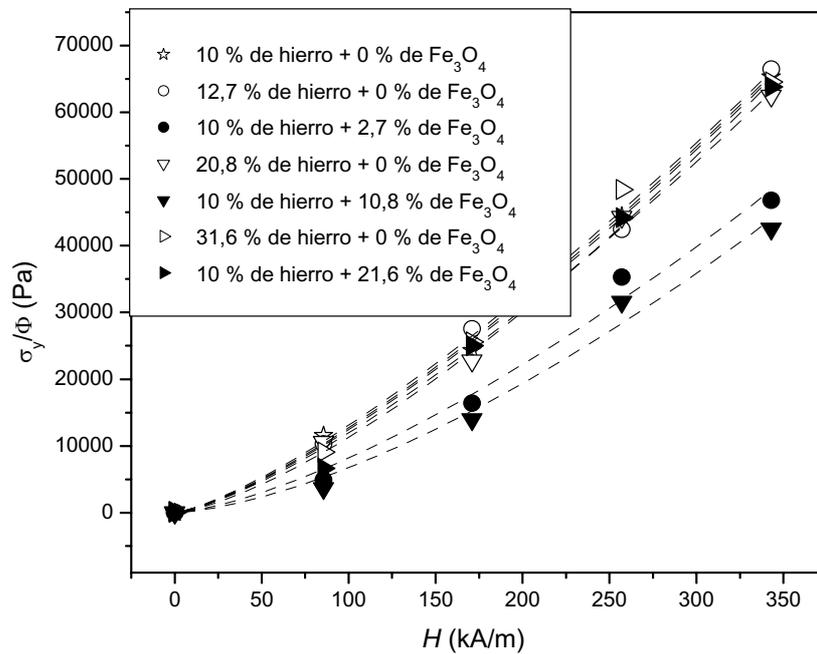
**Figura VI.6.** Esfuerzo umbral estático en función de la fracción de volumen de hierro. Intensidad de campo magnético: ■: 85.7 kA/m; ○: 171 kA/m; ▲: 257 kA/m; ▽: 343 kA/m. Las líneas discontinuas corresponden a los mejores ajustes a  $\sigma_y = a\Phi^n$ .

A partir de representaciones como las de la Figura VI.1 calculamos los esfuerzos umbrales estáticos de las suspensiones (valor de esfuerzo correspondiente a la zona plana central en representaciones con escala doblemente logarítmica). En la Figura VI.6 se representa el esfuerzo umbral en función de la fracción de volumen de hierro para suspensiones que sólo contienen hierro. Estos datos experimentales se pueden ajustar a una ley potencial  $\sigma_y = a\Phi^n$ . De este modo, se puede determinar la dependencia del esfuerzo umbral estático con la fracción de volumen de hierro. En la Tabla VI.2 se muestran los valores de  $a$  y de  $n$  que corresponden al mejor ajuste para cada valor de la intensidad de campo magnético. Como se puede observar, todos los valores de  $n$  son muy similares al que predice el modelo de cadenas ( $n = 1$ ). La media de los valores experimentales es  $n = 0,98 \pm 0,07$  y por tanto, se puede concluir que existe dependencia lineal

entre el esfuerzo umbral estático y la fracción de volumen de hierro en suspensiones de hierro. Krudonsky y col. (1990) y Rankin y col. (1999) encontraron valores de  $n$  similares para fluidos magnetorreológicos con concentración de partículas no muy elevada ( $\Phi = 0,2 - 0,3$ ).

**Tabla VI.2.** Valores de  $a$  y de  $n$  que corresponden al mejor ajuste de los datos experimentales de la Figura VI.6 a la función  $\sigma_y = a\Phi^n$ .

H (kA/m)	$a$ (Pa)	$n$
85,7	$7300 \pm 800$	$0,80 \pm 0,07$
171	$26000 \pm 4000$	$1,02 \pm 0,11$
257	$56000 \pm 3000$	$1,12 \pm 0,04$
343	$63000 \pm 3000$	$0,99 \pm 0,03$



**Figura VI.7.** Esfuerzo umbral estático normalizado,  $\sigma_y/\Phi$ , en función de la intensidad de campo magnético para suspensiones con las fracciones de hierro y magnetita que se indican. Las líneas discontinuas corresponden a los mejores ajustes a  $\sigma_y/\Phi = bH^n$ .

Con objeto de comparar los esfuerzos umbrales de las suspensiones y teniendo en cuenta la relación lineal entre el esfuerzo umbral y la fracción de volumen de hierro, en la Figura VI.7 se representa el esfuerzo umbral normalizado por la fracción de volumen de hierro en función de la intensidad de campo magnético. Como se puede observar, todas las curvas colapsan excepto las correspondientes a las suspensiones que contienen un 10 % de hierro y además un 2,7 % ó 10,8 % de magnetita. Consecuentemente, se puede concluir que la adición de cantidades pequeñas o moderadas de magnetita implica una disminución del esfuerzo umbral normalizado ( $\sigma_y/\Phi$ ). Por el contrario, la adición de elevadas cantidades de magnetita no produce efecto significativo sobre el valor del esfuerzo umbral normalizado.

**Tabla VI.3.** Valores de  $b$  y  $p$  que corresponden a los mejores ajustes de los datos de la Figura VI.7 a la función  $\sigma_y/\Phi = bH^p$ .

Muestra	$b$ (Pa·m <sup>p</sup> /kA <sup>p</sup> )	$p$
10 % Fe + 0 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26 ± 9	1,34 ± 0,06
12,7 % Fe + 0 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	28 ± 14	1,33 ± 0,09
10 % Fe + 2,7 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11 ± 12	1,44 ± 0,20
20,8 % Fe + 0 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24 ± 12	1,35 ± 0,09
10 % Fe + 10,8 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6 ± 8	1,52 ± 0,22
31,6 % Fe + 0 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31 ± 22	1,31 ± 0,12
10 % Fe + 21,6 % Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17 ± 10	1,42 ± 0,10

El modelo de cadenas predice una relación potencial con exponente 3/2 entre el esfuerzo umbral y la intensidad de campo magnético (Ecuación VI.8). Para comprobar esta ley potencial, los datos de la Figura VI.7 se ajustaron a la función  $\sigma_y/\Phi = bH^p$  (véase la Figura VI.7). Los parámetros de los mejores ajustes se muestran en la Tabla VI.3. Como se puede observar, todos los valores de  $p$  son parecidos al que predice el modelo de cadenas (1,5). Para comparar los valores de  $p$  obtenidos en suspensiones de hierro y en las de hierro-magnetita, se ha realizado un test de la  $t$  de Student al 95 % de confianza obteniéndose que no hay

diferencias significativas entre los valores de  $p$  de las suspensiones sin y con magnetita. Lo que sí se puede afirmar es que en ausencia de magnetita, los valores de  $p$  son significativamente inferiores a 1,5, mientras que en presencia de magnetita estos valores son muy próximos e incluso superiores a 1,5. De nuevo, esto parece indicar que en presencia de magnetita se forman cadenas “regulares” de partículas mientras que en ausencia de magnetita no se forman cadenas “regulares”, probablemente debido a la sedimentación gravitatoria de las partículas de hierro.

Los resultados obtenidos sugieren de nuevo la competición entre los efectos del recubrimiento del hierro con las partículas de magnetita y del aumento de la permeabilidad relativa del portador cuando contiene magnetita libre. El primer fenómeno es de nuevo el dominante para bajas concentraciones de partículas de magnetita, mientras que los efectos de ambos fenómenos sobre el esfuerzo umbral estático parecen compensarse para elevadas concentraciones de magnetita.

#### **VI.3.4.- Efecto magnetorreológico: esfuerzo umbral dinámico.**

A partir de gráficas como la de la Figura VI.1 también se calcularon los valores del esfuerzo umbral dinámico de las suspensiones. Para ello, los datos correspondientes a elevadas velocidades de deformación (valores de esfuerzo muy superiores al esfuerzo umbral) se ajustaron a una recta mediante el método de los mínimos cuadrados y como esfuerzo umbral dinámico se tomó la ordenada en el origen del ajuste.

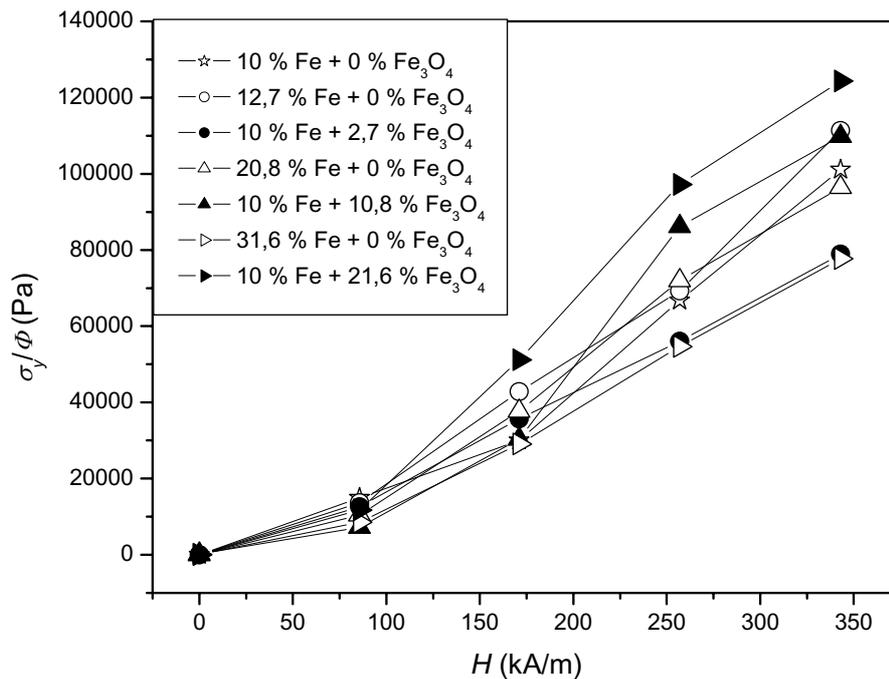
En la Figura VI.8 se representa el esfuerzo umbral dinámico normalizado por la fracción de volumen de hierro en función de la intensidad de campo magnético, para las distintas suspensiones estudiadas. Si se comparan los resultados mostrados en esta figura con los de la Figura VI.7 (esfuerzos umbrales

estáticos), llaman la atención dos diferencias importantes: la primera de ellas es el hecho de que no existe proporcionalidad entre el esfuerzo umbral y la fracción de volumen de hierro en las suspensiones que solamente contienen hierro. Se puede observar que los valores de  $\sigma_y/\Phi$  para distintas suspensiones de hierro no colapsan. Esta ausencia de colapso se debe probablemente a la agregación irreversible entre las partículas de hierro, lo que dificulta la estructuración en presencia de campo magnético. Esta agregación es tanto más importante cuanto mayor es la concentración de sólidos en suspensión, lo que justificaría el hecho de que sea precisamente la suspensión con mayor concentración de hierro la que presente los valores más bajos de esfuerzo umbral normalizado.

La segunda diferencia (respecto a los resultados obtenidos en esfuerzo umbral estático) es que, mientras los valores de esfuerzo umbral estático de las suspensiones hierro-magnetita eran menores o comparables a los de la suspensión con sólo un 10 % de hierro, los valores de esfuerzo umbral dinámico de las suspensiones hierro-magnetita con moderado o alto contenido de magnetita son más elevados que los de la suspensión con un 10 % de hierro. Esto es consecuencia del hecho de que el esfuerzo umbral dinámico cuantifica de forma más precisa el punto donde todas las estructuras internas se rompen (la suspensión fluye como un líquido newtoniano), mientras que el esfuerzo umbral estático corresponde al punto donde las suspensiones empiezan a fluir. Por tanto, estas diferencias entre los valores de los esfuerzos umbrales estáticos y dinámicos se deben a la existencia, en las suspensiones mixtas, de estructuras hierro-magnetita más difíciles de romper.

Por último, obsérvese en la Figura VI.8, que la adición de pequeñas cantidades de magnetita (2,7 %) implica una disminución del esfuerzo umbral dinámico con respecto a la suspensión en ausencia de magnetita. A partir de este punto, un aumento de la concentración de magnetita implica un aumento del esfuerzo umbral dinámico. Estos resultados son similares a los que se obtuvieron

a partir de los ajustes de la ecuación de Cross (apartado VI.3.1; Figura VI.3) y las mismas explicaciones que se dieron entonces son ahora válidas, es decir, que sólo la adicción de concentraciones elevadas de magnetita (20 %) mejora el efecto magnetorreológico.



**Figura VI.8.** Esfuerzo umbral dinámico normalizado,  $\sigma_y/\Phi$ , en función de la intensidad de campo magnético para suspensiones con las fracciones de hierro y magnetita que se indican. (Las barras de error son de menor longitud que los símbolos dibujados).

## VI.4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se ha descrito el comportamiento reológico en estado estacionario de suspensiones magnéticas extremadamente bimodales, o fluidos magnéticos compuestos, constituidos por nanopartículas de magnetita y micropartículas de hierro. Se han investigado los efectos de la fracción de volumen de hierro, de magnetita y de la intensidad del campo magnético.

Se ha comprobado la validez del modelo de cadenas en el caso de fluidos magnéticos compuestos. Los resultados experimentales se ajustan a este modelo en lo que se refiere al efecto magnetoviscoso. Sin embargo, la dependencia experimental con el número de Mason se ajusta mejor a las predicciones de los modelos que tienen en cuenta el rozamiento de las cadenas con las paredes de la célula de medida. Por otro lado, se ha visto que la dependencia del esfuerzo umbral estático con la intensidad de campo magnético es la prevista por el modelo de cadenas.

Todos los resultados obtenidos indican que para bajas concentraciones de magnetita en las suspensiones se produce una disminución de la respuesta magnetorreológica en comparación con la que presentan los fluidos magnetorreológicos constituidos solamente por partículas de hierro en queroseno. Este hecho se debe al recubrimiento que forman las partículas de magnetita alrededor de las partículas de hierro que dificulta la interacción magnética entre las partículas de hierro al limitar su acercamiento. Por el contrario, la presencia de elevadas concentraciones de magnetita conlleva un ligero incremento de la respuesta magnetorreológica de las suspensiones. En este caso, el aumento de la permeabilidad relativa del portador, como consecuencia de la presencia de magnetita libre, no adherida a las partículas de hierro, es el fenómeno dominante.

Por tanto, se puede concluir que el uso de ferrofluidos como medios de dispersión en la preparación de fluidos magnetorreológicos, es un buen método para obtener fluidos magnéticos con elevada estabilidad frente a fenómenos de agregación irreversible y sedimentación gravitatoria y que presentan, al mismo tiempo, una respuesta magnetorreológica comparable a la de los fluidos magnetorreológicos típicos.

## Capítulo VII: Conclusiones

En este trabajo, en primer lugar, se han preparado ferrofluidos estables en medios apolares y se han estudiado sus propiedades termodinámicas superficiales y magnéticas. Posteriormente, se prepararon fluidos magnetorreológicos utilizando agentes estéricos o gelificantes como aditivos estabilizantes y se estudiaron las propiedades de estabilidad de los FMR resultantes. A continuación, se estudiaron las propiedades magnetorreológicas de los FMR estabilizados por adición de nanopartículas de sílice. Se prepararon fluidos magnéticos compuestos por micropartículas magnéticas dispersas en los ferrofluidos anteriormente preparados y se estudió la estabilidad de estos fluidos magnéticos extremadamente bimodales. Finalmente, se estudiaron las propiedades magnetorreológicas en estado estacionario de los fluidos magnéticos compuestos.

