

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**



**PROPIEDADES  
REOLÓGICAS Y DIELECTRICAS  
DE  
FLUIDOS ELECTORREOLÓGICOS**

**Tesis Doctoral**

**Manuel Jesús Espín Milla**

**Granada, 2005**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Manuel Jesús Espin Milla  
D.L.: Gr. 1001 - 2005  
ISBN: 84-338-3451-7

D. Ángel V. Delgado Mora y D. Juan de Dios García López-Durán, Catedrático y Profesor Titular, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

**CERTIFICAN:**

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

**PROPIEDADES REOLÓGICAS Y DIELECTRICAS  
DE FLUIDOS ELECTORREOLÓGICOS**

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante sus estancias en los centros de investigación “Sandia National Laboratories” (Estados Unidos de Norteamérica), “Instituto de Investigaciones Eléctricas” (Estados Unidos de México) y “Warsaw University of Technology” (Polonia), por el Licenciado D. Manuel Jesús Espín Milla, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, 18 de Mayo de 2005.

Fdo.: Ángel V. Delgado Mora.

Fdo.: Juan de Dios García López-Durán

El doctorando.

Fdo.: Manuel Jesús Espín Milla





UNIVERSITY OF MARIBOR  
**FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING**  
Smetanova ulica 17, SI-2000 Maribor, SLOVENIA

**INSTITUTE OF TEXTILES**

**Prof. Dr. Karin Stana-Kleinschek,**  
Head of Institute of Textiles

REF.No: IT- 05  
DATE: May 18, 2005

**Report on the Ph.D. Thesis presented by Mr. Manuel Jesús Espin Milla, entitled  
"Rheological and Dielectric Properties of Electrorheological Fluids" ("Propiedades  
Reológicas y Dieléctricas de Fluidos Electrorreológicos"),  
with which he applies to obtain the European Doctorate Degree.**

The Mr. Manuel Jesús Espin Milla Ph.D. Thesis entitled "**Rheological and Dielectric Properties of Electrorheological Fluids**" represents a complete investigation on the rheology of electric field responsive fluids. The system chosen in the Ph.D. Thesis is until now not studied systematically and not very much investigated, so the study of Mr. Manuel Jesús Espin Milla in fact provide new features of the electrorheology phenomenon.

In addition, the work also includes a study of the induced structures based on direct photographic observations and optical measurements that give reliability to the proposed explanations of the electrorheological behaviour.

In particular, it is worth mentioning that the author does not hesitate to use models that are not the usual ones. In fact, he shows that the interactions between polarized particles are not the only valid explanation for the ER effects in hematite/silicone oil.

In my opinion, the analysis of the electric current flowing through the systems in the presence of both shear and electric fields are also very illustrative and are explained in a coherent frame together with the other phenomena investigated.

☎ (+386 2) 220-7500 • FAX (+386 2) 220-7990

18.05.2005 MIE 10:54 [N° TX RX 5172] 002

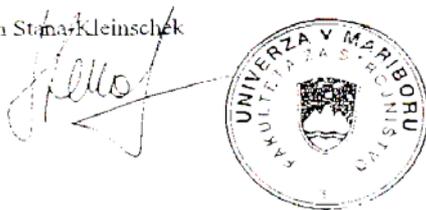
Some results of Mr. Manuel Jesús Espin Milla systematically investigation on the rheology of electric field responsive fluids were already published in international papers:

- **Effects of electric fields and volume fraction on the rheology of hematite/silicone oil suspensions.** M. J. Espin, A. V. Delgado, J. E. Martín. *Rheologica Acta* 44, 71-79 (2004).
- **Electrorheological Properties of Hematite/Silicone Oil Suspensions under DC Fields;** M. J. Espin, A. V. Delgado, L. Rejon. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 125, 1-10 (2005).
- **Optical properties of dilute hematite/silicone oil suspensions under low electric fields;** M. J. Espin, A. V. Delgado, J. D. G. Durán. *Journal of Colloid and Interface Science* (in press).
- **Quasistatic electrorheological properties of hematite/silicone oil suspensions under DC electric fields.** M. J. Espin, A. V. Delgado, J. Plochanski. *Langmuir* (in press).

what is one of the most important indicators for a systematically and conceptive Ph.D. work.

Based on this, I inform positively on the suitability of the Mr. Manuel Jesús Espin Milla Ph.D. Thesis entitled “**Rheological and Dielectric Properties of Electrorheological Fluids**” and its author to receive the European Ph.D. degree.

Prof. Dr. Karin Stani-Kleinschek





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Dipartimento di Chimica, Biochimica e Biotecnologie per la Medicina  
L.I.T.A. - Via Fratelli Cervi 93, 20090 Segrate MI, Italy  
Tel: +39-02-50330358 Fax: +39-02-50330365

May 19, 2005

**Report on the Ph.D. Thesis presented by Mr. Manuel Jesús Espín Milla, entitled "Rheological and Dielectric Properties of Electrorheological Fluids" ("Propiedades Reológicas y Dieléctricas de Fluidos Electrorreológicos"), 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 electrorheological fluids. In my opinion, the most relevant include:

- The study of the electrical properties of the iron oxide and silicone oil separately as well as the relaxation curves of their suspensions.
- To elucidate the ER response of samples simultaneously subjected to shear-rate sweeps and ac electric fields, determining the fundamental forces acting on the samples in terms of interfacial polarization phenomena as well as the field induced structure in the suspension explained by a microscopic model.
- Investigation of the ER effect in quiescent, transient and flow states under dc electric fields. It is worth mentioning the complete characterization of the viscoelastic, optical and electrical properties of suspensions in a wide range of experimental conditions.
- This work provides a complete explanation and discussion of the effect of the dc electric fields on the induced structure of suspensions.

Based on this, I inform positively on the suitability of the Thesis and its author to receive the European Ph.D. degree.

Prof. Tommaso Bellini  
Dipartimento di Chimica, Biochimica e Biotecnologie per la Medicina  
Università di Milano

*T. Bellini*





A mis padres,  
Manuel y Encarni,  
y a mi hermano,  
Oliver

A Elena



## **Agradecimientos**

*El presente trabajo de investigación ha sido elaborado gracias a la colaboración prestada por las personas que a continuación se mencionan. A todos ellos les estoy enormemente agradecido.*

*En primer lugar, mi más profundo y sincero reconocimiento al Dr. Angel V. Delgado Mora. Por su continua ayuda, su dedicación y sabio consejo desde que comenzó a ser mi tutor como becario de investigación. Siempre lo consideraré un modelo como científico y más importante aún, como persona.*

*A los doctores Juan de Dios García López-Durán y Fernando González Caballero, por su inestimable ejemplo y predisposición a lo largo de estos años.*

*A todos los profesores y compañeros de departamento, en especial al Dr. Gerardo Pardo por su siempre interesantes comentarios.*

*A los doctores Maria del Mar Ramos-Tejada, Francisco José Arroyo Roldán, Maria Luisa Jiménez Olivares y Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda por ayudarme en mis comienzos como investigador.*

*A mis compañeros de doctorado Cecilia, Julián, Silvia, Guillermo, José Luis, Modesto, Salvador, Alfonso, Juan, Visi, Mari Carmen y Antonio.*

*Quisiera expresar mi especial gratitud al Dr. J. E. Martin y su familia Louise, Kyle y Cara. Gracias a ellos aprendí a valorar muchas cosas sencillas.*

*Especialmente, quisiera destacar la buena predisposición y la extraordinaria calidad humana del Dr. Leonardo Rejón García. Mi estancia en Mexico fue tan fácil gracias a él.*

*Mi agradecimiento también para el Dr. Janusz Płocharski y su familia, por permitirme realizar mi estancia de investigación en su hermoso país y acogerme como a uno más entre ellos.*

*A todos aquellos que hicieron posible mi estancia en los Sandia National Laboratories: George Samara, Ángel Jiménez, Dale Hubert, Jess Wilcoxon, Robert Anderson. Gracias también a Rodney Williamson y su familia: Jonathan, Bella, Hanna y Barbara.*

*Al extraordinario grupo humano que me acogió en el Instituto de Investigaciones Eléctricas e hizo que mi estancia allí fuera tan agradable y fructífera, Francisco, Arturo, Marisa, Lorena, Margarita, Carlos, Teodoro, Serafín,*

*Arturo, Cintia, Xochitl, Yuliana, Fernando, Miguel y Ricardo y su encantadora familia.*

*También quisiera tener unas palabras de recuerdo y afecto para mis “cuates” Carolina y familia, Hair, Kenia, Asdrúbal, Miguel, Fabian. Gracias a ellos puedo decir que “yo también soy mexicano”.*

*A mis amigos y compañeros de trabajo en Polonia, Monika, Anna, Marcin y Ela sólo puedo decirles “dziekuje” por su ayuda y hospitalidad.*

*A mis compañeros durante la carrera, especialmente a Pepe, Antonio, Isidro y Mari Luz.*

*A mis seres más queridos Manuel, Encarni, Oliver y Elena, por su amor desinteresado y ser mi continua fuente de apoyo en los buenos y malos momentos. Sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.*

Un viaje de mil millas  
comienza con el primer paso

Lao-Tsé



## ÍNDICE

### **Capítulo 1. Introducción.**

1.1. Justificación y objetivos.....	3
1.2. Contenidos. ....	5
1.3. Contribución del trabajo propuesto. ....	8

### **Capítulo 2. El efecto electrorreológico.**

2.1. Introducción.....	13
2.2. Algunos conceptos de reología.....	13
2.3. Sobre el efecto electrorreológico.....	15
2.4. Introducción histórica.....	17
2.5. Fluidos electrorreológicos. Propiedades generales.....	23
2.5.1. Medio dispersante.....	25
2.5.2. Fase dispersa.....	
A. Suspensiones ER. Óxidos.....	25
B. Suspensiones ER. No óxidos.....	26
C. Compuestos orgánicos y poliméricos.....	28
D. Fluidos ER.....	30
2.5.3. Aditivos.....	30
2.6. Mecanismos del efecto ER.....	32
2.6.1. Modelo de fibrilación.....	32
2.6.2. Modelos de doble capa eléctrica.....	32
2.6.3. Modelo del puente de agua.....	34
2.6.4. Modelo de polarización.....	35
2.6.5. Modelo de conducción.....	39
2.6.6. Modelo termodinámico o de pérdidas dieléctricas.....	40
2.7. Aplicaciones de los fluidos ER.....	43

### **Capítulo 3. Relajación dieléctrica.**

3.1. Introducción.....	51
3.2. La polarización y su relación con la permitividad eléctrica.....	51
3.3. Curva de dispersión de la constante dieléctrica.....	53
3.4. Relajación dieléctrica a bajas frecuencias.....	57

### **Capítulo 4. La suspensión óxido férrico-aceite de silicona como fluido electrorreológico.**

4.1. Introducción.....	67
4.2. Suspensión Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /aceite de silicona. Ventajas e inconvenientes.....	68
4.3. Caracterización de las partículas de óxido férrico.....	
4.3.1. Composición química.....	70
4.3.2. Estructura cristalina.....	70
4.3.3. Forma y tamaño.....	71
4.4. Propiedades del aceite de silicona.....	72

## **Capítulo 5. Propiedades dieléctricas de la suspensión óxido férrico-aceite de silicona.**

5.1. Introducción. ....	77
5.2. Metodología. ....	
5.2.1. Medidor de impedancias Schlumberger SI 1255. ....	77
5.2.2. Medidor de impedancias HP4284A. ....	79
5.2.3. Analizador dieléctrico DEA 2970. ....	81
5.3. Resultados y discusión. ....	
5.3.1. Propiedades dieléctricas de las partículas de hematites. ....	84
5.3.2. Respuesta dieléctrica de las suspensiones de hematites en aceite de silicona. ....	86

## **Capítulo 6. Propiedades electrorreológicas y estructurales bajo campos eléctricos alternos.**

6.1. Introducción. ....	97
6.2. Metodología. ....	97
6.3. Resultados y Discusión. ....	
6.3.1. Propiedades ER en estado estacionario. ....	105
6.3.2. Esfuerzo umbral e intensidad de campo eléctrico. ....	109
6.3.3. Esfuerzo umbral y fracción de volumen. ....	111
6.3.4. Viscosidad y número de Mason. ....	112
6.4. Apéndice. El modelo ER de cadena lineal. ....	118

## **Capítulo 7. Propiedades electrorreológicas, electro- ópticas y estructurales bajo campos eléctricos continuos.**

7.1. Introducción. ....	125
7.2. Propiedades electrorreológicas en estado estacionario. ....	
7.2.1. Introducción. ....	126
7.2.2. Metodología. ....	126
A. Medida del tiempo de respuesta. ....	127
B. Medidas en estado estacionario. ....	129
7.2.3. Resultados y Discusión. ....	
A. Tiempo de respuesta. ....	130
B. Propiedades ER en estado estacionario. ....	134
C. Modelos de Bingham-Dougherty-Krieger y de sistema fluidificante. ....	137
D. Interacciones fundamentales: esfuerzo umbral y análisis dimensional. ....	144
7.3. Propiedades electro-ópticas. ....	
7.3.1. Introducción. ....	150
7.3.2. Metodología. ....	150
7.3.3. Resultados y Discusión. ....	
A. Efecto de la sedimentación. ....	152
B. Medidas de absorbancia en función del tiempo, la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen. ....	154
C. Efecto de la viscosidad del medio dispersante. ....	158

---

7.4. Propiedades electrorreológicas a pequeñas deformaciones.	
7.4.1. Introducción.....	160
7.4.2. Metodología.....	160
7.4.3. Resultados y Discusión.	
A. Propiedades ER a pequeñas deformaciones.....	163
B. Propiedades viscoelásticas. Esfuerzo y deformación umbral y modulo de rigidez en función de la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen. ....	168
C. Descripción del régimen de flujo discontinuo en función de la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen. ....	174
7.5. Propiedades estructurales.	
7.5.1. Introducción.....	178
7.5.2. Metodología.....	179
7.5.3. Resultados y Discusión.	
A. Propiedades estructurales. ....	179
B. Análisis estructural e interacciones fundamentales.....	183
7.6. Efecto del método de medida y de los aditivos sobre las propiedades electrorreológicas.	
7.6.1. Introducción.....	197
7.6.2. Metodología.....	198
7.6.3. Resultados y Discusión.	
A. Propiedades electrorreológicas en función del método de medida.....	200
B. Respuesta electrorreológica y propiedades eléctricas.....	206
C. Efecto de los aditivos sobre la actividad electrorreológica. ....	209
D. Origen de los efectos observados. ....	214
<b>Capítulo 8. Conclusiones.</b> .....	221
<b>Summary</b> .....	229
<b>Bibliografía</b> .....	291







# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**







## 1.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

La presente memoria resume la labor realizada durante el periodo de investigación de los Estudios de Tercer Ciclo para optar al grado de Doctor. Este trabajo ha sido realizado a lo largo de los cursos académicos 2001-2005 en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. También se incluyen la investigación llevada a cabo durante las estancias en el Nanostructures and Advances Materials Chemistry Department de los Sandia National Laboratories (Lockheed Martin Company, Albuquerque, EEUU), la Gerencia de Materiales y Procesos Químicos del Instituto de Investigaciones Eléctricas de Cuernavaca (México) y la Facultad de Químicas de la Universidad Tecnológica de Varsovia. Los responsables de cada una de estas estancias fueron los doctores James E. Martin, Leonardo Rejón García y Janusz Płocharski, respectivamente.

El núcleo central de este trabajo de investigación es el estudio de los llamados fluidos Electrorreológicos (ER), ejemplo destacable del conjunto de materiales conocimos como *materiales inteligentes*, es decir, sistemas sobre cuyas propiedades se puede tener cierto control con la ayuda de un agente externo. En concreto, la propiedad que identifica a los fluidos ER es el cambio significativo que experimentan sus propiedades mecánicas bajo la acción de campos eléctricos de elevada intensidad. No obstante, y en un sentido más amplio, es más correcto hablar de estos sistemas como *materiales electro-activos* ya que a la citada modificación del comportamiento mecánico, le acompañan alteraciones de las propiedades eléctricas, acústicas, térmicas, volumétricas y ópticas.

De la gran cantidad de materiales que presentan actividad ER, se ha diseñado la suspensión óxido férrico-aceite de silicona como sistema de estudio. Aunque se dará una explicación más detallada de por qué se han seleccionado estos compuestos y no otros en el capítulo dedicado a tal fin, sí puede decirse que el objetivo principal es estudiar la respuesta ER de materiales compuestos por una fase sólida o dispersante con moderada conductividad eléctrica (como es el caso del óxido de

hierro III), ya que esta propiedad juega un papel crucial en la estructuración del fluido ER del que, todavía hoy, no existe mucha información bibliográfica.

La caracterización de esta suspensión como fluido ER se ha enfocado hacia los siguientes objetivos:

- a. Estudio teórico del fenómeno ER. Revisión de su evolución histórica y de los distintos modelos propuestos para la explicación del mismo. Recopilación de los diferentes materiales que presentan actividad ER así como sus principales ventajas e inconvenientes en el ámbito científico y técnico.
- b. Análisis del fenómeno de polarización eléctrica de la materia en sus distintas variedades: polarización instantánea, dipolar e interfacial. Estudio de los distintas teorías para explicar el fenómeno de la dispersión de la constante dieléctrica, especialmente en el caso de los sistemas heterogéneos.
- c. Caracterización dieléctrica del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -aceite de silicona mediante el estudio de su espectro de relajación. Análisis cuantitativo de éste partiendo de las distintas teorías existentes, con especial atención al efecto de la concentración de partículas y la viscosidad del medio dispersante.
- d. Evaluación de las propiedades reológicas en estado estacionario bajo campos de corriente alterna y continua. Investigación del efecto que tiene la intensidad de campo eléctrico aplicado y la fracción de volumen sobre la actividad de estas suspensiones.
- e. Determinación de las propiedades electro-ópticas en reposo (mediante el estudio de la absorbancia de las suspensiones) en función de la intensidad de campo eléctrico, la concentración de la fase sólida y la viscosidad del medio dispersante. Estudio de la estabilidad de las suspensiones.

- f. Análisis de las propiedades mecánicas a muy pequeñas deformaciones como método para estudiar la transición entre las estructuras en reposo y en cizalla estacionaria.
- g. Optimización del estudio de los fluidos ER y potenciación de su actividad, prestando especial atención a la elección de un procedimiento adecuado de medida y al efecto de aditivos de distinta naturaleza en las propiedades reológicas y eléctricas.
- h. Análisis estructural de suspensiones ER en reposo bajo la acción de campos eléctricos de intensidad variable, distintas fracciones de volumen y viscosidad del medio dispersante. Determinación de los cambios estructurales inducidos por campos de esfuerzos.
- i. Justificación teórica del origen de la respuesta ER en corriente continua y alterna. Análisis adimensional de los resultados obtenidos como método para determinar la naturaleza de las interacciones responsables del efecto ER. Descripción del comportamiento observado mediante modelos fenomenológicos y/o estructurales.

## **1.2. CONTENIDOS.**

La memoria que describe este trabajo de investigación consta de dos partes bien diferenciadas. En primer lugar, los capítulos 2 y 3 se dedican a una introducción teórica de los fenómenos que se van a estudiar y, posteriormente, los capítulos restantes recogen la metodología seguida en los experimentos realizados, los resultados obtenidos, su discusión y análisis y las conclusiones más importantes que de ellos se deducen.

En el Capítulo 2 se caracteriza el fenómeno electrorreológico mediante el análisis de los distintos tipos de respuesta ER y su origen. También se hace una breve introducción a la evolución histórica en el estudio de estos fluidos, y las distintas

teorías y modelos sobre este efecto. Por último, se indican algunas de las aplicaciones de estos materiales en distintos campos de la técnica.

En el Capítulo 3 se realiza una introducción a la teoría de la relajación dieléctrica. Partiendo de la descripción de los fenómenos de polarización y el efecto que la frecuencia del campo eléctrico tiene sobre ellos, se analiza el fenómeno de la dispersión (o relajación) dieléctrica. La descripción del espectro de relajación se deduce de una teoría completamente general a partir de las ecuaciones de Kramers-Krönig. Finalmente, se aborda el fenómeno de polarización interfacial propio de los sistemas heterogéneos y el modelo de Maxwell-Wagner como una forma adecuada de describirlo.

La caracterización de los materiales empleados, partículas de óxido férrico y aceite de silicona, así como una justificación de su elección se tratan en el Capítulo 4.

En el Capítulo 5 se determinan la permitividad y conductividad de las muestras de óxido férrico y aceite de silicona. También se recogen los resultados obtenidos en el estudio del espectro de relajación dieléctrica de las suspensiones constituidas por estos compuestos, a distintas concentraciones. Se comparan, además, los valores experimentales medidos con distintos dispositivos analizando sus respectivas ventajas e inconvenientes. La justificación de los resultados se realiza a partir del modelo de Maxwell-Wagner

El análisis de las propiedades ER de la suspensión óxido férrico-aceite de silicona bajo campos a.c. se aborda en el Capítulo 6. Se estudian los reogramas y curvas de viscosidad, así como la dependencia del esfuerzo umbral con la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen. Por último, sobre la base de un análisis adimensional se evalúa el comportamiento reológico observado en términos de un modelo estructural, el de cadena lineal, del que se incluye un apéndice como nota final.

El Capítulo 7 es, sin duda, el núcleo central de este trabajo de investigación. Consta de cuatro partes interrelacionadas. La primera de ellas está dedicada al estudio de las propiedades ER en estado estacionario. Previamente, se determina el tiempo de respuesta (y el efecto que la fracción de volumen tiene sobre el mismo) del fluido seleccionado cuando es sometido a la acción simultánea de un campo eléctrico en forma de pulso cuadrado y una cizalla constante. A continuación, se recogen las curvas viscosidad-velocidad de deformación y los reogramas para distintas intensidades de campo eléctrico y concentración de partículas. La descripción fenomenológica de los resultados obtenidos se realiza a partir de una combinación de las ecuaciones de Bingham, que modela el comportamiento plástico, y Dougherty-Krieger, adecuada para describir los valores de viscosidad a elevadas velocidades de deformación. La dependencia del esfuerzo umbral con estas dos propiedades, junto con un análisis adimensional de la viscosidad reducida son empleados para determinar las interacciones fundamentales existentes en el sistema.

La segunda parte del Capítulo 7 engloba el estudio realizado de las propiedades del fluido en reposo. La técnica empleada es la determinación de la absorbancia como función del tiempo, la intensidad de campo eléctrico, la fracción de volumen y la viscosidad del medio dispersante. Por último, se analiza el papel de todos estos parámetros en la estabilidad de suspensiones no concentradas.

El tercer núcleo de este capítulo sirve de nexo de unión entre los dos anteriores ya que está dedicado a las propiedades ER a bajas deformaciones. Se realiza un detallado análisis de las variaciones que sufre el comportamiento reológico de un fluido ER desde un estado de reposo hasta alcanzar la fluencia. Nuevamente, los parámetros analizados son la concentración de las suspensiones y la magnitud del campo eléctrico aplicado.

El análisis estructural de las suspensiones que se realiza en la sección cuarta permite justificar y explicar los resultados mostrados anteriormente. Se examinan las distintas formaciones estructurales originadas por la aplicación del campo eléctrico en suspensiones de hematites/aceite de silicona en reposo y se determinan las interacciones fundamentales causantes de dichas estructuras. Esto permitirá justificar los cambios inducidos en las propiedades ópticas. Posteriormente, se evalúa el efecto

de la aplicación de un campo de esfuerzos a las suspensiones estructuradas como método para explicar la actividad ER observada.

La parte final de este capítulo pretende dar una visión más pragmática de cómo operar con los fluidos ER. Para ello, y en primer lugar, se enfatiza la importancia de un procedimiento de medida adecuado (al objetivo que se pretende conseguir) en la caracterización de la actividad ER. Posteriormente, se propone el uso de aditivos como activadores de la misma, en concreto, agua y surfactantes. Los resultados obtenidos, reogramas, curvas de fluidez y de corriente, son analizados en términos del método de preparación del fluido, la naturaleza química del aditivo y su influencia en las estructuras inducidas.

Por último, se indican las conclusiones (Capítulo 8) más relevantes que pueden extraerse de este trabajo, un resumen exhaustivo del mismo en inglés (para optar al grado de Doctor Europeo) y la bibliografía empleada para la realización de esta memoria.

### **1.3. CONTRIBUCIÓN DEL TRABAJO PROPUESTO.**

Como puede deducirse de las conclusiones de este trabajo (Capítulo 8), son varias las aportaciones originales que este trabajo propone. Sin duda alguna, la principal ha sido el intentar abordar la compleja fenomenología que presentan los fluidos ER de elevada conductividad bajo la acción de campos eléctricos continuos. Este problema es soslayado por la mayoría de los autores mediante la aplicación de campos eléctricos alternos o continuos pero de baja intensidad, por lo que no puede encontrarse mucha información al respecto en la literatura científica.

Es de destacar, además, lo novedoso del sistema empleado, ya que hasta la fecha no había investigación realizada con un compuesto tan empleado a nivel científico, técnico e industrial como el óxido férrico.

Tampoco es fácil encontrar en la bibliografía un estudio completo de la actividad ER de un sistema. De hecho y que se tenga conocimiento, es la primera vez que se realiza una caracterización completa de un fluido ER determinado: se parte de

sus propiedades en reposo para describir, posteriormente, la evolución que sigue su comportamiento reológico de acuerdo con la magnitud del campo de esfuerzos aplicados.

Más detalladamente, por ejemplo, el estudio del espectro dieléctrico de las suspensiones  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en términos del modelo de Maxwell-Wagner para medios continuos no acuosos puede considerarse una contribución de interés, de la que no se encuentra mucha información en la bibliografía analizada.

La caracterización reológica de sus propiedades bajo la acción de campos eléctricos de corriente continua y alterna, también ha proporcionado resultados muy interesantes. Así, puede observarse cuán diferente es el origen de la respuesta ER no sólo a partir de los resultados de esfuerzo umbral frente a intensidad de campo eléctrico o análisis dimensional, sino también, y lo que es más importante, con un análisis estructural in situ. La justificación del efecto ER en corriente continua en términos de fenómenos electrohidrodinámicos (EHD) originada por los procesos de inyección de carga en la interfase suspensión/electrodo ya había sido observada por otros autores. Sin embargo, la visualización de los mismos, más concretamente, de celdas de convección EHD, la consiguiente deposición electroforética de partículas sobre los electrodos y la formación de capas o anillos de partículas y regiones de deslizamiento entre estos, cuando se aplica un campo de esfuerzos, no son fenómenos muy estudiados en la actividad ER. Todo este análisis estructural permitió explicar la dependencia lineal del esfuerzo umbral con la intensidad del campo en términos de las fuerzas coulombianas (predominantes en este fenómeno), lo cual es algo totalmente novedoso.

No obstante, es preciso añadir que la citada formación de celdas EHD sólo ocurre para elevadas intensidades de campo eléctrico. Para intensidades menores, pueden observarse estructuras fibrilares entre los electrodos. Estos dos regímenes estructurales sólo habían sido observados en un número muy limitado de trabajos, pero en ninguno de ellos se había abordado su estudio desde el punto de vista óptico. Los cambios observados en la absorbancia de las suspensiones en función de la

intensidad del campo eléctrico y la fracción de volumen constituyen otra aportación completamente original de este trabajo.

También es de señalar la gran semejanza entre resultados teóricos y experimentales al emplear el modelo de cadenas. Sin embargo, el aspecto más importante a destacar aquí es comprobar cómo la relación parabólica entre respuesta ER y fracción de volumen puede justificarse en términos de análisis dimensional para campos de corriente alterna. Respecto a la aplicación de modelos, el uso combinado de las ecuaciones fenomenológicas de Bingham y Krieger-Dougherty para describir la actividad ER puede considerarse otra contribución novedosa propuesta en esta memoria.

El estudio del comportamiento reológico a bajas deformaciones es un tema obviado en la mayoría de las investigaciones. Aquí se realiza un estudio completo que permite distinguir la evolución de los fluidos ER desde un estado de sólido viscoelástico hasta el estado final plástico, descrito comúnmente. Además, la observación de un flujo discontinuo para campos o concentraciones de partículas muy elevados es algo completamente novedoso a la par que inesperado. Aun cuando es preciso profundizar más a este respecto, se propone una justificación coherente con el análisis estructural obtenido.

Por último, pero no por ello menos importante, se realiza un análisis, no encontrado hasta la fecha en la literatura científica, sobre la elección adecuada del procedimiento de medida para describir la actividad ER de un fluido. Además, en el estudio de los activadores del efecto ER se demuestra que concentraciones excesivas de estos dan lugar no sólo a cantidades de corriente inadmisibles sino a una disminución neta de la respuesta ER, hecho no encontrado en la mayoría de los trabajos relacionados con el empleo de aditivos.

## **CAPÍTULO 2**

# **EL EFECTO ELECTORREOLÓGICO**







## 2.1 INTRODUCCIÓN.

El objetivo de este capítulo es realizar una introducción al efecto ER que permita seguir con facilidad todos y cada uno de los conceptos y modelos de los que se hará uso a lo largo de esta memoria, así como establecer cuáles son los desafíos que en la descripción de este fenómeno persisten en la actualidad.

En primer lugar, se incluye un breve prólogo sobre qué es la reología y las magnitudes que esta disciplina emplea en la descripción de los sistemas, así como una sencilla clasificación de los mismos en virtud de sus propiedades mecánicas.

Posteriormente, y tras definir con precisión qué es y cuantos tipos de respuesta ER existen, se enumeran de forma resumida los distintos tipos de materiales que pueden presentar este comportamiento en función de su composición química y estado de agregación.

A continuación, se describen los fundamentos de los diferentes mecanismos que han sido propuestos para explicar el efecto ER desde su descubrimiento hasta la actualidad, poniendo especial énfasis en los avances e inconvenientes de cada uno de estos modelos.

Para concluir, se muestran algunas de las posibles aplicaciones que los fluidos ER puede tener en diversos campos de la técnica.

## 2.2. ALGUNOS CONCEPTOS DE REOLOGÍA.

Hasta principios del siglo XX, la deformación y flujo de los materiales se describían siguiendo los modelos clásicos de sólido elástico y fluido newtoniano propuestos, respectivamente, por Hooke y Newton. Sin embargo, el significativo avance industrial durante las primeras décadas de este siglo dio lugar a la aparición de nuevos sistemas cuyas propiedades no podían describirse sobre la base de ninguno de estos dos modelos. Conforme aumentó el interés por este tema pudo comprobarse que la mayoría de las pinturas, suspensiones farmacéuticas, emulsiones alimentarias,.... pertenecían, en realidad, a este nuevo grupo de materiales. Ante la necesidad de estudiar, desde un punto de vista científico, sus propiedades de flujo y

deformación, tuvo lugar la aparición de una disciplina dentro de la Física de Fluidos: la *reología*.

La característica más importante de estos nuevos materiales, llamados *viscoelásticos*, es que, dependiendo de las condiciones a las que se encuentren sometidos, presentan un comportamiento sólido, líquido o mixto entre ambos (de ahí su nombre). Merece la pena, por tanto, recordar brevemente cuáles son las ecuaciones características de los dos casos extremos entre los que se sitúan las propiedades mecánicas de estos sistemas.

Se define el *sólido elástico* como aquel material cuya deformación sólo persiste mientras se mantiene aplicado sobre él un esfuerzo de cizalla,  $\tau$  (es decir, una fuerza,  $F$ , por unidad de área,  $A$ , en la dirección tangente a esta), que es directamente proporcional<sup>1</sup> a la deformación transversal,  $\gamma$  (BARNES y cols., 1989; MAKOSKO, 1994):

$$\tau = G\gamma, \quad (1)$$

donde  $G$  es el modulo de rigidez.

Por otro lado, un *líquido newtoniano* es aquel sistema que se deforma continuamente, es decir, fluye con independencia de lo pequeño que sea el esfuerzo aplicado sobre él y cuya ecuación constitutiva viene dada por (BARNES y cols., 1989; MAKOSKO, 1994):

$$\tau = \eta\dot{\gamma}, \quad (2)$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación (o gradiente transversal de velocidad) y  $\eta$ , la constante de proporcionalidad, se conoce como viscosidad dinámica.

La viscosidad de un fluido newtoniano es una función complicada de la composición del sistema, su temperatura o la presión a la que está sometido, entre otros factores, pero es independiente de la velocidad de deformación (Figura 2.1 (a)), a diferencia de los fluidos no-newtonianos. Los distintos tipos de dependencia entre la viscosidad y el gradiente transversal de velocidad, en este último caso, permiten distinguir, por ejemplo, entre materiales fluidificantes (b) o espesantes (c) cuando la viscosidad disminuye o aumenta, respectivamente, con la velocidad de deformación.

---

<sup>1</sup> Esta expresión es válida solamente en condiciones de cizalla simple.

Sin embargo, entre todos los fluidos no-newtonianos, son los plásticos (d) los que merecen una especial atención, ya que la mayoría de los materiales ER que serán introducidos en este capítulo así como el estudiado (hematites en aceite de silicona) a lo largo de esta memoria pertenecen a este grupo, cuya ecuación constitutiva (en el caso de un plástico ideal) es (BARNES y cols., 1989; GOODWIN y HUGES, 2000):

$$\tau = \tau_y + \eta(\infty)\dot{\gamma}, \quad (3)$$

donde  $\tau_y$  es el esfuerzo umbral y  $\eta(\infty)$  la viscosidad a elevadas velocidades de deformación. Tal y como se observa en la Figura 2.1, la principal característica de estos sistemas es que no comienzan a fluir hasta que el esfuerzo aplicado sobre ellos no supera un cierto valor crítico, el esfuerzo umbral. El comportamiento posterior es aproximadamente newtoniano.

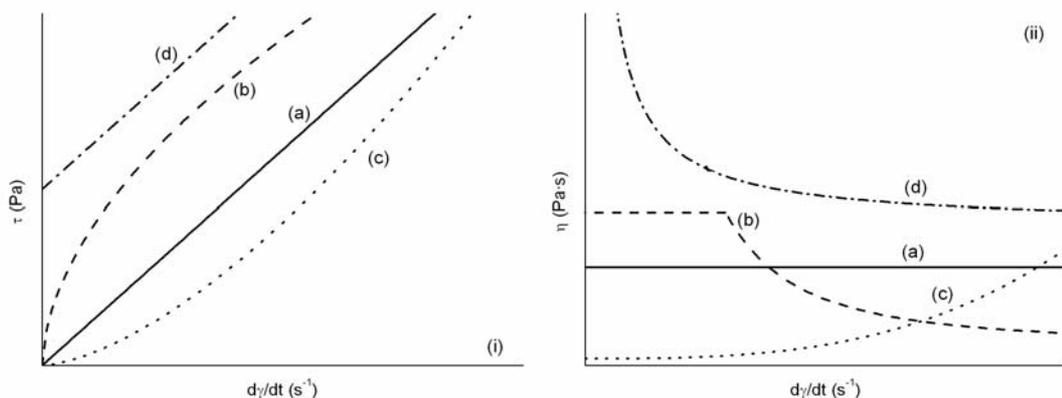


Figura 2.1. Reogramas (i) y curvas de viscosidad (ii) correspondientes a fluidos newtonianos (a), pseudoplásticos fluidificantes (b), pseudoplásticos espesantes (c) y plásticos ideales (d).

### 2.3. SOBRE EL EFECTO ELECTORREOLÓGICO.

Se conoce como *efecto Electrorreológico* (ER) al fenómeno en virtud del cual un sistema fluido experimenta un cambio reversible en sus propiedades reológicas (viscosidad, esfuerzo umbral,...) cuando se encuentra sometido a la acción de un campo eléctrico del orden de los kV/mm.

Tradicionalmente, se ha identificado al efecto ER con el *efecto electrorreológico positivo*, es decir, el aumento de viscosidad en un fluido como consecuencia de la aplicación del campo externo. Éste provoca una reordenación de la estructura del sistema (Figura 2.2) que da lugar a cambios significativos en sus propiedades mecánicas: mayor resistencia a la fluencia (que origina el mencionado aumento de viscosidad), necesidad de aplicar un esfuerzo de cizalla mínimo (esfuerzo umbral) para que el material ER comience a fluir y aparición de propiedades visco-plásticas a deformaciones de pequeña intensidad y/o frecuencia. Es decir, la estructuración que induce el campo eléctrico puede describirse como un cambio de fase desde un fluido newtoniano a un sistema “cuasi-sólido” en el que el sistema presenta un comportamiento reológico mucho más complejo.

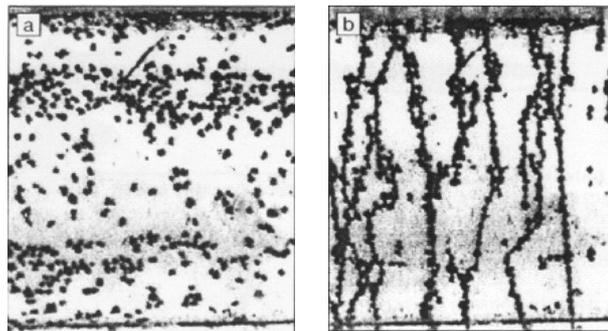


Figura 2.2 Imagen de una suspensión ER formada por partículas de alúmina y aceite de silicona al 2% en peso en ausencia de campo (a) y bajo la acción de un campo de 0.5 kV/mm (b) (KLINGENBERG, 1998).