Las conclusiones más destacables de este trabajo se resumen a continuación:

1. Es posible preparar ferrofluidos estables en medios fuertemente apolares mediante coprecipitación química de iones ferroso y férrico en presencia de ácido oleico. Mediante un análisis termodinámico se ha demostrado que la pérdida de estabilidad de los ferrofluidos a medida que aumenta la constante dieléctrica del líquido portador es consecuencia de la acción conjunta de las atracciones de van der Waals y hidrofóbica. La comparación entre las propiedades magnéticas de las suspensiones y de las partículas en polvo ha permitido detectar la existencia de cierto grado de ordenación de las partículas magnéticas en el seno de los ferrofluidos. Estas estructuras son consecuencia de la acción de las fuerzas coloidales interfaciales y de las fuerzas magnéticas.

2. Se ha puesto a punto un nuevo método para estudiar la estabilidad de suspensiones muy concentradas, y por tanto opacas, de partículas magnéticas basado en fenómenos de inducción electromagnética.
3. La adición de ácido oleico o estearato de aluminio al medio de dispersión permite evitar la agregación irreversible entre las partículas de hierro constituyentes de un fluido magnetorreológico. Esta estabilización se debe a la repulsión estérica que producen las moléculas adsorbidas en la superficie de las partículas de hierro. Sin embargo, esta repulsión estérica no permite evitar la sedimentación gravitatoria en fluidos magnetorreológicos concentrados ( $\Phi \sim 10\%$ ). También se ha probado que el ácido oleico es un agente estabilizante más eficaz que el estearato de aluminio, probablemente como consecuencia de la menor solubilidad de este último en medio oleoso.
4. Es posible evitar completamente la agregación irreversible y la sedimentación de las partículas de hierro de un fluido magnetorreológico en medio oleoso mediante la adición de nanopartículas de sílice. Ello se debe tanto al efecto espesante del gel de sílice como a la adhesión hierro-sílice.
5. En suspensiones estabilizadas mediante la adición de nanopartículas de sílice la respuesta magnetorreológica puede verse considerablemente impedida si la concentración de sílice es suficientemente alta. Las partículas de sílice pueden formar un gel tan rígido que resulta impedida la agregación entre las partículas de hierro en presencia de un campo magnético externo. Además, la adhesión de las partículas de sílice sobre las de hierro es un mecanismo adicional que contribuye a reducir la respuesta magnetorreológica al impedir el contacto directo entre las superficies de las partículas de hierro ferromagnéticas. Por tanto, se debe alcanzar un compromiso que permita simultanear efecto magnetorreológico (baja concentración de sílice) y estabilidad (elevada concentración de sílice) en suspensiones hierro-sílice.

6. Es posible preparar fluidos magnetorreológicos estables dispersando micropartículas de hierro en los ferrofluidos estables anteriormente preparados. En estos fluidos magnéticos compuestos, la atracción magnética entre las nanopartículas (monodominio magnético) y las micropartículas de hierro (multidominio magnético) provoca la formación de “nubes” de nanopartículas alrededor de las partículas de hierro. Estas “nubes” evitan la agregación irreversible entre las partículas de hierro y, en suspensiones concentradas, reducen considerablemente la velocidad de sedimentación.
  
7. El comportamiento magnetorreológico de los fluidos magnéticos compuestos viene determinado por la competición entre dos fenómenos: el recubrimiento con nanopartículas de magnetita de las partículas de hierro y el aumento de la permeabilidad magnética relativa del líquido portador como consecuencia de la existencia de magnetita libre. Para bajas concentraciones de magnetita el primer fenómeno es el dominante y conlleva una disminución del efecto magnetorreológico. Para elevadas concentraciones de magnetita y/o en presencia de elevados campos magnéticos, el segundo fenómeno se hace más importante e implica un ligero aumento del efecto magnetorreológico en la suspensión.

Se puede concluir que el uso de fluidos magnéticos compuestos por micropartículas magnéticas dispersas en ferrofluidos estables se presenta como la mejor alternativa para obtener fluidos magnéticos estables que presenten una elevada respuesta magnetorreológica. Asimismo, en este tipo de fluidos, el efecto magnetorreológico se podrá potenciar: *(i)* aumentando la concentración de partículas micrométricas; *(ii)* elevando la concentración de nanopartículas; y/o *(iii)* utilizando nanopartículas con mayor permeabilidad magnética de modo que aumente la permeabilidad magnética del ferrofluido portador.



---

## Capítulo VIII: Summary and Conclusions

---

### Abstract

Magnetic suspensions are complex fluids composed by magnetic and, sometimes, also non-magnetic particles dispersed in liquid carriers. They can show intense rheological changes under the application of an external magnetic field, and are usually classified into: (a) ferrofluids (FF) and (b) magnetorheological fluids (MRF). FF are stable dispersions of magnetic nanoparticles in a carrier liquid, while MRF contain micron-sized particles of ferro- or ferrimagnetic materials. In this work, the preparation of stable magnetic fluids belonging to both these categories, FF and MRF, in oil media will be described. In the case of FF, while thermal energy prevents particle sedimentation or aggregation by magnetic attraction, it cannot avoid coagulation due to van der Waals forces. Therefore, the use of adequate surfactants is needed to overcome this problem. In MRF, high density magnetic particles are dispersed in low density oil carriers and, consequently, the suspensions suffer from excessive gravitational settling, which can hinder the magneto-rheological response of the fluid. This work is devoted to the preparation and stabilization of FF and MRF. Moreover, magnetic fluid composites (MFC) that consist of micron-sized magnetic particles dispersed in ferrofluids, that is, magnetic fluids with an extremely bimodal particle size distribution were prepared and their stability properties were studied. Finally, the magnetorheological properties of both MRF stabilized by the addition of silica nanoparticles, and MFC were studied, both in the presence and in the absence of applied magnetic field.

---

## VIII.1. INTRODUCTION.

Generally speaking, magnetic colloids are a group of materials that exhibit the remarkable property of changing their flow properties under the application of an external magnetic field [Phulé and Ginder (1998a)]. They can be classified into: (i) ferrofluids (FF), which are stable colloidal dispersions of ferro- or ferrimagnetic nanoparticles in a carrier liquid [Charles (2002)]; and (ii) magnetorheological fluids (MRF), which are dispersions of micron-sized magnetic particles [Phulé and Ginder (1998a)]. Nano-sized particles (diameter  $\approx$  10 nm) used in FF are magnetically single-domain and, therefore, they possess a permanent magnetic dipole moment. Because of the possible existence of magnetic interactions between these particles in the presence of an external magnetic field, structures can form in these fluids that can largely affect their flow behavior. In particular, their rheological behavior can change from that of a Newtonian fluid to a plastic one, with appearance of measurable yield stress and a plastic viscosity depending on the applied field strength. These modifications are known as magnetorheological or magnetoviscous effects. However, even under the application of high magnetic fields, FF manifest only a relatively modest magnetoviscous response and do not develop a yield stress [Odenbach (2003); Phulé and Ginder (1998b); Rosensweig (1982)]. On the contrary, micron-sized ferro- or ferrimagnetic particles are magnetically multidomain and attain large magnetic moments under the application of rather weak magnetic fields. As a consequence, MRF manifest a high magneto-viscous response characterized by a high yield stress [Bossis (2002); Ginder (1998)]. Due to these properties, MRF are field-responsive materials with a broad range of technological applications.

In order to prevent particle aggregation in FF based on non-polar liquids due to van der Waals attraction, and the subsequent gravitational settling, it is necessary to coat the particles with long-chain molecular species (e.g. fatty acids) [Odenbach (2003)]. In this work, a series of organic carriers, with increasing

dielectric constants, have been tested to determine the adequate coupling between the hydrocarbon tail and the carrier molecules that produce stable ferrofluids.

MRF are typically formulated using high density materials such as iron, iron alloys or metal oxides (ceramic ferrites) dispersed in low-density liquids. Therefore, their stabilization against sedimentation arises as an important challenge, facing the technological applications of these field-responsive materials [Ginder (1996)]. Approaches to improve the stability include: (i) addition of thixotropic agents (e.g. carbon fibers and silica nanoparticles) [Bossis (2002); Volkova et al. (2000)]; (ii) addition of surfactants (e.g. oleic acid or stearate salts) [Dang et al. (2000); van Ewijk et al. (1999)]; (iii) mixing magnetic nanoparticles [Chen et al. (1998); Chin et al. (2001)]; and (iv) use of viscoplastic media or water-in-oil emulsions as continuous phases [Park et al. (2001); Rankin et al. (1999)]. In this work, we report on the possibility of stabilizing iron-MRF using different surfactants (oleic acid, aluminum stearate) as well as using thixotropic agents (silica nanoparticles). In addition, we describe the preparation of magnetic fluid composites by dispersing micron-sized iron particles in ferrofluids and we will analyze their stability properties. Due to the opaqueness of the MRF and MFC studied, the use of classical optical methods is not suitable to characterize the sedimentation behavior of these systems. Therefore, we have devised an electromagnetic method to measure the sedimentation rate in these suspensions. Using this method, the effect of the surfactant or silica concentration (in MRF) and of the nano-magnetite volume fraction (in MFC) on the stability of the suspensions are analyzed and discussed.

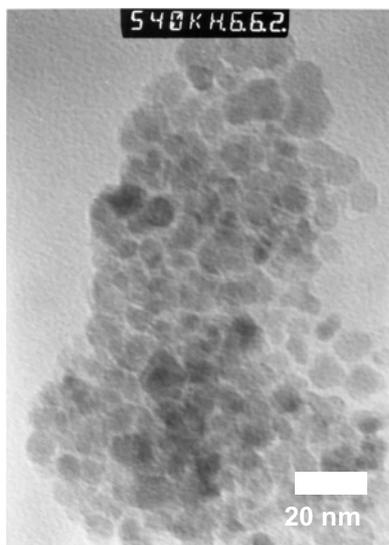
Finally, the magnetorheological properties of MRF stabilized by the addition of silica nanoparticles and of MFC are studied, both in the presence and in the absence of applied magnetic field. For this purpose, a controlled stress rheometer and a controlled rate magnetorheometer, both with a parallel-plate

measuring cell, have been used to analyze the rheological properties of MRF and MFC, respectively.

## VIII.2. FERROFLUIDS.

### VIII.2.1.- Ferrofluid preparation and particle morphology.

The ferrofluids prepared in this work are composed of magnetite nanoparticles covered by oleate molecules dispersed in different organic media. The magnetite particles are synthesized by coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) salts in aqueous solutions, and the surfactant used to stabilize the suspensions was oleic acid. This fatty acid imposes a steric barrier between the oleate-covered magnetite particles that overcomes the van der Waals and magnetic attractions, avoiding particle aggregation in non-polar carriers.



**Figure VIII.1.** TEM picture of the magnetite nanoparticles remaining in suspension after centrifugation at 12000g. Liquid carrier: dodecane. Bar length 20 nm.

Figure VIII.1 shows a TEM picture of the particles. The average particle diameter after centrifugation at 12000g is shown in Table VIII.1. The particle diameter in the dichloromethane ferrofluid is significantly smaller than in the other carriers. In this ferrofluid a clear gravitational settling is observed as a consequence of particle coagulation, leading to rather diluted suspensions in which only tiny particles remained. The dielectric constants of the liquids used in this work, measured with a Dekameter DK 300 apparatus (WTW Germany), are: 1.8 (mineral oil), 1.8 (kerosene), 2.0 (dodecane), 2.2 (carbon tetrachloride), 4.8 (chloroform), and 9.1 (dichloromethane).

The bulk crystal structure of the synthesized nanoparticles was analyzed by X-ray diffraction and the data showed excellent coincidence with the reference lines for magnetite.

**Table VIII.1.** Surface free energy components ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of magnetite nanoparticles, and surface tension components ( $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of the carrier liquids at  $20.0 \pm 0.1$  °C.  $\gamma^{LW}$ : van der Waals component,  $\gamma^+$ : electron-acceptor parameter;  $\gamma^-$ : electron-donor parameter. Last column: average diameter (nm) ( $D_{TEM}$ ), obtained from TEM pictures, of particles dispersed in the indicated carrier liquids after centrifugation at 12000×g.

	Material	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$D_{TEM}$
SOLID	Oleate-covered magnetite	$25.3 \pm 0.6$	$0.15 \pm 0.22$	$5.2 \pm 0.3$	---
	Magnetite	$49.3 \pm 0.2$	$0.17 \pm 0.01$	$55.4 \pm 0.3$	---
CARRIER	Kerosene	25	0	0	$7.8 \pm 0.3$
	Mineral oil	$24 \pm 3$	0	0	$7.15 \pm 0.25$
	Dodecane	25.35	0	0	$7.9 \pm 0.3$
	CCl <sub>4</sub>	27.0	0	0	$6.8 \pm 0.3$
	Chloroform	27.15	0	0	$7.8 \pm 0.3$
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$53 \pm 8$	0	0	$5.14 \pm 0.14$
	Water	21.8	25.5	25.5	---

### VIII.2.2.- Interfacial free energy of interaction and stability.

The interfacial free energy of interaction between oleate-covered magnetite particles immersed in the different carriers was calculated from previous estimation of the surface free energy of the solid material and the surface tension of the liquid media, following the van Oss' approach [van Oss (1994)]. The results are summarized in Tables VIII.1 and VIII.2.

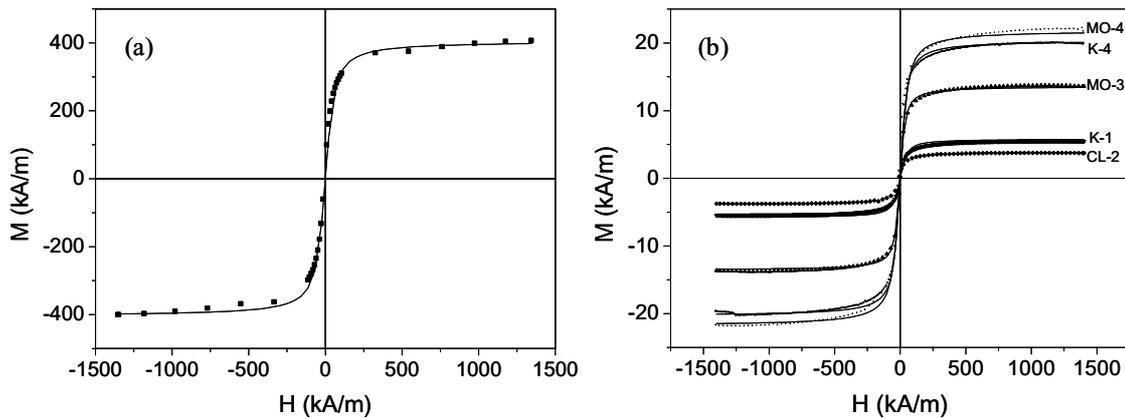
**Table VIII.2.** Total free energy of interaction,  $\Delta G_{SLS}^{TOT}$ , between oleate-covered magnetite nanoparticles in the indicated carriers, and the corresponding Lifshitz-van der Waals and acid-base contributions ( $\Delta G_{SLS}^{LW}$ ;  $\Delta G_{SLS}^{AB}$ ). All quantities in mJ/m<sup>2</sup>.

Carrier	$\Delta G_{SLS}^{LW}$	$\Delta G_{SLS}^{AB}$	$\Delta G_{SLS}^{TOT}$
Kerosene	- 0.002 ± 0.007	- 4 ± 3	- 4 ± 3
Mineral oil	- 0.05 ± 0.04	- 4 ± 3	- 4 ± 3
Dodecane	- 0.0001 ± 0.001	- 4 ± 3	- 4 ± 3
CCl <sub>4</sub>	- 0.06 ± 0.04	- 1 ± 5	- 1 ± 5
Chloroform	- 0.05 ± 0.04	- 4 ± 3	- 4 ± 3
Dichloromethane	- 9.3 ± 0.5	- 4 ± 3	- 13 ± 3
Water	- 0.26 ± 0.09	- 52 ± 10	- 52 ± 10

This thermodynamic analysis demonstrates that the observed stability of the suspensions in liquids with  $\varepsilon_r < 5$  is well correlated with the very low lyophobic (or acid-base) attraction between the particles, which can be easily surmounted by thermal agitation, since the van der Waals attraction is negligible. On the contrary, for liquids with  $\varepsilon_r > 9$ , the suspensions become unstable because of the combined action of the van der Waals and lyophobic attractions, the latter being dominant for very polar solvents.

### VIII.2.3.- Magnetic properties of the particles and the ferrofluids.

The magnetization,  $M$ , of the solid powder and the ferrofluids was measured at 20 °C as a function of the magnetic field strength,  $H$ . Figure VIII.2 shows these curves.



**Figure VIII.2.** Magnetization data of: (a) the synthesized oleate-magnetite nanoparticles (powder); (b) the indicated ferrofluids (see sample identification in Table VIII.3). The lines correspond to the best fit to the Langevin function (Equation VIII.2).

The saturation magnetization of the dry powder is  $M_s = 4.05 \times 10^5$  A/m and its initial magnetic susceptibility  $\chi_i = 5.7$ . In addition, the synthesized magnetite has negligible coercivity ( $H_c = 1.8 \pm 1.2$  kA/m) and remanence ( $M_r = 1.9 \pm 1.3$  kA/m), as expected for a superparamagnetic material above the blocking temperature. From these values, the magnetic particle diameter,  $D_m$ , can be determined by means of [Massart (1981)]:

$$D_m = \left( \frac{18kT}{\pi\mu_0} \frac{\chi_i}{M_s^2} \right)^{1/3}, \quad (\text{VIII.1})$$

where  $k$  is the Boltzmann constant,  $T$  the absolute temperature, and  $\mu_0$  the magnetic permeability of vacuum. The calculated magnetic diameter ( $D_m = 7.60 \pm$

0.03 nm) is slightly smaller than estimated from TEM pictures ( $D_{TEM} = 7.8$  nm for ferrofluid in kerosene). The difference between  $D_m$  and  $D_{TEM}$  can be attributed to the presence of a magnetically "dead" layer on the particle surface, as frequently assumed in the literature [Kaiser and Miskolczy (1970)]. The magnetic moment of each particle,  $m$ , can be obtained using the Langevin function [Cullity (1974)]:

$$M = M_s \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right); \quad \xi = \frac{\mu_0 m H}{kT}. \quad (\text{VIII.2})$$

Fitting this function to the magnetization data in Figure VIII.2, we obtain a magnetic moment  $m = (1.38 \pm 0.03) \times 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{m}^2 = (14900 \pm 300) \mu_B$  per particle, where  $\mu_B$  is the Bohr magneton.

**Table VIII.3.** Saturation magnetization ( $M_s$ ) and initial magnetic susceptibility ( $\chi_i$ ) of the indicated ferrofluid samples (carrier / magnetite volume fraction  $\phi$ ). The magnetic diameter ( $D_m$ ) and magnetic moment ( $m$ ) of the particles in the ferrofluids were obtained by fitting the magnetization data in Figure VIII.2b to Equations VIII.1 and VIII.2.

Sample Carrier / $\phi$ (%)	$M_s$ (A/m)	$\chi_i \times 10^3$	$D_m$ (nm)	$m$ ( $10^{-19} \text{ A}\cdot\text{m}^2$ )
K-1 Kerosene / $1.1 \pm 0.1$	$5520 \pm 140$	$337.43 \pm 0.12$	$13.5 \pm 0.4$	$2.02 \pm 0.05$
K-4 Kerosene / $4.2 \pm 0.1$	$20400 \pm 500$	$401.07 \pm 0.25$	$9.12 \pm 0.07$	$1.697 \pm 0.024$
MO-3 Mineral oil / $2.8 \pm 0.1$	$13800 \pm 300$	$306.33 \pm 0.19$	$9.55 \pm 0.11$	$2.19 \pm 0.06$
MO-4 Mineral oil / $4.5 \pm 0.1$	$22000 \pm 600$	$360.53 \pm 0.09$	$8.60 \pm 0.06$	$1.48 \pm 0.05$
CL-2 Chloroform / $1.2 \pm 0.1$	$5740 \pm 140$	$260.7 \pm 0.3$	$12.0 \pm 0.3$	$1.68 \pm 0.03$

The saturation magnetization and the initial magnetic susceptibility of the ferrofluids are included in Table VIII.3. The magnetic diameter and the magnetic moment of the particles in the different ferrofluids were determined in a similar

way to that followed for dry particles using Equations VIII.1 and VIII.2. The data in Table VIII.3 show that  $D_m$  and  $m$  for particles immersed in the ferrofluids are slightly larger than those obtained in the dry powder. The significant difference in the magnetic properties ( $D_m$ ,  $m$ ) in solid state and in suspension can be attributed to a weak structuration favored by the combined action of both interfacial and magnetic attractions between the particles immersed in the carrier liquid.

### VIII.3. STABILITY OF MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS.

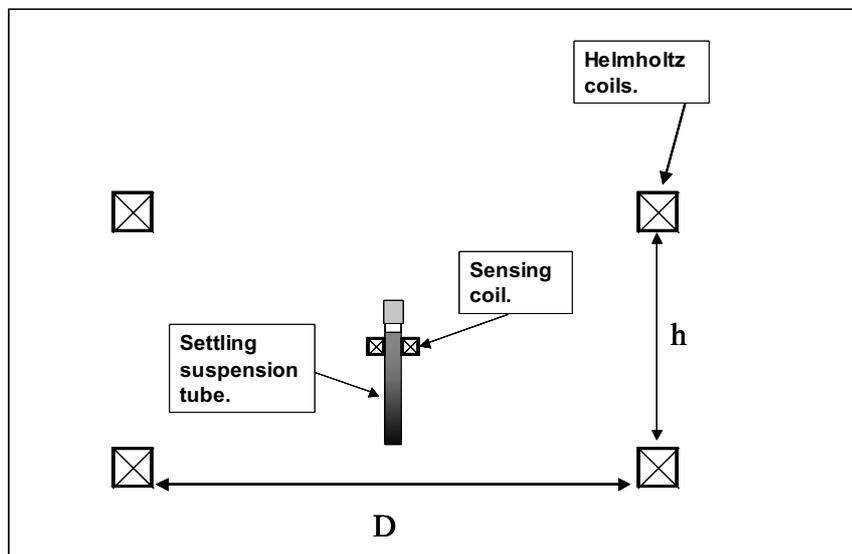
#### VIII.3.1.- Experimental.

Iron powder, obtained from carbonyl iron precursors, was supplied by BASF (Germany) and used without further treatment. The iron particles are spherical and polydisperse (average diameter  $930 \pm 330$  nm) as observed by SEM. Kerosene (Sigma-Aldrich, Germany) was used as liquid carrier. Oleic acid (OA) (purity 90%), aluminum stearate (AlSt) (technical quality), both supplied by Sigma-Aldrich (Germany), and silica nanoparticles 7 nm in diameter (Aerosil-300, Degussa-Hüls, Germany) were used as stabilizing additives.

The preparation of iron-OA and iron-AlSt suspensions was as follows: (1) different oleic acid-kerosene and aluminum stearate-kerosene solutions were prepared; (2) iron was added to the selected oil solution; (3) the suspensions were shaken and sonified (Branson model 450, USA); and (4) the samples were stirred (50 rpm; 24 h; 25 °C) to allow the adsorption of the additives. The preparation of iron-silica suspensions involved the following steps: (1) iron, silica, and kerosene were mixed; (2) the mixtures were shaken and then immersed in a Branson sonifier.

The method for measuring the particle sedimentation rate in magnetorheological fluids is based on the time evolution of the electromotive

force induced in a coil that surrounds the sample. This method is suitable for characterizing the sedimentation behavior of magnetic particles when the use of optical methods is not possible (high concentration; opaque dispersion medium). A schematic representation of the experimental setup is shown in Figure VIII.3 and consisted of: (i) A pair of Helmholtz coils (Phywe, Germany) with an alternating current of  $1.05 \pm 0.01$  A and frequency  $\nu = 50$  Hz. This current generates an alternating magnetic field in the vertical direction. (ii) A small sensing coil (1.1 cm height; 225 turns) was placed in the center of the Helmholtz coils, in such a manner that the axial directions of both coils coincided. (iii) A cylindrical glass tube (12 cm height; 9 mL volume) was placed in the center of the Helmholtz coils surrounded by the sensing coil. The top end of the sample was 2.3 cm above of the sensing coil. During the sedimentation experiments, the values of the induced potential in the sensing coil,  $V$ , were measured as a function of time. In the absence of the sample,  $V = 22.70 \pm 0.01$  mV ( $\nu = 50$  Hz).



**Figure VIII.3.** Scheme of the experimental setup used for sedimentation experiments.  $D = 40$  cm;  $h = 20$  cm.

In order to compare the results for the different suspensions studied in this work, it is useful to define the following dimensionless increment of the induced potential:

$$\Delta v = \frac{V(t) - V(t \rightarrow \infty)}{V(t=0) - V(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{VIII.3})$$

where  $V(t)$  is the instantaneous induced potential,  $V(t \rightarrow \infty)$  is the potential in the stationary state, and  $V(t=0)$  is the initial potential. Using this expression for  $V(t)$  (in S.I. units), and considering  $M = \chi H$  (valid for isotropic and linear materials) we obtain:

$$\Delta v = \frac{\mu_r(t) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}{\mu_r(t=0) - \mu_r(t \rightarrow \infty)}, \quad (\text{VIII.4})$$

where  $\mu_r$  is the relative magnetic permeability of the suspension surrounded by the sensing coil. Using Maxwell-Garnett theory [Garnett (1904, 1906)], and considering that the magnetic contrast factor  $\beta \left( \beta = \frac{\mu_{r,iron} - 1}{\mu_{r,iron} + 2} \right)$  is approximately equal to 1 in these experiments, we finally obtain:

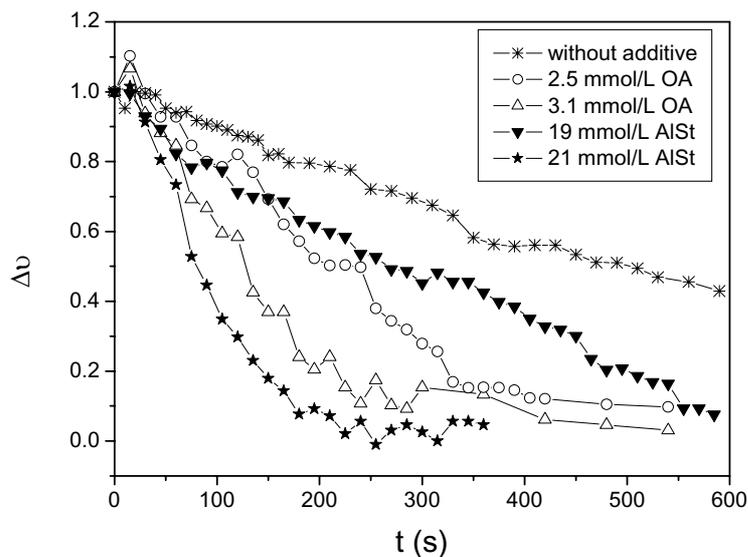
$$\Delta v \propto \frac{\Phi(t)}{1 - \Phi(t)}, \quad (\text{VIII.5})$$

where  $\Phi(t)$  is the instantaneous iron volume fraction in the region surrounded by the sensing coil. The sedimentation behavior of the suspensions was hence estimated from the time evolution of the dimensionless induced potential  $\Delta v$ .

### **VIII.3.2.- Comparison between the stabilization effects of oleic acid and aluminum stearate.**

In order to compare the stabilization efficiency of OA and AlSt, in Figure VIII.4 are represented  $\Delta v$  vs. time for iron and iron/OA or AlSt suspensions. As observed,  $\Delta v$  decreases faster with time the larger the OA or AlSt concentration. This can be explained by considering that, in the absence of OA (or AlSt), aggregation must be present because of van der Waals interaction and magnetic

attraction due to the weak remnant magnetization of the iron particles. Presumably, large aggregates are formed that span the walls of the test tube (1 cm in diameter). It is precisely the friction with the walls that must hinder their gravitational settling. When surfactants are added,  $\Delta v$  decreases faster than in their absence, this is in fact an indication of diminished aggregation: individual particles or small aggregates sediment more easily than large flocculi spanning the tube. Similar trends are obtained for OA and AlSt suspensions, although an AlSt concentration approximately seven times higher than that added in iron/OA suspensions is required to produce the same change in the stability properties, indicating that OA is a more efficient surfactant than AlSt concerning the stabilization against irreversible iron aggregation in oil-based MRF.

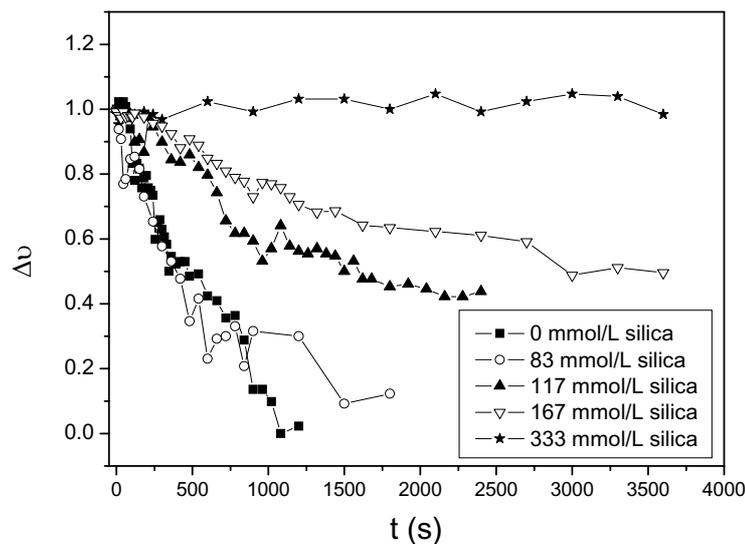


**Figure VIII.4.**  $\Delta v$  vs. time for suspensions containing 10 % iron volume fraction and the indicated initial concentrations of oleic acid (OA) and aluminum stearate (AlSt).