Desde el descubrimiento del efecto ER (WINSLOW, 1949), se han descrito muchos sistemas que presentan respuesta ER positiva (BLOCK y cols., 1988; HAO, 2002). Sin embargo, BOISSY y cols. (1995) comprobaron la existencia de un decrecimiento en la viscosidad aparente de una suspensión de partículas de polimetilmetacrilato (PMMA) en una mezcla de aceites de silicona sometida a una diferencia de potencial. Dicho fenómeno, conocido como *efecto electrorreológico negativo* se ha encontrado en otros materiales como teflón (WU y cols., 1997c) o hidróxido de magnesio (TRLICA y cols., 1996) cuando se encuentran dispersos en aceite de silicona, e incluso se ha podido constatar la existencia de compuestos que

presentan uno u otro comportamiento dependiendo del medio de dispersión, por ejemplo, cristales líquidos de polisiloxano (YAO y cols., 1997).

Mientras el origen comúnmente admitido del *efecto ER positivo* es la aparición de estructuras (inducidas por el campo eléctrico) que se oponen al flujo, en el caso del *efecto ER negativo* la migración de partículas hacia uno de los electrodos parece ser el mecanismo responsable. Este movimiento electroforético provoca la segregación del fluido ER en dos zonas, una primera compuesta por una capa de partículas en las proximidades de un electrodo y una segunda, en el electrodo de signo opuesto, constituida principalmente por el líquido portador. De este modo, cuando se aplica un campo de esfuerzos al sistema ER, la capa de partículas permanece prácticamente inalterada (al menos a velocidades de deformación pequeñas) y la cizalla sólo afecta a la capa de líquido puro que, lógicamente, posee una viscosidad menor que la de la correspondiente suspensión homogénea (BOISSY y cols., 1995).

Tanto el efecto ER positivo como el negativo pueden ser potenciados, en ciertas ocasiones, mediante el uso de luz ultravioleta. En este caso se habla de *efecto fotoelectrorreológico*, que es originado por la creación de portadores de carga, fotoportadores, que incrementan la respuesta ER (CARREIRA, 1971; FILSKO, 1992). Un material que presenta este comportamiento es el dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$  (KOMADA y cols., 1997, 1998).

En este trabajo, cuando se mencione el efecto ER se estará haciendo referencia al *efecto electrorreológico positivo*, que es nuestro objeto de estudio en este trabajo.

## 2.4. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.

Ya desde finales del siglo XIX se conocía la existencia de ciertos líquidos aislantes cuya viscosidad aumentaba por la acción de campos eléctricos (DUFF, 1896). Durante este tiempo, este fenómeno fue conocido como *efecto electroviscoso* más que electrorreológico (ANDRADE y cols., 1939; 1946; 1951; 1954). La

orientación de moléculas polarizadas a lo largo de la dirección del campo aplicado y la agregación iónica cerca de las superficies de los electrodos fueron las dos causas a las que, en un principio, se atribuyó el aumento de la viscosidad. Por tanto, y de acuerdo con estas hipótesis, los líquidos no polares no deberían mostrar este efecto.

Posteriormente a este descubrimiento, se estudiaron las propiedades reológicas de otros muchos sistemas bajo la acción de campos eléctricos. Entre ellos, las disoluciones de electrolitos con partículas coloidales mostraron un efecto electroviscoso mucho más intenso que el observado en líquidos puros. ONSAGER y cols. (1932) propusieron el concepto de atmósfera iónica para comprender el aumento de la viscosidad observado en estos materiales. La distorsión de la atmósfera iónica bajo el campo eléctrico, genera una fuerza de arrastre y, por tanto, un aumento de viscosidad, cuando el fluido está sometido a un campo de esfuerzos. Esta explicación es válida únicamente para suspensiones diluidas (menos del 10% en fracción de volumen), donde no hay solapamiento entre las dobles capas eléctricas. Cuando se verifican estas condiciones se habla de *efecto electroviscoso primario* (ZURITA y cols., 1994).

El incremento de viscosidad bajo la acción de campos eléctricos también fue observado en sistemas concentrados; sin embargo, este efecto, llamado *efecto electroviscoso secundario*, es el resultado del solapamiento de las dobles capas eléctricas.

Finalmente, se habla también de un *efecto electroviscoso terciario* para referirse al aumento de la viscosidad observado en suspensiones que contienen partículas de materiales poliméricos (CONWAY y cols., 1960).

El *efecto electroviscoso* no es de gran intensidad, normalmente provoca aumentos en la viscosidad inferiores a un factor de dos, y no puede compararse con el efecto ER que puede originar cambios en las propiedades reológicas de hasta cuatro ordenes de magnitud. Sin embargo, en algunos estudios antiguos, se identifican *efecto electroviscoso* y electrorreológico, por lo que es conveniente saber distinguir entre uno y otro.

En 1939, Winslow comenzó a investigar los cambios de viscosidad, inducidos por campos eléctricos, en una suspensión de partículas semiconductoras dispersas en aceites aislantes y de baja viscosidad (aceite de transformador, mineral y de silicona). Ya en 1947 obtuvo una patente (WINSLOW, 1947) y, posteriormente, presentó sus resultados en 1949 (WINSLOW, 1949). Comprobó cómo podían generarse fuerzas de cizalla de varios cientos de gramos por centímetro cuadrado bajo campos del orden de los kilovoltios por milímetro. Además, observó que el campo eléctrico inducía una estructura fibrilar que se expandía entre los electrodos, dando lugar a un aumento de varios ordenes de magnitud en la viscosidad del fluido. Este efecto dio lugar a un nuevo campo de investigación, el del efecto ER o Winslow (también llamado Oppermann por algunos investigadores alemanes) y de los materiales que lo presentan.

Winslow, aparte de descubrir y sentar las primeras bases de este fenómeno, también realizó muchas propuestas para su aplicación tecnológica: amortiguadores, embragues, válvulas,... Sin embargo, no se prestó demasiada atención a sus investigaciones y estos materiales fueron olvidados hasta la década de 1960. En 1962, DEINEGA y VINOGRADOV (1962) profundizaron más en el estudio de cómo el campo eléctrico puede cambiar las propiedades reológicas de la suspensión. No obstante, no fue hasta 1967 cuando Klass y Martinek introdujeron nuevos aspectos en la investigación de los fluidos ER (tales como el papel de las propiedades dieléctricas de las partículas y la polarización de las mismas) y propusieron el modelo de distorsión de la doble capa eléctrica (KLASS y MARTINEK, 1967a y 1967b). En 1970, Uejima (UEJIMA, 1972) realizó una extensión del mismo y más tarde, en 1984, se planteó el modelo de polarización protónica por Deinega y Vinogradov (DEINEGA y VINOGRADOV, 1984).

Todos los modelos propuestos hasta esta fecha justificaban el efecto ER por la deformación de la doble capa eléctrica fruto de la polarización que induce el campo eléctrico. Sin embargo, a comienzos de la década de los 80, Stangroom (STANGROOM, 1983; STANGROOM y HARNESS, 1985) propuso un modelo novedoso en el que el papel del agua como origen de la respuesta ER no se basaba en el concepto de doble capa eléctrica, sino en la formación de puentes entre las partículas debido a su elevada tensión superficial.

Como puede comprobarse, hasta principios de los años 80, se consideraba que el agua jugaba un papel esencial en el origen del efecto ER, pues todos los fluidos presentaban una respuesta significativa si las partículas dispersas absorbían cierta cantidad de agua y/o surfactantes. Sin embargo, en 1985 tuvo lugar una revolución en las teorías existentes sobre estos materiales con el diseño de sistemas ER anhidros. Se desarrolló entonces un modelo de polarización (DAVIS, 1992a; KLINGENBERG y cols., 1990) y la diferencia de constante dieléctrica entre las partículas y el medio de dispersión se creyó esencial para justificar la respuesta ER. Posteriormente, este modelo fue extendido para dar cuenta del efecto de la conductividad eléctrica cuando el campo eléctrico aplicado es continuo o alterno de pequeña frecuencia (PARTHASARATHY y KLINGENBERG, 1996). No obstante, el efecto ER de las suspensiones de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ , cuya constante dieléctrica es 2000, dependiendo de su estado de cristalización), inactivo bajo campos de corriente continua (OTSUBO y cols., 1990) y activo después de la adsorción de pequeñas cantidades de agua (ZUKOSKI, 1993) o cuando es sometido a campos variables con el tiempo (GARINO y cols., 1992) sugiere que el modelo de polarización no revela por completo los fundamentos físicos del efecto ER.

Para justificar aquellos datos experimentales, ATTEN y cols. (1994), FOULC y cols. (1994) y otros investigadores, desarrollaron el modelo de conducción, que permitía obtener un mejor acuerdo entre predicciones teóricas y resultados experimentales (TANG y cols., 1995, TANG y CONRAD, 1996; WU y cols., 1996). Sin embargo, este modelo sólo es aplicable cuando la microestructura inducida por el campo eléctrico está completamente formada.

Además de estos dos modelos existen otros muchos que se han propuesto recientemente. KHUSID y cols. (1995) consideraron el proceso de agregación entre partículas inducido por el campo eléctrico y el proceso de polarización interfacial. Su teoría explica casi todos los fenómenos observados normalmente en la respuesta ER, especialmente aquellos que no se justifican por los modelos de polarización y conducción, aunque presenta ciertas discrepancias con los resultados experimentales. Esto es debido a que admite como hipótesis que las partículas dispersas y el medio continuo no poseen dispersión dieléctrica y que la variación del campo eléctrico es

muy lenta comparada con la velocidad de polarización, lo cual no se verifica en todas las situaciones.

El modelo de capas proporciona predicciones similares al de conducción. SEE y SAITO (1996), MA y cols. (1996) y WEN y cols. (1997) consideraron el primer principio de la termodinámica y el proceso de relajación de Debye como puntos de partida para calcular la dependencia de las propiedades ER con la frecuencia y el contenido de agua. Sin embargo, a pesar de comprobarse que predicciones teóricas y resultados experimentales coinciden bastante bien, ha de considerarse que sólo unos pocos materiales sólidos exhiben un proceso de relajación dieléctrica tipo Debye. Cabe decir que el papel desempeñado por este tipo de relajación es un tema aún abierto (HAO y cols., 1998). Por ejemplo, TANG y CONRAD (1996) desarrollaron una teoría similar sin emplear este proceso de relajación.

Posteriores investigaciones sobre los materiales ER anhidros han dado lugar a nuevos planteamientos sobre el mecanismo del fenómeno ER. FILISKO y cols., (1990, 1994), SCHUBRING y cols., (1994) y TREASURER y cols., (1991) sugirieron que el efecto ER de los materiales anhidros procede de propiedades intrínsecas de las propias partículas dispersas: las cargas móviles superficiales (iones o electrones) de las partículas, que son capaces de moverse libremente sobre la superficie pero no fuera de ella juegan un papel importante. Sin embargo, no pudo determinarse la relación existente entre la concentración de estos portadores de carga y el efecto ER.

BLOCK y cols. (1990), sobre la base de estudios de caracterización dieléctrica, comprobaron cómo la velocidad y magnitud de la polarización de las partículas afecta al fenómeno ER. Una polarización demasiado rápida o demasiado lenta no es apropiada para obtener una respuesta óptima. Sobre estas mismas ideas, IKAZAKI y cols. (1998a, 1998b) y KAWAI y cols. (1996) trabajaron posteriormente, estableciendo como criterio empírico para obtener un marcado efecto ER que la frecuencia de relajación dieléctrica del fluido debe estar entre  $10^2$  y  $10^5$  Hz

y las diferencias de constante dieléctrica antes y después de la relajación deben ser grandes.

HAO (1997) y HAO y cols. (1997) se plantearon cuál es el fundamento de este hecho experimental, llegando a la conclusión que el efecto ER puede estar relacionado con la relajación dieléctrica de la fase sólida pues el movimiento de las cargas dentro de las partículas bajo la acción de un campo eléctrico sería una de las causas de dicha relajación. Así, propusieron un criterio equivalente para discernir qué fluidos presentan o no una buena respuesta ER: la tangente de pérdidas de las partículas dispersas, es decir, la relación entre la parte imaginaria y real de la constante dieléctrica, debe ser aproximadamente 0.1 para una frecuencia de  $10^3$  Hz.

A partir de las ideas expuestas anteriormente, HAO y cols. (2000) propusieron un modelo alternativo al de polarización y conducción. Las hipótesis en las que se basa son dos: las partículas sólo experimentan un proceso de polarización tipo Maxwell-Wagner y se ordenan bajo la acción del campo formando una estructura cristalina tipo “bct” -red tetragonal centrada en el cuerpo- (TAO Y SUN, 1991a, b). Aplicando los principios de variación de energía y entropía al material ER antes y después de aplicación del campo eléctrico, puede llegarse a una ecuación que modela el esfuerzo umbral justificando los criterios empíricos propuestos por Hao, Ikazaki y Kawai, así como todos los fenómenos en los que los modelos de polarización y conducción no dan una respuesta satisfactoria. No obstante, también presenta una serie de deficiencias. Puesto que el modelo deriva de los cambios de energía interna bajo la acción de campos que son constantes con el tiempo, es incapaz de dar cuenta de la dependencia del efecto ER con la frecuencia.

Como corolario de esta breve introducción histórica, puede deducirse que han sido muchos y muy variados los esfuerzos realizados para intentar justificar el efecto ER. Y aun cuando se ha avanzado en la descripción de bastantes de sus propiedades, todavía no existe una teoría cerrada que sea capaz de dar cuenta de todas ellas. Es por esto que el fenómeno ER sigue siendo hoy un tema abierto, en el que es preciso profundizar para comprender mejor los mecanismos físicos que lo gobiernan y poder así desarrollar y perfeccionar la tecnología basada en él.

## 2.5. FLUIDOS ELECTORREOLÓGICOS. PROPIEDADES GENERALES.

La mayoría de los materiales ER son suspensiones de partículas sólidas o semiconductoras<sup>2</sup> dispersas en líquidos aislantes no polares. La fase sólida puede ser un compuesto orgánico, inorgánico o polimérico semiconductor mientras que el medio dispersante suele ser un polímero no conductor, como aceite de silicona, aceite vegetal, aceite mineral, parafina, hidrocarburo clorado, ...

La aparición de los materiales ER anhidros en la década de 1980 sugirió que éstos podían ser el punto de partida definitivo para el desarrollo de una tecnología con aplicación industrial. Sin embargo, graves problemas de sedimentación limitaron su uso.

Posteriormente, se realizaron grandes esfuerzos en el desarrollo de fluidos ER para evitar los problemas de estabilidad. Se prestó especial atención a los cristales líquidos de bajo peso molecular. Aunque ya desde 1960 se conocían cristales líquidos que bajo la acción de campos eléctricos aumentaban su viscosidad, este incremento era muy pequeño (HONDA y cols., 1978; WYSOCKI y cols., 1969). No fue hasta 1992 cuando se comenzaron a desarrollar sistemas de este tipo con una respuesta ER de elevada magnitud (INOUE y MANIWA, 1992; NEGITA, 1996; TAJIRI y cols., 1997; YANG y SHINE, 1992; YAO y JAMIESON, 1997).

Las emulsiones de parafina clorada (PAN y MCKINLEY, 1997) y polipropileno-glicol (KIMURA y cols., 1998) en aceite de silicona también presentan respuesta ER y fueron otro intento en la búsqueda de fluidos ER. Sólo recientemente ha podido describirse el mecanismo de este tipo de sistemas (HAO y cols., 2000).

Aunque los fluidos ER poseen prometedoras propiedades para su aplicación tecnológica, su uso no está exento de dificultades. La elevada viscosidad que presentan en ausencia de campo eléctrico y los problemas de segregación líquido-líquido son dificultades que aún deben superarse.

---

<sup>2</sup> También puede prepararse fluidos ER con partículas conductoras pero en este caso debe procederse al aislamiento de los electrodos. Ver por ejemplo WEN y LU (1996).

En resumen, los materiales ER pueden dividirse en fluidos y suspensiones ER. Estos últimos pueden ser, a su vez, bifásicos (fase sólida y portador no conductor) o trifásicos (atendiendo a la presencia o no de pequeñas cantidades de aditivos). Las partículas pueden ser orgánicas, inorgánicas o poliméricas. A su vez, dentro del grupo de partículas inorgánicas puede distinguirse entre óxidos y no óxidos que presentan un efecto ER muy diferente. A continuación, se detallarán algunas de las propiedades que poseen cada uno de los posibles componentes de estos materiales. Para ello seguiremos el esquema de la Figura 2.3.

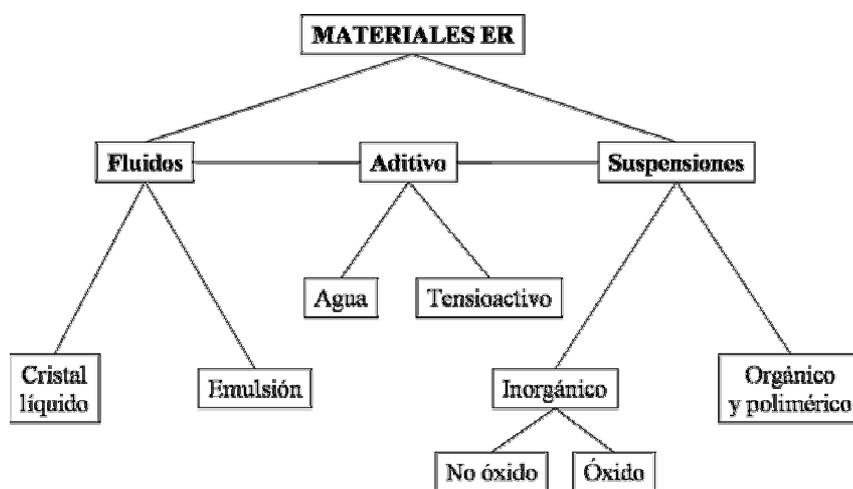


Figura 2.3 Clasificación de los materiales ER.

Además de esta clasificación, otros autores (FILISKO, 1994) proponen una ordenación alternativa de estos materiales basada en la presencia o no de aditivos. Así, los sistemas que los contienen reciben el nombre de “extrínsecos” puesto que los portadores de carga que originan el efecto ER proceden principalmente de la adsorción de agua, líquidos polares y/o surfactantes. Sin estos portadores su respuesta es muy pequeña o inexistente. Por el contrario, los sistemas anhidros reciben el nombre de materiales ER “intrínsecos” ya que por sí solos poseen una marcada actividad ER.

### **2.5.1. MEDIO DISPERSANTE.**

El medio dispersante en la mayoría de los materiales ER es un aceite aislante no polar. Algunas de las características más importantes que debe poseer dicho aceite, según STANGROOM y HARNESS (1985), son:

- a. Punto de solidificación bajo y de ebullición elevado.
- b. Viscosidad pequeña en ausencia de campo.
- c. Elevada resistencia y tensión de ruptura dieléctrica.
- d. Estabilidad química.
- e. Hidrofobicidad para no absorber demasiada humedad del ambiente.
- f. Baja toxicidad y mínimo coste.

Ejemplos de estos medios son: aceite de silicona, aceite mineral, parafina, queroseno y otras fracciones del petróleo.

### **2.5.2. FASE DISPERSA.**

#### **A. Suspensiones ER. Óxidos.**

Fueron los principales componentes de la mayoría de los materiales ER hasta principios de la década de los 80 (Tabla 2.1). Cabe destacar que algunos de estos sistemas necesitan de la adsorción de agua y líquidos polares para poder mostrar una actividad ER considerable, es decir, forman parte de los materiales ER “extrínsecos”. A pesar del inconveniente que supone la presencia de aditivos para su aplicación tecnológica presentan, el esfuerzo umbral observado, en estos casos, es considerablemente elevado.

FASE DISPERSA	DISPERSANTE	ADITIVO
Cerámica piezoeléctrica	Aceite mineral o xileno	Agua
Sílice	Queroseno, aceite mineral y de silicona	Agua y jabones
Dioxido de Titanio	Aceite mineral y Polifenilmetilsiloxano	Agua
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O, MgO, ZnO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> ,	Aceite Mineral	Polibutilsuccimida

Tabla 2.1 Fluidos ER extrínsecos basados en óxidos.

### B. Suspensiones ER. No óxidos.

Los materiales ER inorgánicos no óxidos (también conocidos como conductores iónicos) fueron desarrollados a finales de la década de los 80 y principios de los 90. Son intrínsecos, es decir, pueden dar un efecto ER extremadamente grande sin necesidad de añadir agua. El principal grupo de estos sistemas está constituido por los aluminosilicatos o zeolitas. Las partículas de estos compuestos son muy porosas, contienen numerosas cavidades y muchos canales que las conectan de forma que el 97% de su área superficial total esta contenida en su interior. Las dimensiones de estas cavidades y canales pueden modificarse variando la concentración relativa de aluminio y silicio en el proceso de síntesis. Los portadores de carga catiónicos se generan cuando algunos átomos de silicio tetravalentes son sustituidos por átomos trivalentes de aluminio modificando así la estructura cristalina. Por tanto, un átomo de aluminio en el centro de un tetraedro sólo puede enlazar en sus vértices con tres oxígenos dejando una carga neta negativa en la estructura.

Esta carga negativa se compensa con la introducción de cationes en el sistema, pero dado que no pueden acoplarse dentro de la estructura cristalina compacta y cerrada, deben situarse en la superficie de las cavidades y canales. Por consiguiente, las especies catiónicas están presentes por razones estequiométricas (y no por la presencia de un electrolito como el agua) y su movilidad es el resultado de su posición en la superficie y no de su confinamiento en la estructura cristalina.

La actividad ER de estos materiales esta asociada a la presencia de estos cationes que, presumiblemente, pueden moverse localmente bajo la influencia de un campo eléctrico. Tales sistemas son susceptibles de ser modificados parcialmente variando la relación entre silicio y aluminio, dopando con otros elementos distintos al aluminio o mediante el uso de distintos tipos de cationes.

Cabe destacar también que, aunque no contienen agua y presentan un marcado efecto ER, también presentan inconvenientes debido a su elevada conductividad y su densidad mucho mayor que la de los medios dispersantes empleados normalmente (causando problemas de sedimentación). Además, de cara a su empleo en dispositivos ER, debe considerarse que son partículas duras y abrasivas.

En la Tabla 2.2 se recogen algunos de los compuestos inorgánicos no óxidos que presentan actividad ER. El aditivo, aunque no es necesario, puede emplearse para potenciar su respuesta y/o su estabilidad.

<b>FASE DISPERSA</b>	<b>DISPERSANTE</b>	<b>ADITIVO</b>
Aluminosilicatos (Si/Al entre 8:1 y 175:1)	Aceite de silicona e hidrocarburos	Surfactante
Zeolita cristalina ( $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ , donde M es un catión)	Aceite de silicona o hidrocarburos de alta constante dieléctrica	
Aluminosilicatos (con agua cristalizada y relación Si/Al entre 0.15 y 0.80)	Aceite de silicona	Polihidroxilsiloxano
Silicatos	Aceite mineral con parafina	Sulfatos
LiN <sub>2</sub> , H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> , BN, AlN, B <sub>4</sub> C	Aceite de Silicona	Succimida

Tabla 2.2 Fluidos ER inorgánicos intrínsecos.

### C. Compuestos orgánicos y poliméricos.

Estos compuestos se pueden clasificar en dos categorías. El primer grupo se caracteriza por tener enlaces  $\pi$  conjugados y una conductividad que puede modificarse mediante el dopaje con iones u óxidos metálicos o el control de la temperatura de carbonatación. Estos materiales son muy polarizables y poseen elevada constante dieléctrica.

El segundo tipo de sistemas se caracteriza por tener un grupo altamente polarizable en su cadena molecular, por ejemplo, amida, ciano, hidroxilo,... Poseen elevado peso molecular y elevada densidad de carga y se conocen como polielectrolitos.

La mayor parte del trabajo realizado con los materiales con enlaces  $\pi$  se debe a Block, y se basó en compuestos con radicales de poliacenoquinona (PAQR) y, recientemente, polianilinas. El mecanismo por el que estos sistemas manifiestan su actividad ER está presumiblemente asociado con los portadores de carga que pueden moverse localmente bajo la influencia de un campo eléctrico. Son características de estos materiales las elevadas corrientes eléctricas originadas por la facilidad con que los electrones pueden saltar entre las partículas.

Aunque hay muchos tipos de compuestos con enlace  $\pi$  que pueden emplearse como materiales ER, bastantes de ellos son poco efectivos cuando se secan. Esto es debido a que este proceso afecta al gap de separación de los niveles de energía, la movilidad de los portadores de carga y/o a la concentración de los mismos. No obstante, el estudio del efecto ER en estos sistemas es un tema aún abierto.

Los fotoconductores constituyen un grupo interesante de estos materiales para preparar suspensiones ER. Muchos de estos sistemas (por ejemplo, la fenotiazina), poco o nada activos ante la acción de campos eléctricos, pueden presentar una importante actividad ER cuando se exponen a una radiación de frecuencia adecuada. Estos materiales que presentan actividad fotoelectrorreológica representan la prueba más clara de la relación existente entre la movilidad de carga y la respuesta ER, ya que su exposición a una luz determinada produce un incremento significativo del número de portadores de carga eléctrica y, por tanto, del efecto ER.

La mayoría de los polielectrolitos requiere de la adsorción de agua para funcionar como materiales ER, presumiblemente para disociar los cationes de los macroiones que los constituyen. Sin embargo, se ha comprobado que algunos de estos materiales también presentan actividad ER con cantidades de agua extraordinariamente pequeñas o incluso tras un proceso exhaustivo de secado, lo que indicaría que, en estos casos, los cationes son capaces de moverse localmente dentro de los confines de la cabeza polar de su estructura (OSAWA, 1971). Aunque todavía no hay evidencias claras a este respecto, se ha observado que estos sistemas muestran un proceso de relajación dieléctrica tipo Maxwell-Wagner que está asociado al movimiento local de iones.

Los sistemas que contienen polielectrolitos como fase dispersa son muy empleados por la escasa dureza de sus partículas, lo que reduce la abrasión en los dispositivos. Además, poseen una densidad relativamente pequeña que ayuda a evitar los problemas de sedimentación.

En la Tabla 2.3 se recogen algunos de los polielectrolitos y semiconductores más característicos.

<b>FASE DISPERSA</b>	<b>DISPERSANTE</b>	<b>ADITIVO</b>
Polímeros con radicales de acenoquinona	Hidrocarburos clorados	
Polivinilsilano	Aceite de silicona fluorada	Electrolitos
Material celulósico	Aceite de transformador, aceite vegetal	Agua u otro electrolito
Polianilinas	Aceite de silicona	
Almidón	Aceite mineral, aceite de transformador	Agua

Tabla 2.3 Fluidos ER orgánicos y poliméricos.

## D. Fluidos ER.

Tras su descubrimiento, se pensó que los fluidos<sup>3</sup> ER, es decir, un líquido disperso en un aceite aislante<sup>4</sup>, eran los que poseían mayores ventajas de cara a una posible aplicación, al no presentar problemas de sedimentación. Sin embargo, su uso también plantea una serie de inconvenientes tales como una actividad ER moderada, facilidad de segregación en dos fases, elevada viscosidad en ausencia de campo, toxicidad, temperatura de trabajo limitada, degradación térmica, etc. Los cristales líquidos son los principales constituyentes de los fluidos homogéneos. Estos y algunos otros aparecen en la Tabla 2.4.

FASE DISPERSA	DISPERSANTE	ADITIVO
Jabón de aluminio	Aceite de silicona y mineral	2,6-Diterbutilfenol
Cristales líquidos de polisiloxanos Parafina clorada	Aceite de Silicona	

Tabla 2.4 Fluidos ER homogéneos.

### 2.5.3. ADITIVOS.

La mayoría de los fluidos ER contienen ciertas cantidades de aditivos, normalmente entre el 0.01 y el 5% en peso. Además del agua, otros líquidos polares, tales como alcohol, dimetilamina, acetamida,... pueden aumentar el efecto ER. A estos hay que añadir los surfactantes (catiónicos o anfóteros) como posibles activadores de este fenómeno.

El origen de esta potenciación de la actividad ER reside en el incremento que producen en la constante dieléctrica de las partículas dispersas (y, por tanto, en su

<sup>3</sup> De aquí en adelante se hará referencia indistintamente al término fluido o suspensión sabiendo que en todos los casos el material a estudiar en este trabajo consiste en partículas de óxido dispersas en aceite de silicona.

<sup>4</sup> La designación de este grupo de fluidos ER como materiales homogéneos hace referencia, en realidad, a sistemas monofásicos.

polarizabilidad) y la presencia de fuerzas cohesivas entre la fase sólida fruto de su tensión superficial. Además, el empleo de aditivos conlleva otras ventajas como la flexibilidad de diseño, la estabilidad del sistema, el control de las propiedades reológicas en ausencia de campo e incluso la obtención de elevados esfuerzos umbrales que no pueden alcanzarse cambiando sin más la fase dispersa o el medio portador.

Cabe decir no obstante que, a pesar de estas ventajas, la presencia de aditivos en las suspensiones también presenta una serie de problemas que, dependiendo sobre todo de la naturaleza del fluido ER están aún por resolver. Algunos de estos inconvenientes son:

- a. *Evaporación de los aditivos.* Las corrientes eléctricas originadas provocan el calentamiento del sistema, causando la evaporación del agua lo que a su vez origina mayores corrientes y mayor pérdida de agua,... Este ciclo concluye cuando toda el agua o surfactante contenidos en el fluido se evapora. Entonces el fluido disminuye sustancialmente su actividad ER, que puede llegar a desaparecer.
- b. *Se originan corrientes relativamente elevados* que provocan un gran consumo de potencia.
- c. *Limitación del intervalo de temperaturas de trabajo* al punto de congelación y ebullición del agua o aditivo correspondiente.
- d. *Electrólisis.*
- e. *Corrosión* de los dispositivos que contienen al fluido ER.
- f. *Problemas de sedimentación* con el tiempo.
- g. *Falta de reproducibilidad* bajo diferentes condiciones de trabajo.
- h. *Problemas en la estructuración* del sistema como consecuencia de la formación de enlaces o puentes de aditivo entre las partículas hidratadas.

## **2.6. MECANISMOS DEL EFECTO ER.**

Como se ha señalado en la introducción histórica de este trabajo, muchos y muy variados han sido los esfuerzos realizados por intentar justificar las propiedades inducidas por campos eléctricos en los fluidos ER. A continuación, se expondrá un breve resumen de las teorías más importantes desarrolladas hasta la fecha

### **2.6.1. MODELO DE FIBRILACIÓN.**

El modelo de fibrilación fue propuesto por el propio WINSLOW (1949) y estaba basado en su observación de las estructuras fibrilares formadas en las suspensiones ER. Las partículas se polarizaban y alineaban como dipolos a lo largo de la dirección del campo eléctrico. La interacción entre las partículas polarizadas daba lugar al incremento en la viscosidad característico del efecto ER. La fase sólida podía contener algún tipo de carga neta, procedente de la polarización no uniforme o adsorción iónica, y, por tanto, experimentar un proceso de electroforesis que contribuiría a su movimiento y reordenación. Este modelo también es conocido como el modelo de polarización primitivo.

### **2.6.2. MODELOS DE DOBLE CAPA ELÉCTRICA.**

El modelo de doble capa eléctrica fue inicialmente propuesto por KLASS Y MARTINEK (1967a, 1967b) para justificar el efecto del agua y el tiempo de estructuración (del orden de los milisegundos) en el fenómeno ER. KLASS Y MARTINEK pensaban que el proceso de fibrilación era bastante lento comparado con el tiempo de respuesta ER, y, por tanto, el modelo basado en ese proceso era inadecuado para describir el efecto ER. Si la suspensión contiene agua, cada partícula se encontrará rodeada por una atmósfera iónica conocida como doble capa eléctrica. Esta puede polarizarse y deformarse de modo que las dobles capas eléctricas próximas se solaparán generando fuerzas electrostáticas repulsivas. Así, las

partículas no sólo se moverán en la dirección de las líneas de flujo sino también con una componente transversal dando lugar a una disipación adicional de energía. No obstante, gracias a los experimentos que realizaron, llegaron a la conclusión de que más que las propiedades dieléctricas de las partículas dispersas eran sus propiedades superficiales e interfaciales las que jugaban un papel dominante en este fenómeno. Sin embargo, no supieron explicar cuál era el papel del agua y por qué ciertos materiales no mostraban actividad ER aun cuando poseían doble capa eléctrica.

SCHULMAN y cols. (1971) se centraron en la orientación de las partículas y en las estructuras que podían formarse con el campo eléctrico. Señalaron que la doble capa eléctrica origina una capa superficial conductora en las partículas a lo largo de la cual pueden moverse los portadores de carga que dan lugar a la polarización Maxwell-Wagner. La distribución de los iones en el medio circundante depende de la humedad presente en las partículas; la doble capa eléctrica puede extenderse más o menos dependiendo, entre otros factores, de la conductividad de este medio. Es aquí donde enfatizaron el papel del agua pues la conductividad del sistema aumenta muchos órdenes de magnitud cuando la contiene, favoreciendo de este modo la transferencia de iones al medio.

Muchos investigadores continuaron refinando y modificando los conceptos básicos de doble capa eléctrica, el papel de su extensión a la fase líquida y la conductividad de la capa superficial de agua (o surfactante) en las partículas que da lugar a la movilidad de iones responsable del proceso de relajación Maxwell-Wagner. Todos estos modelos implicaban la presencia de una capa conductora en las partículas pero no conseguían explicar por qué el efecto ER desaparece o disminuye considerablemente cuando el agua es eliminada de las suspensiones aunque la doble capa eléctrica y el proceso interfacial continúa existiendo.

La aparición de fluidos ER anhidros demostró que el mismo mecanismo debe operar en materiales con o sin agua adsorbida y que éste debe depender de características intrínsecas de los materiales y no solamente de factores externos como el agua o surfactantes.

BLOCK y cols. (1990) comprobaron que los sistemas que presentaban una marcada actividad ER no mostraban una movilidad electroforética significativa. El mecanismo responsable de este último fenómeno es la presencia de cargas superficiales fijas y una capa iónica difusa, que es muy diferente del proceso relacionado con el efecto ER. Las cargas fijas y permanentes causarían la atracción o deriva de las partículas hacia uno de los electrodos y crearían una capa libre de fase sólida entre los mismos dando lugar, por tanto, a un decrecimiento de la viscosidad aparente. Esto es opuesto a la respuesta ER donde las partículas se extienden entre ambos electrodos. El mecanismo responsable de la actividad ER consiste en la presencia de cargas móviles (iones o electrones) en la superficie de las partículas que son capaces de moverse libremente en la superficie pero no fuera de ella, es decir, una barrera de energía de activación pequeña para la migración en la superficie pero muy alta para moverse hacia el medio dispersante.

### **2.6.3. MODELO DEL PUENTE DE AGUA.**

Para explicar la pérdida de actividad ER cuando el agua (o surfactante) presente en un fluido ER desaparece o disminuye, STANGROOM (1983) propuso una explicación de este fenómeno a partir de hipótesis completamente diferentes a las consideradas previamente en otros mecanismos. El punto de partida de su modelo es considerar como un buen fluido ER aquel que está constituido por un medio dispersante hidrófobo y por partículas hidrófilas y porosas. Atendiendo a estas consideraciones sería el agua contenida en la fase dispersa la responsable de la actividad ER. Bajo la acción de un campo eléctrico, los iones del agua podrían salir de los poros y migrar de unas partículas a otras. Por tanto, las partículas se mantendrían unidas por un enlace o puente resultado de la elevada tensión superficial del agua. Aunque esta teoría ha sufrido modificaciones (SEE y cols., 1993) y es cierto que ha podido verse un enlace entre las partículas que han adsorbido agua o surfactantes (KIM y KLINGENBERG., 1996), el diseño de fluidos electro-activos con un efecto ER considerable muestra que este modelo no recoge por completo los

mecanismos que originan este fenómeno, especialmente en el caso de sistemas anhidros.

#### 2.6.4. MODELO DE POLARIZACIÓN.

La aparición de los fluidos ER anhidros y el abandono de las teorías basadas en la doble capa eléctrica y el puente de agua dieron lugar a una reconsideración de las ideas propuestas por Winslow: las partículas en un campo eléctrico se polarizan y ordenan como dipolos. Estos dipolos se atraen en la dirección de las líneas de campo eléctrico, formando las estructuras fibrilares normalmente observadas (Figura 2.4). Las propiedades reológicas se ven modificadas por la energía extra que es necesario emplear para romper estas fibras y conseguir que el sistema fluya.