### VIII.3.3.- Effect of silica nanoparticles.

The formation of a silica thixotropic network in oil carriers, by inter-particle hydrogen bonding, is a well-known phenomenon [Bossis et al. (2002)]

that can help to prevent particle settling in colloidal MRF. Therefore, it is interesting to compare its stabilizing effect with that previously analyzed for OA and AlSt. Figure VIII.5, where the dimensionless induced potential  $\Delta v$  is plotted as a function of time, shows clearly that, as expected, the sedimentation rate decreases because the carrier is progressively thickened as the silica concentration increases. For 83 mM silica concentration the thickening effect is not enough to produce any noticeable improvement on the stability properties. For higher concentrations (up to 167 mM silica) the gel formed significantly reduces the sedimentation rate, but it is not yet sufficiently thick to maintain the iron particles in suspension. Only for a concentration as high as 333 mM, the gel completely avoids particle settling, and  $\Delta v$  is practically constant in the time interval studied.

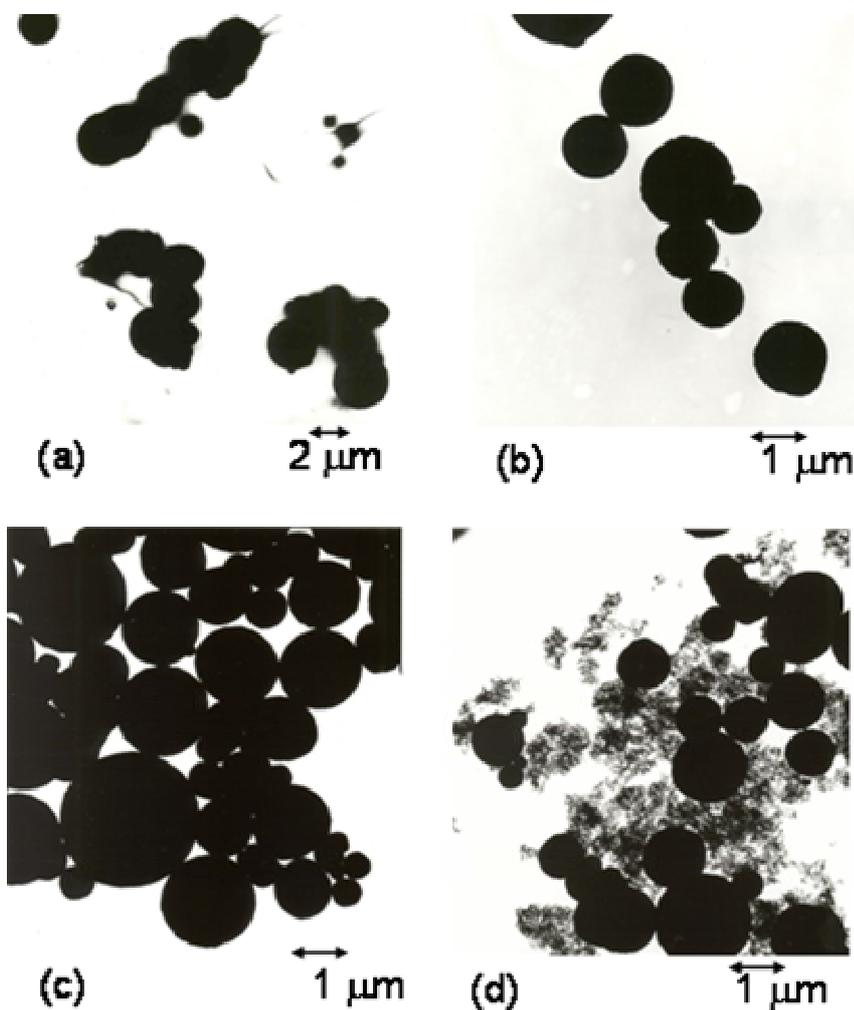


**Figure VIII.5.** Dimensionless increment of the induced potential ( $\Delta v$ ) as a function of time for suspensions containing 10 % iron volume fraction, and the indicated silica concentrations.

#### VIII.3.4.- Electron microscopy.

A possible procedure to confirm the above mentioned hypotheses is to obtain TEM pictures of particles extracted from the samples. In Figure VIII.6a, a

micrograph of iron particles extracted from a suspension that initially contained 10 % iron volume fraction is showed. Interestingly, even after diluting the suspension, chain-like structures are observed. Phulé et al. (1999) demonstrated that this anisotropic aggregation is due to the weak remnant magnetization of iron particles that, together with van der Waals forces, drives the formation of a “cake” that is very difficult to redisperse.



**Figure VIII.6.** TEM pictures of iron particles extracted from the following suspensions used in sedimentation experiments: (a) 10 % iron; (b) 10 % iron + 3.1 mmol/L OA; (c) 10 % iron + 21 mmol/L AlSt; and (d) 10 % iron + 333 mmol/L silica. All suspensions were diluted by 1/1000 for TEM observations.

Figures VIII.6b and VIII.6c correspond to particles extracted from suspensions that initially contained iron (10 %) and OA (3.1 mmol/L) or AlSt (21 mmol/L), respectively, so they contained the surfactant concentrations that provoked the maximum effect in the sedimentation experiments (see Figure VIII.4). The pictures in Figures VIII.6b and VIII.6c demonstrate that, although aggregation persists to some extent, it is less pronounced than that observed in the absence of OA or AlSt.

Finally, in Figure VIII.6d, which corresponds to 10 % iron and 333 mmol/L silica, the chain-like structures have disappeared because silica nanoparticles surround the iron ones. This silica gel hinders the irreversible agglomeration between iron particles.

## VIII.4. RHEOLOGY OF MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS.

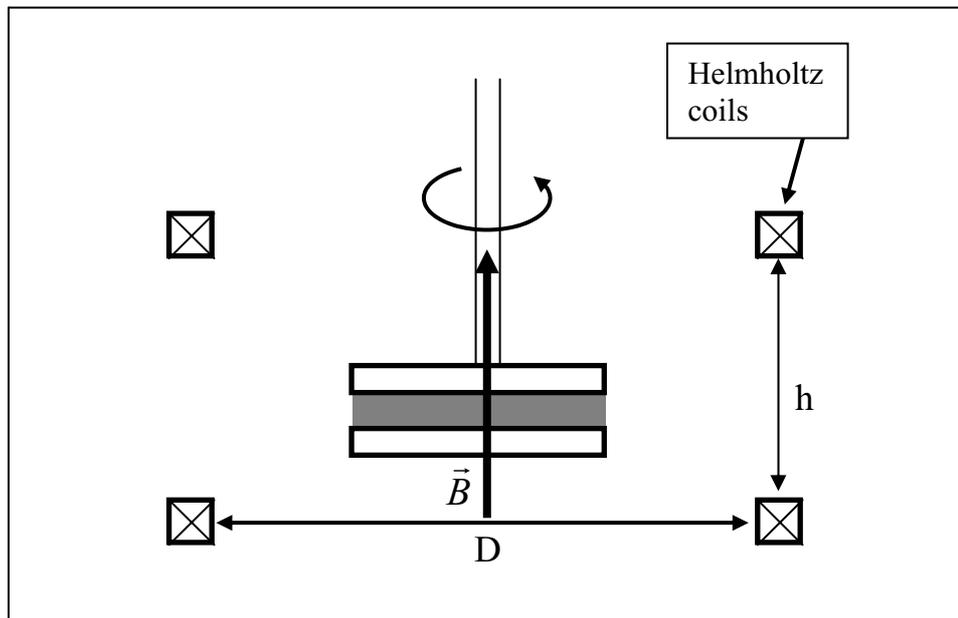
### VIII.4.1.- Experimental.

Iron-silica suspensions were prepared as described in section VIII.3.1 but using silicone oil (polidimethylsiloxane) with viscosity 0.031 Pa·s and density 954 kg·m<sup>-3</sup> (Fluka, Germany) instead of kerosene as dispersing medium.

In order to check for the possibility of iron-silica adhesion by a mechanism similar to that proposed by van Ewijk and Philipse (2001) for inverse ferrofluids composed by magnetite-silica suspensions, we have performed two kinds of experiments: (i) particle size estimation by light scattering, using a Malvern 4700c PCS apparatus (U.K.); (ii) estimation of sedimentation velocity by measuring the optical absorbance of dilute suspensions. For this purpose, the originally concentrated iron-silica suspensions were diluted in silicone oil (1:1000 as compared to the original ones). Then, magnetic sedimentation of iron particles was forced, the supernatant was discarded, and the particles were redispersed in

silicone oil. This process was repeated several times to ensure the removal of any free silica particles still present in suspension. Finally, the absorbance of these suspensions was measured as a function of time for three hours. The intensity of scattered laser light at different angles, for the same diluted suspensions, was also measured.

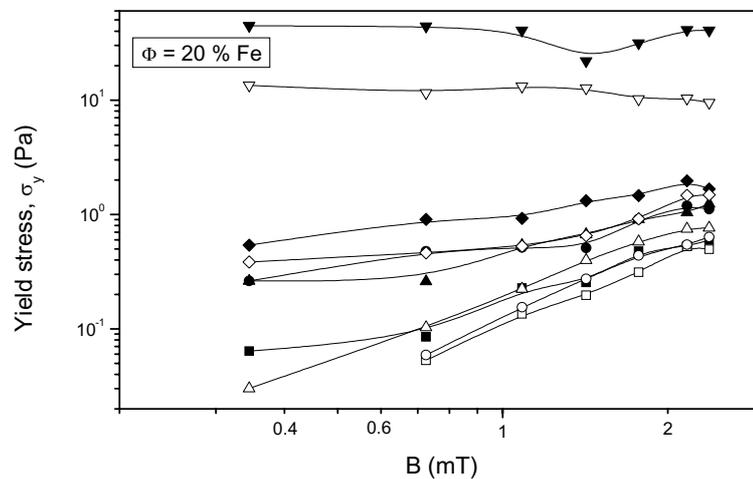
The magnetorheological properties of the suspensions were measured at a temperature of  $25.0 \pm 0.1$  °C in a Bohlin CS10 controlled stress rheometer using a parallel-plate measuring cell (4 cm in diameter) with a 0.15 mm gap (Bohlin PP-40). The magnetic field was generated using a pair of Helmholtz coils (Phywe, Germany). The coils were placed so that their axes coincided with that of the measuring plates (see a scheme in Figure VIII.7), thus producing a magnetic field in the vertical direction. A Hall-effect teslameter (Phywe, Germany) was used to measure the magnetic flux density  $B$  in the air gap between the plates.



**Figure VIII.7.** Schematical drawing of the rheometer used in magnetorheological experiments. Coil diameter  $D = 39.5$  cm; distance between the two coils  $h = 19.5$  cm.

### VIII.4.2.- Viscometry: steady-state regime.

To ensure reproducible results, samples were presheared for 30 s at a shear rate in the post-yield regime and zero magnetic flux density. Then, a magnetic field was applied during a 30 s waiting time (WT) with no shear applied. Finally, samples were subjected to up/down shear stress ramps, in the presence of the same magnetic field that was applied during the WT, and the corresponding shear rate, and dynamic viscosity, were measured.



**Figure VIII.8.** Yield stress as a function of magnetic flux density  $B$  for suspensions containing 20 % iron and the following silica concentrations (mmol/L): ■, □: 0; ●, ○: 122; ▲, △: 243; ◆, ◇: 486; ▼, ▽: 729. (Full symbols: increasing shear ramp; open symbols: decreasing shear ramp).

The values of the yield stress  $\sigma_y$  were determined from the central plateau in a *log-log* shear stress-shear rate plot. As an example, the results for  $\Phi = 20\%$  are shown in Figure VIII.8. The effect of silica addition to the suspension is clear from this plot: whatever the magnetic field,  $\sigma_y$  increases with silica concentration. For not very high silica contents, a significant magnetorheological effect is observed. However, the yield stress becomes independent of the external field when we increase the silica concentration sufficiently above 486 mmol/L (29 g/L). These results can be explained assuming the formation of a silica network

[Bossis et al. (2002); Volkova (1998)] that imparts a gel structure to the suspensions. The network will be stiffer the larger the silica concentration and the gel can hinder the aggregation of iron particles by interactions induced by the magnetic field. In all cases studied, the yield stress measured from the “down” steady-shear curve (decreasing shear stress) is below the one measured increasing the stress, as a consequence of gel-sol transition in the thixotropic suspensions.

An additional mechanism to hinder the magnetorheological effect in the presence of silica nanoparticles can be proposed. The small silica particles might adhere on the iron ones, by a mechanism similar to that proposed by Ewijk and Philipse (2001), screening the magnetic interaction between iron particles.

**Table VIII.4.** Iron and iron-silica (core-shell) particle diameters obtained from light scattering experiments in diluted suspensions (dilution ratio 1:1000 as compared with the original suspensions containing 20 % iron volume fraction and the silica concentrations indicated).

Silica concentration (mmol/L)	Average particle diameter (nm)
0	940
243	1130
486	1090
972	1050

In order to check the possibility of iron-silica aggregation, we have performed two experiments: (i) estimation of particle size by light scattering, and (ii) estimation of sedimentation velocity by measuring the optical absorbance of dilute suspensions. In laser light scattering experiments we measured the intensity of laser light scattered by diluted suspensions as a function of scattering angle. In order to estimate the particle diameters we used Mie’s theory [Bohren and Huffman (1983); Quirantes et al. (1997)] to fit the experimental data; the best-fit data are presented in Table VIII.4. From these we can observe that the particle size increases by about 10 % when silica nanoparticles are added to the iron

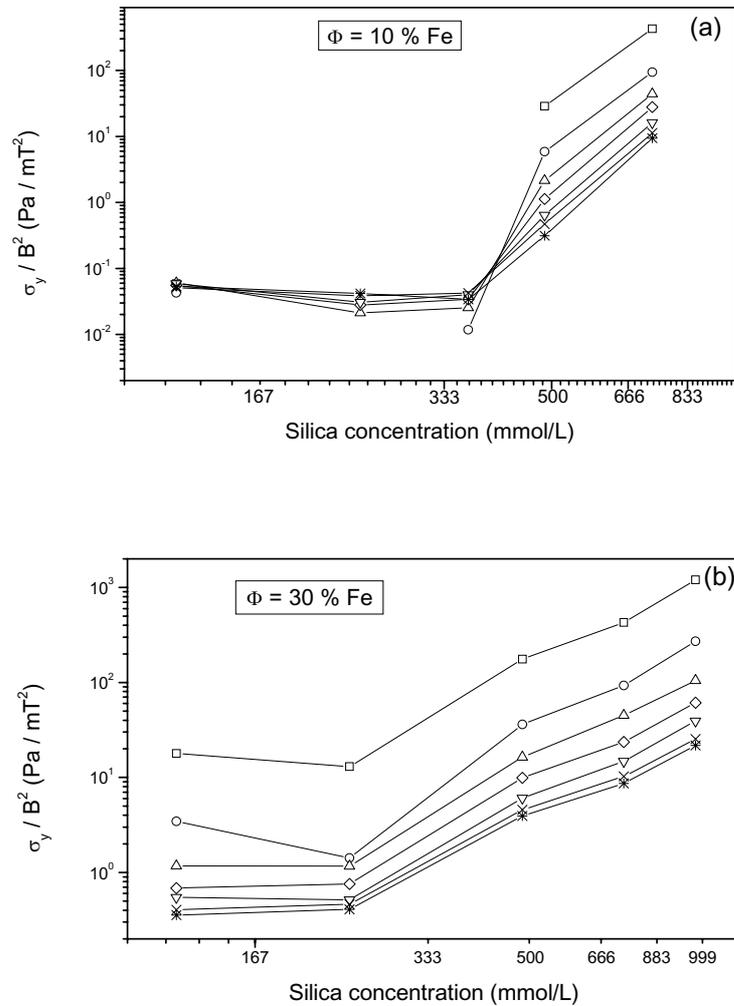
suspensions. Taking into account that silica particle diameter is about 7 nm, we can estimate that iron particles are covered by ~20 silica layers. The differences observed between diameters corresponding to different silica concentrations are likely due to the polydispersity of iron-silica composite particles.

The results of the sedimentation experiment (not shown here) qualitatively agree with light scattering data, since bare iron particles (smallest in diameter according to Table VIII.4) sediment at a slower rate than silica-covered ones (larger size).

Summarizing, the adhesion between silica and iron seems to be present in our systems. This phenomenon, together with thixotropic gel entrapment, must contribute to the observed hindering of the MR response when silica particles are added in high enough concentration. Both mechanisms can be present, but in different time scales, because adhesion occurs at a slower rate [van Ewijk and Philipse (2001)] than thixotropic gel formation.

Now, let us to go more deeply into the steady-state rheological behavior of the suspensions. It is well known [Rankin et al. (1998)] that, in the presence of low enough external magnetic fields, the magnetorheological behavior can usually be scaled by the squared magnetic induction. Figure VIII.9 illustrates the normalized yield stress ( $\sigma_y/B^2$ ) as a function of silica gel concentration in a *log-log* scale for different iron volume fractions. For low particle volume fractions (Figure VIII.9a,  $\Phi = 10\%$ ) and low silica content, the yield stress is proportional to the magnetic field squared, as observed from the initial plateau and the collapse of data corresponding to different magnetic fields. However, a sharp increase in the yield stress as well as a failure of the  $B^2$ -scaling is observed for the highest silica concentration: there appears to be a threshold silica concentration for the yield stress enhancement. For high particle volume fractions (see Figure VIII.9b,

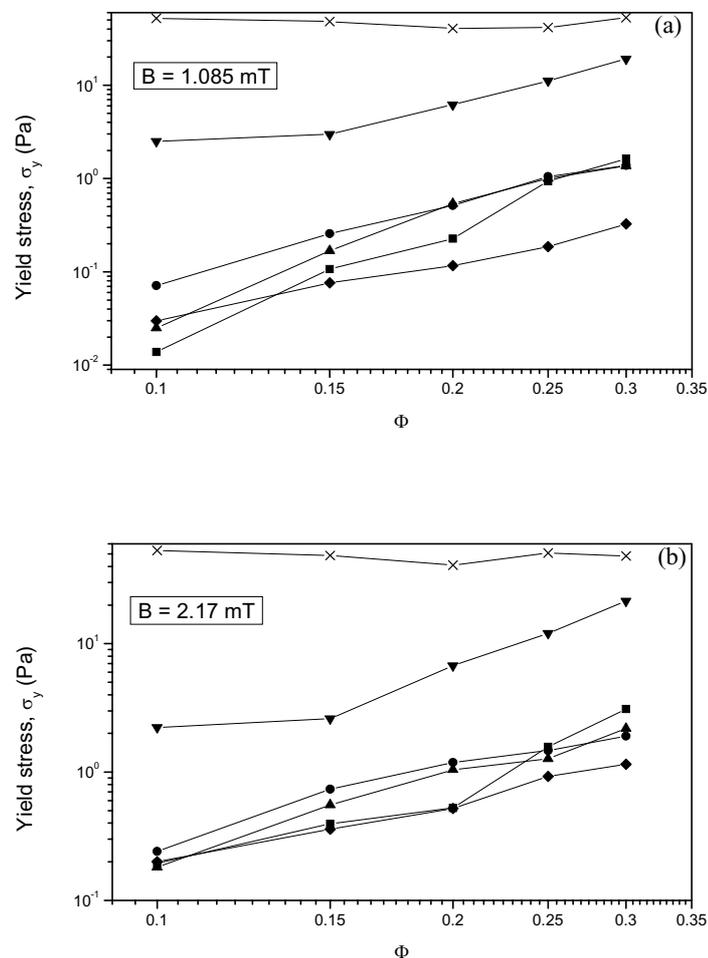
$\Phi = 30 \%$ ) the scaling with  $B^2$  fails even for the smallest silica content, and the yield stress deviates from the field-squared dependence.



**Figure VIII.9.** Normalized yield stress ( $\sigma_y/B^2$ ) as a function of silica particle concentration for different magnetic fields applied. The iron volume fractions are: (a) 10 %; (b) 30 %. The symbols correspond to the following magnetic flux densities (mT): □: 0.345; ○: 0.725; △: 1.085; ◇: 1.42; ▽: 1.77; ×: 2.17; \*: 2.38.

It has been shown [de Gans et al. (1999b); Jolly et al. (1996a); Martin and Anderson (1996)] that, in the absence of magnetic interaction between field-induced chain-like structures, the magnetorheological response linearly depends on the magnetizable particle volume fraction. Figure VIII.10 shows the

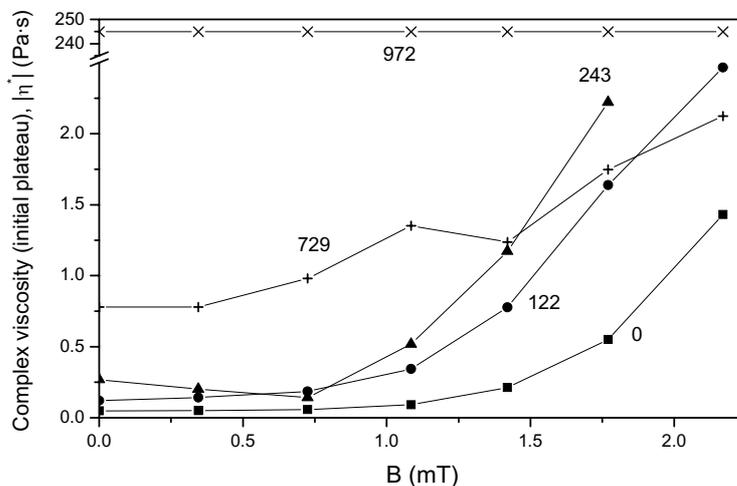
dependence of the yield stress on the particle volume fraction for different silica contents at two magnetic fields: 1.085 (Figure VIII.10a) and 2.17 mT (Figure VIII.10b). As expected, the yield stress vs. iron volume fraction shows a linear trend for the lower silica content ( $\leq 486$  mmol/L). In contrast, for the highest silica concentration (729 mmol/L) we found that the yield stress does not depend on the iron volume fraction. Again, this is a manifestation of the fact that in such concentrated silica suspensions the magnetic interactions between silica-covered iron particles are strongly hindered.



**Figure VIII.10.** Yield stress as a function of the iron volume fraction for different silica contents. The magnetic field is fixed at: (a) 1.085 mT, and (b) 2.17 mT. The concentrations of silica (mmol/L) are:  $\blacksquare$ : 0;  $\bullet$ : 122;  $\blacktriangle$ : 243;  $\blacklozenge$ : 365;  $\blacktriangledown$ : 486;  $\times$ : 729.

### VIII.4.3.- Oscillometry.

In dynamic rheological experiments, to ensure reproducibility, samples were presheared for 30 s at a large shear rate in the post-yield regime and zero magnetic flux density. Then, a magnetic field was applied during a 30 s waiting time with no shear applied. Finally, the rheological measurements were started in the presence of the same magnetic field: the low shear absolute complex viscosity plateau was determined at a frequency of 1 Hz.



**Figure VIII.11.** Absolute complex viscosity (corresponding to the initial plateau in  $|\eta^*|$  vs.  $\sigma_0$  curves) as a function of the magnetic flux density for different silica contents (labeled in the Figure, in mmol/L). The iron volume fraction is 10 %.

The viscoelastic linear region (VLR) can be found by measuring the storage and loss moduli as a function of the stress amplitude at constant frequency. Due to the fact that the VLR in MRF is restricted to very small stresses, these suspensions usually display non-linear viscoelasticity. From representations of the complex viscosity,  $|\eta^*|$ , as a function of the amplitude of the shear stress,  $\sigma_0$ , we obtained the values of the absolute complex viscosity (corresponding to the low shear plateau) as a function of the external magnetic field, for different silica concentrations in the suspension. In Figure VIII.11 we

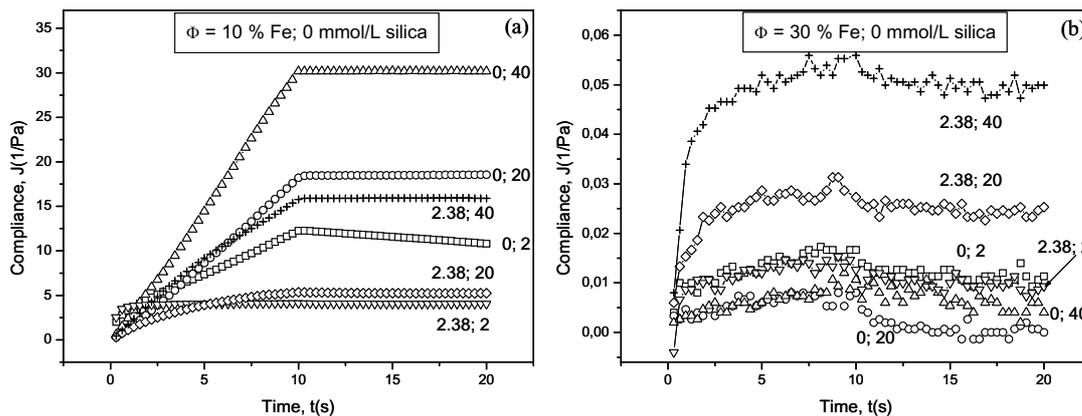
show the results obtained for 10 % iron particle volume fraction. Similar results were found for 20 and 30 % iron volume fractions. In all cases studied we observed that the complex viscosity increases with the external field for low silica content, whereas  $|\eta^*|$  remains nearly constant for a large enough amount of silica added. These facts confirm the results obtained in steady-state regime: an excess in silica concentration masks the magnetorheological effects because of the strong packing of iron particles in the silica gel network, and the additional reduction of magnetic interaction by the silica cover around the iron particles.

#### VIII.4.4.- Analysis in the time domain. Creep-recovery.

These experiments were carried out as follows: firstly, samples were presheared for 30 s at a shear rate in the post-yield regime and zero magnetic flux density, to ensure a uniform distribution of particles and reproducible initial conditions. Then, a waiting time was allowed with no shear applied and at zero magnetic field. Finally, the rheological measurements were started: a constant stress  $\sigma$  (for  $\Phi = 10\%$  Fe:  $\sigma = 0.06$  Pa for suspensions without silica, and  $\sigma = 0.1$  Pa for 486 mmol/L silica content; for  $\Phi = 30\%$  Fe:  $\sigma = 0.2$  Pa for suspensions in absence of Aerosil, and  $\sigma = 3$  Pa in other cases) was applied, and the compliance, or strain per unit stress:  $J(t) = \gamma(t)/\sigma$ , was measured during  $T = 10$  s. At  $t = T$ , the stress was removed and the recovery curve was also determined until  $t = T + 10$  s. Because the thixotropic behavior of the suspension containing silica particles implies a time dependence of the rheological properties of the suspensions, the creep-recovery behavior strongly depends on the waiting time. Thus, the effect of different waiting times (WT = 2, 20 and 40 s) was studied.

The results for 10 and 30 % iron volume fraction in the absence of silica are shown in Figure VIII.12. First of all, let us discuss the effect of the waiting time in 10 % iron volume fraction suspensions (Figure VIII.12a). Both in the absence and in the presence of magnetic field, we observe that these samples

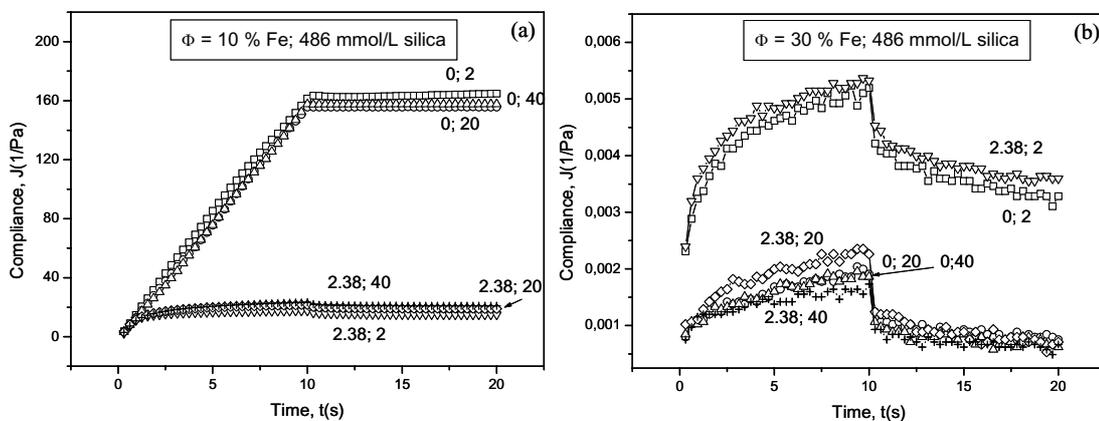
experience a more liquid-like behavior (larger  $J$ ) the longer WT. This can be explained by the progressive gravitational sedimentation of the particles. Whatever the waiting time, on the other hand, the application of the magnetic field provokes a clear decrease in  $J$ , which can be ascribed to a weak magnetic structure induced in the suspension.



**Figure VIII.12.** Creep-recovery results in suspensions of 10 % (a) and 30 % (b) iron volume fraction for different magnetic fields ( $B$ , mT) and waiting times (WT, s) in the absence of silica particles. Data labelled as:  $B$ ; WT.

The effect of waiting time in highly loaded (30 % iron volume fraction) suspensions is significantly different, as can be seen in Figure VIII.12b. In the absence of field the curves obtained for different times collapse as a consequence of the similar sedimentation due to the very high iron content in the suspension. However, no matter the length of WT, when the magnetic field is applied a more pronounced liquid-like behavior (larger  $J$ ) is observed in apparent contradiction to the expected hardening of the suspension due to its structuration. A possible explanation for this effect could come from the fact that the magnetic field induces large flocculi which sediment faster under gravity. A similar flocculation effect was previously reported on the stability of dilute aqueous suspensions of cobalt ferrite [de Vicente et al. (2000)].

In Figure VIII.13 we present the results corresponding to the highest silica content investigated (486 mmol/L). Again, a different behavior is observed for low and high magnetic particle concentrations. There is no effect of waiting time on the rheology of 10 % volume fraction suspensions (Figure VIII.13a): it appears that for these suspensions the silica network is formed in less than 2 s. However, for more highly loaded iron suspensions (30 %; see Figure VIII.13b) the longer the waiting time a more solid-like behavior is observed, as a consequence of the slower build-up of the gel network towards its final configuration, caused by the very high iron concentration. In relation to the effect of the magnetic field, it can be seen that the magnetically induced structure, which provokes a strong lowering in the compliance, is only remarkable at the lower particle volume fractions used in our study. This fact can be explained because for  $\Phi = 30\%$  the high number of entrapped iron particles in the silica network vacancies cannot be displaced by the field.