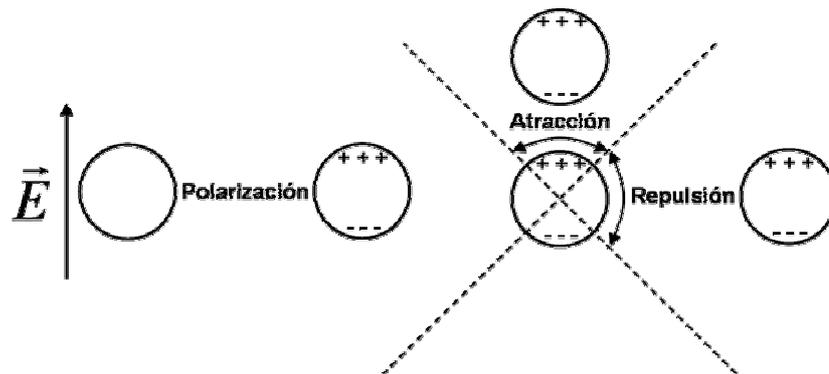


Figura 2.4 Esquema de las distintas formas posibles de interacción entre dipolos.

El objetivo del modelo de polarización es relacionar las propiedades de los materiales, tales como las constantes dieléctricas de partículas y medio dispersante, la fracción de volumen de sólidos, la intensidad del campo eléctrico,... con las propiedades reológicas de toda la suspensión, en combinación con otras características estructurales (formación de cadenas, columnas, ...).

Si se considera un sistema uniforme compuesto por partículas esféricas de permitividad  $\epsilon_p$  y diámetro  $2r$ , dispersas en un medio newtoniano de permitividad  $\epsilon_m$ , la fuerza electrostática entre las partículas depende de la diferencia de constante

dieléctrica entre partícula y medio continuo (ANDERSON, 1994; DAVIS, 1992a, 1992b, 1993; KLINGENBERG y cols., 1991; TAO y JIANG, 1994) y puede escribirse como:

$$F = k\epsilon_m(2r)^2\beta^2E^2S, \quad (4)$$

donde  $F$  es la fuerza electrostática,  $k$  una constante,  $\beta = (g - 1)/(g + 2)$  y  $g = \epsilon_p/\epsilon_m$ ,  $S$  es un factor estructural. Es precisamente en este factor estructural y la forma en que se relaciona con propiedades como el esfuerzo umbral lo que permite hablar de distintos modelos de polarización; sin embargo, todos ellos parten de un mismo concepto: la fuerza electrostática que experimentan las partículas sometidas a la acción del campo eléctrico y su asimilación a dipolos eléctricos.

Puesto que la diferencia de constantes dieléctricas entre las partículas y el medio dispersante es importante, los materiales con elevada permitividad deben experimentar un marcado efecto ER. Este hecho pudo comprobarse con suspensiones de titanato de bario ( $\text{BaTiO}_3$ , cuya constante dieléctrica es 2000, dependiendo de su estado de cristalización) lo que, junto a la descripción de otras propiedades, dio gran relevancia a este modelo.

Sin embargo, quedaban algunos hechos sin explicar, tales como la dependencia de las propiedades reológicas con la frecuencia o el papel de la conductividad de las partículas, que fueron desarrollados posteriormente con modificaciones al modelo original (PARTHASARATHY y KLINGENBERG, 1996).

Klingenberg señaló que, aunque las partículas pueden polarizarse por muy diversos mecanismos, es el proceso de polarización interfacial, que ya había sido apuntado previamente por otras teorías, el que predomina en la actividad ER. Una forma de describir dicho proceso de polarización es el modelo Maxwell-Wagner, basado en las diferencias de constante dieléctrica y conductividad entre las fases sólida y líquida. Además, considera que estas propiedades eléctricas son independientes de la frecuencia y de la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Partiendo de este modelo de relajación y despreciando la polarización mutua entre distintas partículas (aproximación dipolo puntual), la interacción promedio temporal entre dos esferas sometidas a la acción de un campo variable con el tiempo

de la forma  $\vec{E} = \sqrt{2}E_0 \cos(\omega t)\hat{e}_z$  -donde  $E_0$  su amplitud,  $\omega$  su frecuencia,  $t$  el tiempo y  $\hat{e}_z$  el versor en la dirección del campo,  $z$ - puede escribirse de la forma:

$$\vec{F}_{el} = \frac{3}{4} \pi \varepsilon_0 \varepsilon_m a^2 \beta_{eff}^2 E_0^2 \left\{ \left( \frac{2a}{R} \right)^4 \left[ (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{e}_r \right] + \sin 2\theta \hat{e}_\theta \right\}, \quad (5)$$

donde  $\vec{F}_{el}$  es la fuerza eléctrica sobre una esfera en el origen debido a otra esfera situada en la posición  $(R, \theta)$ ,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $a$  es el radio de la partícula esférica. La polarizabilidad efectiva de las partículas,  $\beta_{eff}$ , puede escribirse como:

$$\beta_{eff}^2 = \frac{\beta_c^2 + \beta_c^2 (\omega \tau_{MW})^2}{1 + (\omega \tau_{MW})^2}, \quad (6)$$

donde

$$\beta_c = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}, \quad (7)$$

$$\beta_d = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}, \quad (8)$$

$$\tau_{MW} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}, \quad (9)$$

siendo  $\sigma_p$ ,  $\sigma_m$  las conductividades de las partículas y el medio, respectivamente. El tiempo  $\tau_{MW}$  se conoce como tiempo de relajación de Maxwell-Wagner: para frecuencias por encima de  $\omega_{MW} = 2\pi/\tau_{MW}$  los cambios del campo son tan rápidos que la polarización sólo puede ocurrir mediante la orientación molecular y, por tanto, está controlada por las constantes dieléctricas de las partículas y del medio ( $\beta_d$  en la ecuación 6). Para bajas frecuencias, las fuerzas entre partículas están totalmente dominadas por la diferencia de conductividades entre los sólidos y el medio, representada por  $\beta_c$ .

Mediante esta descripción de la polarización de las partículas puede darse cuenta, al menos cualitativamente, de la dependencia de las propiedades reológicas

(por ejemplo, el esfuerzo umbral) con la frecuencia y la conductividad de las partículas.

Otro de los éxitos de este modelo es que, de forma relativamente sencilla, pueden evaluarse las fuerzas presentes en los fluidos ER cuando se encuentran sometidos a la acción combinada de un campo de esfuerzos y eléctrico. Para una suspensión de partículas esféricas duras y no brownianas, la relación entre las fuerzas de origen hidrodinámico y eléctrico puede escribirse como (MARSHALL y cols., 1989):

$$Mn = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{2\epsilon_0 \epsilon_m \beta_{eff}^2 E_0^2}. \quad (10)$$

Este cociente adimensional, conocido como número de Mason, ha mostrado ser una herramienta poderosa en el estudio de los fluidos sometidos a diferentes condiciones, como, por ejemplo, distintos valores de intensidad de campo eléctrico y concentración de partículas, permitiendo correlacionar datos experimentales con las fuerzas involucradas en el efecto ER.

El éxito de este sencillo modelo provocó un considerable esfuerzo de investigación en fluidos ER, incluyendo simulaciones del movimiento de las partículas en la suspensión mediante integración directa de las ecuaciones de movimiento. Estas simulaciones han conseguido reproducir, al menos de forma cualitativa, algunos hechos experimentales, como la formación de estructuras fibrilares o cadenas, la cinética de formación de estas estructuras, la respuesta bajo cizalla en condiciones estacionarias o dinámicas que dan lugar a la actividad ER.

Sin embargo, aún quedan algunos hechos experimentales sin justificación. Por ejemplo, no puede explicarse la falta de respuesta ER de las suspensiones de titanato de bario bajo campos eléctricos continuos. También existen ciertas deficiencias a la hora de reproducir cuantitativamente los resultados experimentales, especialmente a intensidades de campo eléctrico elevadas donde la respuesta ER es no lineal y las fuerzas electrostáticas y, por tanto, el esfuerzo umbral varían como  $\vec{F}_{el} \propto E^n$ , con  $n < 2$ , en contraste con la dependencia cuadrática predicha por el modelo de polarización (DAVIS, 1997; SAKAI y cols., 1996).

Esto, unido a la incapacidad de justificar el efecto electrorreológico negativo, sugiere que el modelo de polarización sólo revela parcialmente los fundamentos físicos del efecto ER.

### 2.6.5. MODELO DE CONDUCCIÓN.

ATTEN y cols. (1994) y FOULC y cols. (1994) y, posteriormente, TANG y cols. (1995) y WU y CONRAD. (1996), desarrollaron el llamado modelo de conducción, que puede explicar satisfactoriamente aquellos aspectos que el modelo de polarización no es capaz de justificar. En primer lugar, establece un criterio para explicar por qué una suspensión presenta una actividad ER positiva o negativa: si  $\sigma_p > \sigma_m$ , se produce un incremento de la viscosidad con el campo aplicado mientras que si  $\sigma_p < \sigma_m$  hay un descenso. También pueden predecirse los valores de densidad de corriente, esfuerzo umbral y la dependencia con la temperatura de este fenómeno.

A pesar de los avances en la explicación de ciertos fenómenos relacionados con la actividad ER respecto al modelo de polarización, el de conducción presenta algunos inconvenientes. Así, KHUSID y ACRIVOS (1995) señalaron que éste sólo puede emplearse para situaciones donde la estructura de la suspensión está completamente formada, ya que el modelo no puede dar cuenta de procesos mecánicos como el tiempo de respuesta de los fluidos ER. Más importante aún es que algunos resultados experimentales contradicen las predicciones de este mecanismo. Por ejemplo, una suspensión de hidróxido de magnesio y polimetilfenilsiloxano debería exhibir una actividad ER positiva de acuerdo con este modelo; sin embargo, manifiesta un efecto ER negativo (TRLICA y cols., 1996).

El principal inconveniente de los modelos de polarización y conducción es que ambos son estáticos, y no dan cuenta de los procesos dinámicos que ocurren en los fluidos ER. KHUSID y ACRIVOS (1995) examinaron los efectos de la conductividad tanto en los procesos de agregación inducidos por el campo eléctrico como en los procesos de polarización interfacial. Este grupo desarrolló una teoría

que, a nivel cualitativo, es mucho más poderosa que los modelos de conducción y polarización, aunque plantea algunas discrepancias con los resultados experimentales. Esto es debido a que este modelo parte de dos hipótesis que no son siempre válidas: supone que ni las partículas dispersas ni el medio continuo sufren procesos de dispersión dieléctrica y que la variación del campo eléctrico aplicado es muy lenta comparada con la velocidad de polarización.

Aunque hay otros modelos similares al de conducción (MA y cols., 1996; SEE y SAITO, 1996) ni estos ni el de polarización son capaces de explicar todas las propiedades (no sólo las mecánicas) del fenómeno ER. No pueden predecir cuantitativamente los valores de esfuerzo umbral basándose en las propiedades físicas de los constituyentes de la suspensión y las condiciones de operación (intensidad de campo, temperatura, frecuencia, etc).

#### **2.6.6. MODELO TERMODINÁMICO O DE PÉRDIDAS DIELECTRICAS.**

HAO y cols. (1998, 1999, 2000) basaron su modelo en los dos procesos dinámicos que tienen lugar durante la actividad ER. El primero es el de polarización de las partículas, en el que la parte real de la constante dieléctrica de las mismas juega un papel esencial. El segundo paso, determinado por la parte imaginaria de la constante dieléctrica, consiste en el movimiento de las partículas, es decir, el proceso por el cual la partícula polarizada se alinea con el campo eléctrico, originando la estructura fibrilar observada experimentalmente. Es esta etapa la que distingue a los materiales con actividad ER de los que no la poseen, aun cuando sean polarizables. Una posible explicación a esta diferencia consiste en que los materiales ER poseen pérdidas dieléctricas considerables ( $\tan \delta \approx 0.1$  para  $10^3$  Hz) que generan una gran cantidad de carga ligada a la superficie de las partículas, permitiendo la reorientación de estas incluso bajo la acción de campos eléctricos débiles. Esta reorientación ha podido ser observada mediante difracción de rayos X (LAN y cols., 1999; WEN Y LU, 1996). En los sistemas que no presentan actividad ER, la tangente de pérdidas no

es lo suficientemente grande como para generar las cargas que permiten el movimiento de las partículas (Figura 2.5).



Figura 2.5 Esquema del comportamiento de partículas con y sin respuesta ER.

Partiendo de estos dos procesos dinámicos, HAO y cols. (2000) proponen una ecuación para modelar el esfuerzo umbral a partir de dos hipótesis:

- La suspensión sometida a la acción de un campo eléctrico externo experimenta un proceso de polarización tipo Maxwell-Wagner.
- La estructura de la suspensión adquiere una conformación cristalina tetragonal centrada en el cuerpo.

Para determinar el esfuerzo umbral de la suspensión, estos autores evaluaron los cambios de energía interna y entropía que tienen lugar en la respuesta ER. Para ello simulaban el proceso en dos pasos, primero, el cambio de fase desde una suspensión de partículas distribuidas aleatoriamente a un estado cristalino y, después, la transición de un estado donde las fuerzas entre las partículas son débiles a otro donde estas interacciones son extraordinariamente fuertes.

Con estas hipótesis y considerando los cambios de las propiedades dieléctricas de los sólidos y el medio dispersante con la temperatura, se llegó a una ecuación que:

- Es capaz de explicar la relación del esfuerzo umbral con el cuadrado del campo eléctrico, la fracción de volumen de partículas

y la constante dieléctrica del medio continuo y permite reproducir fielmente los resultados experimentales.

- b. Teniendo en cuenta la relación entre la constante dieléctrica de ambas fases y su variación con la temperatura, predice el tipo de respuesta ER, positiva o negativa, que presenta la suspensión.
- c. Justifica los criterios empíricos por los que la tangente de pérdidas debe ser 0.1 para  $10^3$  Hz, el proceso de relajación debe encontrarse entre  $10^2$  y  $10^5$  Hz y el valor de la constante dieléctrica debe ser muy distinto antes y después de la relajación (HAO, 1997; HAO y cols. 1997; IKAZAKI y cols., 1998b; KAWAI y cols., 1996).
- d. Explica por qué el esfuerzo umbral alcanza un máximo para un valor concreto de la conductividad de las partículas (BLOCK y cols., 1990; HAO y cols., 1997).
- e. Revela el máximo que se alcanza en la respuesta ER con el aumento de temperatura, así como el papel de la velocidad de polarización en este fenómeno (CONRAD y cols., 1995; GOONON y FOULC, 2000; HAO, 1996).

No obstante, este modelo también presenta algunas deficiencias. Puesto que deriva de la evaluación de los cambios de energía interna y entropía bajo campos eléctricos estáticos, es incapaz de dar cuenta de la dependencia del esfuerzo umbral con la frecuencia. Tampoco arroja más luz sobre los procesos de conducción no lineal que tienen lugar a campos de elevada magnitud ni por qué las fuerzas electrostáticas se saturan.

En resumen, la conclusión más importante que puede extraerse de esta sección es que, a pesar de los grandes avances realizados desde el descubrimiento de los fluidos ER, todavía hoy no hay una única teoría capaz de explicar por completo la compleja fenomenología que presentan estos sistemas bajo la acción de los campos eléctricos. Es por esto que es preciso profundizar más en el estudio experimental de los distintos tipos de materiales existentes, en su respuesta ante diversas condiciones

de trabajo así como en los procesos físicos asociados a esta. Este trabajo pretende modestamente contribuir a ello.

## **2.7. APLICACIONES DE LOS FLUIDOS ER.**

Las potenciales aplicaciones de fluidos ER son numerosas y diversas. El campo eléctrico provoca cambios reversibles y rápidos en sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas, volumétricas y acústicas. Basadas en estas modificaciones, se han propuesto diversas aplicaciones tecnológicas de estos materiales (COULTER y cols., 1993; DUCLOS, 1988; SHULMAN y cols., 1981; WEISS y cols., 1993).

La mayoría de los dispositivos desarrollados están relacionadas con el cambio en las propiedades reológicas, que permite utilizar estos sistemas como interfaz mecánico-eléctrica para la transferencia y el control mecánico del movimiento.

Se han patentado muchos prototipos basados en fluidos ER, incluyendo embragues (BULLOUGH y cols., 1998; HARTSOCK y cols., 1991; WINSLOW, 1947), frenos –Figura 2.6- (SHIMADA y cols., 1998), sistemas de inyección de fluidos (NICHOLAS, 1991), por ejemplo, inyección de tinta (GUNDLACH y RAWSON, 2000; SOHN, 1996), válvulas hidráulicas (WINSLOW, 1947, 1953); sistemas robóticos de control (NICHOLAS, 1991; WINSLOW, 1953), pulido de lentes (AKAGAMI y cols., 1998), sismógrafos y sensores mecánicos (NICHOLAS, 1991).



Figura 2.6 Fotografía de un freno industrial basado en tecnología ER.

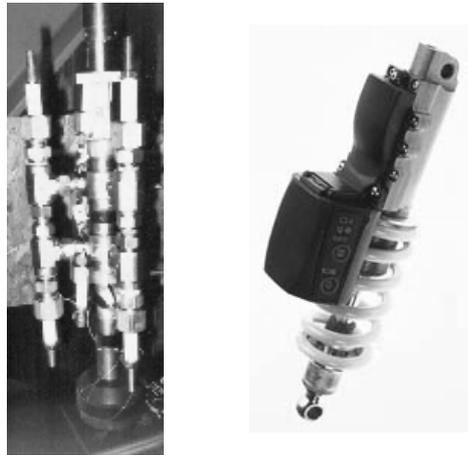


Figura 2.7 Fotografía de dos amortiguadores basados en tecnología ER.

Entre estos dispositivos, los sistemas de amortiguación ER –Figura 2.7- (BROOKS, 1998; WENDT y BUSING, 1998; STANWAY y cols., 1996) han recibido especial atención porque no requieren fluidos con un esfuerzo umbral muy alto o un intervalo de temperatura de trabajo muy grande. Así, se han desarrollado muchos amortiguadores con múltiples funciones como sistemas de absorción de impactos (KHUSID y cols., 1998), brazos robóticos –Figura 2.8- (FURUSHO y cols., 1998), simulación de músculos humanos –Figura 2.9- (NORBERT y AXEL, 2000), monturas de motores (JEON y cols., 1998), amortiguadores de rodamientos (VANCE y YING, 2000), estructuras de control de seísmos (XU y cols., 2000)...

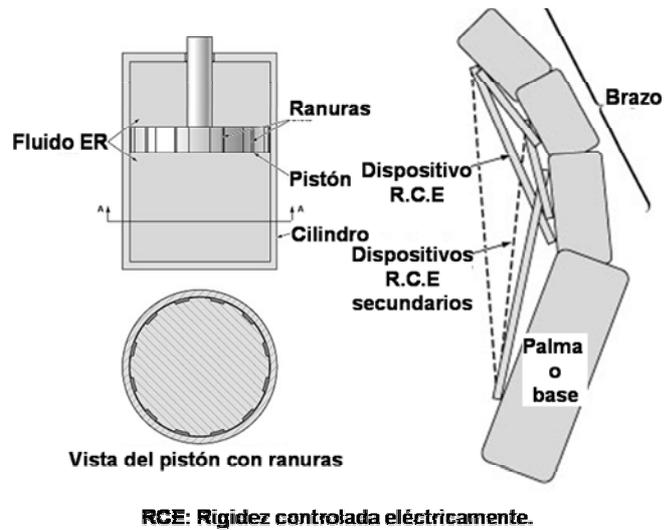


Figura 2.8 Esquema de un brazo robótico controlado por un fluido ER.

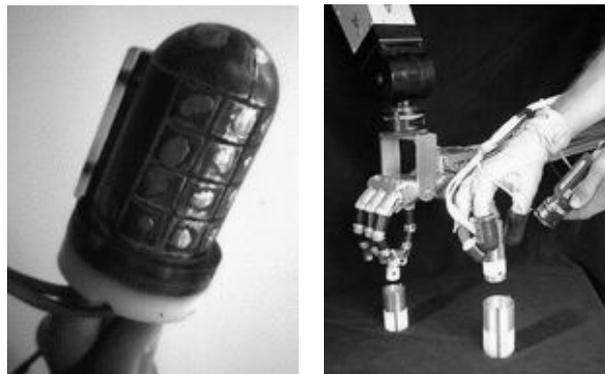


Figura 2.9 Fotografías de un sensor táctil basado en un gel ER.

Todos estos esfuerzos en el desarrollo de la tecnología ER, especialmente dirigidos a las aplicaciones en automoción, han dado sus frutos en programas conjuntos de innovación como el realizado por Lubrizol, RheoActive y la compañía de equipamiento para automóviles Monroe (PETEK y cols., 1995). Este programa ya ha diseñado un prototipo de sistema de suspensión ER semiactivo para vehículos. Este sistema puede adaptarse a imprevistos en la carretera, procesar la información e introducir los cambios apropiados en la fuerza de amortiguación (Figura 2.10).

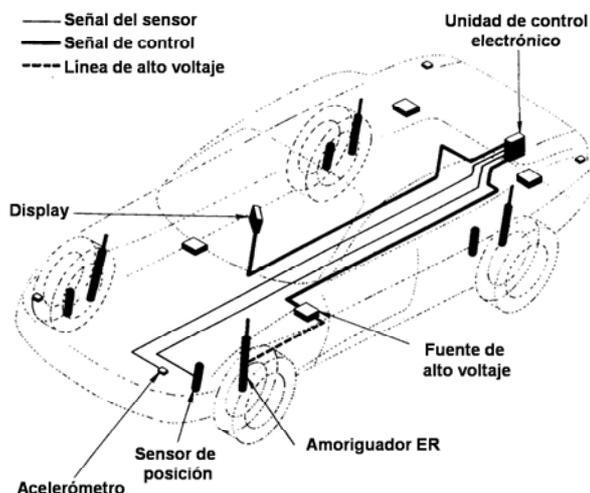


Figura 2.10 Esquema de un sistema de suspensión semiactivo basado en tecnología ER para un vehículo. Este sistema incluye sistemas de absorción de impactos, sensores que detectan las condiciones de la carretera, un sistema de control que procesa la información y determina la amortiguación adecuada y una fuente de alto voltaje para cada rueda que facilita un control independiente de las mismas.

También hay aplicaciones de los materiales ER relacionadas con sus propiedades eléctricas. Uno de los primeros ejemplos son los esfuerzos realizados por HOLLMANN (1950), que hizo uso de la formación de cadenas en estos fluidos en suspensiones de grafito en aceite de silicona para producir un conductor variable con el campo, que puede actuar como un rectificador. Aunque todavía queda mucho para el completo desarrollo tecnológico de estos dispositivos, la capacidad de formar cadenas mediante la aplicación de un campo eléctrico con el fin de modificar las propiedades de algunos compuestos, ha originado un gran interés. Por ejemplo, se ha empleado en la alineación de partículas de materiales ferroeléctricos, semiconductoras o metales dispersas en varias resinas que se curan al mismo tiempo que se aplica un campo eléctrico (RANDALL y cols., 1993). Esta técnica de formación de cadenas y encapsulado se ha usado con fibras acrílicas cubiertas de plata o polvo de titanato de bario en elastómeros de silicona. Estos materiales pueden emplearse como conectores, varistores no lineales  $i-v$ , transductores piezoeléctricos, resistencias dependientes de la temperatura, memorias (Figura 2.11) e incluso compuestos superconductores.

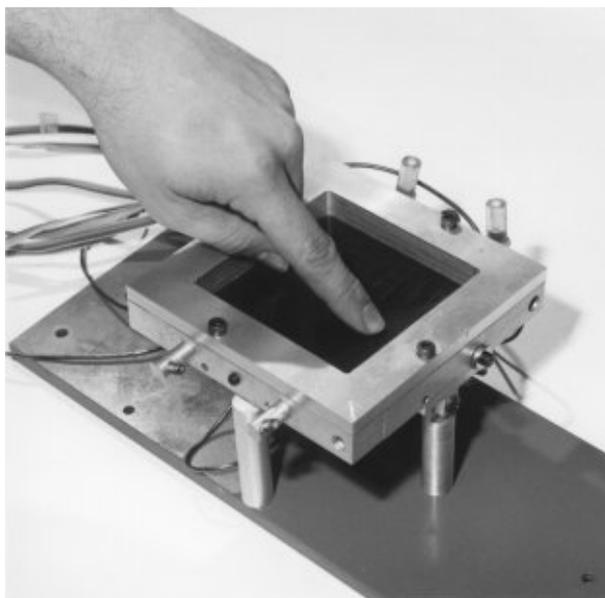


Figura 2.11 Fotografía de un memoria superficial programable basada en un fluido electrorreológico.

Además, se han empleado fluidos ER para el desarrollo de aplicaciones ópticas como cristales fotónicos (TAO, 1998), interruptores de luz (YAMAGUCHI y cols., 1998), displays (AKASHI y cols., 1996; NOVOTNY, 1987) ventanas inteligentes, en las que se puede ajustar la intensidad de la luz que pasa a través de ellas (TADA y cols., 1993),...

En resumen, puede decirse que aunque el empleo de los fluidos ER presenta algunos inconvenientes (esfuerzo umbral no muy grande, temperatura de trabajo limitada, problemas de sedimentación y funcionamiento cuando se contaminan,...) de cara a su posible aplicación industrial, las especiales propiedades que poseen hacen que se estén realizando muchos esfuerzos en su desarrollo tecnológico.







## **CAPÍTULO 3**

# **RELAJACIÓN DIELECTRICA**







### 3.1. INTRODUCCIÓN.

El presente capítulo pretende ser una breve introducción al fenómeno de polarización de la materia que, tal y como se ha apuntado en el capítulo anterior y se tendrá oportunidad de comprobar posteriormente en los resultados experimentales, juega un papel fundamental en la actividad ER.

En primer lugar, se resumirán los fundamentos físicos de la polarización en un sistema real y su efecto sobre las propiedades eléctricas de éste. A continuación, se señalarán algunas nociones básicas sobre los distintos tipos de procesos de polarización que puede manifestar un material en función de la frecuencia del campo eléctrico al que se ve sometido. Finalmente, se indicarán algunas de las ecuaciones teóricas y semiempíricas que han sido propuestas para describir los citados fenómenos de relajación, prestando especial atención al de polarización interfacial, descrito, en primera aproximación, por el modelo de Maxwell-Wagner, característico de los sistemas heterogéneos como los fluidos ER.

### 3.2. LA POLARIZACIÓN Y SU RELACIÓN CON LA PERMITIVIDAD ELÉCTRICA.

La polarización de un medio depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado ya que cualquiera de los mecanismos de polarización requiere un cierto tiempo. Por ejemplo, cuando un dieléctrico se encuentra sometido a la acción de un campo eléctrico alterno de frecuencia muy elevada, la polarización orientacional no contribuye a la polarización total del medio debido a la incapacidad de los dipolos para oscilar con la frecuencia del campo. Se dice entonces que el sistema necesita un *tiempo de respuesta* necesario para reflejar la acción del campo eléctrico.

El estudio del comportamiento de los materiales dieléctricos en campos eléctricos alternos es de especial importancia, ya que permite obtener una gran cantidad de información sobre los mecanismos de polarización. Para caracterizar la

respuesta de un dieléctrico en campos eléctricos variables con el tiempo existen dos métodos equivalentes entre sí:

- a. Aplicar un campo eléctrico en forma de función escalón y evaluar la densidad de corriente a lo largo del tiempo. Se obtiene así la *respuesta en el espacio de tiempos*.
- b. Someter al material a la acción de un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia constante durante un tiempo suficientemente largo y medir la corriente para esa frecuencia. Este método proporciona la *respuesta en el espacio de frecuencias*.

Como consecuencia del tiempo finito que se necesita para que los distintos fenómenos de polarización mencionados tengan lugar, la aplicación de un campo alterno de frecuencia  $\omega$ ,  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ , produce una polarización alterna de igual frecuencia pero desfasada respecto al campo. Por tanto, el vector desplazamiento  $\vec{D}(\omega, t)$  se relaciona con  $\vec{E}$  mediante una permitividad compleja  $\varepsilon^*(\omega)$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

donde  $\varepsilon'$  y  $\varepsilon''$  son la parte real e imaginaria de la permitividad, respectivamente.

Un método sencillo para comprender el significado de la constante dieléctrica compleja consiste en evaluar la densidad de corriente de desplazamiento:

$$\vec{J}_d = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2)$$

que, para un material dieléctrico real sometido a la acción de un campo eléctrico sinusoidal,  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ , toma el valor:

$$\vec{J}_d = i\omega \varepsilon^*(\omega) \vec{E}_0 e^{i\omega t} = [\omega \varepsilon''(\omega) + i\omega \varepsilon'(\omega)] \vec{E}(t). \quad (3)$$

Nótese cómo la componente desfasada de  $\vec{D}$ , definida por el valor de  $\varepsilon''$ , se manifiesta en una corriente en fase con el campo, es decir, en una contribución a la conductividad del material. La corriente correspondiente se denomina de pérdidas, y por ello se habla de fenómenos de pérdidas dieléctricas.

Además, en aquellos materiales que presentan también conducción por portadores libres, la parte imaginaria de la constante dieléctrica se ve incrementada por el término  $\sigma_c / \omega$  debido a la conductividad finita,  $\sigma_c$ , del material. De esta forma, la constante dieléctrica compleja puede expresarse como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \left( \varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma_c}{\omega} \right) \quad (4)$$

### 3.3. CURVA DE DISPERSIÓN DE LA CONSTANTE DIELECTRICA.

En el caso de campos eléctricos sinusoidales, las partes real e imaginaria de la permitividad se relacionan mediante las expresiones:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (5)$$

y

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (6)$$

donde  $\varepsilon_\infty$  es una constante, correspondiente a la parte real de la permitividad a alta frecuencia.

Este par de ecuaciones, conocidas como *relaciones de Kramers-Krönig* (KRAMERS, 1927; KRÖNIG, 1926), son de gran interés ya que permiten calcular la componente real de la constante dieléctrica para una frecuencia dada cuando se conoce la variación en todo el espectro de frecuencias de la parte imaginaria, y viceversa.

Otro aspecto importante de estas relaciones consiste en el hecho de que a menudo la variación de  $\varepsilon''$  con la frecuencia consiste en una serie de picos (llamados picos de absorción de energía) separados por regiones en las que  $\varepsilon''$  es nula. Según esto, la ecuación (6) también puede expresarse de la forma:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \sum_k \int_{\omega_k} \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (7)$$

donde cada una de las integrales anteriores se extiende al intervalo de frecuencias donde  $\varepsilon''$  posee el pico de absorción centrado en la frecuencia  $\omega_k$ . Por tanto, en el intervalo de frecuencias  $\omega \ll \omega_k$ , cada pico de absorción contribuye al valor total de  $\varepsilon'(\omega)$  con una cantidad  $\varepsilon'_k$  dada por:

$$\varepsilon'_k = \frac{2}{\pi} \int_{\omega_k} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega'} d\omega', \quad (8)$$

mientras que a frecuencias superiores, la contribución del pico de absorción  $k$  es nula. Este resultado indica que para frecuencias suficientemente altas, donde la absorción de energía es debida a la polarización inducida (electrónica o iónica), la polarización orientacional no contribuye al valor de la componente real de la constante dieléctrica. Al contrario, a frecuencias bajas, donde las pérdidas dieléctricas se deben a la energía absorbida en la orientación de dipolos, la contribución a  $\varepsilon'(\omega)$  de la polarización inducida es una cantidad fija, independiente de la frecuencia, y su valor es  $\varepsilon_\infty$ .

Como se observa, los mecanismos de polarización contribuyen de forma aditiva al valor total de la parte real de la constante dieléctrica en la región de bajas frecuencias. En el caso de la componente imaginaria, esta contribución queda reducida a un cierto margen de frecuencias, fuera del cual es prácticamente nula. Con ello, el valor total de la permitividad puede escribirse:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_k [\varepsilon'_k(\omega) - i\varepsilon''_k(\omega)]. \quad (9)$$

La curva de variación de la constante dieléctrica compleja<sup>1</sup>,  $\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)/\varepsilon_0$ , (curva de dispersión) con la frecuencia tiene una forma similar a la Figura 3.2 y en ella puede comprobarse claramente la aditividad anteriormente mencionada.

---

<sup>1</sup> De aquí en adelante, la constante dieléctrica  $\varepsilon_r^*$  y sus componentes,  $\varepsilon'_r$  y  $\varepsilon''_r$ , se notarán sin el subíndice  $r$ .

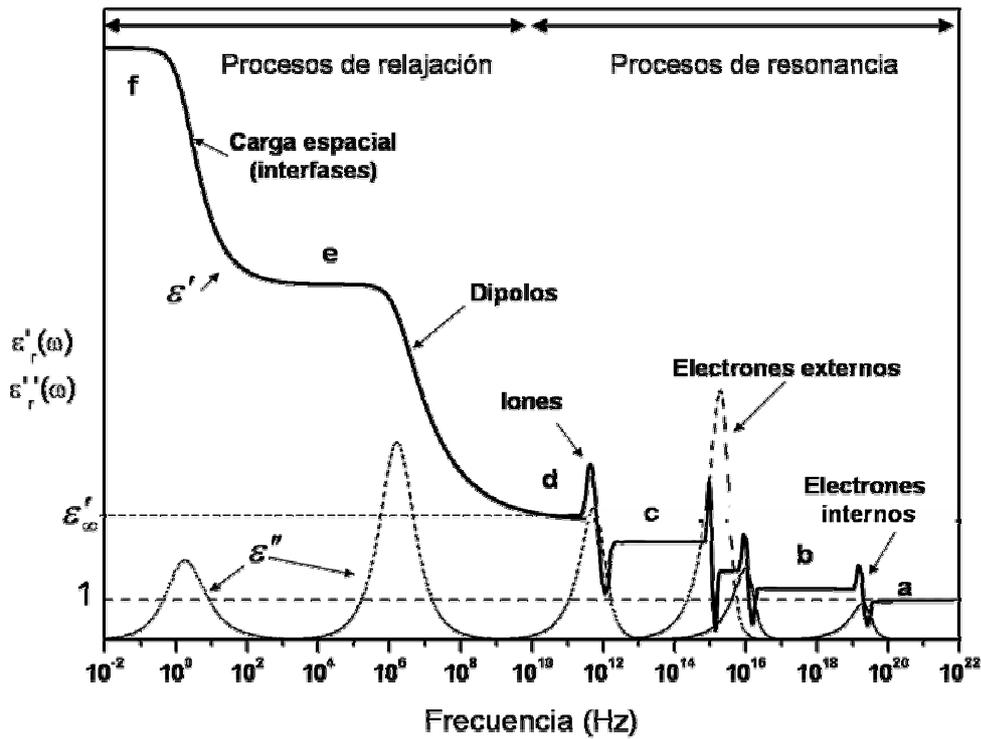


Figura 3.2 Curva de dispersión de la constante dieléctrica real,  $\epsilon'_r(\omega)$ , y picos de absorción,  $\epsilon''_r(\omega)$ , correspondientes a la constante dieléctrica imaginaria.

En esta curva pueden observarse dos zonas bien diferenciadas. En primer lugar, la región de bajas frecuencias correspondiente al proceso de polarización orientacional tiene una forma diferente a la curva de la región de la polarización electrónica o iónica. Ello es debido a que estos últimos mecanismos de polarización son muy diferentes al de orientación de las moléculas. Así, se dice que el proceso dinámico de la polarización orientacional obedece a un proceso de reorientación, también llamado *proceso de relajación*. Por el contrario, el comportamiento dinámico de la polarización inducida (iónica y electrónica) se dice que obedece a *procesos de resonancia* en los cuales los iones o electrones absorben energía cuando la excitación del campo entra en resonancia con la vibración de las cargas eléctricas a una frecuencia crítica. Además, es preciso resaltar otra diferencia entre ambos procesos: en la relajación los picos de absorción son mucho más anchos que los picos originados por los procesos de resonancia, ya que estos últimos se deben a transiciones electrónicas o iónicas entre niveles discretos de energía.

A continuación, se realizará una descripción más detallada de la curva de dispersión. Para frecuencias superiores a las de oscilación de los electrones de las capas más internas ( $10^{19}$  Hz, margen de los rayos X) no existe ningún tipo de polarización ni absorción de radiación (región *a*). Para frecuencias algo inferiores entran en resonancia los electrones internos produciéndose diferentes tipos de absorción. Por debajo de las frecuencias de resonancia, los electrones internos contribuyen a la polarización dando un valor de constante dieléctrica real superior a la unidad (región *b*).

En la zona del infrarrojo próximo-visible-ultravioleta hay numerosos picos de absorción debido a transiciones de los electrones entre las bandas de valencia y de conducción cuando se trata de sólidos, o entre niveles discretos cuando se trata de moléculas aisladas en forma gaseosa o líquida. Para frecuencias inferiores a las de resonancia, todos los electrones intervienen en la polarización dando lugar a la polarización electrónica (región *c*).

Los fenómenos de resonancia también están ligados a las oscilaciones atómicas que dan lugar a los espectros de vibración. Por debajo de esta frecuencia aparece la polarización iónica la cual tiene su propia contribución a la constante dieléctrica. Todos los fenómenos señalados hasta ahora dan lugar a la componente de la constante dieléctrica denominada contribución instantánea,  $\varepsilon'_{\infty}$  (región *d*).

El proceso de relajación de los dipolos permanentes se presenta a frecuencias aún más bajas, en la región de microondas, estando el pico de relajación entre  $10^6$  y  $10^8$  Hz. A frecuencias inferiores aparece la contribución de la polarización orientacional (región *e*).

Por último, existe otro tipo de relajación característico de materiales heterogéneos. Ello es debido al desplazamiento de carga en las interfases o incluso dentro del propio dieléctrico. Las frecuencias características propias de estos procesos de relajación interfacial son normalmente muy bajas, unos pocos Hz (región *f*).

### 3.4. RELAJACIÓN DIELECTRICA A BAJAS FRECUENCIAS.

Como se ha podido comprobar en la sección anterior, los fenómenos de relajación dieléctrica se presentan fundamentalmente en la región de frecuencias bajas, donde la principal contribución a la constante dieléctrica compleja procede del proceso de polarización orientacional.

DEBYE (1929) propuso un modelo para explicar, al menos, cualitativamente, el comportamiento de los dieléctricos a baja frecuencia. Este modelo se basa en un sistema formado por un conjunto de moléculas polares (por tanto, con un momento dipolar individual no nulo) que no interaccionan eléctricamente y que giran libremente en un medio viscoso. Si en un instante dado se anula el campo externo que actúa sobre el material, los dipolos se desorientan a través de colisiones moleculares hasta que, al cabo de un cierto tiempo, el momento dipolar total se hace cero. Este proceso de desorientación o *relajación dipolar* queda caracterizado por las *ecuaciones de Debye*:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (10)$$

y

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (11)$$

siendo  $\tau$  el tiempo característico del proceso de relajación, y  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_{\infty}$ , los valores de la constante dieléctrica antes y después de dicho proceso, respectivamente.

El modelo de Debye es muy utilizado para describir de forma aproximada los procesos de relajación de muchos materiales, principalmente debido a su sencillez. Sin embargo, sólo unos pocos sólidos y líquidos (agua y compuestos con grupos hidroxilo, principalmente) lo siguen rigurosamente.

Muchas han sido las correcciones propuestas al modelo de Debye, en un intento de obtener mayor coincidencia entre resultados experimentales y teóricos,. Por ejemplo, incluir la influencia el campo eléctrico local sobre los dipolos implica que el tiempo de relajación es mayor. Si, además, se tiene en cuenta que cada uno de

los dipolos presentes en una molécula puede tener una interacción diferente con el resto de los átomos o moléculas que constituyen el material (debido, por ejemplo, a la no esfericidad de las moléculas), cada uno de ellos presentará diferentes tiempos de relajación. El pico de absorción experimental sería, entonces, la envolvente de los distintos tipos procesos de relajación existentes, y, en lugar de hablar de un tiempo de relajación, es más correcto referirse a una distribución de tiempos:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (12)$$

donde  $G(\tau)$  es la función de distribución y la fracción de dipolos que presentan un tiempo de relajación entre  $\tau$  y  $\tau + d\tau$  viene dada por  $G(\tau)d\tau$ .

Como se ha mencionado, en los materiales dieléctricos que presentan conducción por portadores libres, con conductividad  $\sigma$ , la parte imaginaria de la constante dieléctrica viene incrementada en el término  $\sigma / \varepsilon_0 \omega$ . Como consecuencia de este término, muy importante a frecuencias bajas, la constante dieléctrica compleja cuando el material obedece el modelo de relajación de Debye vendrá dada por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (13)$$

En muchos casos, la respuesta dieléctrica surge como consecuencia de las interacciones entre muchas partículas, y esta es precisamente la parte que se desprecia en este modelo. Es por esto que bastantes dieléctricos polares presentan una curva de dispersión similar a la propuesta por Debye pero con unos picos de absorción de menor magnitud y más anchos. Para dar cuenta de este comportamiento se propuso una ecuación empírica debida a COLE y COLE (1941):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-k}}, \quad (14)$$

donde  $0 \leq k \leq 1$ .

Otra desviación del modelo de Debye consiste en una asimetría en el pico de absorción caracterizado por un decrecimiento más lento de los valores de  $\varepsilon''$  a altas

frecuencias. En este caso, DAVIDSON y COLE (1951) plantearon la siguiente ecuación fenomenológica para describir este comportamiento:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^{1-k}}, \quad (15)$$

con  $0 \leq k \leq 1$ .

Finalmente, HAVRILIAK y NEGAMI (1966) propusieron una expresión para describir el comportamiento híbrido de ciertos materiales que para bajas frecuencias se comportan de acuerdo con el modelo Cole-Cole, pero que a altas frecuencias siguen la ecuación de Davison y Cole:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{-\beta}}. \quad (16)$$

Para explicar por completo la curva de dispersión de la constante dieléctrica a bajas frecuencias es preciso justificar el aumento de la parte real que ocurre a las frecuencias más bajas. Este efecto aparece en gran cantidad de materiales no homogéneos: porosos, policristalinos, con gran número de defectos, etc. También ocurre en materiales heterogéneos formados por dos o más fases, como es el caso de suspensiones o aquellas sustancias porosas que absorben agua en su superficie. Tradicionalmente, este efecto de dispersión de la constante dieléctrica a baja frecuencia ha sido asociado al movimiento de carga libre por la acción del campo eléctrico dentro de cada una de las interfases, ya que se admite la existencia de una cierta barrera de potencial de separación entre ambas. Debido a que las distancias que separan dichas barreras pueden ser relativamente grandes, comparadas con las magnitudes moleculares, el tiempo de relajación de estas cargas libres puede ser muy grande, por lo que el efecto sólo se puede manifestar a frecuencias bajas.

Una forma sencilla de estudiar este fenómeno fue propuesto por Maxwell y Wagner. Consideraron un dieléctrico heterogéneo compuesto por dos fases diferentes formadas cada una de ellas por materiales dieléctricos sin pérdidas asociadas a la polarización y con valores bien definidos de la parte real de la constante dieléctrica,  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  en la región de baja frecuencia. Además, estos dieléctricos pueden presentar conducción por portadores libres con conductividades  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , respectivamente.

Se supondrá también que este material ocupa las placas de un condensador en el que no existen efectos de bordes y que  $d_1$  y  $d_2$  son los espesores de cada una de las fases (Figura 3.3).

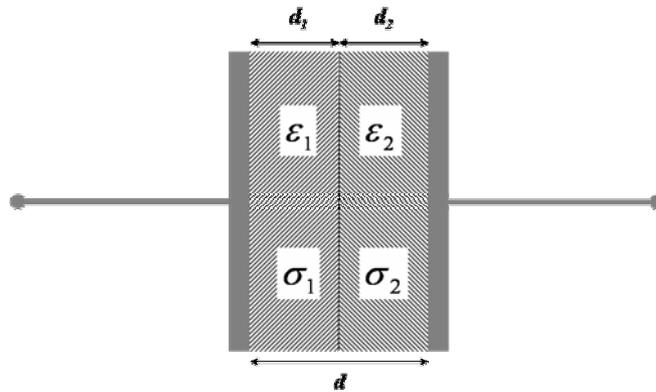


Figura 3.3 Condensador con dos fases homogéneas entre sus placas.

La capacidad total del sistema es igual a la asociación de dos condensadores en serie, cada uno de ellos con espesores  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, ocupados por cada una de las fases dieléctrica. Así pues, si  $C_1$  y  $C_2$  son las capacidades por unidad de área de cada uno de estos condensadores, la capacidad total, por unidad de área,  $C$ , será:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}. \quad (17)$$

Este resultado es totalmente general, incluso cuando se trata de aislantes con una constante dieléctrica compleja. En estos casos se define una capacidad compleja, cuyo valor por unidad de área,  $C^*$ , es:

$$C^* = \epsilon_0 \frac{\epsilon^*}{d}, \quad (18)$$

siendo  $d$  el espesor total, dado por  $d = d_1 + d_2$ . La capacidad total por unidad de área para todo el sistema, será, por tanto:

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_1^*} + \frac{1}{C_2^*}, \quad (19)$$

de donde resulta:

$$\frac{d}{\epsilon^*} = \frac{d_1}{\epsilon_1^*} + \frac{d_2}{\epsilon_2^*} \quad (20)$$

En esta última expresión,  $\varepsilon_1^*$  y  $\varepsilon_2^*$  son las constantes dieléctricas complejas de cada una de las fases en las cuales se supone que, a bajas frecuencias, no existen pérdidas asociadas a la polarización, esto es,  $\varepsilon_1''$  y  $\varepsilon_2''$  son cero. Así pues,  $\varepsilon_1^* = \varepsilon_1 - i(\sigma_1 / \varepsilon_0 \omega)$  y  $\varepsilon_2^* = \varepsilon_2 - i(\sigma_2 / \varepsilon_0 \omega)$ . De la ecuación (19) resulta:

$$\varepsilon^* = d \left( \frac{d_1}{\varepsilon_1^*} + \frac{d_2}{\varepsilon_2^*} \right)^{-1} = d \left( \frac{d_1}{\varepsilon_1 - i(\sigma_1 / \varepsilon_0 \omega)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2 - i(\sigma_2 / \varepsilon_0 \omega)} \right)^{-1}, \quad (21)$$

de donde:

$$\varepsilon^* = \frac{d}{\frac{d_1}{\varepsilon_1} + \frac{d_2}{\varepsilon_2}} \left[ 1 + \left( \frac{\tau_1 - \tau_2}{\tau_0} \right) \left( \frac{d_1 d_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 d_2^2 (1 + i\omega\tau)} \right) \right] + \frac{1}{i\omega\tau_0}, \quad (22)$$

siendo  $\tau_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_1 / \sigma_1$  y  $\tau_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_2 / \sigma_2$  las constantes de tiempo de difusión de la carga libre en cada una de las fases y las constantes  $\tau_0$  y  $\tau$  vienen dadas por:

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_0}{d} \frac{d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1}{\sigma_1 \sigma_2}, \quad (23)$$

$$\tau = \varepsilon_0 \frac{d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1}{d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1}. \quad (24)$$

La ecuación (22) también puede escribirse en la forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{1}{\omega\tau_0}, \quad (25)$$

con:

$$\varepsilon_s = d \frac{\sigma_1 \sigma_2 (d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1)}{(d_1 \sigma_2 + d_2 \sigma_1)^2}, \quad (26)$$

$$\varepsilon_\infty = d \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{(d_1 \varepsilon_2 + d_2 \varepsilon_1)}. \quad (27)$$

Los dos primeros términos de la ecuación (27) son iguales a un proceso de relajación tipo Debye mientras que el último sumando indica que existe, además, conductividad finita de portadores libres dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\tau_0} = d \left( \frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2} \right)^{-1}, \quad (28)$$

es decir, igual a la conductividad de las dos fases en serie. Por otra parte, el valor de la constante  $\varepsilon_\infty$ , indica que en el lado de las altas frecuencias (dentro del rango de bajas frecuencias que estamos considerando), la constante dieléctrica es la que tendría un condensador formado por dos condensadores en serie, con constantes dieléctricas dadas por  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ . Estos hechos permiten representar el comportamiento del sistema en el intervalo de frecuencias altas como el de un circuito equivalente formado por la asociación de una serie de dos circuitos paralelos RC, tal como se indica en la Figura 3.4. La conductividad de las resistencias es la correspondiente a cada una de las fases,  $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ , mientras que la constante dieléctrica de los condensadores viene dada por  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$ . Respecto al tiempo de relajación,  $\tau$ , del sistema coincide con el cociente  $\varepsilon_s \varepsilon_0 / \sigma$ . La frecuencia de relajación generalmente se encuentra en la región entre  $10^{-1}$  y  $10$  Hz, es decir, muy por debajo de las frecuencias típicas de los picos de absorción debidos a la relajación dipolar orientacional o instantánea.

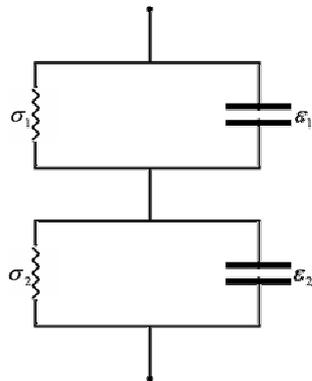


Figura 3.4 Circuito equivalente a altas frecuencias del condensador formado por dos fases dieléctricas.

El efecto Maxwell-Wagner presenta un gran interés desde un punto de vista aplicado, ya que la mayoría de los materiales dieléctricos utilizados en la industria se presentan en forma policristalina, porosa, o con otro tipo de defectos, por lo que es frecuente encontrar en ellos un proceso de relajación a bajas frecuencias. Aunque el modelo de dos capas es relativamente simple para ser aplicado con toda generalidad, sin embargo es posible generalizarlo a un material heterogéneo en el que pueden existir más de dos fases. En este caso, el circuito equivalente de la Figura 3.4 está

formado por un conjunto de circuitos paralelos RC, en los que las constantes  $\varepsilon_i$  y  $\sigma_i$  corresponden respectivamente a las conductividades y constantes dieléctricas de cada una de las  $i$  fases (ABELLA y MARTINEZ, 1984; RAJU, 2003, VAN BEEK, 1967).







## **CAPÍTULO 4**

# **LA SUSPENSIÓN ÓXIDO FERRICO/ ACEITE DE SILICONA COMO FLUIDO ELECTORREOLÓGICO**



## 4.1. INTRODUCCIÓN.

Como pudo comprobarse en la descripción de los materiales ER que se hizo en el Capítulo 2, no existe ningún fluido ER óptimo en la actualidad. Ello es debido, principalmente, a la gran cantidad de propiedades mecánicas y eléctricas que estos sistemas deben cumplir (en múltiples condiciones ambientales) para su aplicación tecnológica. Recordemos que algunas de estas características son:

- a. Esfuerzo umbral elevado.
- b. Baja densidad de corriente.
- c. Amplio intervalo de temperaturas de trabajo.
- d. Tiempo de respuesta pequeño.
- e. Estabilidad física y química.
- f. Respuesta óptima para campos eléctricos entre 0.5 y 3 kV/mm.

Además, también es deseable que estos materiales no sean tóxicos, corrosivos ni inflamables y presenten una baja volatilidad en aras de mejorar su manipulación y evitar problemas de funcionamiento o contaminación.

Todos estos requisitos conllevan que la elección de las fases que constituyan el fluido ER deba realizarse cuidadosamente, atendiendo principalmente a la finalidad a la que se desee destinar el fluido. No obstante, sí existen ciertas propiedades que deben verificarse en todos los casos.

Así, además de las propiedades eléctricas para que exista una respuesta ER adecuada, el compuesto del que estén hechas las partículas debe ser fácil de pulverizar y dispersar y lo suficientemente blando, desde el punto de vista mecánico, para no causar abrasión ni deterioro en los dispositivos.

Una de de las principales características que debe poseer el medio dispersante es la estabilidad frente a la sedimentación y segregación de fases. Para ello su densidad debe ser, al menos, próxima a la de la fase sólida (o líquida, en el caso de los fluidos ER homogéneos) y su viscosidad lo suficientemente elevada para retardar la sedimentación y, al mismo tiempo, suficientemente pequeña para que se

magnifique la acción del campo. Un comportamiento prácticamente aislante (muy baja conductividad) y un carácter dieléctrico diferente al de las partículas también favorecen la actividad ER.

## **4.2. SUSPENSIÓN DE $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /ACEITE DE SILICONA. VENTAJAS E INCONVENIENTES.**

Si se recuerdan los distintos tipos de fluidos ER, se comprobará que todos ellos presentan ventajas e inconvenientes en su comportamiento. Es por esto que, ante la falta de un fluido ER óptimo, la elección debe estar en función de los objetivos y propiedades que se quieran estudiar. En nuestro caso no se trata tanto de la búsqueda de un fluido determinado para una aplicación técnica específica, sino la investigación de los factores que afectan a este fenómeno, es decir:

- a. Caracterización de las propiedades físicas (reológicas, eléctricas y ópticas) del sistema con y sin campo eléctrico aplicado.
- b. Evaluación del tiempo de respuesta del sistema.
- c. Determinación de las modificaciones estructurales que determinan el comportamiento ER en campos continuos y alternos.
- d. Búsqueda de las condiciones adecuadas (intensidad de campo eléctrico, concentración de las suspensiones, contenido de activadores) para conseguir una respuesta ER óptima.
- e. Descripción de los mecanismos físicos que gobiernan las propiedades anteriores.

Según lo que acaba de exponerse, se decidió el uso de suspensiones de hematitas (óxido férrico,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y aceite de silicona por las siguientes razones:

*Respecto a la fase dispersa.*

La principal ventaja de la elección del óxido férrico reside en que es un compuesto sobre el que no existe investigación realizada en el campo de la

Electrorreología. Además, puede conseguirse comercialmente, con tamaños de partícula relativamente controlados y precios no muy elevados. También es fácil de sintetizar, sin grandes conocimientos de química, con formas y tamaños apropiados a las necesidades requeridas.

No obstante, el mayor interés del estudio del óxido férrico como fase dispersa reside en el hecho de que, a pesar de ser un material aislante (no exigirá un gran consumo de potencia como los semiconductores y polielectrolitos), posee una conductividad relativamente alta y esta propiedad juega un papel crítico en las propiedades ER bajo campos eléctricos continuos. No se encuentran en la bibliografía demasiados trabajos sobre este tema (REJÓN y cols., 2001, 2004) pero los pocos existentes parecen indicar que, para los sistemas que poseen elevada conductividad, la respuesta ER, de existir, responde a mecanismos que difieren de los observados en el caso de campos eléctricos alternos o de materiales con elevada resistividad.

La principal desventaja es que no cabe esperar esfuerzos umbrales muy elevados, pero aun así podría conseguirse un aumento de la actividad ER con el empleo de aditivos como líquidos polares o surfactantes. Esto implicará una serie de posibles limitaciones que han de tenerse en cuenta a la hora de su aplicabilidad tecnológica. No obstante, no debe olvidarse que el objetivo principal de este trabajo es la caracterización ER de este material y la profundización en los mecanismos físicos de este fenómeno, más que la búsqueda de un fluido con uso industrial.

*Respecto a la fase líquida.*

Se ha empleado aceite de silicona ya que se ajusta a las propiedades exigidas al medio continuo de un fluido ER (véase Capítulo 2), como lo demuestra el que sea regularmente empleado como medio dispersante en estos sistemas.

Además, es un producto de bajo coste, con propiedades bien conocidas y que puede presentar un amplio intervalo de viscosidades que va desde los 10<sup>-3</sup> a los 10<sup>6</sup> Pa·s, lo que permite la elección de la viscosidad más adecuada para cada tipo de experimento, de forma que se minimicen los problemas de sedimentación.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO FÉRRICO.

#### 4.3.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA.

Las partículas de óxido de férrico que se han empleado en este trabajo de investigación fueron suministradas por Aldrich, con un tamaño nominal inferior a 5  $\mu\text{m}$ , y pureza del 99%, con una densidad de 5.24  $\text{g}/\text{cm}^3$ . El certificado de composición química suministrado por la compañía muestra que el contenido de la muestra es esencialmente óxido férrico. No obstante, y dado que la presencia de impurezas afecta muy significativamente a las propiedades ER, se realizó un análisis de dispersión de energía de rayos X (Zeiss DSM 950, Alemania) para determinar su composición (para elementos más pesados que el flúor). Los resultados obtenidos,  $[\text{Fe}] = 68.3\%$ ,  $[\text{Al}] = 0.13\%$ ,  $[\text{Si}] = 0.08\%$ ,  $[\text{Mn}] = 0.2\%$ , confirman que las partículas consisten en óxido férrico prácticamente puro.

#### 4.3.2. ESTRUCTURA CRISTALINA.

La hematites ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es la forma mineral más importante de los óxidos de hierro. Su estructura cristalina pertenece al tipo corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), con celda unidad trigonal isoestructural a una celda hexagonal que contiene seis moléculas. En la Figura 4.1 se muestra una representación de la celda hexagonal y la proyección en el plano formado por los vectores de red  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ . Las constantes de red son  $a = 0.50371$  nm y  $c = 1.3737$  nm. Los aniones forman una subred compacta *hcp*. Los cationes de hierro  $\text{Fe}^{3+}$  intersticiales se ordenan en octaedros formando dos subcapas. Las posiciones no son perfectas, sino que se desvían ligeramente del ordenamiento hexagonal.

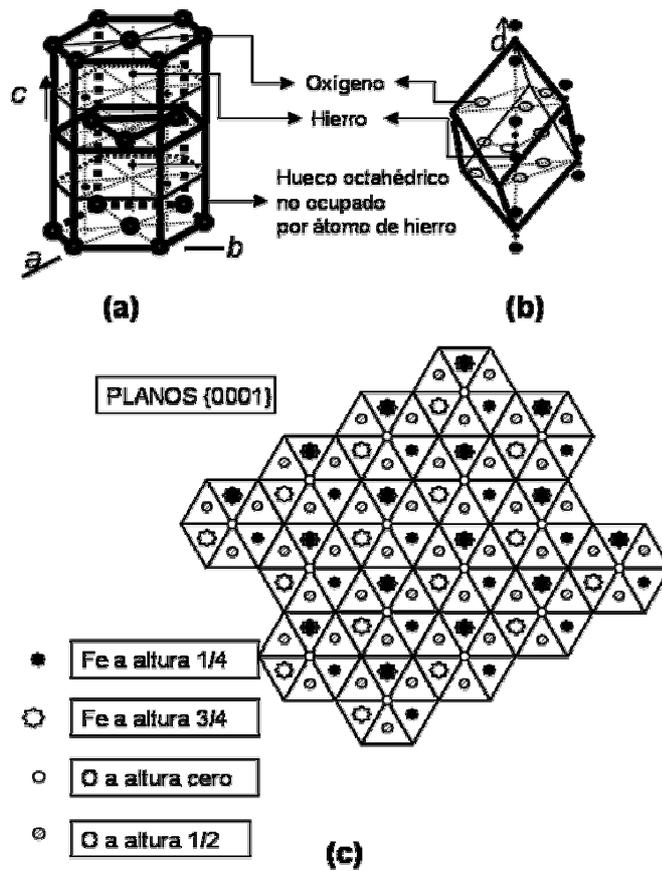


Figura 4.1 Estructura de la hematitas: (a) Celda hexagonal, (b) celda trigonal y (c) proyección en el plano *ab*.

### 4.3.3. FORMA Y TAMAÑO.

Las partículas de óxido férrico que se han empleado son de forma irregular tal y como puede apreciarse en las Figura 4.2.

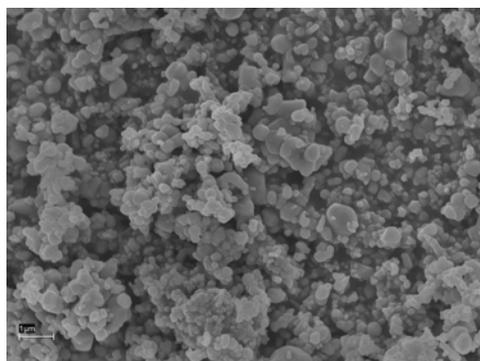


Figura 4.2 Fotografía de microscopía electrónica de barrido de partículas de óxido férrico. Longitud de la barra: 1 μm

En cuanto a su tamaño, se midió el diámetro de 74 partículas para obtener el histograma de la Figura 4.3. A partir de un ajuste a una función de distribución normal logarítmica se obtuvo el diámetro medio:  $d_m = 105 \pm 25$  nm.

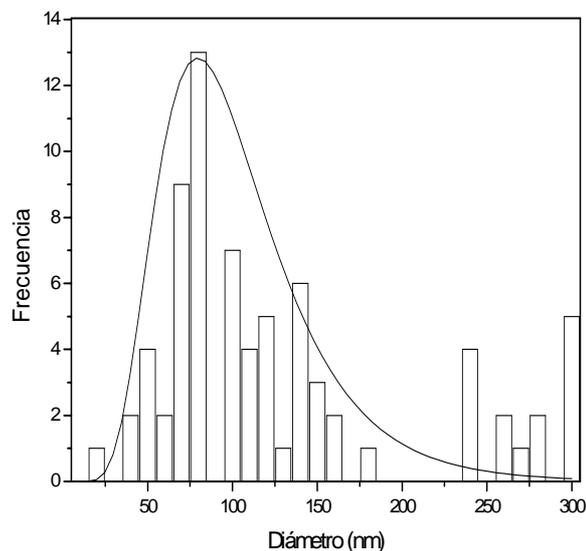


Figura 4.3 Histograma de frecuencias de diámetros de partículas de óxido de hierro y ajuste a una función de distribución normal logarítmica. Parámetros de ajuste:  $d_m = 95 \pm 9$  nm y  $\sigma_m = 0.42 \pm 0.09$  nm

#### 4.4. PROPIEDADES DEL ACEITE DE SILICONA.

Para la preparación de las suspensiones se emplearon aceites de silicona con de distintas viscosidades (0.02 a 1 Pa·s).

El nombre de aceite de silicona corresponde al compuesto polidimetilsiloxano, constituido por cadenas  $-Si(CH_3)_2O-$  cuya viscosidad puede variar en varios órdenes de magnitud atendiendo al grado de polimerización  $n$  (Figura 4.4).

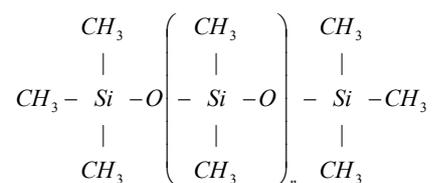


Figura 4.4 Fórmula química del polidimetilsiloxano o aceite de silicona.

Una de las principales características de este compuesto es su elevada estabilidad química (sólo es reactivo con ácido fluorhídrico y bases fuertes) y térmica.

Respecto a sus propiedades reológicas, puede decirse que para velocidades de deformación no excesivamente elevadas ( $\dot{\gamma} \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) se comporta como un fluido newtoniano, es decir, con viscosidad aparente constante e independiente del gradiente de velocidades. Sólo cuando se superan ciertos valores críticos de velocidad de deformación, este compuesto presenta un comportamiento pseudoplástico fluidificante caracterizado por un descenso de la viscosidad conforme aumenta el gradiente de velocidades. El valor crítico de la velocidad de deformación disminuye a medida que la viscosidad nominal (a  $\dot{\gamma} \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$ ) del aceite aumenta.

Este comportamiento permite estudiar las suspensiones ER teniendo garantía de que los cambios en sus propiedades reológicas se deben a la concentración de partículas y/o al campo eléctrico aplicado, pues las velocidades de deformación máximas con las que se trabajará en los distintos experimentos están por debajo del valor crítico para el aceite de silicona.

La elección de aceites de silicona de viscosidades diferentes vino determinada por los tipos de dispositivos empleados para la realización de las distintas experiencias.

Así, en los experimentos con campos eléctricos alternos se empleó un reómetro de esfuerzo controlado que permitía medir el comportamiento de los materiales en la zona de fluencia únicamente, mediante una toma de datos en forma lineal. Ello determinó que las experiencias fueran rápidas (para evitar la expulsión de la muestra de la célula de medida) y, además, que con las elevadas velocidades de deformación el efecto de sedimentación fuera menor. Por este motivo se eligió un aceite de viscosidad pequeña, 0.02 Pa·s, con objeto de magnificar el efecto del campo, más aún cuando no se tenía acceso a la región de esfuerzo umbral donde se aprecian las mayores diferencias entre las distintas intensidades de campo eléctrico aplicado.

Por el contrario, en algunos de los experimentos con campo continuo se emplearon dispositivos que permitieron medir velocidades de deformación muy

pequeñas (donde, típicamente, puede comprobarse la presencia de esfuerzo umbral en los fluidos ER). Precisamente, para tener mayor información de esta zona se realizaron experiencias sensiblemente más lentas en las que, por tanto, el efecto de la sedimentación es mayor. Para evitar esto, se prepararon suspensiones con un aceite de silicona de viscosidad mayor, 1 Pa·s, con objeto de minimizar la precipitación de los sólidos. Por el mismo motivo, también se empleó este tipo de aceite en el estudio de las propiedades ER en presencia de activadores y campos continuos.

Por último, en la determinación de las propiedades ópticas, dieléctricas y de conductividad, se emplearon aceites de silicona de distintas viscosidades para comprobar el efecto de esta propiedad.

## **CAPÍTULO 5**

# **PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LA SUSPENSIÓN ÓXIDO FERRICO- ACEITE DE SILICONA**



## 5.1. INTRODUCCIÓN.

Los modelos teóricos (Capítulo 1) que mejor han conseguido describir el efecto ER ponen de manifiesto el papel relevante que el proceso de polarización juega en este fenómeno; es por ello que la caracterización dieléctrica de estos fluidos constituye una parte destacada de su estudio y de esta memoria.

En este capítulo, se describe en primer lugar la determinación de las propiedades eléctricas de las partículas de óxido férrico y del aceite de silicona, prestando especial atención a la conductividad en corriente continua de los sólidos, único parámetro del que no se cuenta con información bibliográfica. Posteriormente, se abordará el estudio del fenómeno de la relajación dieléctrica que presentan las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona de dos viscosidades distintas, 0.02 y 1 Pa·s.

## 5.2. METODOLOGÍA.

### 5.2.1. MEDIDOR DE IMPEDANCIAS SCHLUMBERGER SI 1255.

Se evaluó la impedancia,  $Z$ , de una muestra de hematites mediante espectroscopia dieléctrica de sólidos. Para ello se prepararon pastillas de 0.327 cm<sup>2</sup> de área y 0.459 mm de espesor (a partir de 428 mg) de óxido férrico bajo una presión de  $9 \cdot 10^7$  Pa. Una delgada capa ( $\sim 70$  nm) de oro se depositó sobre cada una de los lados a modo de electrodos.

Las medidas fueron realizadas con un analizador de impedancias EG&G modelo 388 (Gran Bretaña) –Figura 5.1- constituido por un potencióstato EG&G 273A y una analizador de respuesta de alta frecuencia Schlumberger SI 1255 FRA, seleccionando una señal de 50 mV de amplitud para un rango de frecuencias entre 0.1 Hz y 100 kHz. Los resultados obtenidos fueron analizados con el programa de análisis de circuitos Equivalent Circuit v.4.55. (B. A. Boukamp).



Figura 5.1 Fotografía del analizador de impedancias EG&G modelo 388: (abajo) potenciómetro EG&G 273 y (arriba) analizador de respuesta de alta frecuencia Schlumberger SI 1255 FRA.

Para determinar la conductividad y permitividad de las partículas de óxido férrico es preciso considerar, en primer lugar, que tal y como se indicó en el Capítulo 3, todo material dieléctrico presenta una permitividad compleja, cuya parte real,  $\varepsilon'$ , da cuenta del proceso de polarización que experimenta ante un campo eléctrico mientras que la componente imaginaria,  $\varepsilon''$ , informa de los procesos de disipación de energía (incluyendo las pérdidas dieléctricas y la conducción por portadores libres) que tienen lugar en dicho proceso:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' . \quad (1)$$

Según esto, la admitancia,  $Y$ , de un condensador, de capacidad  $C$ , entre cuyas placas (plano paralelas) se encuentre un dieléctrico real (por ejemplo, un fluido ER) puede evaluarse a través de la ecuación:

$$Y = \frac{1}{Z} = j\omega C = \varepsilon'' \omega \frac{A}{d} + i\varepsilon' \omega \frac{A}{d}, \quad (2)$$

donde  $Z$  es la impedancia del condensador;  $A$ , el área de las placas;  $d$ , la separación entre estas y  $\omega$  la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

Una forma sencilla de modelar el comportamiento no ideal de un material dieléctrico, y por tanto, determinar las componentes de su permitividad, consiste en establecer una analogía con un circuito eléctrico. El circuito más general que puede adoptarse para simular dicho comportamiento consiste en una unión en paralelo de una resistencia,  $R$ , (para dar cuenta de la conductividad de las muestras en corriente

continua) y un elemento de fase constante,  $Q$ , de admitancia  $Y_Q = Y_0(i\omega)^n$ , que permite representar cualquier elemento dispersivo (perfecto o no) gracias al valor de  $n$ . En efecto, este exponente puede tomar los valores  $n=1$ ,  $n=0$  y  $n=-1$  y entonces  $Q$  se reduce a un condensador puro ( $C = Y_0$ ), una resistencia ( $R = Y_0^{-1}$ ) o una inductancia ( $L = Y_0^{-1}$ ), respectivamente. En cualquier caso, la expresión general de la admitancia de un circuito paralelo  $R$ - $Q$  es:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + Y_0(i\omega)^n. \quad (3)$$

Si a continuación se comparan las admitancias correspondientes a las ecuaciones 2 y 3, pueden determinarse fácilmente las componentes real e imaginaria de la permitividad compleja:

$$\varepsilon' = \frac{dY_0\omega^{n-1} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{A}, \quad (4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{dY_0\omega^{n-1} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right)}{A} - \frac{d}{A\omega R}. \quad (5)$$

### 5.2.2. MEDIDOR DE IMPEDANCIA HP4284A.

Con este dispositivo experimental (Figura 5.2) se evaluaron las propiedades dieléctricas de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona, de 20 mPa·s de viscosidad. Las concentraciones de las muestras preparadas fueron 5, 10, 15, 20, 25 y 30% en fracción de volumen.

Se midieron a temperatura ambiente la resistencia,  $R$ , y capacidad,  $C$ , de las suspensiones contenidas en una célula cilíndrica (Figura 5.3) a la que se aplicó un diferencia de potencial de 1 V para un rango de frecuencias,  $\nu$ , entre 20 y 10<sup>6</sup> Hz.

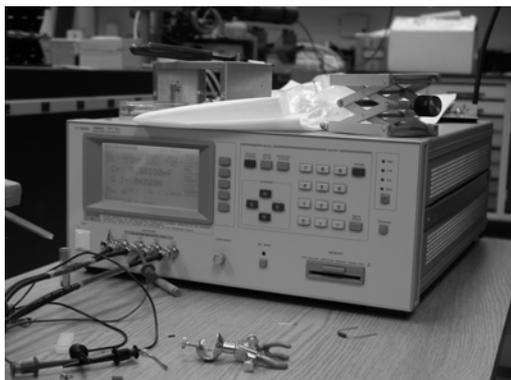


Figura 5.2 Medidor de impedancias HP 4284.

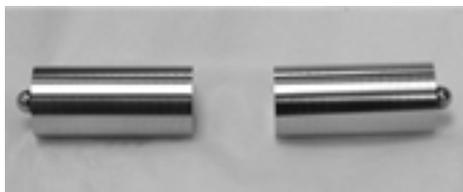


Figura 5.3 Célula de medida cilíndrica.

Las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica (o permitividad relativa) compleja pueden determinarse a partir de las ecuaciones 4 y 5 sin más que hacer  $Y_0 = C$  y  $n = 1$ :

$$\varepsilon'' = \frac{d}{AR\varepsilon_0\omega}, \quad (6)$$

$$\varepsilon' = \frac{d}{A\varepsilon_0}C \quad (7)$$

A continuación, se detallará el procedimiento que se siguió para realizar estos experimentos. En primer lugar, se limpió la célula de medida y el elemento de unión entre ambos cilindros con tolueno y agua caliente. Una vez limpios, el secado se realizó con sumo cuidado empleando nitrógeno y papel para limpieza de lentes con objeto de no rayar las superficies de los cilindros.

Acto seguido, se unieron los cilindros; se comprobó que entre estos no quedaran atrapados restos de ningún tipo y, por último, se midió la longitud con un calibre (tal longitud debe ser 71.63 mm). Posteriormente, se separó uno de los cilindros y se vertieron unas pocas gotas de la suspensión a estudiar. Se volvió a colocar el segundo cilindro y se presionó hasta conseguir un gap suficientemente

pequeño – el exceso de muestra se eliminó a través de un orificio en el tubo de plástico -, que se obtiene por diferencia de longitudes. Una vez preparada la muestra, la célula se conectó al medidor de impedancias a través de los bornes que tiene soldados (Figura 5.3).

Cabe decir que la principal ventaja que supone el empleo de este dispositivo experimental es la sencillez con que se realizan las medidas, así como que no es necesario calibrar la célula cada vez que se mide. Por el contrario, el mayor inconveniente deriva del hecho de que no está especialmente diseñado para la determinación de la constante dieléctrica de suspensiones no acuosas ya que la conductividad de estos sistemas es muy pequeña y la frecuencia de relajación de los mismos suele estar por debajo del intervalo que permite evaluar este instrumento. A esto hay que añadir los efectos parásitos que pueden ir asociados a las conexiones de esta célula con el dispositivo de medida.

### **5.2.3. ANALIZADOR DIELECTRICO DEA 2970.**

Para complementar los resultados experimentales obtenidos con el analizador de impedancias, se evaluaron nuevamente las propiedades dieléctricas mediante un dispositivo especialmente diseñado para medidas en sistemas no acuosos, un analizador dieléctrico Dupont DEA 2970 (Figura 5.4). En este caso, el intervalo de frecuencias al que se somete la suspensión se extiende entre  $10^{-2}$  y  $10^5$  Hz, con una amplitud de 1 V.