**Figure VIII.13.** Same as Figure VIII.12, but in the presence of 486 mmol/L silica particles.

Again, these results confirm the formation of a thixotropic gel of silica nanoparticles that, if silica concentration is high enough, prevent iron particle settling, but at the same time this silica gel hinders the magnetic interactions between iron particles and therefore, the magnetorheological effect is progressively masked.

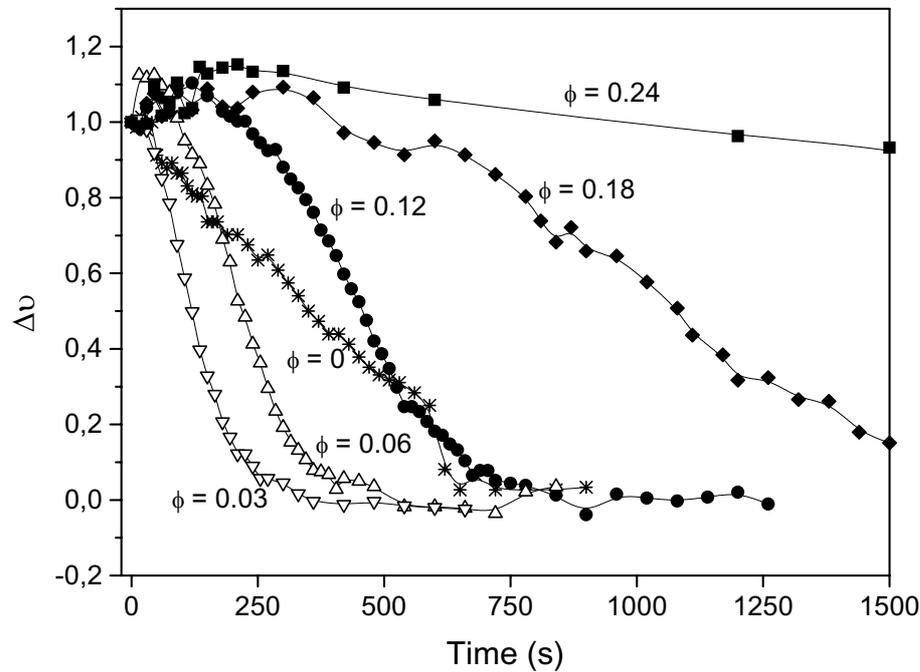
## VIII.5. STABILITY OF MAGNETIC FLUID COMPOSITES.

### VIII.5.1.- Experimental.

The MFC's studied in this work are composed of micron-sized iron particles (BASF, Germany) dispersed in ferrofluids, prepared as described in section VIII.2.1, which contain oleate-covered magnetite dispersed in kerosene. To prepare these MFC's, proper amounts of iron and ferrofluids were mixed, and the mixtures were shaken and finally immersed in a Branson sonifier. All the suspensions contained the same iron volume fraction  $\Phi = 10\%$ , while the magnetite volume fraction in the ferrofluids ( $\phi$ ) ranged from 0 to 24%. The sedimentation behavior of these suspensions was studied by the electromagnetic method described in section VIII.3.1.

### VIII.5.2.- Sedimentation study.

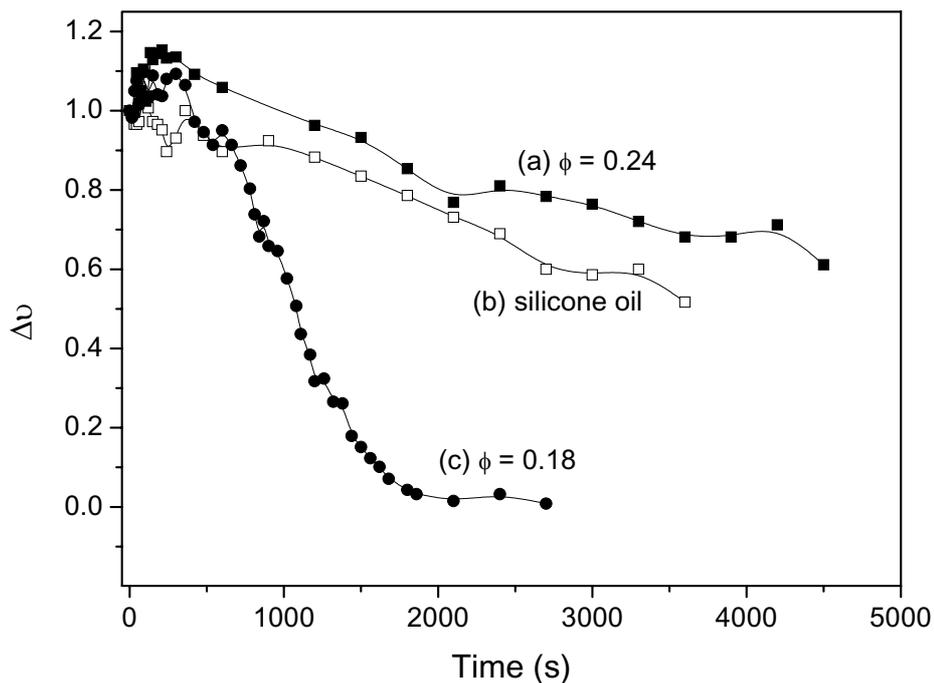
Figure VIII.14 shows the sedimentation behavior of iron/magnetite suspensions. Our reference is the curve in the absence of magnetite ( $\phi = 0$ ). First of all, we observe that the addition of a small amount of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  implies an increase in sedimentation rate (see curves for  $\phi = 0.03$  and  $0.06$ ), as compared with the suspension of iron in pure kerosene ( $\phi = 0$ ). This fact can be attributed to the irreversible aggregation between iron particles in the absence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, which provokes the formation of big aggregates that spread all over the tube slowing the gravitational settling. When ferrofluid carriers are used, the irreversible aggregation is prevented.



**Figure VIII.14.** Dimensionless increment of the induced potential ( $\Delta v$ ) vs. time for iron suspensions (initial iron volume fraction  $\Phi = 0.1$ ) with different ferrofluid carriers. The magnetite volume fraction of the ferrofluids,  $\phi$ , is indicated.

Now, we will consider the curves corresponding to suspensions containing magnetite. In these cases, an increase in magnetite volume fraction implies a decrease in the sedimentation rate that, in principle, could be attributed to an increase in the viscosity of the ferrofluid carriers. In order to check this hypothesis, a new sedimentation experiment was carried out using a  $\Phi = 10\%$  iron suspension in silicone oil. The result of this experiment is shown in Figure VIII.15. As can be seen, the sedimentation rate in silicone oil ( $\eta = 62.3$  mPa·s) is even slightly higher than in the ferrofluid with  $\phi = 24\%$  ( $\eta = 40.4$  mPa·s). Therefore, it seems that the progressive stabilization of the suspensions as the magnetite content increases cannot be exclusively ascribed to an increase in the drag force on the settling iron particles. The high stabilization achieved using a

ferrofluid as continuous medium, can be associated to some kind of internal structuration of the particles in the suspension. This structure should avoid the aggregation between iron particles, favored by van der Waals and magnetic attractions.

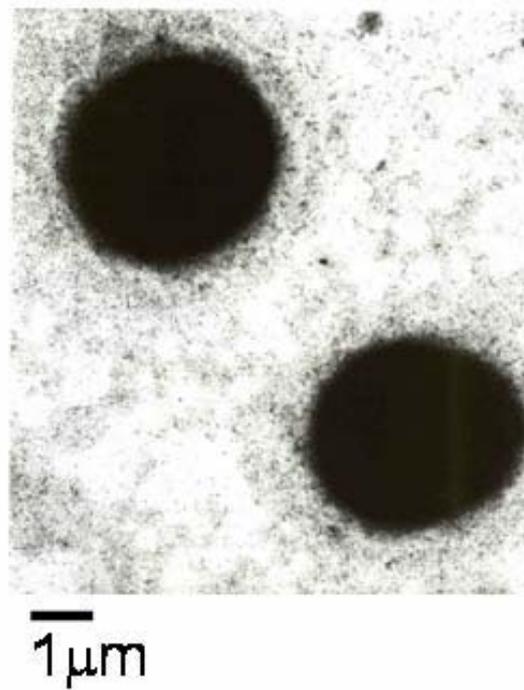


**Figure VIII.15.** Similar to Figure VIII.14, using the following carriers: (a) magnetite/kerosene ferrofluid ( $\phi = 0.24$ ;  $\eta = 40.4$  mPa·s), (b) silicone oil ( $\eta = 62.3$  mPa·s), and (c) magnetite/kerosene ferrofluid ( $\phi = 0.18$ ;  $\eta = 20.4$  mPa·s).

### VIII.5.3.- Electron microcopy.

In order to investigate any possible internal structuration of the suspensions, TEM pictures were also taken from particles extracted from diluted (1:1000) samples. Figure VIII.16 corresponds to particles extracted from an initial iron ( $\Phi = 10\%$ ) - magnetite ( $\phi = 24\%$ ) suspension. In this case, iron chains (see Figure VIII.6a) have disappeared, and a “cloud” of magnetite nanoparticles

surrounds each particle of iron. This is presumably because of the magnetic attraction between the permanent magnetic moments of the single-domain magnetite particles and the induced magnetic moments of the iron particles.



**Figure VIII.16.** TEM picture of diluted suspensions (1:1000 as compared with those used in sedimentation experiments):  $\Phi = 0.1$ ,  $\phi = 0.24$ .

Summarizing, the use of extremely bimodal suspensions has been shown to be an efficient way to slow down settling and to prevent irreversible iron aggregation in MRF.

## VIII.6. RHEOLOGY OF MAGNETIC FLUID COMPOSITES.

### VIII.6.1.- Experimental.

Oleate-covered magnetite ferrofluids, prepared as described in section VIII.2.1, were used as dispersing media. Pure kerosene (viscosity  $16.6 \pm 1.2$ ) was also used as liquid medium. Micron-sized iron particles (BASF, Germany) were dispersed in both magnetite/kerosene ferrofluids and kerosene. The suspensions were prepared by mechanical and ultrasonic mixing of iron particles in either ferrofluids or kerosene as described in paragraph VIII.5.1. The iron volume fraction,  $\Phi$ , in the so-obtained suspensions, ranged from 10 to 31.6 % while magnetite volume fraction,  $\phi$ , was from 0 to 21.6 %. After preparing the suspensions, approximately 110  $\mu\text{L}$  of them were placed between the plates of the magnetorheometer.

Magnetorheological properties of the suspensions were measured at  $25.0 \pm 0.1$  °C in a controlled rate magnetorheometer (MCR 300, Physica, Germany). The measuring system geometry was a 20 cm diameter parallel-plate set for gap width of 0.35 mm. The steady-state regime was investigated as following: samples were subjected to a shear rate ramp and the corresponding shear stress, and dynamic viscosity, were measured. To ensure reproducible results samples were initially presheared for 30 s at a shear rate in the post-yield regime and zero magnetic field strength. Then, a magnetic field (up to  $H = 343$  kA/m) was applied during a 30 s waiting time with no rate applied. Finally, rheological measurements were started in the presence of the same magnetic field strength applied during the waiting time.

### VIII.6.2.- Magnetoviscous effect: chain model.

The free chain model of magnetorheology [Bossis et al. (2002); Martin and Anderson (1996)] is based on the formation of a cubic network of infinite chains of particles aligned in the direction of the field. These chains are supposed to deform affinely with the strain. The model predicts the following simple relation between the dimensionless *field-specific* viscosity,  $\eta_F$ , and the Mason number,  $Mn$  [Martin and Anderson (1996)]:

$$\eta_F \equiv \frac{\eta - \eta_\phi}{\Phi \eta_c} = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1}, \quad (\text{VIII.6})$$

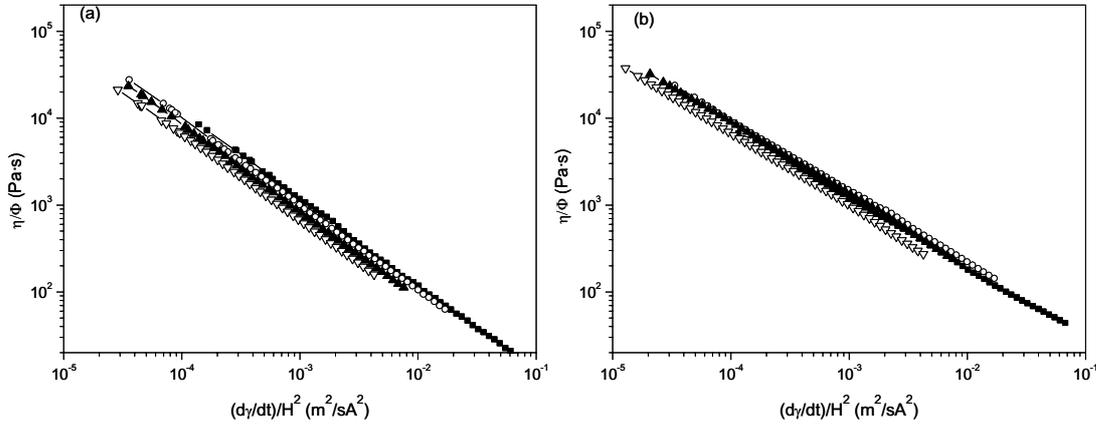
where  $\eta$  is the apparent viscosity,  $\eta_c$  is the carrier viscosity,  $\eta_\phi$  is the suspension viscosity at infinite  $Mn$  and  $\Phi$  is the volume fraction of multidomain particles. The Mason number is defined as the ratio between hydrodynamic and magnetostatic forces:

$$Mn = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2 \mu_0 \mu_c \beta^2 H^2}, \quad (\text{VIII.7})$$

where  $\dot{\gamma}$  is the shear rate and  $\beta$  the magnetic contract factor.  $\mu_0$  and  $\mu_c$  are the relative permeability of vacuum and the carrier, respectively.

As an example, Figure VIII.17 shows the dependence of  $\eta/\Phi$  on the shear rate  $\dot{\gamma}$  scaled by  $H^2$  for an iron suspension (Figure VIII.17a) and for an iron-magnetite suspension (Figure VIII.17b). As can be seen, the curves corresponding to different magnetic field strengths collapse both in the iron and in the iron-magnetite suspensions, although the coincidence is slightly better in the iron-magnetite suspensions (Figure VIII.17b). In addition, it can be observed that the values of the reduced viscosity,  $\eta/\Phi$ , are slightly higher in the iron-magnetite suspension than in the iron suspension. Similar results were observed for the other suspensions, not shown here for simplicity. The better collapse in the presence of magnetite together with the higher values of the reduced viscosity indicate the

presence of stronger chain-like structures in iron-magnetite suspensions than in iron suspensions.