Se determinaron las componentes real e imaginaria de la permitividad compleja de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona de dos viscosidades. Para un medio de dispersión de 20 mPa·s, se prepararon suspensiones del 0.5, 1, 3, 5 y 10% en fracción de volumen. En el caso del aceite de 1 Pa·s, la concentración de sólidos fue de 2, 4, 6, 8 y 10% en fracción de volumen.



Figura 5.4 Vista del analizador dieléctrico DEA 2970.

La célula de medida está compuesta por dos partes: una donde se coloca la suspensión (Figura 5.5) y otra donde se encuentran cinco electrodos (Figura 5.6).

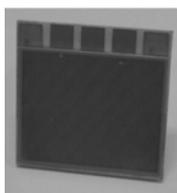


Figura 5.5 Celda de medida donde se coloca la suspensión.



Figura 5.6 Celda de medida donde se encuentran los electrodos.

Al igual que con el analizador de impedancias, la limpieza de las superficies de medida juega un papel importante en este proceso. Tanto los electrodos como la celda donde se coloca la suspensión se limpiaron con hexano y, posteriormente, se secaron en un horno de a 50 °C durante un minuto.

A continuación, se insertó la pieza donde se encuentran los electrodos en una plataforma metálica y se colocó la celda en la base metálica destinada a tal efecto. La plataforma se cubrió con una campana de vidrio para crear una atmósfera inerte generada por un flujo continuo de nitrógeno que circula por el analizador.

Una vez colocada la célula de medida, se procedió a la calibración de la misma. Tras este proceso, se distribuyó una fina capa de la suspensión sobre la celda, teniendo cuidado de no modificar su posición. Nuevamente, se colocó la campana de vidrio y se procedió al descenso automático de la plataforma hasta que los electrodos tocan los contactos en la celda (Figura 5.7). Realizado este proceso, pudo medirse la permitividad compleja.



Figura 5.7 Posición de la célula durante el proceso de medida.

La principal ventaja del uso de este dispositivo reside en que está diseñado expresamente para la evaluación de las propiedades dieléctricas de suspensiones no acuosas; por ello, pueden medirse conductividades y frecuencias de relajación muy pequeñas. No obstante, tampoco está exento de desventajas: los resultados de las medidas dependen de la forma en que se coloca la suspensión en la célula de medida; el proceso de evaluación es prolongado, y, finalmente, es necesario calibrar cada vez que se realiza una medida.

## 5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.3.1. PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LAS PARTÍCULAS DE HEMATITES.

La Figura 5.8 muestra el diagrama de Nyquist correspondiente a una muestra sólida de óxido férrico. La curva obtenida, que se asemeja a una semicircunferencia, salvo para los valores medidos a muy bajas frecuencias,  $< 1$  Hz, se ajustó a un circuito  $R$ - $Q$  (Figura 5.8) cuyos parámetros característicos son (Tabla 5.1):

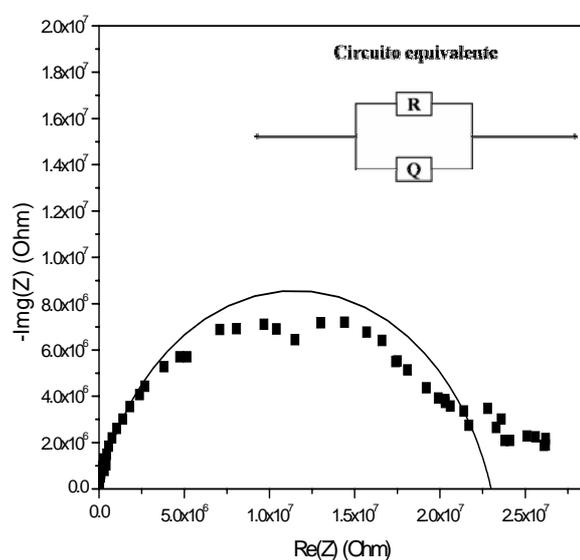


Figura 5.8 Representación de Nyquist de la impedancia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Circuito en paralelo de una resistencia  $R$  y elemento de fase constante  $Q$ .

Parámetro	Valor de ajuste
$R$ ( $\Omega$ )	$(2.31 \pm 0.07) \cdot 10^7$
$Y_0$	$(1 \pm 0.1) \cdot 10^{-10}$
$n$	$(8.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$

Tabla 5.1 Parámetros de ajuste del diagrama de Nyquist a un circuito  $R$ - $Q$ .

A partir de estos valores<sup>1</sup>, pueden determinarse las propiedades dieléctricas de las partículas de hematites y, en particular, el valor de conductividad eléctrica sobre el que no hay información bibliográfica. Basta aplicar la relación:

$$\sigma_p = \frac{d}{A \cdot R}, \quad (8)$$

entre la resistencia,  $R$ , el espesor,  $d$ , y el área,  $A$ , de la muestra para obtener una conductividad igual a  $\sigma_p = (6.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$  S/m.

Aunque existen datos bibliográficos sobre la permitividad del óxido férrico,  $\varepsilon_p = 12$  (YOUNG y FREDERIKSE, 1973), este parámetro también puede estimarse a partir de la Figura 5.8 sin más que sustituir los parámetros de ajuste de la Tabla 5.1 en la ecuación (4). Tomando como frecuencia de referencia 1 Hz, se obtiene  $\varepsilon_p = 10.9 \pm 0.5$ , es decir, un valor muy próximo a la referencia bibliográfica que confirma lo acertado de considerar un circuito  $R$ - $Q$  como aproximación para simular el comportamiento dieléctrico de las partículas de hematites.

Por último, y antes de proceder al estudio del comportamiento dieléctrico de la suspensión óxido férrico/aceite de silicona, es posible indicar ya el tipo de fluido ER al que pertenece este sistema. Por un lado, y de acuerdo con la clasificación que sobre los fluidos ER se recoge en el Capítulo 2, es obvio que esta dispersión forma parte del grupo de materiales heterogéneos-óxidos. Sin embargo, ¿es un sistema extrínseco o intrínseco?, es decir, ¿necesita o no de aditivos para mostrar un efecto ER apreciable bajo campos eléctricos continuos? Esta pregunta puede responderse sin más que conocer las propiedades eléctricas de su fase sólida. En efecto, según el modelo termodinámico o de pérdidas dieléctricas propuesto por HAO y cols, (1998, 1999, 2000) –véase el Capítulo 2 para más detalles- un criterio cuantitativo para determinar si un sistema es intrínseco es el siguiente: una suspensión presenta respuesta ER a campos continuos cuando la tangente de pérdidas de su fase sólida (sin aditivos) es mayor o igual a 0.1 a una frecuencia de  $10^3$  Hz:

---

1

$$\tan \delta_p = \tan \left( \frac{\varepsilon_p''}{\varepsilon_p'} \right) \geq 0.1, \quad \text{para } \nu = 10^3 \text{ Hz} \quad (9)$$

Cuando se aplica esta condición a los valores de impedancia de las partículas de hematites (Figura 5.8) correspondientes a esta frecuencia se obtiene:  $\tan \delta_p = \varepsilon_p'' / \varepsilon_p' = (-\text{Re}(Z)/\text{Im}(Z)) = 0.83$ . Por tanto, con independencia del efecto de los aditivos, que se estudiará posteriormente, es posible confirmar ya que la suspensión óxido férrico-aceite de silicona es un fluido ER intrínseco, es decir, capaz, por sí solo, de estructurarse y mostrar una respuesta ER apreciable bajo la acción de campos eléctricos alternos continuos. Este punto quedará completamente demostrado en el Capítulo 7 donde se realiza un análisis reológico y estructural de este sistema.

### **5.3.2. RESPUESTA DIELECTRICA DE LAS SUSPENSIONES DE HEMATITES EN ACEITE DE SILICONA.**

Las Figuras 5.9 y 5.10 muestran el valor de las componentes real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona (de viscosidad 0.02 Pa·s) al 5, 10, 15, 20 y 25% en fracción de volumen. Antes de discutir los resultados, debe comentarse que los valores de frecuencia en los que se han obtenido resultados reproducibles corresponden al intervalo  $10^3 - 10^5$  Hz aun cuando se hayan realizado medidas desde los 20 Hz.

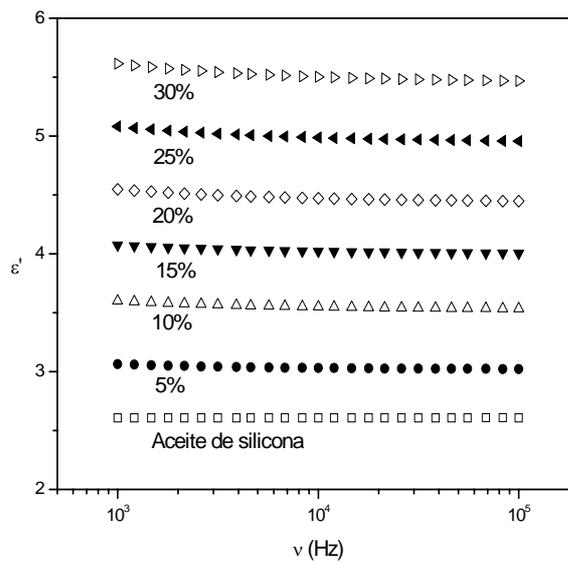


Figura 5.9 Componente real de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona con las fracciones de volumen indicadas. También se muestra la permitividad del medio de dispersión, aceite de silicona de 20 mPa·s.

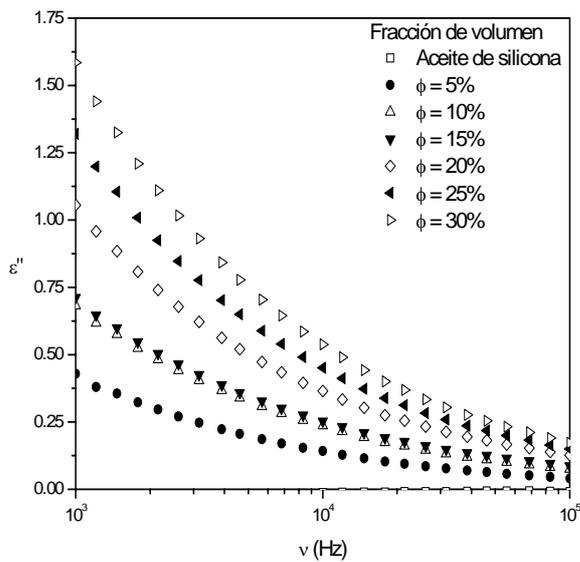


Figura 5.10 Parte imaginaria de la constante dieléctrica de las suspensiones de la Figura 5.9 y del medio dispersante.

En cualquier caso, y a pesar de no poder tener acceso a un intervalo de frecuencias más pequeño, sí puede extraerse información valiosa de las Figuras 5.9 y 5.10. En primer lugar, cabe destacar el valor de permitividad obtenido para el aceite

de silicona,  $\varepsilon'_m = 2.6 \pm 0.1$ , que coincide perfectamente con los datos bibliográficos,  $\varepsilon'_m \in [2.44, 2.76]$  (CONRAD y CHEN, 1995).

Por otro lado, la parte imaginaria,  $\varepsilon''_m$ , o, de forma equivalente, la conductividad,  $\sigma_m$ , (ya que  $\sigma = 2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon''$ ) es tan pequeña que cae, prácticamente, fuera del intervalo accesible con este dispositivo, por lo que puede considerarse despreciable en comparación con la que presentan las suspensiones o la fase sólida. También aquí se comprueba un buen acuerdo con los resultados obtenidos por otros investigadores, por lo que se considerará el valor bibliográfico<sup>2</sup> suministrado por estos  $\sigma_m \sim 10^{-14}$  S/m (CONRAD y CHEN, 1995).

Respecto a las propiedades dieléctricas de la suspensión en su conjunto, cabe decir que no se observa claramente ningún proceso de relajación, es decir, la presencia de plateaus en la parte real o de un pico de absorción definido en la componente imaginaria (Figura 3.2 del Capítulo 3). La razón de este hecho reside en que el intervalo de frecuencias donde ocurre el proceso de polarización interfacial característico de los fluidos ER es del orden de los pocos Hz (Figura 3.2) y, por tanto, queda fuera del rango de trabajo de este dispositivo. Así, en la Figura 5.9 sólo observamos un plateau correspondiente a la contribución  $\varepsilon_\infty$  de la permitividad real.

Por otra parte, en la Figura 5.10 se observa un decrecimiento hiperbólico con la frecuencia de la componente imaginaria que, en principio, puede considerarse el resultado de la contribución de la conductividad de las partículas de hematites (último sumando de la ecuación (5)). Este parámetro también puede estimarse a partir de estos resultados. Para ello basta tener en cuenta que la contribución del aceite de silicona a la conductividad de las suspensiones,  $\sigma$ , es despreciable, y suponer que esta verifica una relación del tipo  $\sigma = \sigma_p\phi$  con la conductividad de los sólidos,  $\sigma_p$ , y la fracción de volumen,  $\phi$ , respectivamente. Tomando el valor de la

---

<sup>2</sup> Lo importante de este resultado no es el valor numérico de la conductividad del aceite de silicona sino que esta es, por un lado, varios órdenes de magnitud inferior a la correspondiente a las partículas, es decir,  $\sigma_p \gg \sigma_m$ ; y, por otra parte, lo suficientemente pequeña como para garantizar que la disipación de potencia en el fluido ER es mínima al aplicar campos eléctricos de elevada magnitud.

conductividad de las suspensiones a partir de la componente imaginaria de la constante dieléctrica de las suspensiones,  $\sigma = 2\pi\nu\varepsilon_0\varepsilon''$ , una regresión lineal (Figura 5.11) arroja un valor para la conductividad de los sólidos igual a  $\sigma_p = (2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$  S/m. El valor de conductividad obtenido por este procedimiento alternativo confirma, por tanto, el resultado obtenido por medidas directas, de modo que la conductividad de las partículas es del orden de  $\sigma_p \sim 10^{-7}$  S/m.

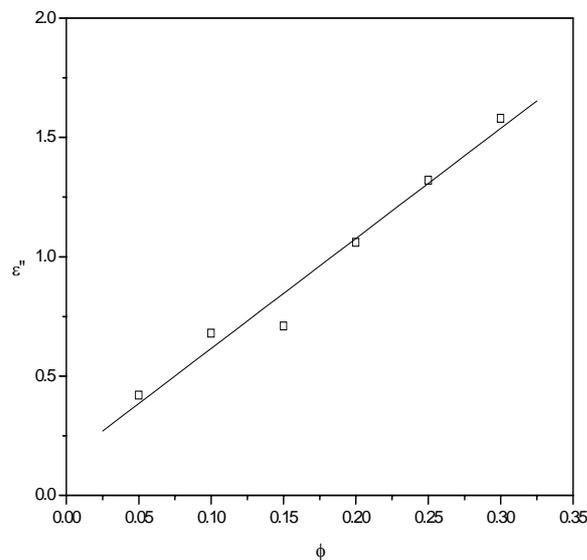


Figura 5.11 Regresión lineal de los valores de la parte imaginaria de la constante dieléctrica de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona a distintas concentraciones.

Una vez conocida la constante dieléctrica y conductividad de los sólidos,  $\varepsilon_p = 12$  (YOUNG y FREDERIKSE, 1973) y  $\sigma_p \sim 10^{-7}$  S/m, y del aceite de silicona,  $\varepsilon_p = 2.6$  y  $\sigma_p \approx 10^{-14}$  S/m (CONRAD y CHEN, 1995), puede caracterizarse completamente el proceso de relajación interfacial del sistema, mediante el cálculo de su polarizabilidad efectiva,  $\beta_{eff}$ . En efecto, los modelos de polarización sobre el efecto ER (Capítulo 2 de esta memoria) reflejan que este parámetro determina, al menos parcialmente, la magnitud de las interacciones eléctricas responsables de este fenómeno. Por tanto, considerando el modelo de polarización más completo, propuesto por PARTHASARATHY y KLINGENBERG (1996), basta sustituir los parámetros anteriores en las expresiones (3)-(6) de dicho capítulo para obtener una

polarizabilidad efectiva igual a  $\beta_{eff} = 0.574$  ( $\beta_{eff}^2 = 0.33$ ), con  $\beta_c = 0.999$ ,  $\beta_d = 0.547$  y  $\tau_{MW} = 6 \cdot 10^{-4}$  para una frecuencia de 1 kHz (esta será la frecuencia de trabajo en el Capítulo 6). Sobre estos valores pueden realizarse dos comentarios:

- a. La frecuencia característica del proceso de relajación Maxwell-Wagner ocurre a  $\nu_{MW} = 1/(2 \cdot \pi \cdot \tau_{MW}) = 266.7$  Hz según este modelo. Este valor es, a pesar de estar fuera del intervalo que puede medirse sin error con el analizador de impedancias, superior al obtenido experimentalmente en la mayoría de las muestras, es decir, del orden de los pocos Hz (como se demostrará más adelante). La razón de esta diferencia está en que el modelo de polarización es sólo una aproximación: por ejemplo, considera que la fase sólida no presenta por sí misma un proceso de relajación, que está constituida únicamente por partículas esféricas monodispersas o que la concentración de las muestras es muy pequeña.
- b. Para una frecuencia de 1 kHz, el proceso de polarización está prácticamente determinado por la diferencia de permitividades ( $\beta_{eff} \approx \beta_d$ ). Por ello, los modelos primitivos de polarización, que no consideran la diferencia de conductividades, son capaces de dar cuenta de la respuesta ER para campos alternos.

Como acaba de mencionarse, las curvas de dispersión dieléctrica obtenidas no permiten observar nítidamente el fenómeno de polarización que tiene lugar en la suspensión. Ello es debido, por un lado, a los efectos capacitivos y de conducción residuales que la célula de medida origina y que se superponen al fenómeno de relajación y, por otro, a que el analizador de impedancias no es un dispositivo suficientemente sensible para cuantificar el proceso de dispersión dieléctrico en sistemas no acuosos. Para evitar estos problemas se volvieron a determinar las curvas de relajación con un analizador dieléctrico DEA 2970, más adecuado para este tipo de suspensiones. En esta sección se recogen los resultados obtenidos.

En primer lugar, se analizarán las propiedades dieléctricas de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona (de 1 Pa·s de viscosidad) con una concentración de sólidos del 2, 4, 6, 8 y 10% en fracción de volumen. Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica de estas suspensiones en el intervalo de frecuencias estudiado (10<sup>-2</sup>-10<sup>5</sup> Hz).

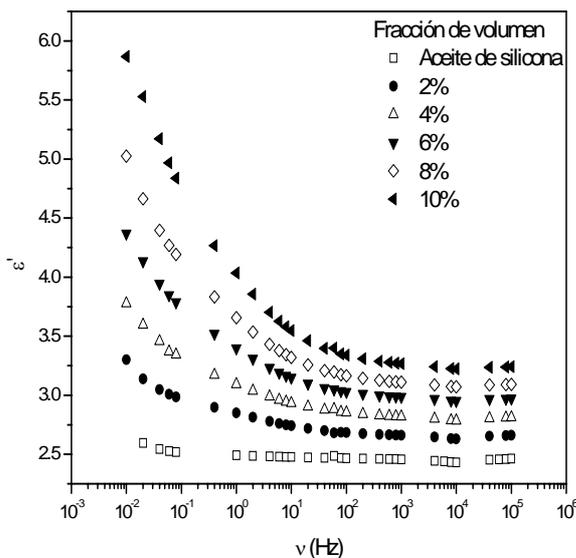


Figura 5.12 Parte real de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona al 2, 4, 6, 8, 10% en fracción de volumen. También se muestra la permitividad del medio dispersante, aceite de silicona de 1 Pa·s de viscosidad.

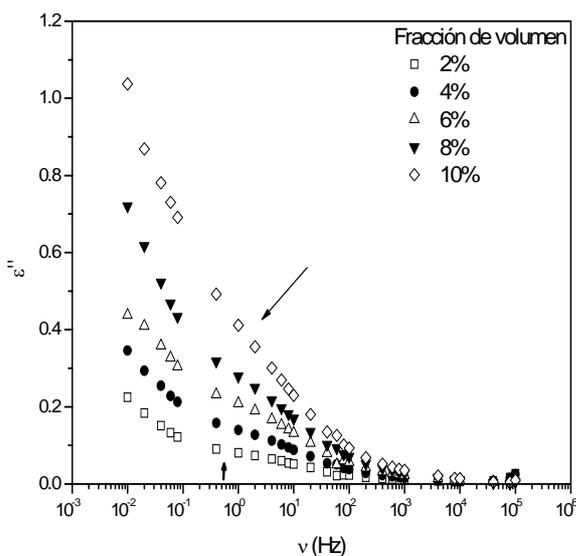


Figura 5.13 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona (de 1 Pa·s de viscosidad) para las fracciones de volumen indicadas. La flecha indica el intervalo de frecuencias en el que se observa un pico de absorción.

Al igual que ocurría en las medidas realizadas con el analizador de impedancias, la constante dieléctrica del aceite de silicona presenta una parte real prácticamente constante,  $\varepsilon'_m = 2.59$ , y una componente imaginaria despreciable (no se muestra en la Figura 5.13). Ambos valores son coherentes tanto con los resultados obtenidos previamente como por otros autores (CONRAD y CHEN, 1995; REJÓN y cols., 2001).

Respecto a la permitividad de las suspensiones, puede observarse, al menos, parcialmente, un pico de absorción en la parte imaginaria correspondiente a una región de frecuencias en torno a 1 Hz, en parte oculto por la componente conductiva a bajas frecuencias (Figura 5.13). Dos conclusiones pueden extraerse, por tanto, de estos resultados.

Por un lado, la dispersión en los datos de la componente imaginaria de la constante dieléctrica se corresponde con un proceso de relajación que puede describirse en función del modelo de Maxwell-Wagner (ecuaciones (25) y (28) del Capítulo 3), y como consecuencia de este comportamiento, el proceso de dispersión dieléctrica que interviene en la respuesta de un fluido ER al campo eléctrico es, en efecto, de tipo interfacial.

En segundo lugar, y a pesar de que este dispositivo proporciona mejores resultados experimentales que el analizador de impedancias, el que no se pueda observar un pico de absorción completamente definido es típico de la presencia de efectos parásitos, especialmente la polarización de electrodos. En efecto, el ajuste de los datos de la Figura 5.13 a las ecuaciones (25) y (28) del Capítulo 3 sólo es posible cuando se considera una contribución conductiva del tipo:

$$\frac{\sigma}{\omega^\gamma \varepsilon_0} \quad (10)$$

donde  $\gamma < 1$  y, por tanto, el parámetro  $\sigma$  deja de tener dimensiones de conductividad eléctrica. Este hecho, es decir, la polarización de electrodos y la modificación que introduce en las curvas de relajación, se confirma con los valores de  $\varepsilon'$  de la Figura 5.12. En todas las curvas existe una región a bajas frecuencias donde se produce un decrecimiento hiperbólico de la permitividad real hasta alcanzar un plateau correspondiente a la contribución  $\varepsilon'_\infty$  de la constante dieléctrica. En un principio, esta

zona de decrecimiento podría relacionarse con la región de transición entre los dos plateaus que presenta la permitividad a  $\varepsilon'_s$  y  $\varepsilon'_\infty$ , sin embargo, esto no es así porque a frecuencias tan bajas como 0.01 Hz ya debería observarse, al menos, el comienzo de una región de permitividad constante (más aún teniendo en cuenta que la relajación observada en  $\varepsilon''$  tiene lugar en torno a 1 Hz). Similar comportamiento a este puede observarse para una viscosidad del medio dispersante de 0.02 Pa·s (Figura 5.14).

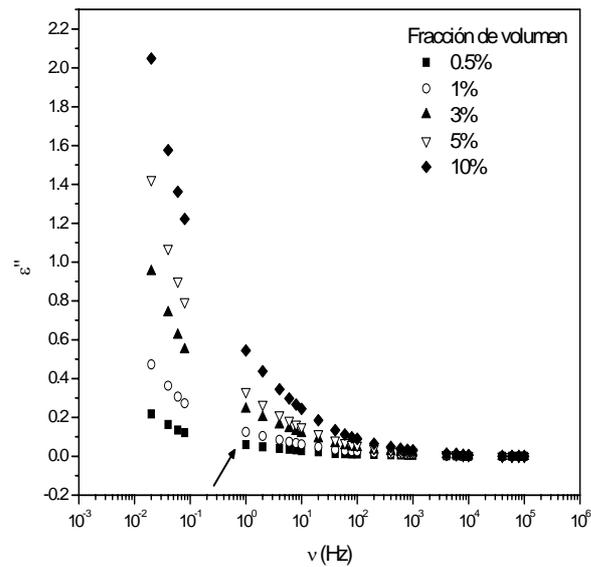


Figura 5.14 Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona (0.02 Pa·s) al 0.5, 1, 3, 5 y 10% en fracción de volumen.







## **CAPÍTULO 6**

# **PROPIEDADES ELECTRORREOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES BAJO CAMPOS ELÉCTRICOS ALTERNOS**







## 6.1. INTRODUCCIÓN.

La finalidad de este capítulo es el estudio de la respuesta ER que los campos eléctricos alternos inducen en las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona. Para conseguir tal objetivo, se expondrán en primer lugar los datos experimentales de propiedades reológicas (esfuerzo y viscosidad) en estado estacionario. La determinación del esfuerzo umbral dinámico permitirá la posterior caracterización de la actividad ER en términos de la fracción de volumen de partículas y la intensidad de campo eléctrico.

Por último, se justificarán los resultados experimentales obtenidos mediante diversos modelos que relacionan las interacciones eléctricas e hidrodinámicas entre los sólidos de la suspensión con los cambios estructurales que tienen lugar en ella.

## 6.2. METODOLOGÍA.

Las propiedades ER inducidas por campos eléctricos alternos fueron analizadas en suspensiones al 10, 15, 20, 25 y 30% en fracción de volumen de óxido férrico y aceite de silicona, de 0.02 Pa·s de viscosidad.



Figura 6.1 Fotografía del reómetro Carri-med de esfuerzo controlado empleado para la medida de viscosidades.

Para la caracterización de las propiedades reológicas se empleó un reómetro de esfuerzo controlado Carri-Med (Figura 6.1), que permite realizar medidas de

viscosimetría aplicando esfuerzos que van de 0.005 a  $2.3 \cdot 10^3$  Pa y medir velocidades de deformación entre  $10^{-5}$  y  $5 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup>. La temperatura de trabajo, 25 °C, fue controlada con una célula Peltier y se mantuvo constante gracias al empleo de un termostato MGW Lauda RM3 (Alemania).

En principio, este reómetro está diseñado para operar con geometrías convencionales tales como cilindros concéntricos, cono-plato o plato-plato. Como es sabido, todas estas células presentan ventajas e inconvenientes a la hora de realizar medidas ER. Así, los cilindros concéntricos son adecuados únicamente para muestras de elevada viscosidad y permiten la aplicación de campos eléctricos homogéneos sin efectos de bordes. Tales efectos son, por el contrario, la principal desventaja de la geometría cono-plato, si bien a cambio permite la aplicación de una velocidad de deformación constante en todos los puntos de la muestra. Otra célula muy empleada en electrorreología es la constituida por dos platos plano-paralelos que, al igual que los cilindros, permiten la aplicación de campos homogéneos aunque los efectos de bordes son más pronunciados y la velocidad de deformación medida es la correspondiente al perímetro de la misma.

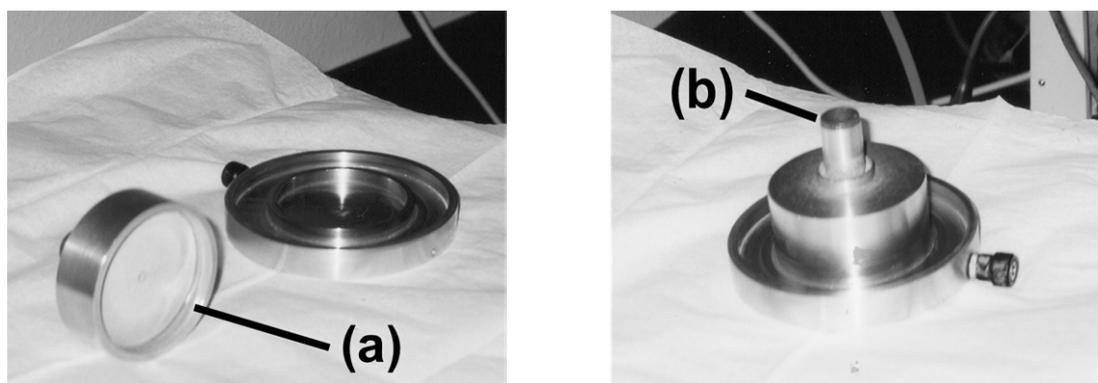


Figura. 6.2 Fotografía de la geometría de medida. La parte superior de la geometría puede enroscarse en el eje del reómetro gracias a una pieza no conductora. Esta pieza consiste en una resina para encapsulado (a) en la que se insertaron bolas de vidrio de tamaño micrométrico - para conferirle consistencia- durante el proceso de “curado”. El eje del reómetro en ningún momento está en contacto con el metal electrificado gracias a un recubrimiento de goma en la zona de unión (b).

Por todas las razones expuestas anteriormente, se han diseñado nuevas geometrías que intentan combinar los aspectos más favorables de todas las células

comerciales existentes (HALSEY y cols., 1992). En la Figura 6.2 puede observarse la forma de uno de estos nuevos sistemas de medida que fue el empleado en la realización de estos experimentos.

Esta geometría permite la aplicación de un campo eléctrico homogéneo entre las placas –aunque hay efectos de bordes por no estar redondeados- y una velocidad de deformación que puede considerarse constante en todo el sistema de medida. De esta forma se conjugan los principales beneficios del uso de cilindros concéntricos y células plato-plato.

Un aspecto importante a tener en cuenta es el hecho de que, al no ser una célula convencional, debe establecerse una equivalencia con algunas de las disponibles comercialmente con el fin de dar cuenta de sus parámetros geométricos y poder así obtener medidas directas. En la Figura 6.3 se muestra un esquema comparativo de los cilindros concéntricos y la nueva geometría:

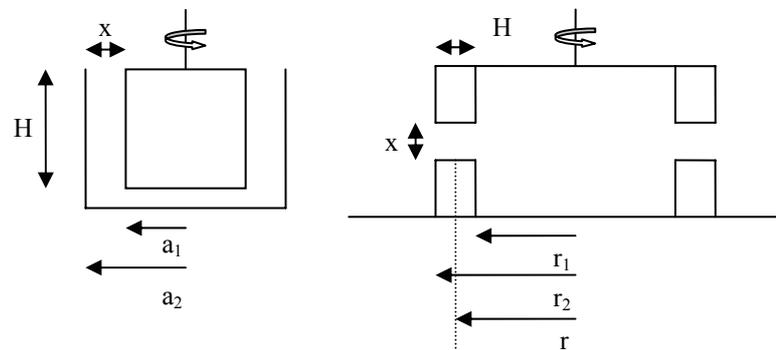


Figura 6.3 Esquema de las dimensiones de los cilindros concéntricos (izquierda) y la nueva geometría de medida (derecha).

donde los parámetros de los cilindros concéntricos, que aparecen en la Figura 6.3,  $a_2$ , distancia máxima al eje de rotación;  $x$ , gap (0.25 mm);  $H$ , altura sumergida del cilindro y  $a_1 = a_2 - x$ , pueden definirse en función de los parámetros de la nueva geometría de la siguiente forma:

$$a_2 = r = \frac{r_2 + r_1}{2}, \quad (1)$$

$$x = \text{gap}, \quad (2)$$

$$H = (r_2 - r_1) - f, \quad (3)$$

y

$$a_1 = a_2 - x \quad (4)$$

siendo  $f$  ( $=1.61$  mm) un factor de corrección que se introduce para cuantificar el rozamiento que se produce en la base inferior del rotor. Teniendo en cuenta las dimensiones geométricas ( $a_2 = 28.6$  mm,  $a_1 = 27.6$  mm y  $H = 1.81$  mm) de la nueva célula, los parámetros equivalentes a un par de cilindros concéntricos son  $r_2 = 30.07$  mm y  $r_1 = 27.02$  mm.

Tras establecer estos parámetros, se procedió al calibrado del reómetro con la nueva geometría a una temperatura de  $25$  °C, que fue la seleccionada para realizar todos los experimentos, y un gap de  $0.25$  mm. Para ello se utilizó como patrón glicerina comercial ( $\eta(25$  °C) =  $9.54$  Pa·s).

El campo eléctrico aplicado a la suspensión fue producido por un generador de señal *Wavetek 164* (USA) capaz de producir señales de tipo cuadrado, triangular, sinusoidal y pulso en un rango de frecuencias de  $10^{-3}$  a  $10^7$  Hz. La señal del generador fue amplificada mil veces con un amplificador de alto voltaje *Trek 10/10* (USA), con el que se podían alcanzar tensiones de hasta  $10$  kV. La frecuencia máxima de trabajo viene determinada por la máxima pendiente de las rampas tensión-tiempo accesible con el amplificador,  $250$  V/ $\mu$ s (Figura 6.4).



Figura 6.4 Fotografía del generador de señal Wavetek 164 (arriba) y del amplificador operacional de alto voltaje Trek 10/10 (abajo).

La necesidad de aplicar campos eléctricos implica el diseño de un sistema que permita someter a la muestra a la tensión deseada sin dañar el reómetro. Esto se

consiguió mediante una lámina metálica (Figura 6.5), en cuyo extremo se enrosca un borne que la fija al reómetro (a). El amplificador se conecta a este borne y el circuito se cierra mediante una conexión a una toma de tierra en la parte inferior de la geometría de medida (b).

Para que la muestra experimente la acción del campo, el borde de la lámina electrificada se sumerge en una disolución de NaCl en agua y glicerina al 50% en volumen, tal y como se observa en la fotografía. El empleo de este medio como sistema conductor retarda la electrólisis de la sal, evitando así la formación de pequeños cristales en el eje de rotación que, al rozar con la lámina de conexión, alterarían las medidas. El campo sólo se transmite a la muestra y no al resto del reómetro gracias al aislante de goma que rodea el interior del eje de la geometría y a que ésta queda fijada al reómetro mediante una rosca practicada en una resina no conductora (Figura 6.3).

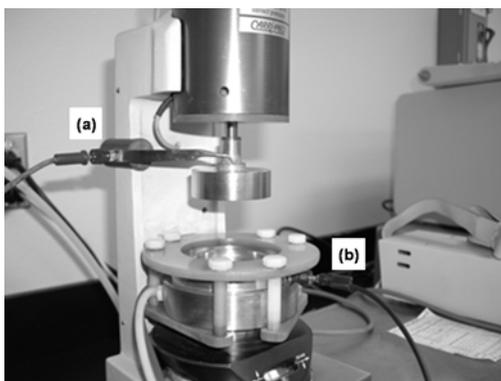


Figura 6.5 Fotografía del sistema de aplicación de campo eléctrico a la muestra. El cable procedente del amplificador se conecta a una lámina metálica (a) que transmite el campo a una disolución conductora de NaCl en agua y glicerina al 50% en volumen. El circuito se cierra con una toma de tierra conectada a la parte inferior de la geometría de medida (b).

A continuación, se detallará el protocolo de medida empleado para caracterizar las propiedades reológicas de las suspensiones en estado estacionario sometidas a la acción de un campo eléctrico:

- *Tiempo de precizalla*. Se aplicó a la muestra un esfuerzo mayor o igual al alcanzado durante el barrido. Con ello se pretende destruir

cualquier posible estructura existente en la muestra y garantizar las mismas condiciones iniciales en todas las medidas.

- *Tiempo de estructuración.* La imposibilidad de realizar experimentos de pulsos con este reómetro para determinar el tiempo de respuesta implicó la adopción de un tiempo de 60 s como tiempo de estructuración durante el cual el campo eléctrico es aplicado en ausencia de esfuerzo. Aunque es sabido que la respuesta de los fluidos ER es del orden de los milisegundos (OTSUBO, 1991; TANAKA y cols., 1992), la formación de cadenas, columnas o estructuras más complejas puede llevar un tiempo mayor, incluso de varias decenas de segundos (OTSUBO y cols., 1991; SPRECHER y cols., 1987). Es por esto que se estableció un minuto como tiempo de estructuración, con el fin de garantizar que la suspensión alcanzara su estado final. Los campos que se aplicaron fueron de tipo sinusoidal, con una frecuencia de 1 kHz, y de amplitudes entre 2 y 4 kV/mm a intervalos de 0.4 kV/mm.
- *Barrido de esfuerzos.* Para determinar el intervalo óptimo de esfuerzos para las distintas suspensiones empleadas se procedió del siguiente modo. En el inicio se eligió un intervalo suficientemente elevado y se aplicó el campo más alto, 4 kV/mm. Se observó cuál era el valor de esfuerzo a partir del cual la geometría comienza a moverse y se tomó el doble de ese valor como cota superior para el intervalo de esfuerzos. Como es sabido, el tiempo durante el que se aplica el barrido de esfuerzos es muy importante de cara a que las muestras pasen por una sucesión de estados estacionarios. Si este intervalo temporal es excesivamente pequeño las medidas serán difícilmente reproducibles. Por esto se impuso un tiempo de barrido mínimo de 90 s. Además, se tuvo en cuenta que no puede aplicarse el mismo tiempo de barrido a suspensiones concentradas y diluidas. Por ello se estableció el siguiente criterio para garantizar que la relación

esfuerzo/tiempo fuese constante en todas las medidas. Por cada 10 Pa de barrido deben al menos transcurrir 60 s, teniendo en cuenta la limitación de 90 s. como tiempo mínimo, independientemente de la concentración de la suspensión. Fijados estos criterios, se realizaron barridos de esfuerzos en sentido creciente.