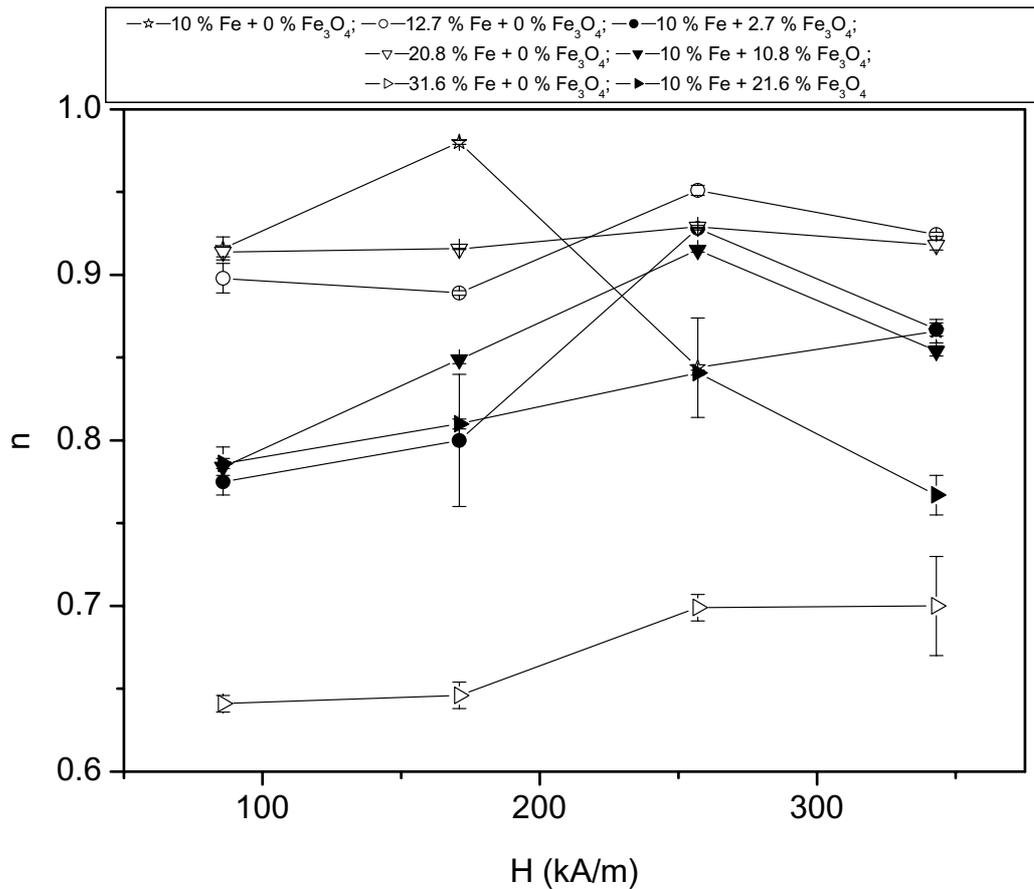
**Figure VIII.17.** Viscosity scaled by iron volume fraction,  $\eta/\Phi$ , as a function of shear rate scaled by the square of the magnetic field strength,  $(d\gamma/dt)/H^2$ . (a) Suspension containing 31.6 % of iron; (b) suspension containing 10 % of iron and 21.6 % of magnetite. Magnetic field strength: ■: 85.7 kA/m; ○: 171 kA/m; ▲: 257 kA/m; ▽: 343 kA/m.

To compare the exponent of the power law of Equation VIII.6 with our experimental results, curves like those shown in Figure VIII.17 were fitted to the following formula:

$$\frac{\eta}{\phi} = \frac{\eta_{\phi}}{\phi} + c \left( \frac{\dot{\gamma}}{H^2} \right)^{-n}. \quad (\text{VIII.8})$$

Here  $\eta_{\phi}/\phi$ ,  $c$  and  $n$  are fitting parameters. The obtained values of the parameter  $n$  are plotted in Figure VIII.18 as a function of the magnetic field strength. As can be seen, all  $n$  values are smaller than that predicted by the chain model ( $n = 1$ ). This is probably due to the friction exerted by the walls, since the free chain model assumes that the chains are much smaller than the size of the gap. In this context it is interesting to note that Stokesian dynamics simulations, in which the hydrodynamic forces were modeled by Stokesian friction, did give an exponent of 0.84 [Chen et al. (1995)]. This value is very similar to our experimental results in Figure VIII.18. Finally,  $n$  values for suspensions containing magnetite are quite

similar. On the contrary, a strong dependence between  $n$  and  $\Phi_{iron}$  is observed for suspensions that only contain iron. These results suggest that in iron-magnetite suspensions “regular” chains are built, whereas, in iron suspensions, particle settling must avoid the formation of “regular” chains under the field action.



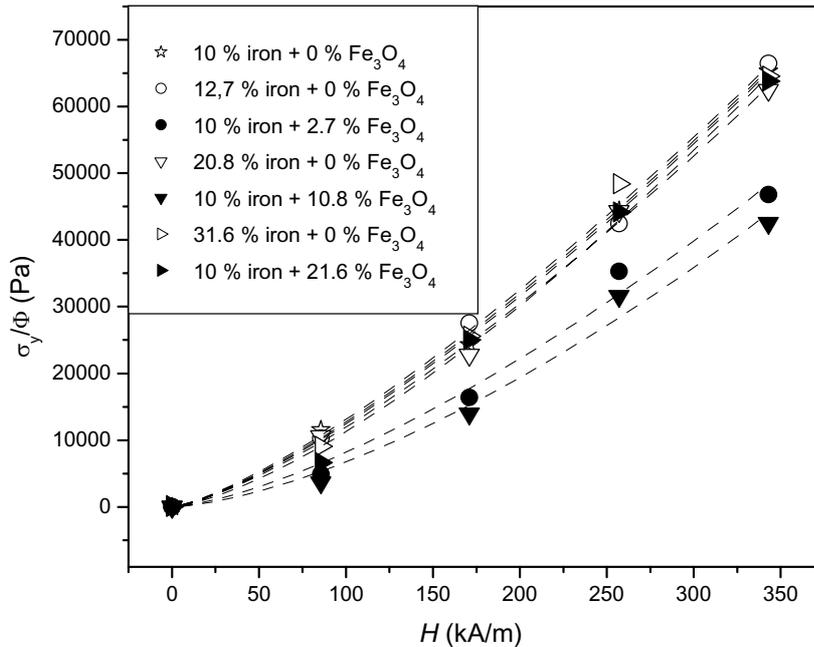
**Figure VIII.18.** Values of the exponent  $n$  plotted as a function of magnetic field strength for the suspensions indicated in the graph.

**VIII.6.3.- Magnetorheological effect: static yield stress.**

The chain model predicts the following relation between the yield stress,  $\sigma_y$ , the magnetic field strength,  $H$ , and the volume fraction of multidomain particles in suspension,  $\Phi$  [Bossis et al. (2002)]:

$$\sigma_y = 2.31\Phi\mu_0 M_s^{1/2} H^{3/2}, \quad (\text{VIII.9})$$

where  $M_s$  is the saturation magnetization of the particles.



**Figure VIII.19.** Scaled static yield stress,  $\sigma_y/\Phi$ , as a function of magnetic field strength for different iron-magnetite suspensions. Dash lines correspond to the best fit to  $\sigma_y/\Phi = bH^p$ .

In Figure VIII.19 the static yield stress scaled by iron volume fraction ( $\sigma_y/\Phi$ ) is plotted as a function of magnetic field strength. Note, first of all, that there exists a linear dependence between the static yield stress and the iron volume fraction in iron suspensions, since the curves corresponding to different iron suspensions collapse. Secondly, Figure VIII.19 shows that the addition of a low to moderate magnetite content (2.7 % or 10.8 %) implies a decrease in the scaled yield stress ( $\sigma_y/\Phi$ ). Finally, the addition of a high magnetite amount (21.6 %) does not produce any significant change in the magnitude of the scaled yield stress (see Figure VIII.19) as compared with the suspensions that only contained iron.

The experimental points in Figure VIII.19 were fitted to  $\sigma_y/\Phi = bH^p$  and  $p$  values corresponding to the best fittings are shown in Table VIII.5. From these values two conclusions can be reached. Firstly, all  $p$  values are close to that predicted by the model (1.5; see Equation VIII.9); secondly, the observed differences between  $p$  values in iron-magnetite suspensions and iron suspensions are not significant: a Student  $t$  test, at 95 % of confidence, demonstrated that no significant differences exist. Nevertheless, in the absence of magnetite, all  $p$  values are significantly smaller than 1.5, whereas in the presence of magnetite they are very close or even higher than 1.5.

These results suggest that, in the presence of magnetite, “regular” chains are built whereas they are not in the absence of these ferromagnetic nanoparticles.

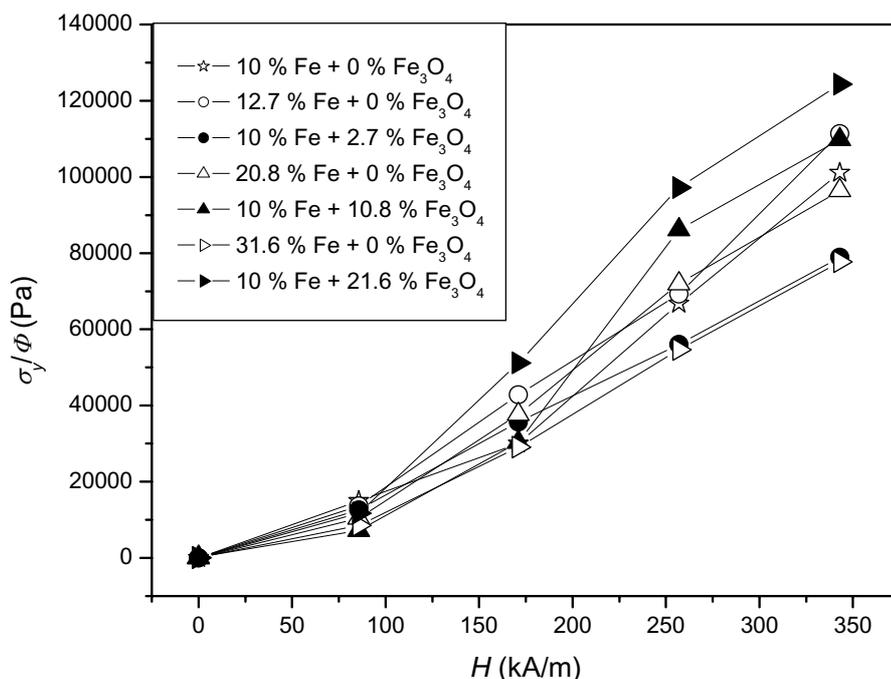
**Table VIII.5.**  $p$  values obtained by fitting the equation  $\sigma_y/\phi = bH^p$  to the experimental data in Figure VIII.19.

Suspension	10% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,7% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 2.7% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	20,8% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 10.8% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	31.6% Fe + 0% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<b>10% Fe + 21.6% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
$p$	1.34±0.06	1.33±0.09	<b>1.44±0.20</b>	1.35±0,09	<b>1.52±0.22</b>	1.31±0,12	<b>1.42±0.10</b>

#### VIII.6.4.- Magnetorheological effect: dynamic yield stress.

Figure VIII.20 shows the dynamic yield stress scaled by iron volume fraction as a function of the magnetic field strength. If this graph is compared with that corresponding to the static yield stress (Figure VIII.19), two important differences can be found. Firstly, there seems to be no linear dependence between the dynamic yield stress and the iron volume fraction in iron suspensions, since the curves corresponding to different iron suspensions do not collapse, in this case. This is probably due to the irreversible aggregation between iron particles in the absence of magnetite, which hinders normal iron chaining upon application of

an external magnetic field. This irreversible aggregation is more significant the higher the solids volume fraction, and so, the smallest values of the scaled dynamic yield stress are obtained for the most loaded suspension (31.6 % of iron).



**Figure VIII.20.** Scaled dynamic yield stress,  $\sigma_y/\Phi$ , as a function of magnetic field strength for different iron-magnetite suspensions.

The second difference is related to the magnitude of the yield stress for iron-magnetite suspensions with respect to iron suspensions. Whereas in Figure VIII.19, the values of the scaled static yield stress for iron-magnetite suspensions are smaller than or equal to those corresponding to iron suspensions, in Figure VIII.20, the scaled dynamic yield stresses for suspensions in the presence of moderate and high magnetite content are higher than those corresponding to iron suspensions. This is a consequence of the fact that dynamic yield stress gives a quantitative measurement of the shear stress where all internal structures in suspensions are broken (suspensions flow like a Newtonian liquid), while static yield stress corresponds to the point where suspensions start to flow. Therefore,

this last difference is due to the fact that in iron-magnetite suspensions the internal structure is more complex than in iron suspensions (see Figure VIII.16). Finally, as can be seen in Figure VIII.20, the addition of a small amount of magnetite implies a decrease in dynamic yield stress and then, as magnetite concentration increases, dynamic yield stress increases.

These results can be explained in terms of the competition between the different phenomena that take place in the presence of magnetite: (a) the magnetite cover on iron particles, which hinders magnetic iron interaction; and (b) the increase in the permeability of the carrier, when substituting ferrofluids for kerosene, which increases the magnetic interaction between iron particles under the application of the same external magnetic field strength. At low magnetite content, the phenomenon (a) dominates; on the contrary, at high magnetite content and/or very high magnetic field strength the phenomenon (b) becomes dominant in determining the overall behavior of the suspensions.

## VIII.7. CONCLUSIONS.

In this work, we first described the preparation of stable ferrofluids in non-polar carriers and the evaluation of their thermodynamic and magnetic properties. Secondly, magnetorheological fluids were prepared, using steric and gel-forming agents as stabilizing additives, and their stability properties were investigated. Afterwards, the magnetorheological properties of MRF stabilized by the addition of gel-forming agents (silica nanoparticles) were analyzed. Then, magnetic fluid composites constituted by micron-sized iron particles dispersed in the previously prepared ferrofluids were prepared and their stability properties investigated. Finally, the magnetorheological properties of these magnetic fluid composites were studied.

The most relevant conclusions of this work are summarized as follows:

- a. It is possible to prepare stable ferrofluids in highly non-polar liquid carriers by chemical co-precipitation of ferric and ferrous ions in the presence of oleic acid. The thermodynamic analysis demonstrated that the loss of the stability when the dielectric constant of the carrier liquid increases is a consequence of the combined action of van der Waals and solvation (hydrophobic) forces. The comparison between the magnetic properties of the oleate-covered magnetite powder and those estimated for the particles dispersed in the ferrofluids allows detecting the existence of some degree of particle structuration, induced by both interfacial and magnetic attractions between the particles dispersed in the liquid phase.
- b. A method to study the sedimentation of opaque magnetic suspensions has been developed. This method is based on measuring the change in the electromotive force induced in a sensing coil, placed around the settling suspension, as the volume fraction of magnetic particles decrease in the region surrounded by the sensing coil.
- c. It is feasible to stabilize concentrated iron suspensions against irreversible aggregation processes in oil media by means of the adsorption of fatty acids (oleic acid) or salts (aluminum stearate) on the magnetic particles. The adsorbed molecules impart the needed steric barrier to hinder agglomeration among iron particles. However, this steric repulsion does not avoid particle settling in concentrate magnetorheological fluids ( $\Phi \sim 10\%$ ). It has also been proved that oleic acid is a more efficient stabilizing agent than aluminum stearate, probably because its solubility in oil media is higher than that of aluminum stearate.