Deben mencionarse las *principales causas de error* asociadas a este proceso de medida:

- a. El hecho de que las superficies de la geometría de medida no fuesen perfectamente planas, unido a que el movimiento de la misma no fue estrictamente circular sino similar al de precesión de una peonza, provocó que en ocasiones, especialmente a velocidades de deformación elevadas, la muestra saliera del gap y la medida no fuese correcta –descenso en la pendiente de las curvas  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  medidas-. La única solución posible en estos casos fue repetir varias veces la medida bajo las mismas condiciones y colocar una nueva muestra de la suspensión en el gap, en cada ocasión.
- b. Cuando se aplicaban campos elevados durante un periodo de tiempo prolongado, se producía electrólisis dando lugar a cristales de NaCl en el eje de rotación. Esto originó cierto rozamiento con la lámina con la que se aplicó el campo por lo que fue preciso, de cuando en cuando, eliminar esos cristales y reponer cierta cantidad de disolución conductora.
- c. Otra causa de error es el rozamiento de la lámina con la glicerina; sin embargo, puede considerarse despreciable, incluso en el caso más desfavorable (ausencia de campo eléctrico). Para comprobarlo, se realizó una medida de la viscosidad sin muestra en la geometría –esta viscosidad provenía, por tanto, del rozamiento de la lamina con la glicerina- y la misma medida con suspensiones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en

aceite de silicona al 5, 10, 15, 20, 25 y 30% de fracción de volumen (Figura 6.6).

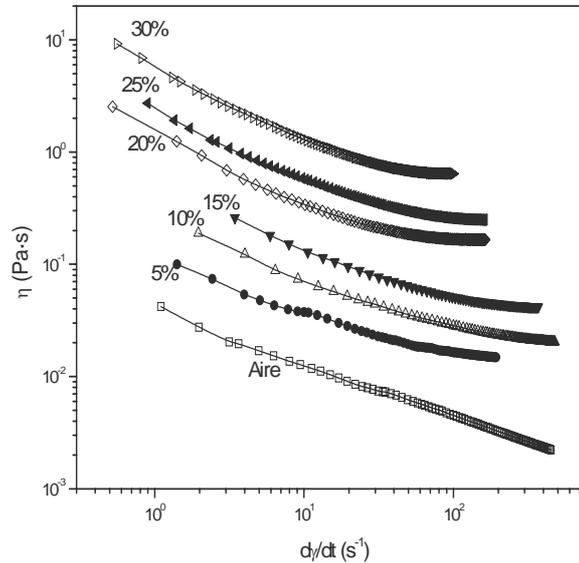


Figura. 6.6 Representación  $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$  para las medidas en ausencia de muestra y con suspensiones de distinta fracción de volumen cuando no hay campo eléctrico aplicado.

Fracción de Volumen	Error (%)
0.05	35
0.10	15
0.15	8
0.20	3
0.25	2
0.30	0.8

Tabla 6.1 Error que introduce el rozamiento con la lámina en las medidas de la viscosidad para diversas fracciones de volumen. Estos datos se corresponden con la velocidad de deformación comparable más pequeña, en ausencia de campo.

En la Tabla 6.1 aparece cuál es el tanto por ciento de error que introduce el rozamiento de la lámina respecto a la viscosidad de las suspensiones en ausencia de campo para las velocidades de deformación más pequeñas. Para concentraciones de sólidos del 10% en adelante, el error debido a este rozamiento puede considerarse despreciable, más aún cuando se apliquen campos que provoquen el aumento de la viscosidad en varios órdenes de magnitud.

## 6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.3.1. PROPIEDADES ER EN ESTADO ESTACIONARIO.

La Figura 6.7 muestra los valores de viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación y la intensidad de campo eléctrico de una suspensión de óxido férrico en aceite de silicona al 10% en fracción de volumen. Un comportamiento similar pudo observarse para sistemas con distintas concentraciones de partículas cuando la magnitud del campo eléctrico es constante, por ejemplo, 4 kV/mm, tal y como aparece en la Figura 6.8.

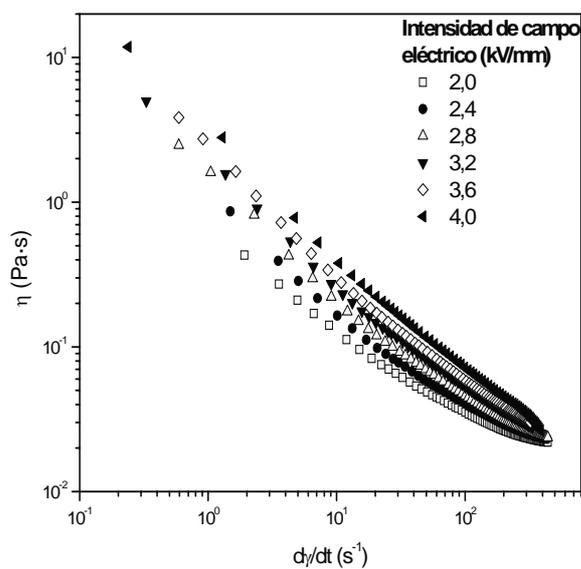


Figura 6.7 Viscosidad aparente de las suspensiones de hematites como función de la velocidad de deformación y la intensidad del campo eléctrico aplicado para una fracción de volumen del 10%.

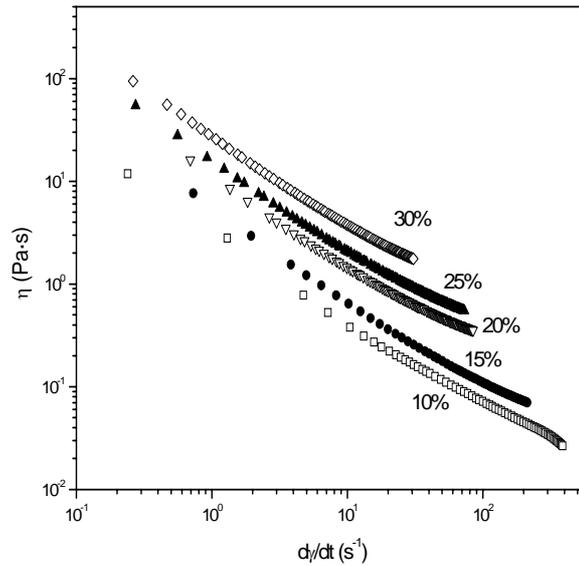


Figura 6.8 Viscosidad aparente como función de la velocidad de deformación y la fracción de volumen para suspensiones de hematites. La intensidad del campo eléctrico fue 4 kV/mm en todos los casos.

A la vista de las gráficas anteriores, es preciso destacar la gran modificación en las propiedades reológicas de las suspensiones originada por la aplicación de un campo eléctrico externo. Las suspensiones en ausencia de campo son aproximadamente fluidos newtonianos con una viscosidad aparente que en el límite de elevadas velocidades de deformación, toma los valores que se muestran en la Tabla 6.2.

Por el contrario, cuando el campo eléctrico aplicado es distinto de cero las suspensiones presentan un comportamiento reológico *fluidificante* o *shear-thinning*,  $\eta = a\dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$ , caracterizado por un descenso en la viscosidad aparente conforme aumenta la velocidad de deformación, descenso que es más pronunciado cuanto mayor es la intensidad del campo eléctrico ( $a(E) > a(E')$ , si  $E > E'$ ). A pequeños gradientes de velocidad los efectos del campo son mayores mientras que a velocidades de deformación muy elevadas todas las curvas, para una misma concentración de sólidos, tienden a colapsar y alcanzar unos valores de viscosidad iguales a los que figuran en la Tabla 6.2.

$\phi$	$\eta(\infty)$ (Pa·s)
0.10	$0.022 \pm 0.004$
0.15	$0.041 \pm 0.007$
0.20	$0.157 \pm 0.006$
0.25	$0.248 \pm 0.013$
0.30	$0.642 \pm 0.021$

Tabla 6.2 Viscosidad a elevada velocidad de deformación y en ausencia de campo eléctrico,  $\eta(\infty)$ , de suspensiones a distintas fracciones de volumen.

En las Figuras 6.9 y 6.10 se muestran los reogramas a distintas intensidades de campo eléctrico y una misma concentración de partículas y para distintas fracciones de volumen y un campo eléctrico de amplitud constante, respectivamente. En ambos casos puede comprobarse cómo las suspensiones presentan un comportamiento plástico (ecuación (3) del Capítulo 2), determinado por la presencia de un esfuerzo umbral finito,  $\tau_y(E)$ , a velocidades de deformación pequeñas, seguido de una zona de fluencia aproximadamente newtoniana, para velocidades de cizalla mayores.

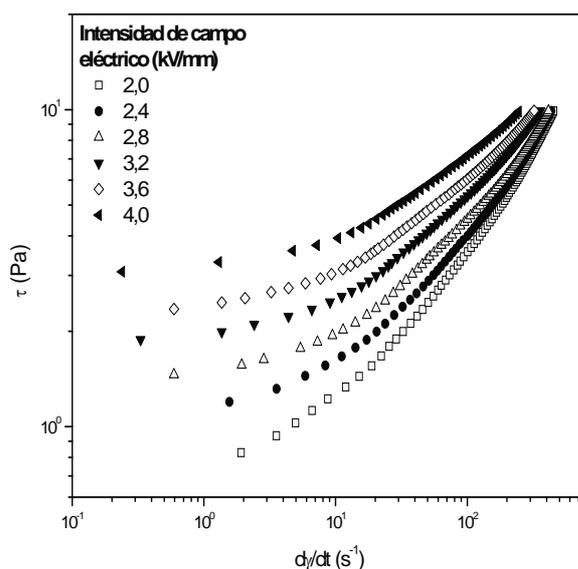


Figura 6.9 Esfuerzo de cizalla como función de la velocidad de deformación y la intensidad de campo eléctrico para una fracción de volumen del 10%.

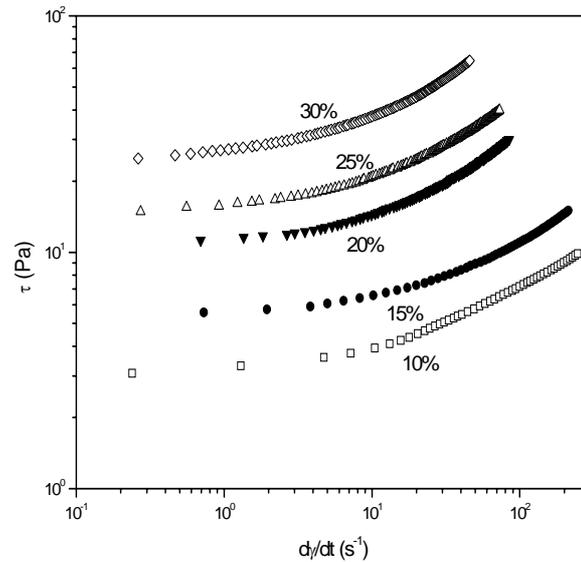


Figura 6.10 Esfuerzo de cizalla como función de la velocidad de deformación y la fracción de volumen para una intensidad de campo eléctrico de 4 kV/mm.

Tanto la forma de estos reogramas como la de las curvas de viscosidad aparente pueden explicarse en términos de las interacciones entre las partículas de la suspensión cuando ésta se encuentra sometida, simultáneamente, a un campo de esfuerzos y eléctrico. A velocidades de deformación suficientemente pequeñas (fuera del alcance del reómetro utilizado), las fuerzas de origen electrostático son muy superiores a las originadas por la cizalla del sistema, por lo que la estructura inducida por el campo eléctrico es lo suficientemente rígida como para soportar el efecto de las fuerzas hidrodinámicas. Sin embargo, conforme la velocidad de deformación crece, la fuerza hidrodinámica va superando en magnitud a las interacciones eléctricas entre las partículas y la estructura del sistema comienza a destruirse dando lugar a un comportamiento plástico. Este se manifiesta en la presencia de un esfuerzo constante para distintos gradientes de velocidad, el esfuerzo umbral. Por último, para velocidades de deformación muy grandes, la acción del campo eléctrico es despreciable debido al gran efecto que la cizalla tiene sobre la suspensión. El esfuerzo aplicado y la viscosidad tienden a alcanzar valores iguales a los que presenta la suspensión en ausencia de campo eléctrico (comportamiento newtoniano).

### 6.3.2. ESFUERZO UMBRAL E INTENSIDAD DE CAMPO ELÉCTRICO.

En la Figura 6.11 se representan los valores de esfuerzo umbral estático<sup>1</sup>,  $\tau_y(E)$ , frente al campo eléctrico aplicado,  $E$ , para distintas fracciones de volumen. Las curvas que aparecen en este gráfico son el resultado de un ajuste a una ley potencial del tipo  $\tau_y(E) = aE^b$  cuyos parámetros se recogen en la Tabla 6.3.

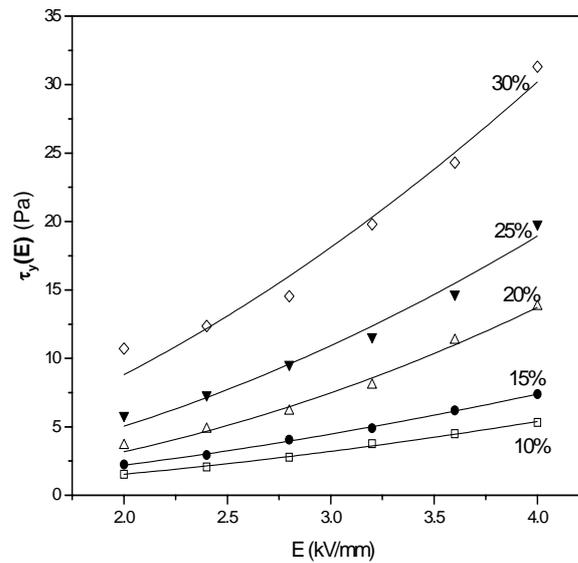


Figura 6.11 Esfuerzo umbral como función de la intensidad de campo eléctrico a diferentes fracciones de volumen. Las líneas se corresponden a un ajuste según una ley potencial  $\tau_y(E) = aE^b$ .

$\phi$	$a$	$b$
0.10	$0.44 \pm 0.04$	$1.81 \pm 0.07$
0.15	$0.66 \pm 0.03$	$1.75 \pm 0.05$
0.20	$0.7 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.1$
0.25	$1.3 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.2$
0.30	$2.6 \pm 0.5$	$1.8 \pm 0.2$

Tabla 6.3 Dependencia del esfuerzo umbral con la intensidad de campo eléctrico a distintas fracciones de volumen. Parámetros de ajuste a una ley potencial,  $\tau_y(E) = aE^b$  ( $\tau_y$  en Pa,  $E$  en kV/mm).

<sup>1</sup> El esfuerzo umbral estático se determinó por extrapolación de la parte lineal de los reogramas a una velocidad de deformación nula:  $\tau_y = \tau(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$ .

Una forma muy eficaz de estudiar los mecanismos que dan lugar a la respuesta ER, consiste en analizar la relación entre el esfuerzo umbral y la intensidad del campo eléctrico. Puesto que la mayoría de los fluidos ER son newtonianos, la aparición de esfuerzo umbral cuando se aplica un campo eléctrico debe responder a las interacciones que éste induce entre las partículas. Los resultados que se derivan de la Figura 6.11 muestran que, en el sistema hematites/aceite de silicona, esta relación es del tipo  $\tau_y(E) \sim E^2$  fruto, por tanto, de una interacción de tipo dipolar,  $F^{elec} \sim E^2$ .

De los distintos mecanismos que han sido propuestos para explicar el efecto ER, son los modelos de polarización (ANDERSON, 1994; DAVIS, (1992a, 1992b y 1993); KLINGENBERG y cols., (1991); TAO y JIANG, (1994)) los que han conseguido dar una explicación a la dependencia parabólica entre el esfuerzo umbral y el campo eléctrico (ecuaciones (4) y (5) del capítulo 2). En particular, es de destacar el modelo<sup>2</sup> elaborado por PARTHASARATHY y KLINGENBERG (1996) ya que, además de considerar el efecto de la frecuencia del campo, ha conseguido dar cuenta del papel de la conductividad finita de las distintas fases de un fluido ER en la respuesta que presenta éste. Este hecho, que puede pasar desapercibido en campos eléctricos alternos de elevada frecuencia, es de especial relevancia cuando se aplican campos eléctricos continuos o de baja frecuencia: las cargas existentes en las interfases sólido-líquido apantallan el campo en el interior de las partículas y, por tanto, la polarización de estas queda determinada completamente por la diferencia de conductividad entre las mismas y el medio dispersante<sup>3</sup>.

---

<sup>2</sup> Véase la sección 2.4.4 del capítulo 2, para más detalles.

<sup>3</sup> La polarización debida a diferencias de constante dieléctrica o conductividad entre las partículas y el medio portador es el único proceso que puede originar efecto ER ya que la polarización atómica y electrónica ocurre a frecuencias de relajación demasiado elevadas  $>10^5$  Hz.

### 6.3.3. ESFUERZO UMBRAL Y FRACCIÓN DE VOLUMEN.

La Figura 6.12 muestra la dependencia del esfuerzo umbral con la fracción de volumen a distintas intensidades de campo así como las curvas de ajuste a una ley potencial,  $\tau_y = k(E)\phi^n$ , cuyos parámetros son los que aparecen en la Tabla 6.4.

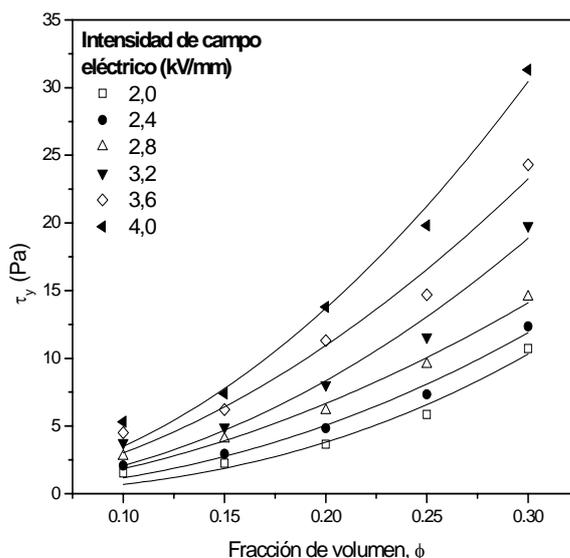


Figura 6.12 Dependencia del esfuerzo umbral con la fracción de volumen para suspensiones de hematitas a distintas intensidades de campo eléctrico aplicado.

Intensidad de campo eléctrico (kV/mm)	$k(E)$ (Pa)	$n$
2.0	$200 \pm 90$	$2.5 \pm 0.3$
2.4	$150 \pm 50$	$2.1 \pm 0.3$
2.8	$130 \pm 30$	$1.9 \pm 0.2$
3.2	$210 \pm 90$	$2.0 \pm 0.3$
3.6	$220 \pm 70$	$1.9 \pm 0.2$
4.0	$330 \pm 80$	$2.0 \pm 0.2$

Tabla 6.4 Dependencia del esfuerzo umbral con la fracción de volumen para distintas intensidades de campo eléctrico. Parámetros de ajuste a una ley potencial,  $\tau_y(E) = k(E)\phi^n$ .

Al igual que en el caso de campos de corriente continua, se observa una relación parabólica entre el esfuerzo umbral y la concentración de sólidos.

Aparentemente esta dependencia contradice la relación lineal comúnmente admitida por los modelos teóricos, relación que sólo ha podido observarse experimentalmente para intervalos de concentraciones amplios (MARSHALL y cols., 1989). En los demás casos, es decir, suspensiones muy diluidas o concentradas, la relación observada es una ley potencial,  $\tau_y = k(E)\phi^n$ , con  $n > 1$  (BLOCK y cols., 1990; CONRAD y cols., 1990; KLINGENBERG y cols., 1991). Para poder justificar esta discrepancia entre resultados experimentales y predicciones teóricas debe tenerse en cuenta que los modelos estructurales parten de dos hipótesis que no son siempre válidas, especialmente para muestras concentradas, como es el caso: las estructuras están formadas por agrupaciones de partículas de anchura igual al diámetro de estas y, segundo, y más importante aún, no existen interacciones entre estas agrupaciones.

#### 6.3.4. VISCOSIDAD Y NÚMERO DE MASON.

Un método alternativo para comprobar la dependencia del efecto ER con la intensidad de campo y la fracción de volumen es realizar un análisis en términos de grupos adimensionales.

Si las fuerzas eléctricas responsables de este fenómeno son, en verdad, de tipo dipolar, la representación (a temperatura y concentración de partículas constantes) de la viscosidad reducida,  $\eta/\eta_m$ , frente al número de Mason,  $Mn$  (ecuación (10) del capítulo 2), correspondiente a distintas intensidades de campo eléctrico y velocidad de deformación, debería colapsar en una única curva maestra, ya que no intervienen otras interacciones.

Este hecho se observa, efectivamente, en la Figura 6.13, donde, para una suspensión al 10% en fracción de volumen, los datos experimentales se solapan exactamente en la misma curva con independencia del campo aplicado. Estos resultados<sup>4</sup>, que también fueron observados para las restantes concentraciones de

---

<sup>4</sup> Los números de Mason que aparecen en esta y las siguientes gráficas, han sido calculados a partir de los valores  $\varepsilon_m = 2.6$  y  $\beta_{eff}^2 = 0.33$ , obtenidos de forma experimental y teórica, respectivamente, en el capítulo 5.

partículas, confirman la relación parabólica entre esfuerzo umbral e intensidad de campo y, por tanto, que un mecanismo de polarización (interfacial) es el más adecuado para describir las fuerzas eléctricas involucradas en la actividad ER en campos ac.

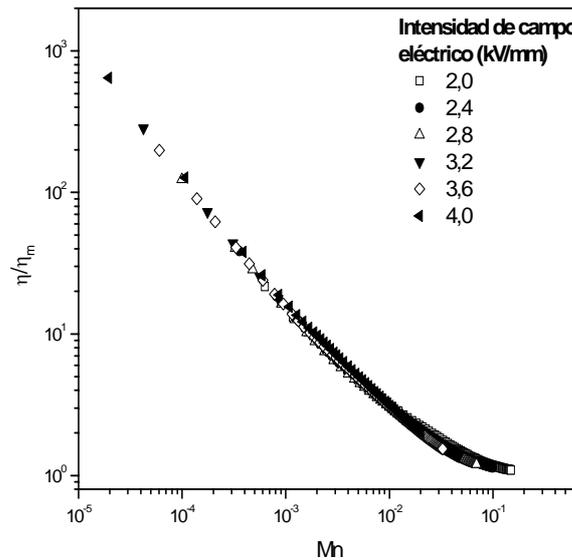


Figura 6.13 Viscosidad relativa (relación entre la viscosidad de la suspensión,  $\eta$ , y la del medio de dispersión,  $\eta_m$ ) como función del número de Mason,  $Mn$ , para diferentes intensidades de campo eléctrico a una fracción de volumen del 10%.

Por otro lado, en vista del comportamiento *fluidificante* o *shear-thinning* de la viscosidad aparente,  $\eta = a\dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$  (Figuras.6.7 y 6.8) así como los resultados de la Figura 6.13, donde se muestra una dependencia lineal entre  $\eta/\eta_m$  y  $Mn$  a números de Mason pequeños y una curvatura que se aproxima a los valores de  $\eta(\infty)$  a grandes valores de  $Mn$ , sugieren que el comportamiento global de la viscosidad reducida puede describirse como:

$$\frac{\eta}{\eta_m} = \frac{k}{Mn^\alpha} + \frac{\eta(\infty)}{\eta_m}, \tag{11}$$

donde  $k$  y  $\alpha$  son constantes, dependencia que ha sido predicha por varios modelos teóricos (DE GANS y cols., 1999; MARTIN y ANDERSON, 1996). Por ejemplo, Martin y Anderson (1996) propusieron el modelo de cadena lineal para describir la

relación entre la respuesta ER y el número de Mason,  $Mn$ . Éste se basa en la existencia de interacciones dipolares entre las partículas y las fuerzas hidrodinámicas inducidas por el campo de esfuerzos que actúa sobre ellas; sin embargo, ignora las fuerzas de origen térmico y las interacciones entre cadenas. La expresión final de la viscosidad encontrada por estos autores es:

$$\eta_F = \frac{\eta - \eta_\infty}{\phi \eta_m} = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1}, \quad (12)$$

donde  $\eta_F$  es la viscosidad específica.

Martin y Anderson suponen una fricción entre las cadenas y el fluido de tipo Stokes. Por otro lado, De Gans y cols. (1999), siguiendo un método propuesto por Dhont (1996), tuvieron en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre cadenas. Estos autores proponen un nuevo número de Mason que es dieciséis veces mayor que el dado por la ecuación (10). Su expresión para la viscosidad específica  $\eta_F$ , es:

$$\eta_F = \frac{21}{64} Mn^{-1}. \quad (13)$$

Las Figuras 6.14 y 6.15 permiten realizar una comparación cualitativa entre los resultados experimentales y los modelos teóricos dados por las ecuaciones (12) y (13). Ambos modelos describen razonablemente bien los datos empíricos, especialmente a números de Mason pequeños, aunque sobreestiman ligeramente los resultados experimentales.

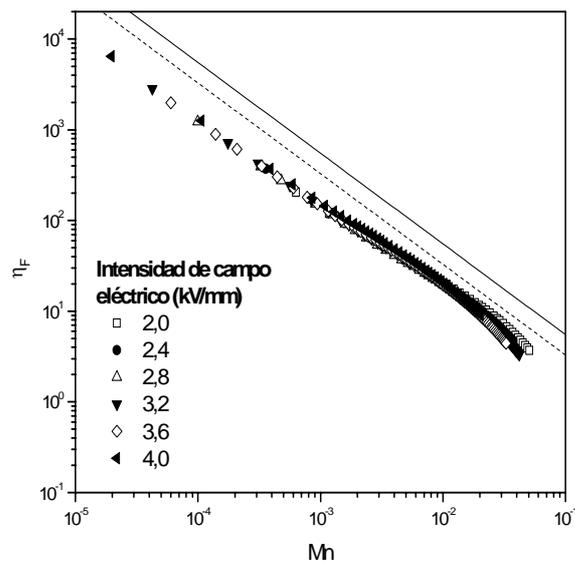


Figura 6.14 Viscosidad específica,  $\eta_F$ , en función del número de Mason,  $Mn$ , para una fracción de volumen del 10% y distintas intensidades de campo eléctrico. La línea continua corresponde al modelo de Martin y Anderson (1996) y la discontinua al de De Gans y cols. (1999).

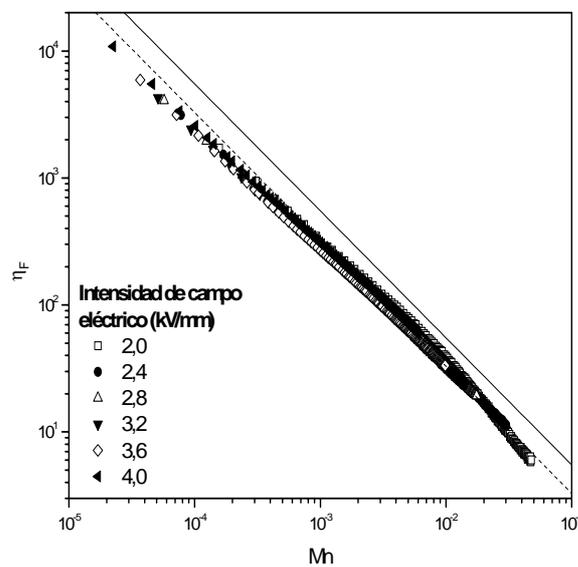


Figura 6.15 Representación análoga a la de la figura anterior para una suspensión de fracción de volumen del 25%.

En un intento de realizar un análisis más cuantitativo de los resultados experimentales, se procedió al estudio de la dependencia entre la viscosidad específica,  $\eta_F$ , y el número de Mason,  $Mn$ , mediante un ajuste a una ley

potencial,  $\eta_F = AMn^\Delta$ , de la parte lineal de las Figuras 6.14 y 6.15. Los resultados se muestran en la Figura 6.16 para distintas fracciones de volumen y una intensidad de campo de 4 kV/mm. Es de destacar que los exponentes  $\Delta$  son muy próximos a -1, aunque ligeramente menores, un resultado ya encontrado por otros autores. Por ejemplo, HALSEY y cols. (1992) demostraron que en una suspensión sílice/4-metilciclohexanol el exponente  $\Delta$  era dependiente del campo aplicado, con unos valores que oscilaban entre -0.68 y -0.93 cuando el campo crecía de 0.4 a 1 kV/mm.

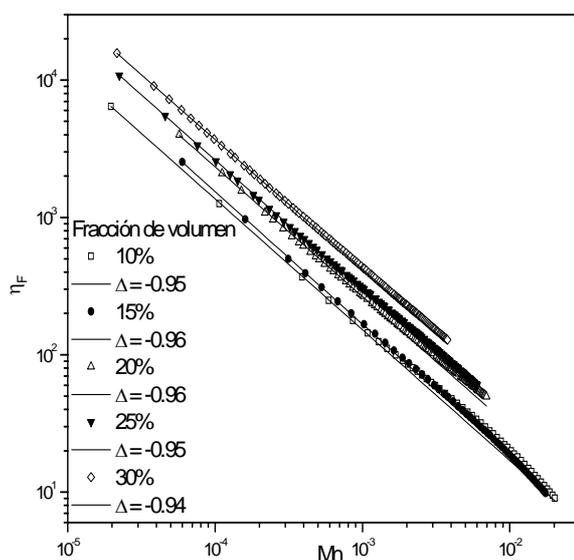


Figura 6.16 Viscosidad específica en función del número de Mason ( $Mn \leq 2 \cdot 10^{-2}$ ) para suspensiones con distinta concentración de partículas y un campo eléctrico aplicado de 4 kV/mm de intensidad. Las líneas corresponden al ajuste a una ley potencial  $\eta_F \propto Mn^\Delta$ .

En un intento por explicar estos resultados, Martin (2001) amplió su modelo de cadena lineal incluyendo las interacciones de origen térmico. De esta forma, llevó a cabo simulaciones incluyendo el efecto del movimiento Browniano en la viscosidad aparente, y demostró que  $\Delta$  podía ser, en efecto, menor que la unidad debido a las fluctuaciones térmicas. Puede conseguirse un mayor acuerdo entre predicciones teóricas y resultados experimentales cuando, además de la temperatura, se tienen en cuenta otros factores como (MARTIN y ANDERSON, 1996):

- a. Este modelo supone cadenas libres, es decir, más pequeñas que el tamaño de la separación entre los electrodos. Sin embargo, a pequeñas velocidades de deformación la longitud de las cadenas debe ser mayor, y estas pueden, finalmente, llegar a conectar los electrodos y, por tanto, experimentar cierta fricción con la superficie de los mismos que debería añadirse a las fuerzas hidrodinámicas.
- b. Si se considera una distribución de longitudes de cadenas, los valores de viscosidad predichos se ven reducidos en un 20%. Una descripción más precisa de la estructura en la que se considere la existencia de agregados de cadenas y la interacción entre éstas también puede también mejorar el acuerdo entre resultados teóricos y experimentales
- c. Además, es preciso tener en cuenta que la aproximación dipolo puntual<sup>5</sup> empleada en la descripción de las interacciones eléctricas sólo es válida en el caso diluido. Para suspensiones concentradas, es preciso considerar los efectos multipolares y de muchos cuerpos mediante la introducción de términos adimensionales de  $a/r$  y  $\varepsilon_p / \varepsilon_m$  en la ecuación (5) (GAST y ZUKOSKI, 1989; PARTHASARATHY y KLINGENBERG, 1996; ZUKOSKI, 1993).

A pesar de estas posibles correcciones, es preciso señalar que este modelo es capaz de dar cuenta de los procesos físicos y la microestructura responsables del efecto ER, al menos en campos alternos.

Por ultimo, es necesario discutir las diferencias existentes entre las curvas  $\eta_F - Mn$  correspondientes a diferentes fracciones de volumen de la Figura 6.16. Estas son debidas a la falta de linealidad entre la viscosidad (o el esfuerzo umbral) de

---

<sup>5</sup>  $a/r \rightarrow 0$  y  $\varepsilon_p / \varepsilon_m \approx 1$ , con  $r$  igual a la distancia entre las partículas.

las suspensiones y la concentración de partículas: recuérdese que esta relación es  $\eta \propto \phi^2$  (o,  $\tau_y \propto \phi^2$ ) en los sistemas estudiados, mientras que los modelos teóricos asumen una dependencia  $\eta \propto \phi Mn^{-1}$ . Esta dependencia parabólica se tiene en cuenta en la representación de  $\eta_F / \phi$  como función de  $Mn$ : en la Figura 6.17 se muestra que todos los sistemas colapsan en una curva maestra, como era de esperar.

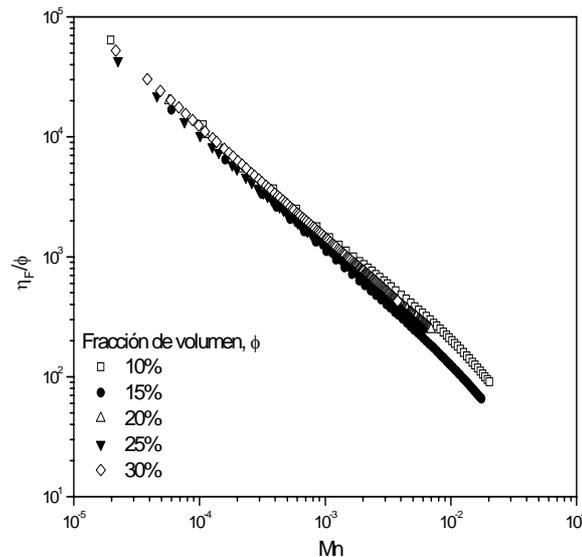


Figura 6.17 Viscosidad específica dividida por la fracción de volumen como función del número de Mason ( $Mn \leq 2 \cdot 10^{-2}$ ) para suspensiones con distintas fracciones de volumen sometidas a un campo eléctrico de 4 kV/mm de intensidad.

#### 6.4. Apéndice. El modelo ER de cadena lineal (Martin y Anderson, 1996).

Se considera una cadena compuesta de  $2N+1$  esferas de radio  $a$  (numeradas de  $-N$  a  $N$ ) cuyo centro está situado en la esfera 0. El campo eléctrico se dirige en la dirección del eje  $z$  mientras que el eje  $x$  indica la dirección de flujo. La línea de los centros entre la esfera  $k$  y  $k+1$  forma un ángulo  $\theta_k$  con el eje  $z$  (Figura 6.18). La cadena se supone que se encuentra en estado estacionario, de forma que la velocidad rotacional es cero.

La velocidad del fluido viene dada por  $\vec{v}(z) = \dot{\gamma} \cdot z \cdot \hat{x}$  y la cizalla del fluido ejerce una fuerza hidrodinámica sobre la esfera  $k$  dada por la fricción de Stokes,  $\vec{F}_k = 6\pi\eta_m a \vec{v}(z)$ , donde  $\eta_m$  es la viscosidad del líquido. La fuerza hidrodinámica puede descomponerse en una componente tangencial que causa la rotación de la cadena, y otra componente que origina tensión. La componente tangencial entre las esferas  $k$  y  $k+1$  puede escribirse como:

$$F_{h,\theta} = \sum_{j=k+1}^N \vec{F}_j \cdot \hat{\theta}_k, \quad (14)$$

donde  $\hat{\theta}_k = \cos\theta_k \hat{x} - \sin\theta_k \hat{z}$  es el vector unidad ortogonal al eje de la cadena en  $k$ . Para obtener la forma de la cadena, esta componente tangencial debe ser compensada por la componente tangencial  $F_{e,\theta} = b \sin(2\theta)$  de la fuerza dipolar electrostática,

$$\vec{F}_e = b \left[ (3 \cos^2 \theta - 1) \hat{r} + \sin(2\theta) \hat{\theta} \right], \quad (15)$$

donde  $b = (3\pi a^2 \eta_m \dot{\gamma} / 8Mn)$ . Existen diversas definiciones del número de Mason pero aquí  $Mn = \eta_m \dot{\gamma} / 2\varepsilon_0 \varepsilon_m \beta_{eff}^2 E_0^2$ .