- 
- d. The addition of silica nanoparticles to stabilize concentrated iron suspensions in oil carriers against aggregation and sedimentation processes is a very efficient mechanism facilitated by both oil carrier thickening and silica-iron adhesion.
  - e. When silica nanoparticles are used as stabilizing additives in MRF's the response of the suspensions to external magnetic fields can be considerably hindered. If the concentration of silica is high enough, the  $\text{SiO}_2$  particles form a rather stiff network that prevents the iron particles from chaining by magnetic attraction. An additional mechanism that contributes to hinder the direct contact among iron surfaces is the adhesion of silica particles to iron ones. So, a compromise must be reached between the stabilizing effect provided by silica addition and the desired magneto-rheological effect in iron-silica suspensions.
  - f. It is possible to stabilize MRF's against aggregation and sedimentation processes by using a ferrofluid as carrier fluid. The magnetic attraction between the nanoparticles (magnetically single-domain) and the micron-sized particles (magnetically multi-domain) favors the formation of a "cloud" of magnetite surrounding each iron particle. Chain-like structures are not observed in the absence of external magnetic field as a consequence of the steric repulsion that imparts the oleate ions adsorbed on the magnetite nanoparticles.
  - g. The magnetorheological properties of the magnetic fluid composites studied in this work are controlled by the competition between two phenomena: the magnetite cover on iron particles, which hinders iron interaction; and the increase in the permeability of the carrier, when substituting ferrofluids for kerosene, which increases iron magnetic interaction. At low magnetite content the first phenomenon dominates and it implies a decrease of the

magnetorheological response of these iron-magnetite suspensions; on the contrary, at high magnetite content and/or very high magnetic field strength, the second phenomenon becomes more important and that means a slight increase of the magnetorheological response of the suspensions.

Therefore, it can be concluded that the use of magnetorheological fluids constituted by micron-sized iron particles dispersed in stable oleate-covered magnetite ferrofluids is the best alternative to obtain stable magnetorheological fluids that experience a high magnetorheological effect. Besides, in these magnetic fluid composites, the magnetorheological effect can be maximized by: *(i)* increasing the concentration of micron-sized particles; *(ii)* increasing nanoparticle concentration; and/or *(iii)* using nanoparticles with high magnetic permeability because in this manner the magnetic permeability of the ferrofluid carrier can be considerably increased.

## Capítulo IX: Bibliografía

- Adamson, A. W.; “Physical Chemistry of Surfaces”, John Wiley & Sons, Nueva York, 1990.
- Alexiou, Ch.; Schmid, R.; Jurgons, R.; Bergemann, Ch.; Arnold, W: y Parak, F. G.; en “Ferrofluids” (S. Odenbach, Ed.), Springer, Berlin, 2002.
- Arias, J. L.; Gallardo, V.; Gómez-Lopera, S.; Plaza, R. C. y Delgado, A. V.; *J. Controlled Release* **77**, 309 (2001).
- Auzans, E.; Zins, D.; Blums, E. y Massart, R. J.; *J. Mater. Sci.* **34**, 1253 (1999).
- Barnes, H. A.; Hutton, J. F. y Walters, K.; en “An introduction to Rheology”, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- Barsi, L.; Büki, A.; Szabo, D. y Zrinyi, M.; *Progress in Colloid and Polymer Science* **102**, 57 (1996).
- Bica, D.; Vékás, L. y Rasa, M. J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 10 (2002).
- Bohren, C. F. y Huffman, D. R.; “Absorption and Scattering of Light by Small Particles”, John Wiley, Nueva York, 1983.
- Bossis, G. y Lemaire, E.; *J. Rheol.* **35**, 1345 (1991).
- Bossis, G.; Abbo, C. ; Cutillas, S.; Lacis, S. y Métayer, C.; *Int. J. Mod. Phys. B* **15**, 564 (2001).

- Bossis, G.; Volkova, O.; Lacis, S. y Meunier, A.; en “Ferrofluids” (S. Odenbach, Ed.), Springer, Berlin, 2002.
- Bothorz, R. M.; “Ferromagnetism”, van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1968.
- Butter, K.; Philipse, A. P. y Vroege, G. J.; *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 1 (2002).
- Carlson, J. D.; en “Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions” (G. Bossis, Ed.), World Scientific, Singapur, 2001.
- Carlson, J. D. y Spencer, B. F.; *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conference on Motion and Vibration Control* **3**, 35 (1996).
- Charles, S. W.; en “Ferrofluids”, (S. Odenbach, Ed.), Springer, Berlin, 2002.
- Chen, T. Y. ; Briscoe B. J. y Luckham P. F.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 1787 (1995).
- Chen, Z. Y.; Tang, X.; Zhang, G. C.; Jin, Y.; Ni, W. y Zhu, Y. R.; en “Proc. 6th Int. Conference on Electro-rheological Fluids, Magneto-rheological Suspensions and their Applications”, (M. Nakano y K. Koyama, Ed.), World Scientific, Singapur (1998).
- Chin, B. D.; Park, J. H.; Kwon, M. H. y Park O. O.; *Rheol. Acta* **40**, 211 (2001).
- Choi, K. M.; Cho, S. W.; Jung, H. J. y Lee, I. W.; *Earthquake Engng. Struct. Dyn.* **33**, 723 (2004).

- 
- Cross, M. M.; *J. Colloid Sci. Imp. U Tok.* **20**, 417 (1965).
- Cullity, B. D.; “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley, Reading, 1974.
- Dang, A.; Ooi, L.; Fales, J. y Strove P.; *Ind Eng Chem Res.* **39**, 2269 (2000).
- De Gans, B. J.; Tesis doctoral, Universidad de Twente, 2000.
- De Gans, B. J.; Blom, C.; Philipse, A. P. y Mellema, J.; *Phys. Rev. E.* **60**, 4518 (1999a).
- De Gans, B. J.; Hoekstra, H. y Mellena, J.; *Faraday Disc.* **112**, 209 (1999b).
- De Vicente, J.; Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2002.
- De Vicente, J.; Bossis, G.; Lacis, S. y Guyot M.; *J. Magn. Magn. Mater.* **251**, 100 (2002).
- De Vicente, J.; Delgado, A. V.; Durán J. D. G. y González-Caballero, F.; *Langmuir* **16**, 7954 (2000).
- Dyke, S. J.; Spencer Jr, B. F.; Sain, M. K. y Carlson, J. D.; *Smart. Mater. Struct.* **5**, 565 (1996).
- Felt, D.W.; Hagenbüchle, M. y Liu, J.; en “Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conference on Electrorheological Fluids, Magnetorheological Suspensions and Associated Technology”, (W.A. Bullough, Ed.), World Scientific, Singapur, 1996.

Galindo-González, C.; de Vicente, J.; Ramos-Tejada, M. M.; López-López, M. T.; González-Caballero, F. y Durán, J. D. G.; *Langmuir* **21**, 4410 (2005).

Garnett J. C. M.; *Philos. Trans. R. Soc. London*, **203**, 385 (1904).

Garnett J. C. M.; *Philos. Trans. R. Soc. London*, **205**, 237 (1906).

Gavin, H. P.; Hanson, R. D.; en “Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference on Structural Control” Kyoto, 1998.

Ginder, J. M.; *Encyclopedia of Applied Physics* **16**, 487 (1996).

Ginder, J. M.; *MRS Bulletin* **23**, 26 (1998).

Ginder, J. M.; Elie, L. D. y Davis, L. C.; Patente EE.UU. **5.549.837**, 1996.

Gobe, M.; Kon-No, K. y Kitahara, A.; *J. Colloid Inter. Sci.* **93**, 293 (1984).

Goodwin, J. W.; Markham, G. M. y Vincent, B.; *J. Phys. Chem. B.* **101**, 1961 (1997).

Hamada, S. y Matijević, E.; *J. Colloid Inter. Sci.* **84** (1), 274 (1981).

Hartsock, F. L.; Novark, R. F. y Chaundy, G. H.; *J. Rheol.* **35**, 1305 (1991).

Hogan, B. J.; *Design News* **23**, 96 (1996).

Holton W. C.; *Photonics Spectra* **27**, 30 (1993).

- 
- Israelachvili, J.; "Intermolecular & Surface Forces", Academic Press, London, 1992.
- Jolly, M. R.; Bender, J. W. y Carlson, J. D.; *SPIE* **3327**, 262 (1998).
- Jolly, M. R.; Carlson, J. D. y Muñoz, B. C.; *Smart Matter Struct.* **5**, 607 (1996a).
- Jolly, M. R.; Carlson, J. D.; Muñoz, B. C. y Bullions, T. A.; *F. Intell. Mater. Sys. Struct.* **7**, 613 (1996b).
- Kaiser, R.; Miskolczy, G.; *J. Appl. Phys.* **41**, 1064 (1970).
- Kamath, G. M.; Werely, N. M. y Jolly, M. R.; *SPIE. Symp. on Smart Structures and Materials*, SPIE Proc. Ser. Ed. Regelbrugge. Vol 3392, 1998.
- Kim, D. K.; Zhang, Y.; Voit, W.; Rao, K. W. y Muhammed, M.; *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 30 (2001).
- Kordonsky, V. I., Shulman, Z. P., Gorodkin, S. R. Demchuk, S. A., Prokhorov, I. V. Zaltsgendler, E. A. y Khusid, B. M.; *J. Magn. Magn. Mater.* **85**, 114 (1990).
- Lee, J.; Becker, M. F.; Brock, J. R.; Keto, J. W. y Walser, R.M.; *IEEE Trans. On Magn.* **32**, 4484 (1996).
- Lefebure, S.; Dubois, E.; Cabuil, V.; Neveu, S. y Massart, R.; *J. Mater. Res.* **1**, 2975 (1998).
- Leventon, W.; *Design News* **4**, 185 (1993).

López-Pérez, J. A.; López-Quintela, M. A.; Mira, J.; Rivas, J. y Charles, S. W.; *J. Phys. Chem. B* **101**, 8045 (1997).

López-Quintela, M. A. y Rivas, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 446 (1993).

Martin, J. E. y Anderson, R. A.; *J. Chem. Phys.* **104**, 4814 (1996).

Massart, R.; *IEEE Trans. Magn.* **MAG-17**, 1247 (1981).

McMahon, A. J.; *Colloids and Surfaces* **59**, 187 (1991).

*MRS Bulletin*, “The Materials Science of Field-Responsive Fluids”, Vol. 23 (1998).

Muñoz, B. C.; Adams, G. W.; Ngo, V. T. y Kitchin, J. R.; Patente EE.UU. **6.203.717**, 2001.

Odenbach, S.; *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **217**, 171 (2003).

Papell, S. S.; Patente EE.UU. **3.215.572**, 1965.

Park, J. H.; Chin, B. D. y Park, O. O.; *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 349 (2001).

Phulé, P. P. y Ginder, J. M.; en “Proc. 6th Int. Conference on Electro-rheological Fluids, Magneto-rheological Suspensions and their Applications”, (M. Nakano y K. Koyama, Ed.), World Scientific, Singapur (1998a).

Phulé, P. P. y Ginder, J. M.; *MRS Bulletin* **23**, 19 (1998b).

Phulé, P. P.; Mihalcin, M. T. y Gene, S.; *J. Mater. Res.* **14**, 3037 (1999).

- 
- Quirantes, A.; Plaza, R. y Delgado, A. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 236 (1997).
- Rabinow, J.; *AIEE Trans.* **67**, 1308 (1948).
- Rabinow, J.; en “SAE Technical Paper” (1949) p. 49.
- Rabinow, J.; Patente EE.UU. **2.575.360**, 1951.
- Rankin, P. J.; Ginder, J. M. y Klingenberg, D. J.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **3**, 373 (1998).
- Rankin, P. J.; Horvath, A. T. y Klingenberg, D. J.; *Rheol. Acta* **38**, 471 (1999).
- Reitz, J. R.; Milford, F. J. y Christy, R. W.; “Foundations of Electromagnetic Theory”, Addison-Wesley, Reading, 1993.
- Riordan, M. y Hoddeson, L.; *Sci. Am.* **8**, 10 (1997).
- Rosensweig, R. E.; *Sci. Am.* **247**, 136 (1982).
- Rosensweig, R. E.; “Ferrohydrodynamics”, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- Rosensweig, R. E.; *Ann. Rev. Fluid Mech.* **19**, 437 (1987).
- Rosensweig, R. E.; *Chem. Eng. Commun.* **67**, 1 (1988).
- Rosensweig, R. E.; *Chem. Eng. Progress* **85**, 53 (1989).

- Shiga, T.; Okada, A. y Kurauchi, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 787 (1995).
- Shimada, K.; Akagami, Y.; Fujita, T.; Miyazaki, T.; Kamiyama, S. y Shibayama A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 235 (2002a).
- Shimada, K.; Akagami, Y.; Kamiyama, S.; Fujita, T.; Miyazadi, T. y Shibayama, A.; *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **13**, 405 (2002b).
- Shimada, K.; Shuchi, S.; Fujita, T.; Miyazaki, T.; Shibayama, A. y Kamiyama S.; *Int. J. Appl. Electrom.* **19**, 351 (2004).
- Skjeltorp, A. T.; *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2306 (1983).
- Skjeltorp, A. T.; *J. Appl. Phys.* **57**, 3285 (1985).
- Skjeltorp, A. T.; *J. Magn. Magn. Mater.* **65**, 195 (1987).
- Sugimoto T. y Matijević, E.; *J. Colloid Inter. Sci.* **74** (1), 227 (1980).
- Suslick, K.; Hyeon, T.; Fang, M. y Cichowlas, A. C.; *Materials Science and Engineering A204*, 186 (1995).
- Tadmor, R.; Rosenweig, R. E.; Frey, J. y Klein J.; *Langmuir* **16**, 9117 (2000).
- Tadros, Th. F.; en "Solid/Liquid Dispersions" (Th. F. Tadros, Ed.), Academic, Londres, 1987.
- Van Ewijk, G. A. y Philipse, A. P.; *Langmuir* **17**, 7204 (2001).

- 
- Van Ewijk, G. A.; Vroege, G. J. y Kuipers B. W. M.; *Langmuir* **13**, 382 (2002).
- Van Ewijk, G. A.; Vroege, G. J. y Philipse, A. P.; *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 31 (1999).
- Van Oss, C. J.; “Interfacial Forces in Aqueous Media”, Marcel Dekker, Nueva York, 1994.
- Volkova, O.; Tesis doctoral, Universidad de Niza-Sophia Antipolis, 1998.
- Volkova, O.; Bossis, G.; Guyot, M.; Bashtovoi, V. y Reks, A.; *J. Rheol.* **44**, 91 (2000).
- Watanabe, A.; Uehori, T., Saitoh, S. y Imaoko, Y.; *IEEE Trans. Magn. Mater. Magn.* **17**, 1455 (1981).
- Williams, R. A.; “Colloid and Surface Engineering: Applications in the Process Industries”, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1992.
- Wolfe, R. y North, J. C.; *Appl. Phys. Lett.* **25**, 122 (1974).
- Zhang, L. y Manthiram, A.; *Phys. Rev. B* **4** (5), 54 (1996).
- Zrinyi, A. y Szabo, D.; *Progress in Liquid Physics (II)* 238 (2000).