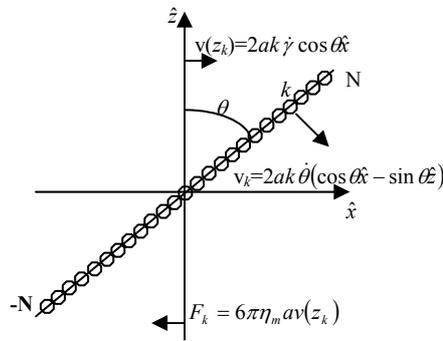


Figura 6.18 Sistema de referencia para una cadena de partículas esféricas sometidas a la acción simultánea de un campo de esfuerzos (eje  $x$ ) y otro eléctrico (eje  $z$ ).

De este balance de componentes se obtiene:

$$16Mn \sum_{j=k+1}^N \frac{z_j}{2a} = \sin\theta_k. \quad (16)$$

Para que la cadena sea mecánicamente estable, la componente radial

$F_{r,\theta} = \sum_{j=k+1}^N \vec{F}_j \cdot \hat{r}_k$  de la fuerza de tensión hidrodinámica entre las esferas debe ser

menor que la componente atractiva de la fuerza dipolar,  $F_e = b(3\cos^2\theta - 1)$ . Aquí  $\hat{r}_k = \sin\theta_k\hat{x} + \cos\theta_k\hat{z}$  es el vector unidad a lo largo del eje de la cadena. En el centro de la cadena la tensión inducida hidrodinámicamente alcanza un máximo, y por esto,

$$32Mn\sum_{j=1}^N \frac{z_j}{2a} \leq \frac{3\cos^2\theta_0 - 1}{\sin\theta_0}. \quad (17)$$

Una aproximación para la resolución de estos dos balances de fuerzas, constituye el modelo de cadena lineal, consistente en el balance de las fuerzas tangenciales en el centro ( $k=0$ ) de la cadena (16). De este se deduce:

$$\tan\theta = 8MnN^2. \quad (18)$$

La ecuación (17) indica que para un número de Mason constante, el ángulo de la cadena crecerá con el tamaño de la cadena hasta que se alcance un ángulo máximo o crítico,

$$\tan\theta_c = \sqrt{2/3}, \quad (19)$$

en el que el tamaño de la cadena será

$$2N_{\max} = (\sqrt{6Mn})^{-1/2}. \quad (20)$$

Un posterior crecimiento de la cadena dará lugar a su ruptura en el centro de la misma.

El momento hidrodinámico  $\tau_h$  sobre una cadena puede calcularse mediante la suma de la componente tangencial de la fuerza hidrodinámica,  $\vec{F}_k \cdot \hat{\theta}$  en cada partícula por su respectivo brazo. Si la longitud de la mitad de la cadena es  $L = 2aN$ , el momento hidrodinámico es

$$\tau_h = 2\pi\eta_m L^3 \dot{\gamma} \cos^2\theta. \quad (21)$$

El momento electrostático para un par de partículas es  $2aF_{e,\theta} = 2ab\sin(2\theta)$ , como hay  $2N$  partículas en la cadena, el momento total es

$$\tau_e = \frac{3}{2}\pi a^2 \varepsilon_0 \varepsilon_m \beta^2 E_0^2 L \sin 2\theta. \quad (22)$$

El esfuerzo  $\tau$  en la muestra es la densidad de momento hidrodinámico, que es igual a la densidad de torque electrostático dado que la cadena es estacionaria. En términos de la fracción de volumen  $\phi$  de esferas, el esfuerzo se puede escribir como:

$$\tau = 6\eta_m N^2 \phi \dot{\gamma} \cos^2 \theta = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_m \beta^2 E_0^2 L \sin 2\theta. \quad (23)$$

Estas dos expresiones muestran que el esfuerzo es prácticamente proporcional al ángulo  $\theta$  y que la contribución del campo eléctrico a la viscosidad del fluido es independiente de la viscosidad del medio de dispersión. A partir de estas dos igualdades y teniendo en cuenta la definición de la viscosidad específica adimensional,

$$\eta_F = \frac{\eta - \eta_\phi}{\phi \eta_m} = \frac{9}{16} Mn^{-1} \sin 2\theta, \quad (24)$$

donde  $\eta_\phi$  es la viscosidad de la disolución para un número de Mason infinito. En estado estacionario  $\sin 2\theta_c = 2\sqrt{6}/5$ , de forma que la viscosidad específica queda

$$\eta_F = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1}, \quad (25)$$

Es de destacar que el aumento de la viscosidad es independiente del tamaño de partícula para una misma fracción de volumen. Una cadena de dos partículas empezará a ser estable cuando  $Mn = 1/(4\sqrt{6})$  -Ecuación (20)-, de forma que la formación de cadenas será importante cuando  $\eta_F \geq \frac{27}{5}$ .







## **CAPÍTULO 7**

# **PROPIEDADES ELECTRORREOLÓGICAS, ELECTRO - ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES BAJO CAMPOS ELÉCTRICOS CONTINUOS**



## 7.1. INTRODUCCIÓN.

El presente capítulo constituye el núcleo central de este trabajo de investigación y aborda el estudio de las propiedades ER, ópticas y estructurales de suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona bajo la acción de campos eléctricos continuos.

La primera parte está dedicada a la evaluación del comportamiento ER desde un punto de vista clásico, es decir, la obtención de reogramas y curvas de fluidez en estado estacionario.

El siguiente punto que se analiza son las propiedades del fluido en reposo. La imposibilidad de aplicar un campo de esfuerzos conlleva, por tanto, el empleo de técnicas alternativas, concretamente, medidas de absorbancia óptica en función del tiempo, la intensidad de campo eléctrico, fracción de volumen y viscosidad del medio dispersante.

A continuación, se realiza un estudio de las propiedades mecánicas a pequeñas deformaciones como método para examinar la transición entre los estados de reposo y de fluencia descritos previamente.

Los resultados anteriores se justifican mediante un análisis estructural de las suspensiones, primero, en reposo, para dar cuenta de la naturaleza de las interacciones eléctricas existentes y, en segundo lugar, bajo la acción de un campo de esfuerzos o velocidades de deformación, que permite explicar la respuesta ER exhibida por las suspensiones de hematites en aceite de silicona.

Por último, se proponen dos aspectos que no suelen ser considerados en la caracterización de los fluidos ER. Uno es el efecto del protocolo de medida y el otro, el papel que juegan los aditivos, como activadores de su respuesta, en la descripción de sus propiedades.

## **7.2. PROPIEDADES ELECTORREOLÓGICAS EN ESTADO ESTACIONARIO.**

### **7.2.1. INTRODUCCIÓN.**

El objetivo de esta sección es la descripción de las propiedades ER en estado estacionario para suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona sometidas a la acción de campos eléctricos continuos.

En primer lugar, se analiza el tiempo de respuesta con objeto de determinar la rapidez con que el campo eléctrico induce cambios estructurales significativos en este fluido ER.

Posteriormente, se evalúan las propiedades reológicas, concretamente, esfuerzo y viscosidad aparente frente a velocidad de deformación, en función de la concentración de fase sólida y la intensidad de campo eléctrico. Los reogramas y curvas de fluidez obtenidos se reproducen de forma cualitativa empleando dos modelos fenomenológicos sencillos, la combinación de las expresiones de Bingham y Dougherty-Krieger y la ecuación constitutiva de un sistema fluidificante.

Por último, la naturaleza de las interacciones responsables del efecto ER se analiza mediante la dependencia esfuerzo umbral – intensidad de campo eléctrico y el análisis dimensional de la viscosidad reducida, de forma similar a como se hizo en el capítulo dedicado a las propiedades ER bajo campos alternos.

### **7.2.2. METODOLOGÍA.**

Se han evaluado las propiedades ER de suspensiones de hematites en aceite de silicona (de 1 Pa·s de viscosidad) al 2, 4, 6, 8 y 10% en fracción de volumen. Las muestras se prepararon mediante adición lenta de los sólidos al medio dispersante al mismo tiempo que se agitaba con un mezclador rotacional tipo Cowles a 2000 rpm. Concluida la adición de sólidos, el proceso de dispersión se prolongó durante tres minutos más, a la misma velocidad de rotación. Finalmente, se eliminaron las

burbujas de aire originadas en el proceso de mezclado con la ayuda de una bomba de vacío por un tiempo de dos minutos.

### A. Medida del tiempo de respuesta.

La Figura 7.1 muestra una fotografía del dispositivo experimental utilizado. Este consta de (a) un reómetro de deformación controlada ARES (Rheometrics Scientific, con un transductor modelo 2KFRTN1). El campo eléctrico continuo aplicado fue generado por una fuente de campo alterno GW (modelo GFG-89159) y un diodo rectificador (b). La señal se magnificó mil veces con un amplificador operacional de alto voltaje TREK 609E6 (c). La intensidad de la señal de entrada y salida del amplificador fue medida con un osciloscopio Tektronik TDS3012 (d).

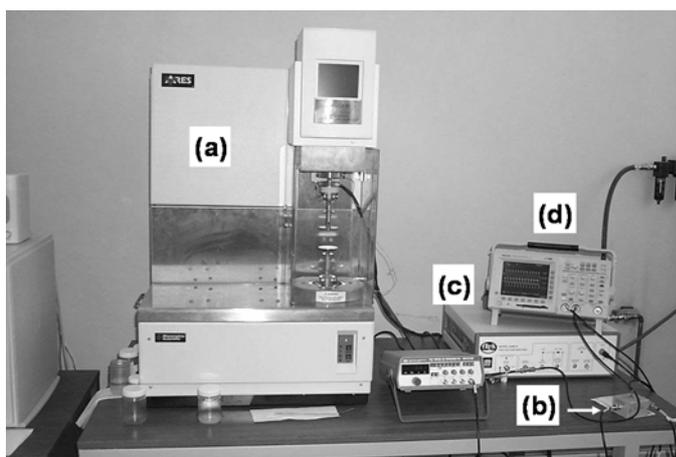


Figura 7.1 Fotografía del dispositivo de medida: (a) reómetro ARES (Rheometrics Scientific), (b) fuente de señal GW (modelo GFG-89159) y diodo rectificador, (c) amplificador de alto voltaje TREK 609E6 y (d) osciloscopio Tektronik TDS 3012.

La geometría empleada consistió en platos plano paralelos de 50 mm de diámetro (Figura 7.2(a)) que fueron electrificados mediante una conexión al amplificador de alto voltaje (Figura 7.2(b)). El transductor de momento y deformación y el resto del reómetro se aislaron eléctricamente mediante una pieza de cerámica (Figura 7.2(c)). El gap de separación entre los platos fue de 1 mm y la temperatura de trabajo de 25°C.

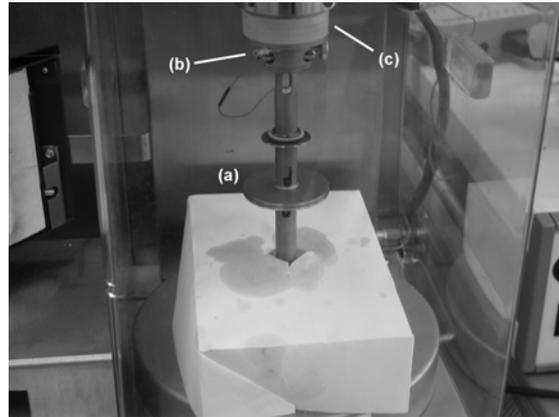


Figura 7.2 Detalle de la célula de medida: (a) platos plano paralelos, (b) conexión al amplificador operacional y (c) pieza de cerámica aislante.

Una vez descrito el dispositivo experimental es preciso definir el protocolo de medida al que se sometieron las suspensiones. En primer lugar, fue necesario conocer el tiempo de respuesta del material. Como se expuso en el Capítulo 1, este tiempo característico es del orden de  $10^{-3}$  s. Sin embargo, los cambios en la viscosidad de la suspensión (debido a la formación de estructuras que pueden ser muy complejas) se producen en una escala de tiempo superior. Para determinar este tiempo de reacción del material, se sometió a las distintas muestras a la siguiente experiencia:

- a. Precizalla durante 120 segundos a una velocidad de deformación de  $100 \text{ s}^{-1}$ . Con este proceso, se pretendió eliminar cualquier posible estructura existente en la suspensión, de forma que en todas las medidas se partiese de las mismas condiciones iniciales.
- b. Aplicación simultánea de un campo eléctrico de  $0.5 \text{ kV/mm}$  y una velocidad de deformación constante de  $0.03 \text{ s}^{-1}$  durante 120 s. De esta forma, pudieron detectarse los cambios en las propiedades reológicas cuando la acción de las fuerzas de origen electrostático es muy superior a las de origen hidrodinámico.
- c. Nuevamente, se sometió a las suspensiones a una elevada velocidad de deformación ( $100 \text{ s}^{-1}$ ) durante un tiempo prolongado (120 s) en

ausencia de campo para romper las estructuras que este había inducido en la etapa anterior.

- d. Por último, se evaluó otra vez la etapa *b* para observar la repetitividad en la respuesta del sistema con la misma muestra.

Todo este proceso se realizó tres veces consecutivas, cargando suspensión en cada ocasión, para comprobar la reproducibilidad de los resultados.

### **B. Medidas en estado estacionario.**

Tras determinar el tiempo de respuesta de las suspensiones se evaluaron sus propiedades ER en estado estacionario para intensidades de campo eléctrico comprendidas entre 0.0 y 2.5 kV/mm. El procedimiento de medida fue el siguiente:

- a. Redispersión de la suspensión durante tres minutos a 2500 rpm con un mezclador tipo Cowles y, posteriormente, desgasificación de la misma durante un minuto antes de ser colocada en la geometría de medida.
- b. Precizalla a elevada velocidad de deformación,  $100 \text{ s}^{-1}$ , durante 60 s, con objeto de eliminar cualquier estructura preexistente en la suspensión y garantizar el mismo estado inicial en todas las experiencias.
- c. Aplicación del campo eléctrico durante un tiempo de 40 s en ausencia de gradiente de velocidad con el fin de permitir la estructuración del fluido.
- d. Barridos de velocidad de deformación entre  $0.059$  y  $300 \text{ s}^{-1}$  durante 410 s al tiempo que se aplica un campo. El muestreo de medidas se realizó de forma logarítmica con objeto de tener acceso a la zona de bajas velocidades de deformación, donde el campo eléctrico induce los mayores cambios en la estructura de la suspensión. El tiempo de medida para cada velocidad de deformación fue lo suficientemente

grande como para garantizar que el fluido pasase por una sucesión de estados estacionarios.

Estas operaciones fueron repetidas para cada concentración e intensidad de campo con la misma muestra y colocando una nueva suspensión, comprobándose una buena reproducibilidad en todos los casos.

### **7.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

#### **A. Tiempo de respuesta.**

De los distintos métodos existentes para determinar el tiempo de respuesta de un fluido ER (CHEN y cols., 1992; GINDER, 1993; MARTIN y cols., 1992; TANAKA y cols., 2000), el más sencillo y efectivo (y, por tanto, el empleado en este trabajo) consiste en someter a la suspensión a la acción simultánea de un campo eléctrico en forma de pulso cuadrado y una velocidad de deformación constante (GINDER y cols., 1995; NAVA y cols., 1997). La velocidad de respuesta de las distintas suspensiones se determinó únicamente para un campo eléctrico de 0.5 kV/mm, ya que esta fue la intensidad más pequeña que se aplicó durante los barridos de velocidad de deformación y porque, además, el tiempo de respuesta de un fluido ER,  $t_r$ , disminuye de forma hiperbólica conforme aumenta la magnitud del campo eléctrico (HALSEY, 1992; ZAMUDIO y cols., 1996). La Figura 7.3 muestra los resultados obtenidos al aplicar simultáneamente campos eléctricos en forma de pulsos cuadrados y una velocidad de deformación constante a las suspensiones de óxido férrico y aceite de silicona.

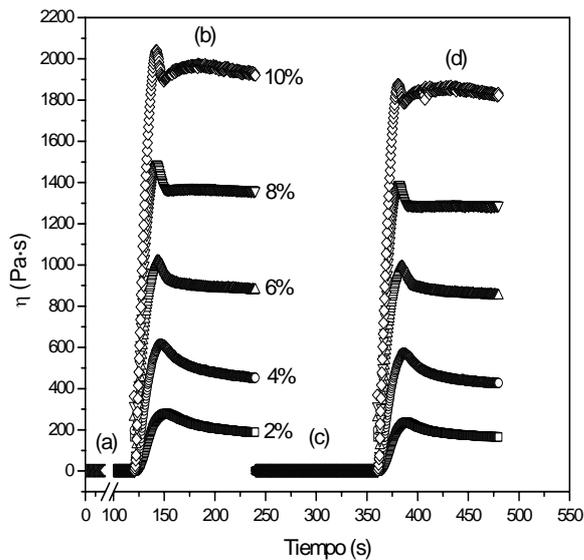


Figura 7.3 Representación de la viscosidad frente al tiempo para suspensiones de concentración 2, 4, 6, 8 y 10% en fracción de volumen sometidas a la acción de campo eléctrico de corriente continua en forma de pulsos cuadrados de 120 s de duración y 0.5 kV/mm de intensidad. Las velocidades de deformación aplicadas fueron 100 (a, c) y  $0.03 \text{ s}^{-1}$  (b, d).

En primer lugar, es de destacar un patrón común en todas las curvas, similar al obtenido por otros autores (DAVIS, 1997; GINDER y cols., 1995; OTSUBO y EDAMURA, 1997) y caracterizado por cuatro zonas, a saber:

- a. Un plateau inicial donde la viscosidad de todas las suspensiones es muy pequeña y que se corresponde con el proceso de precizalla a elevada velocidad de deformación,  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ , durante 120 s en ausencia de campo.
- b. Un aumento rápido en la viscosidad del sistema que, tras pasar por un máximo, termina en una plateau de viscosidad constante. Las condiciones experimentales que dan lugar a esta respuesta son el resultado de la acción simultánea (a lo largo de 120 s) de un campo eléctrico de 0.5 kV/mm de intensidad y un gradiente de velocidades muy pequeño,  $\dot{\gamma} = 0.03 \text{ s}^{-1}$ . El campo eléctrico provoca la formación de nuevas estructuras en la suspensión que originan un aumento considerable en la viscosidad de la suspensión. El paso por un máximo se corresponde con el proceso de transición que tiene lugar cuando los cambios estructurales inducidos por

el campo eléctrico alcanzan una situación de equilibrio con el proceso de ruptura asociada a la velocidad de deformación aplicada, llegándose, finalmente, a un estado estacionario de flujo.

- c. Nuevamente, se observa un plateau de pequeño valor en la viscosidad correspondiente a las mismas condiciones aplicadas que en (a) y que tiene por objeto romper las estructuras formadas por el campo eléctrico en la etapa anterior.
- d. Como resultado de aplicar los mismos valores de intensidad de campo eléctrico y de esfuerzos que en (b) se observa, otra vez, una región de viscosidad elevada para las distintas suspensiones.

En la Figura 7.4 se muestra la variación del tiempo de respuesta, definido como el tiempo necesario para que se alcance el máximo en la viscosidad, es decir, para que la estructuración del sistema alcance su mayor grado, con la concentración de partículas. Las conclusiones que pueden extraerse de estos experimentos son varias:

- a. En primer lugar, estos resultados son reproducibles tanto con una misma muestra sometida a la acción reiterada del campo (siempre que se parta de las mismas condiciones iniciales, tal y como puede comprobarse en la zona (d) de la Figura 7.3) como con distintas muestras de una suspensión a la misma concentración de sólidos.
- b. El tiempo de respuesta del sistema es del orden de varias decenas de segundos. Aunque este resultado contradiga aparentemente el tiempo de respuesta del orden de los milisegundos tradicionalmente admitido para estos fluidos (OTSUBO, 1991; TANAKA y cols., 1992), diversos autores (MARTIN y cols., 1998; OTSUBO y cols., 1991; SPRECHER y cols., 1987) han encontrado que la formación de una estructura completamente estable en una suspensión en reposo (o sometida a un pequeño gradiente de esfuerzos) tiene lugar

en una escala de tiempos del orden de las decenas de segundos, en algunos casos.

- c. Por otro lado, puede observarse (Figura 7.4) cómo la respuesta del sistema es más rápida y de mayor magnitud conforme aumenta la fracción de volumen de partículas bajo la misma intensidad de campo eléctrico (GAST y ZUKOSKI, 1989; YEN y ACHORN, 1991). Este hecho era de prever, pues un mayor número de partículas conlleva un mayor número de interacciones entre estas y, menores distancias entre partículas vecinas, con lo que las estructuras se formarán más rápidamente. No obstante, parece alcanzarse una saturación en el valor del tiempo de respuesta ya que, a partir de cierta concentración, debe haber un tiempo mínimo necesario para la formación de estructuras.

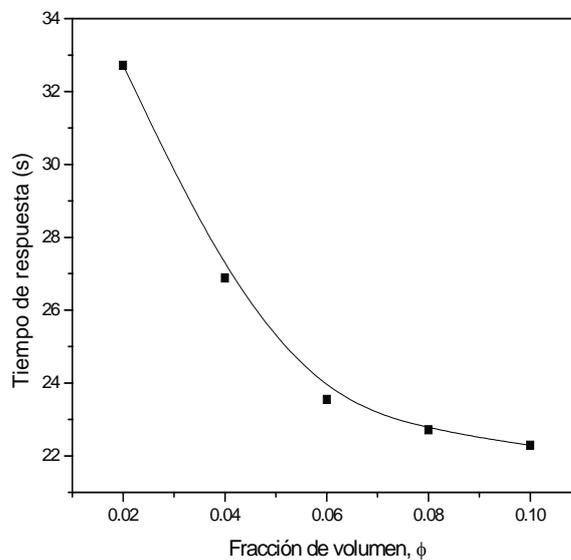


Figura 7.4 Tiempo de respuesta en función de la fracción de volumen.

## B. Propiedades ER en estado estacionario.

La Figura 7.5 muestra los valores de viscosidad frente a velocidad de deformación e intensidad de campo eléctrico para una suspensión del 8% en fracción de volumen (resultados análogos se obtienen para las distintas concentraciones de sólidos examinadas).

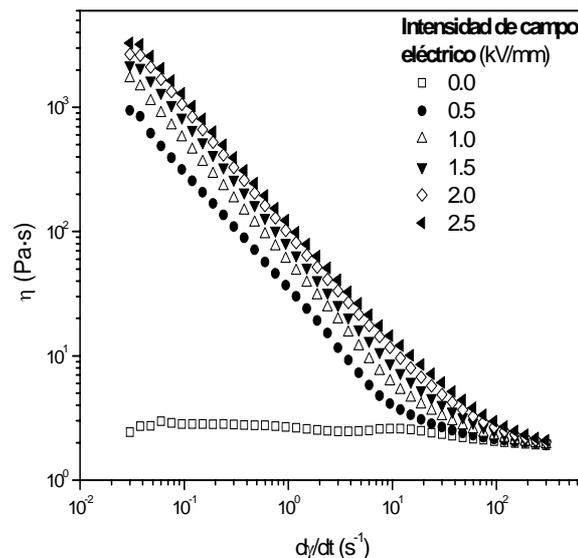


Figura 7.5 Viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación y la intensidad de campo eléctrico para una suspensión de fracción de volumen del 8%.

Cabe destacar la gran diferencia en la forma de las curvas cuando hay campo eléctrico aplicado y en ausencia de este. En el primer caso, comprobamos un comportamiento fluidificante, es decir, un decrecimiento en la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de deformación. Por el contrario, en ausencia de campo, la viscosidad aparente sigue un comportamiento prácticamente igual al de un fluido newtoniano. Estas diferencias son especialmente significativas a velocidades de deformación pequeñas donde la clara preponderancia de las fuerzas de origen eléctrico sobre las interacciones hidrodinámicas induce valores de viscosidad hasta tres ordenes de magnitud superiores a las que presenta en ausencia de campo eléctrico. Sin embargo, cuando el gradiente de velocidades es lo suficientemente elevado como para superar a la acción del campo aplicado, todas las curvas muestran unos datos de viscosidad,  $\eta(\infty)$ , similares a los de la suspensión original (Tabla 7.1) e independientes de la intensidad de campo.

$\phi$	$\eta(\infty)$ (Pa·s)
0.02	1.110 ± 0.010
0.04	1.273 ± 0.016
0.06	1.583 ± 0.013
0.08	1.907 ± 0.005
0.10	2.208 ± 0.013

Tabla 7.1 Viscosidad de la suspensión, a elevada velocidad de deformación, para las distintas fracciones de volumen consideradas.

También se ha evaluado el efecto que tiene la concentración de partículas. Por ejemplo, en la Figura 7.6 aparece reflejada la viscosidad aparente en función del gradiente de velocidad y la fracción de volumen para una intensidad de campo de 1.5 kV/mm -curvas similares a estas se obtienen para otras magnitudes del campo eléctrico. La tendencia general se corresponde con un aumento de la viscosidad con la concentración de sólidos y, de nuevo, un comportamiento fluidificante respecto a la velocidad de deformación.

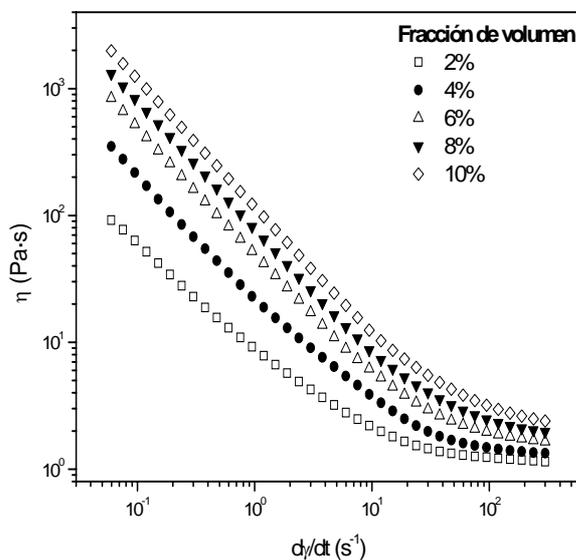


Figura 7.6 Viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación y la fracción de volumen. En todos los casos la intensidad del campo es 1.5 kV/mm.

Del mismo modo, los valores de esfuerzo de cizalla frente a velocidad de deformación fueron analizados en función del campo eléctrico (para una concentración dada de sólidos) y la fracción de volumen (para una intensidad de campo fija) –Figuras 7.7 y 7.8, respectivamente.

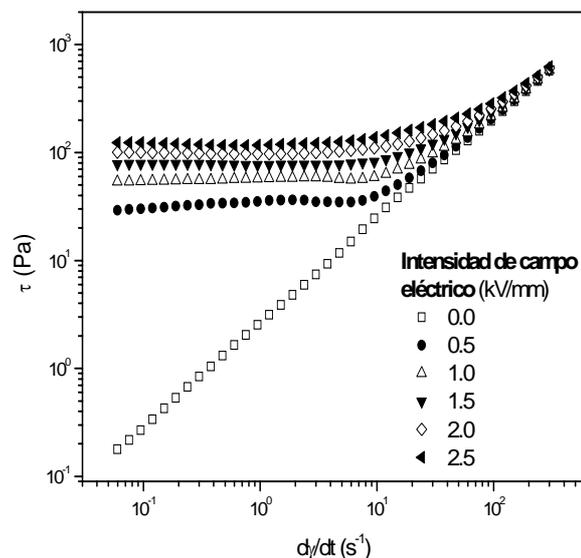


Figura 7.7 Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación y la intensidad del campo eléctrico para una suspensión del 8% en fracción de volumen.

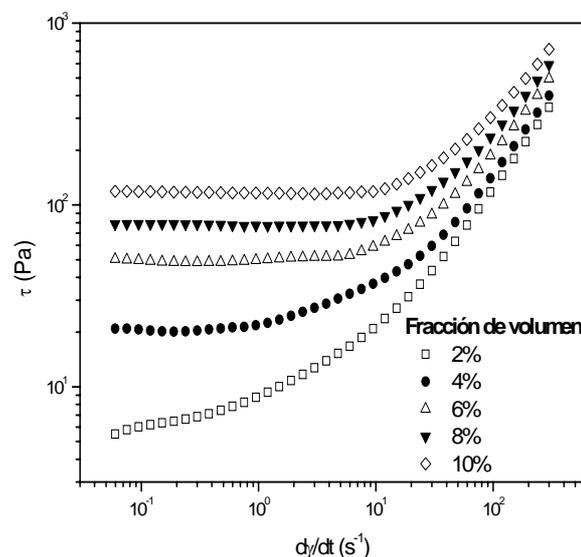


Figura 7.8 Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación y la fracción de volumen. En todos los casos la intensidad del campo es 1.5 kV/mm.

Se observa, en ambos casos, un comportamiento plástico, es decir, el sistema se comporta como un sólido viscoelástico cuando se encuentra sometido a esfuerzos

de cizalla por debajo de un cierto valor crítico, denominado esfuerzo umbral,  $\tau_y$ . Sin embargo, al incrementar paulatinamente el esfuerzo aplicado (bastan valores ligeramente mayores que el esfuerzo umbral), las formaciones originadas por el campo comienzan a destruirse hasta que, finalmente, las fuerzas hidrodinámicas se superponen a las de origen eléctrico cuando la cizalla es lo suficientemente grande. En las Figuras 7.7 y 7.8, estos hechos se manifiestan, respectivamente, en una región de transición a velocidades de deformación pequeñas -caracterizada por un valor prácticamente constante de esfuerzo (el esfuerzo umbral)-, y en una zona de fluencia donde los reogramas colapsan en los valores de viscosidad para la suspensión sin electrificar.

Nuevamente, y al igual que ocurría en el caso de campos eléctricos alternos (Capítulo 6), es preciso señalar la diferencia entre el comportamiento aproximadamente newtoniano y plástico del fluido ER en ausencia de campo y con este aplicado, respectivamente.

Por último, indicar que, de forma similar a lo que acontece con la viscosidad aparente, el esfuerzo de cizalla se incrementa tanto con la intensidad de campo eléctrico aplicado (Figura 7.7) como con la fracción de volumen de partículas (Figura 7.8).

### **C. Modelos de Bingham-Dougherty-Krieger y de sistema fluidificante.**

En este epígrafe se aborda la cuestión sobre la existencia o no de algún tipo de ecuación constitutiva de los fluidos ER. Aunque el análisis de las interacciones fundamentales presentes en estos sistemas se llevará a cabo más adelante, sí podemos afirmar que la combinación de algunos modelos fenomenológicos sencillos permite describir las curvas de fluidez y los reogramas de estos materiales.

Por ejemplo, considérense las curvas de las Figuras 7.5 y 7.6. Como ya se ha mencionado, en ellas se observa de forma clara un comportamiento fluidificante de las suspensiones, es decir, un descenso paulatino en la viscosidad aparente cuando aumenta el campo de velocidades de deformación aplicado, hasta alcanzar unos

valores iguales a los que presenta en ausencia del campo. Una expresión que da cuenta de este comportamiento es la ley potencial (BARNES y cols., 1989):

$$\eta = a \cdot \dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty), \quad (1)$$

donde  $a$  es la plasticidad,  $b$  una constante adimensional y  $\eta(\infty)$  la viscosidad (newtoniana, Tabla 7.1) de la muestra a elevadas velocidades de deformación.

En efecto, las Figuras 7.9 y 7.10 muestran la bondad de este modelo cuyos parámetros de ajuste aparecen reflejados en las Tablas 7.2 y 7.3, respectivamente. Este ajuste permite, además, observar varios hechos significativos. Por un lado, la plasticidad,  $a$ , crece con  $E$  y  $\phi$  (es decir, a mayor actividad ER mayor comportamiento fluidificante) pero siguiendo una dependencia lineal en el primer caso y aproximadamente parabólica en el segundo<sup>1</sup>. Por otro lado,  $b$  es aproximadamente igual la unidad e independiente de la intensidad de campo y la fracción de volumen. En la siguiente sección se dará una explicación más detallada sobre el peculiar comportamiento que siguen  $a$  y  $b$ .

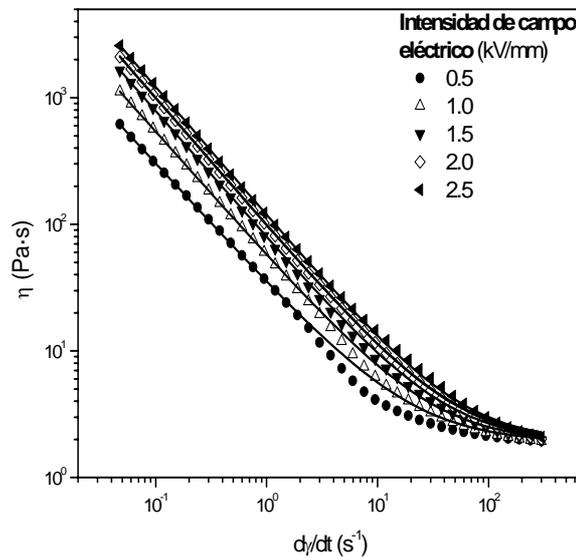


Figura 7.9 Ajuste de los datos de viscosidad de la Figura 7.5 a una ley potencial (modelo fluidificante),  $\eta = a \dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$ .

<sup>1</sup> La plasticidad,  $a$ , verifica las relaciones  $a = pE + q$  con  $p = 41.7 \pm 0.8$  y  $q = 13.7 \pm 0.3$  ( $\rho = 0.99945$ ) y  $a = m\phi^n$  con  $m = 7600 \pm 1000$  y  $n = 1.8 \pm 0.6$  ( $\rho^2 = 0.99877$ ), para las condiciones de las Figuras 7.9 y 7.10, respectivamente. Dependencias similares se observan para todo el espectro de campos y fracciones de volumen considerados.

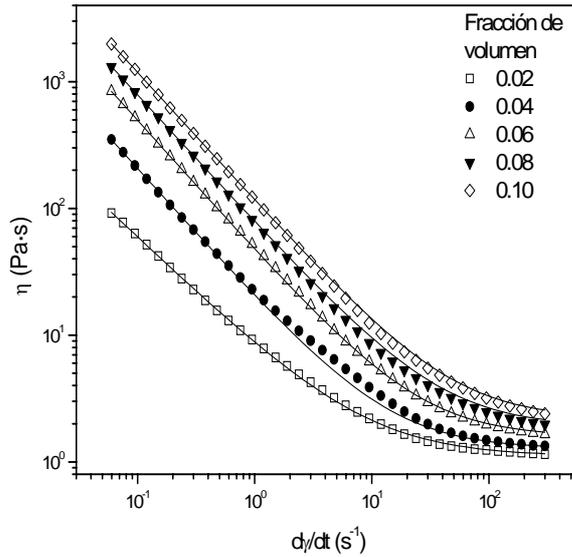


Figura 7.10 Ajuste de los datos de viscosidad de la Figura 7.6 a una ley potencial (modelo fluidificante),  $\eta = a\dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$ .

<b>E (kV/mm)</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\rho^2</math></b>
0.5	$33.5 \pm 0.3$	$0.954 \pm 0.03$	0.99985
1.0	$55.89 \pm 0.16$	$0.9841 \pm 0.0010$	0.99999
1.5	$78.0 \pm 0.3$	$1.0016 \pm 0.0014$	0.99998
2.0	$97.0 \pm 0.4$	$1.0118 \pm 0.0016$	0.99997
2.5	$117.3 \pm 0.7$	$1.0160 \pm 0.0023$	0.99994

Tabla 7.2 Parámetros de ajuste de la Figura 7.9.  $\eta = a\dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$ .  $\rho^2$ : coeficiente de determinación. Los valores de  $\eta(\infty)$  se pueden consultar en la Tabla 7.1.

<b><math>\phi</math></b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\rho^2</math></b>
0.02	$7.72 \pm 0.08$	$0.880 \pm 0.004$	0.99973
0.04	$19.5 \pm 0.2$	$1.023 \pm 0.004$	0.99985
0.06	$46.32 \pm 0.17$	$1.0281 \pm 0.0014$	0.99998
0.08	$78.0 \pm 0.3$	$1.0016 \pm 0.0014$	0.99998
0.10	$115.09 \pm 0.20$	$1.0115 \pm 0.0007$	0.99999

Tabla 7.3 Parámetros de ajuste de la Figura 7.10.  $\eta = a\dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty)$ .  $\rho^2$ : coeficiente de determinación. Los valores de  $\eta(\infty)$  se pueden consultar en la Tabla 7.1.

Respecto a los reogramas de las Figuras 7.7 y 7.8, parece claro que la suspensión óxido férrico-aceite de silicona sometida a la acción del campo eléctrico presenta un comportamiento plástico desde el punto de vista reológico. Tradicionalmente, se emplea la expresión de Bingham (ecuación (3) del capítulo 2) como ecuación constitutiva de estos materiales. Sin embargo, puede irse un poco más allá para conseguir una mejor descripción del comportamiento del sistema para todo el intervalo de velocidades de deformación. En efecto, a velocidades de deformación elevadas, la viscosidad de una suspensión se aproxima a la de una suspensión estabilizada estéricamente ya que las fuerzas hidrodinámicas dominan sobre la interacción entre partículas. La viscosidad en el límite de grandes velocidades de deformación puede ser descrita, entonces, con la ecuación de Dougherty-Krieger (KRIEGER, 1972):

$$\frac{\eta(\infty)}{\eta_m} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}, \quad (2)$$

donde  $\eta_m$ , viscosidad del medio dispersante (aceite de silicona en este caso,  $\eta_m = 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ),  $[\eta]$  es la viscosidad intrínseca, un parámetro que depende de la geometría de las partículas y que para el caso de esferas es igual a 2.5, y  $\phi_m$  es la fracción de volumen de máximo empaquetamiento, es decir, la concentración a partir de la cual es imposible hacer fluir la suspensión, también función del tamaño y forma de los sólidos. Por ejemplo, en el caso de esferas monodispersas  $\phi_m$  puede variar desde 0.52 a 0.74 dependiendo de que el empaquetamiento de las partículas sea de tipo cúbico simple o cúbico centrado en las caras (BARNES y cols., 1989, MAKOSKO, 1994), respectivamente.

Combinando la ecuación de Bingham y la expresión (2) se puede obtener una ecuación constitutiva para un fluido ER más completa, pues no sólo describe el esfuerzo umbral típico de los materiales plásticos sino también la zona de fluencia una vez superado este esfuerzo crítico:

$$\tau = \tau_y + \dot{\gamma}\eta_m \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}. \quad (3)$$

Para poder emplear esta expresión es preciso, por tanto, obtener los parámetros que caracterizan la viscosidad de las suspensiones para gradientes de velocidad grandes,  $[\eta]$  y  $\phi_m$ , ya que las partículas no tienen una forma bien definida.

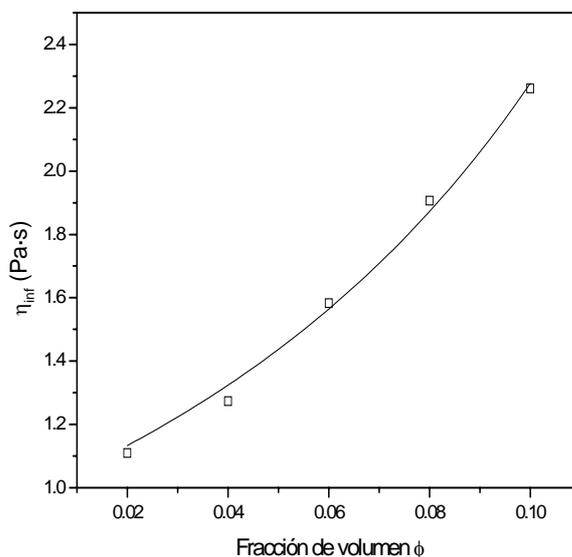


Figura 7.11 Viscosidad a velocidad de deformación infinita en función de la fracción de volumen en ausencia de campo. Las líneas son el resultado de un ajuste al modelo de Dougherty-Krieger.

En la Figura 7.11 se muestran los valores de  $\eta(\infty)$  en función de la fracción de volumen, así como la curva resultante de ajustar estos datos al modelo de Dougherty-Krieger considerando  $[\eta] = 7.0 \pm 0.5$  y  $\phi_m = 0.3 \pm 0.1$ . Merece la pena indicar que, a pesar de que este valor de viscosidad intrínseca es mayor que el correspondiente a una esfera, el resultado obtenido es coherente ya que este parámetro es muy sensible a la forma de la partícula (LARSON, 1999; SIMHA, 1940). Por ejemplo, un sólido con forma de elipsoide de revolución alargado, es decir, con un alto grado de simetría, cuya relación entre ejes sea 3, posee una viscosidad intrínseca igual a 3.689. No es, por tanto, ilógico el resultado obtenido para las partículas de óxido férrico, más aún cuando estas son poliedros completamente irregulares. Por otro lado,  $\phi_m$  también es considerablemente inferior al valor correspondiente a suspensiones de partículas esféricas pero, al igual que

ocurre con  $[\eta]$ , es un parámetro que depende de la forma de las partículas, pudiendo tomar valores tan pequeños como 0.18 (METZNER, 1985). No obstante, y para demostrar la bondad de los parámetros  $[\eta]$  y  $\phi_m$ , se procedió a modelar los datos de viscosidad a elevada velocidad de deformación con la ecuación de Dougherty-Krieger para las distintas fracciones de volumen consideradas (Figura 7.12), comprobándose que esta expresión es capaz de describir muy fielmente los resultados experimentales.

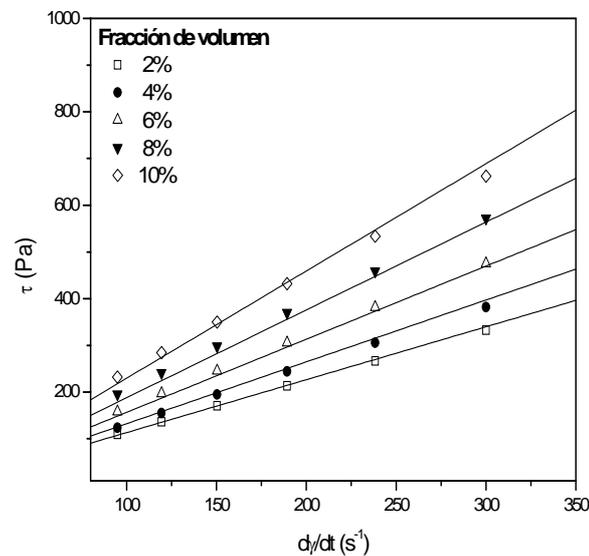


Figura 7.12 Esfuerzo de cizalla en función de velocidad de deformación y la fracción de volumen en ausencia de campo. Las líneas son el resultado del ajuste al modelo de Dougherty-Krieger.

Una vez calculados los parámetros que dan cuenta de la viscosidad intrínseca y la fracción de volumen de máximo empaquetamiento para la suspensión óxido férrico-aceite de silicona, se modelaron los reogramas obtenidos a distintas intensidades de campo eléctrico (Figura 7.13) y concentración de sólidos (Figura 7.14). Es de resaltar el buen acuerdo existente entre resultados experimentales y la ecuación de Bingham-Dougherty-Krieger especialmente cuando la fracción de volumen de partículas y la magnitud del campo son elevadas. Las pequeñas diferencias existentes cuando estas propiedades no poseen un valor elevado se deben a que no existe una región con un valor de esfuerzo umbral constante tan bien definido.

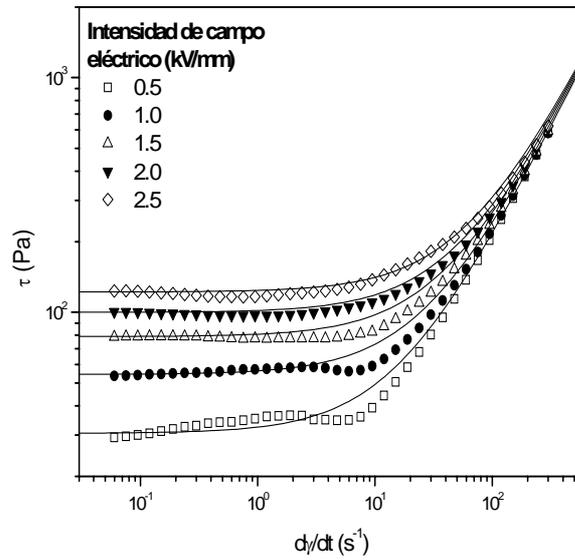


Figura 7.13 Ajuste al modelo de Bingham-Dougherty-Krieger a los datos experimentales de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación a distintas intensidades de campo eléctrico, para una fracción de volumen del 8%.

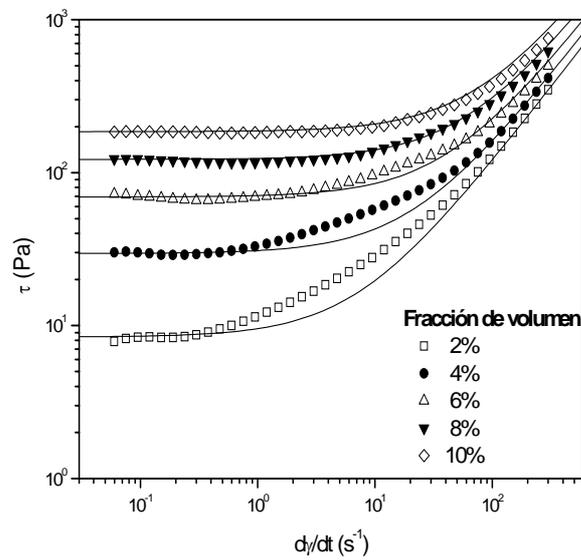


Figura 7.14 Como Figura 7.13, para distintas fracciones de volumen y un campo eléctrico de 2.5 kV/mm.

#### D. Interacciones fundamentales: esfuerzo umbral y análisis dimensional.

Al igual que se hizo en el capítulo anterior, un primer procedimiento para estudiar la naturaleza de las fuerzas responsables del efecto ER consiste en el estudio de la dependencia del esfuerzo umbral con la intensidad del campo eléctrico y la fracción de volumen. Paralelamente, el análisis dimensional de la viscosidad reducida proporciona un método alternativo que permite tener acceso a la física del problema mediante el uso de curvas maestras. Ambas técnicas serán abordadas en esta sección.

En primer lugar, se analizará el esfuerzo umbral que, como ha podido apreciarse, es un parámetro especialmente importante de los fluidos ER ya que es un indicador de la propiedad más destacada de estos sistemas, los cambios estructurales que sufren como consecuencia de la acción del campo eléctrico,  $E$ . En la Figura 7.15 se muestran los valores de esfuerzo umbral dinámico,  $\tau_y$  (es decir, el valor de esfuerzo a  $\dot{\gamma} = 0.119 \text{ s}^{-1}$ ), como función de la intensidad de campo eléctrico para las distintas fracciones de volumen.

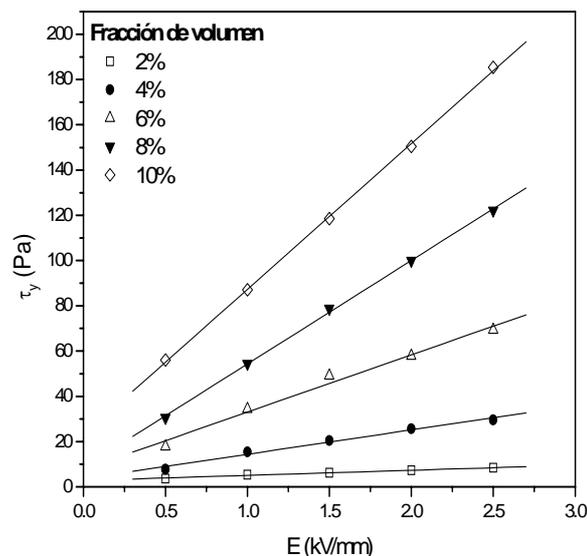


Figura 7.15 Esfuerzo umbral dinámico en función de la intensidad de campo eléctrico para suspensiones de distintas concentraciones. Las líneas son el resultado del ajuste lineal  $\tau_y \sim E$ .

En esta gráfica se aprecia cómo para cada una de las concentraciones de partículas consideradas, el esfuerzo umbral aumenta linealmente con la magnitud del campo eléctrico aplicado. Para comprobar esta relación se realizó un ajuste lineal,  $\tau_y = a + bE$ , de estos datos, cuyos parámetros son (Tabla 7.4):

$\phi$	<b>a</b> (Pa)	<b>b</b> (Pa·mm/kV)	$\rho$
0.02	2.8 ± 0.3	2.3 ± 0.2	0.993
0.04	4 ± 1	10.8 ± 0.7	0.993
0.06	8 ± 3	25 ± 2	0.992
0.08	9 ± 1	45.8 ± 0.8	0.999
0.10	23 ± 1	64.4 ± 0.9	0.999

Tabla 7.4 Parámetros del ajuste lineal del esfuerzo umbral en función de la intensidad de campo eléctrico,  $\tau_y = a + bE$ .  $\rho$  corresponde al coeficiente de correlación lineal.

Los resultados anteriores demuestran, por tanto, que las fuerzas causantes de la estructuración del sistema, es decir, las fuerzas de origen eléctrico, dependen de forma lineal con la intensidad del campo aplicado,  $\tau_y \propto F_{elec} \propto E$ .

Para confirmar este resultado, puede enfocarse el estudio de las interacciones de tipo eléctrico presentes en el sistema desde otra perspectiva. La viscosidad de las suspensiones ER decrece de acuerdo con una ley potencial propia de un sistema fluidificante, que puede expresarse de la forma (a partir de la ecuación (1)):

$$\frac{\eta}{\eta_m} = c \cdot \dot{\gamma}^{-b} + \frac{\eta(\infty)}{\eta_m}. \tag{4}$$

Esta expresión demuestra que la viscosidad reducida,  $\eta/\eta_m$ , sólo depende de la relación entre las fuerzas de origen hidrodinámico y eléctrico, y de la concentración de partículas presente en el sistema,  $\phi$ , representadas<sup>2</sup> por  $\dot{\gamma}$  y  $c$ , respectivamente, ya que el último sumando,  $\eta(\infty)/\eta_m$ , es una constante. El análisis del esfuerzo umbral refleja que la fuerzas de origen eléctrico son proporcionales al

<sup>2</sup> Recuérdese que  $c = a(E)/\eta_m$  y que  $a(E) \sim E$  (Figura 7.9, Tabla 7.2 y Nota al pie nº1).

campo. Según esto, todos los gráficos deberían colapsar en una única curva maestra que puede expresarse de la forma:

$$\frac{\eta}{\eta_m} = k \left( \frac{\dot{\gamma}}{E} \right)^{-1} + \frac{\eta(\infty)}{\eta_m}, \quad (5)$$

donde  $k$  depende únicamente de la fracción de volumen, la naturaleza eléctrica de las fases sólida y líquida, la viscosidad del medio dispersante y factores estructurales. En efecto, la Figura 7.16 muestra cómo, para una fracción de volumen del 8% (comportamientos similares se obtuvieron para otras concentraciones de sólidos), los valores de viscosidad reducida para distintas intensidades de campo eléctrico colapsan en una única curva patrón. Este resultado confirma la existencia de fuerzas eléctricas monopolares y permiten justificar por qué el valor de la plasticidad,  $a$  (o, equivalentemente,  $c$ ), crece con el campo y el exponente  $b$  es igual a 1.

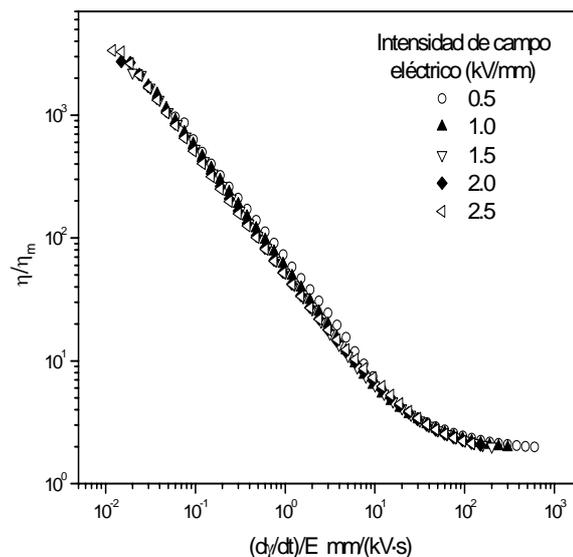


Figura 7.16 Viscosidad reducida frente a la relación velocidad de deformación – intensidad de campo eléctrico (a distintas intensidades) para una suspensión al 8% en fracción de volumen.

Una primera conclusión que puede extraerse ya de estos resultados es la gran diferencia de comportamiento, en cuanto a interacciones eléctricas, existente entre la actividad ER a campos alternos y continuos. En el primer caso, un modelo de polarización puro (PARTHASARY y KLINGENBERG, 1996), es decir, basado en fuerzas eléctricas proporcionales al cuadrado del campo eléctrico, es capaz de

justificar la actividad ER. Por el contrario, los resultados mostrados en este capítulo demuestran interacciones de tipo monopolar ( $\propto E$ ) para campos eléctricos continuos, resultados que confirman la relación,  $\tau_y \sim E^n$ , con  $n < 2$ , encontrada por otros autores (CONRAD y SPRECHER, 1991; DAVIS, 1997; DAVIS y GINDER, 1995; SAKAI y cols., 1996) en las mismas condiciones y que ponen de manifiesto la imposibilidad de describir adecuadamente las interacciones de tipo eléctrico con un simple modelo de polarización.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en el efecto ER es su relación con la fracción de volumen. Al igual que ocurre con el campo eléctrico, la concentración de partículas provoca un incremento en la actividad ER (Figuras 7.6 y 7.8), pero en este caso la dependencia con el esfuerzo umbral es de tipo potencial. En concreto, la Figura 7.17 refleja los valores de esfuerzo umbral en función de la fracción de volumen para distintas intensidades de campo eléctrico, observándose una relación cuadrática,  $\tau_y = a\phi^b$  con  $b \approx 2$  (parámetros de ajuste en Tabla 7.5).

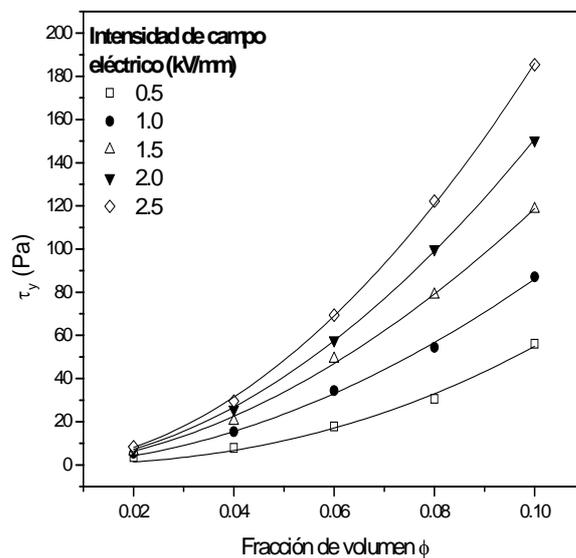


Figura 7.17 Esfuerzo umbral estático en función de la fracción de volumen para distintas intensidades de campo eléctrico. Las líneas son el resultado de un ajuste potencial,  $\tau_y = a\phi^b$  con  $b \approx 2$ .

<b>E</b> <b>(kV/mm)</b>	<b>a</b> <b>(kV/mm)</b>	<b>b</b>	<b><math>\rho^2</math></b>
0.5	11000 ± 5000	2.3 ± 0.2	0.992
1.0	6000 ± 1000	1.87 ± 0.08	0.997
1.5	8000 ± 1000	1.81 ± 0.06	0.998
2.0	11600 ± 600	1.89 ± 0.02	0.999
2.5	16000 ± 1000	1.94 ± 0.03	0.999

Tabla 7.5 Parámetros de ajuste del esfuerzo umbral como función de la fracción de volumen de acuerdo a la ley potencial,  $\tau_y = a(E)\phi^b \cdot \rho^2$  es el coeficiente de determinación de cada ajuste.

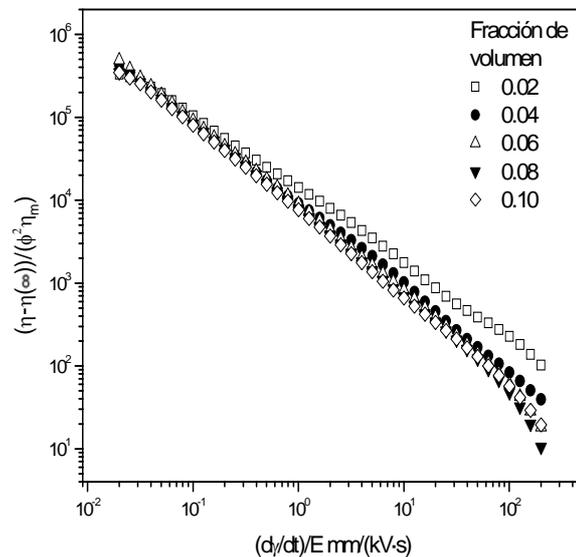


Figura 7.18 Cociente de la viscosidad específica,  $\eta_F$ , y la fracción de volumen,  $\eta_F / \phi = (\eta - \eta(\infty)) / (\phi^2 \eta_m)$ , frente a la relación velocidad de deformación – intensidad de campo eléctrico ( $E = 1.5 \text{ kV/mm}$ ) para distintas concentraciones de partículas.

Análogamente a como se hizo con el campo eléctrico, esta dependencia puede confirmarse mediante un análisis dimensional. La Figura 7.18 muestra cómo todos los valores de  $(\eta - \eta(\infty)) / (\phi^2 \eta_m)$ , correspondientes a distintas fracciones de volumen y una misma intensidad de campo eléctrico, colapsan muy aproximadamente en una única curva maestra, cuando se considera una dependencia lineal con el campo eléctrico y cuadrática con la concentración de partículas<sup>3</sup>:

<sup>3</sup> Esta expresión se deduce, de nuevo, de la ecuación 5, sin más que tener en cuenta que el parámetro  $c$  es función del campo y la fracción de volumen:  $c = a(E, \phi) / \eta_m$  con  $a(E) \sim E$  y  $a(\phi) \sim \phi^2$ .

$$\frac{\eta - \eta(\infty)}{\phi^2 \eta_m} = q \left( \frac{\dot{\gamma}}{E} \right)^{-1}, \quad (6)$$

donde  $q$  es una constante que depende únicamente de las propiedades eléctricas (permitividad y conductividad) de las partículas y el medio portador, y de factores estructurales.

Por último, debe añadirse que, a diferencia de lo que ocurre con la intensidad del campo eléctrico, la relación  $\tau_y - \phi^2$  se encuentra tanto en campos alternos como continuos. Aunque este hecho será discutido con más profundidad en la sección dedicada al análisis estructural de las suspensiones, sí puede inferirse ya una conclusión importante. La actividad ER no es la respuesta de una suma de individualidades aisladas entre sí, llámense cadenas o, de forma más general, agregados, tal y como suponen la mayoría de los modelos de microestructura. Estos consideran, por simplicidad, únicamente la existencia de formaciones fibrilares lineales entre las que no hay conexión. Por tanto, el efecto ER se debe a la suma del esfuerzo necesario para romper cada una de esas cadenas, de lo que se deduce una dependencia lineal con la concentración de partículas. Sin embargo, la mayoría de los resultados experimentales (BLOCK y cols., 1990; CONRAD y cols., 1990; KLINGENBERG y cols., 1991; XU y LIANG, 1991) muestran una dependencia de tipo potencial,  $\tau_y = a\phi^b$  con  $b > 1$ , que identifica la actividad ER con una respuesta colectiva (de un conjunto) de una agrupación de partículas, más o menos compleja, que interactúan entre sí.

## **7.3. PROPIEDADES ELECTROÓPTICAS.**

### **7.3.1. INTRODUCCIÓN.**

En esta sección se realiza un estudio del sistema hematites/aceite de silicona desde una perspectiva distinta, por no decir opuesta, al tratamiento clásico expuesto anteriormente: caracterizar el paso previo a la respuesta ER, entendiendo por tal la situación en la que el fluido se encuentra sometido única y exclusivamente a la acción del campo eléctrico. Para ello, se tiene en cuenta que la aplicación del campo externo induce cambios estructurales en estos sistemas que no sólo se manifiestan en su comportamiento mecánico, sino también en otras de sus propiedades físicas, como térmicas, acústicas, de conducción eléctrica.... En concreto, esta parte del capítulo se centra en la determinación de las propiedades ópticas (absorbancia) de un fluido ER en reposo en función de la intensidad de campo eléctrico aplicado, la concentración de partículas y la viscosidad del medio dispersante.

### **7.3.2. METODOLOGÍA.**

Se evaluaron las variaciones temporales en la absorbancia óptica de suspensiones de hematites (Aldrich) en aceite de silicona (Fluka), de viscosidades 0.02, 0.10, 0.35 y 1.00 Pa·s. Las concentraciones de sólidos en fracción de volumen estuvieron comprendidas entre 0.1 y 1.5%.

Para realizar las medidas de absorbancia se empleó un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic 601 (USA). Las muestras se colocaron en cubetas de plástico de 1,5 ml de volumen con un paso de luz de 3,2 mm. El haz de luz, cuya longitud de onda fue de 550 nm en todas las experiencias, incidió sobre la muestra a 1,5 cm desde la base de la célula.

Un par de electrodos de acero inoxidable, situados en las paredes de la cubeta y, por tanto, en dirección perpendicular al haz incidente (Fig. 7.19), permitieron

aplicar el campo eléctrico deseado. Este fue generado mediante una fuente de tensión continua Silver Electronics RPS 712MB y amplificado mil veces con un dispositivo Trek High Voltage Amplifier 609-E6 (USA) proporcionando unos valores comprendidos entre 0.16 y 0.78 kV/mm. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

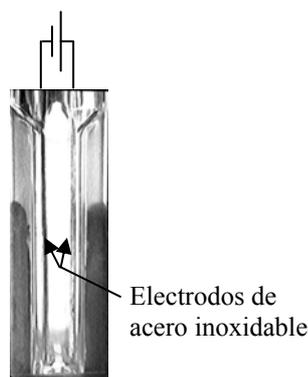


Figura 7.19 Esquema de una cubeta utilizada para la medida de la absorbancia bajo la acción del campo eléctrico.

Antes de describir el protocolo de medidas es preciso realizar un breve comentario sobre el calibrado del sistema. Aunque las partículas en suspensión absorben la mayor parte de la radiación incidente, el medio dispersante también posee una cierta absorbancia. Es por ello que, antes de cada medida, el espectrofotómetro se calibró tomando como estado de referencia el de una célula llena de aceite de silicona, con objeto de eliminar esta pequeña contribución.

Teniendo en cuenta esto, la rutina que se empleó en el proceso de medida fue la siguiente:

- a. En primer lugar, se procedió a la redispersión de la muestra con objeto de eliminar cualquier estructura preexistente y garantizar, de este modo, las mismas condiciones iniciales en todas las experiencias.
- b. A continuación, se midió la absorbancia durante un minuto con objeto de establecer su valor inicial,  $A_0$ , para realizar su posterior normalización,  $A_n = A/A_0$ .

- c. Por último, se aplicó el campo eléctrico y se evaluaron los cambios en la absorbancia durante una (para aceite de silicona de 20 mPa·s) o dos horas (para aceites de viscosidad superior a la anterior).

### 7.3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### A. Efecto de la sedimentación de partículas.

Antes de proceder al estudio de los cambios en la absorbancia debidos a la acción del campo eléctrico, se llevaron a cabo diversas experiencias para determinar el posible efecto de la sedimentación de las partículas. Para ello se midió la turbidez de las suspensiones, en ausencia de campo, hasta que el valor de la absorbancia normalizada,  $A_n$ , fue inferior a 0.2. Se definió el *tiempo de sedimentación* como el tiempo necesario para que  $A_n$  alcance un valor de 0.9, lo que indicaría una sedimentación apreciable de los sólidos en la suspensión. En la Figura 7.20 se muestran los resultados obtenidos para distintas concentraciones de partículas dispersas en aceite de silicona de 20 mPa·s. En todos los casos puede apreciarse cómo el *tiempo de sedimentación* es claramente superior a una hora y, por tanto, el efecto de la sedimentación en los experimentos siguientes (de una hora de duración precisamente) será despreciable.

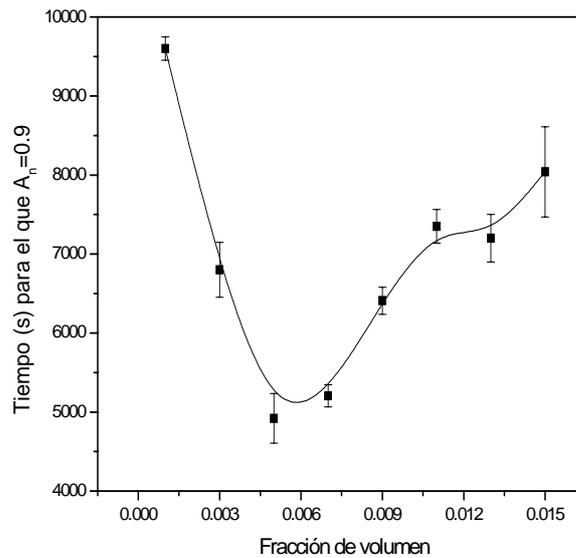
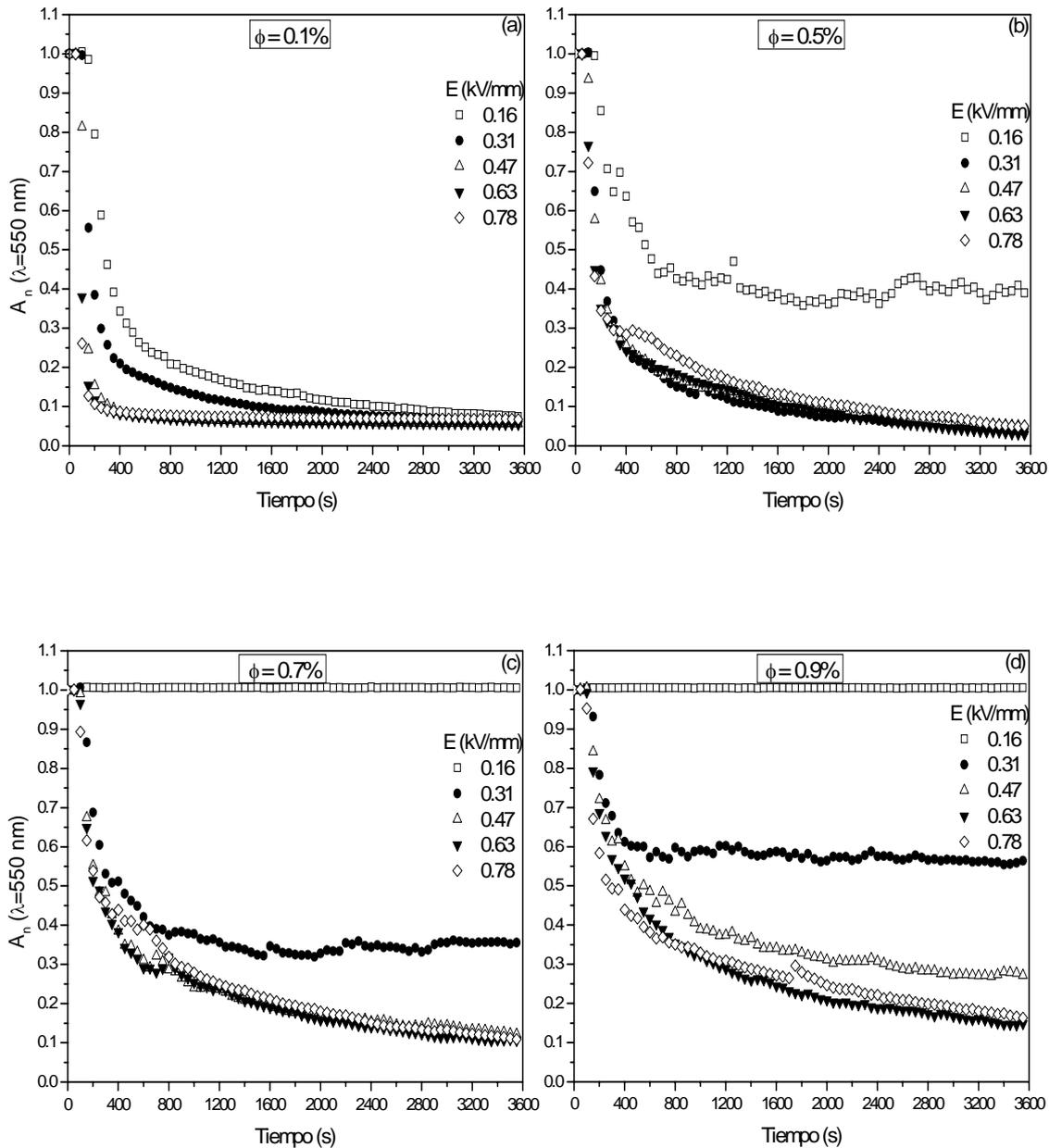


Figura 7.20 Tiempo necesario para que la absorbancia normalizada,  $A_n$ , tome un valor igual a 0.9 vs. la fracción de volumen de partículas. Viscosidad del aceite de silicona 20 mPa·s.

Cabe resaltar la dependencia de este tiempo característico con la fracción de volumen de sólidos,  $\phi$ . Se observa un decrecimiento de este para suspensiones muy diluidas mientras que para concentraciones superiores a 0.5% hay un aumento en el *tiempo de sedimentación*. Una posible explicación a este fenómeno vendría dada por el hecho de que a pequeñas fracciones de volumen, las partículas forman agregados que sedimentan más rápidamente conforme aumenta la concentración de sólidos; sin embargo, cuando esta concentración excede un cierto valor crítico, las interacciones hidrodinámicas entre estos agregados son cada vez más intensas lo que se traduce en un aumento efectivo de la viscosidad del medio y, por tanto, en un proceso de sedimentación más lento.

### B. Efecto de la intensidad del campo eléctrico y la fracción de volumen en la absorbancia.

La Figura 7.21 (a-f) muestra los valores de absorbancia normalizada,  $A_n$ , de suspensiones con distintas fracción de volumen (0.1-1.5%) sometidas a campos eléctricos de intensidad comprendida entre 0.16 y 0.78 kV/mm durante una hora.



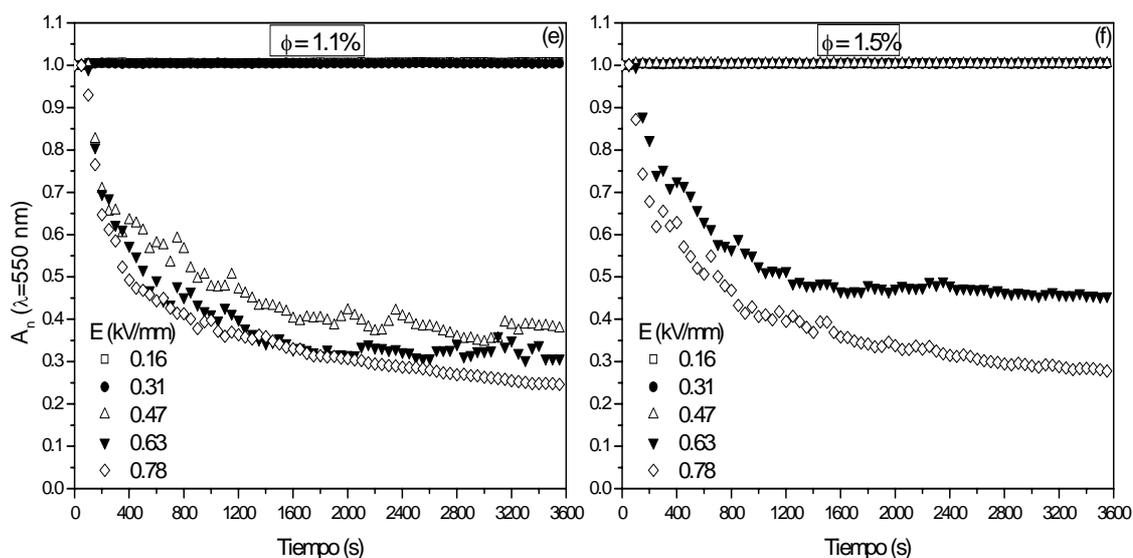


Figura 7.21 Absorbancia normalizada,  $A_n$ , en función de la intensidad de campo eléctrico,  $E$ , y del tiempo, para suspensiones de distintas fracciones de volumen de sólidos: (a) 0.1%, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 0.9%, (e) 1.1% y (f) 1.5%.

Antes de nada, es preciso destacar los grandes cambios que la aplicación de campos eléctricos provoca sobre la absorbancia de las suspensiones respecto a su valor en ausencia de voltaje externo. En este caso las muestras exhiben una absorbancia constante debido a que su fase dispersa está homogéneamente distribuida.

Sin embargo, la turbidez de las suspensiones presenta un comportamiento muy diferente bajo la acción de campo eléctrico. Considérense, por ejemplo, los resultados obtenidos para la fracción de volumen,  $\phi$ , más pequeña, 0.1% (Fig. 7.21(a)). Los valores de absorbancia de las suspensiones decrecen siguiendo una tendencia hiperbólica, más pronunciada cuanto mayor es la intensidad de campo aplicado, hasta converger en un mismo plateau a tiempos suficientemente elevados. Un comportamiento similar puede observarse para una concentración superior,  $\phi=0.5\%$  (Fig. 7.21(b)): las curvas decrecen con el tiempo de aplicación del campo y colapsan en un plateau final salvo en el caso de una intensidad de 0.16 kV/mm, donde este plateau es de mayor magnitud. A medida que aumenta la fracción de volumen, el valor alcanzado por este plateau (0.16 kV/mm) crece para, finalmente, tomar un valor igual a la unidad cuando  $\phi=0.7\%$  (Fig. 7.21(c)). Una evolución

semejante se aprecia para intensidades de campo eléctrico de 0.31 y 0.47 kV/mm. Los valores de absorbancia caen siguiendo una dependencia hiperbólica hasta alcanzar un plateau tanto mayor cuanto más concentradas son las suspensiones llegando, finalmente, a alcanzar un valor constante e igual a la unidad para fracciones de volumen suficientemente elevadas, 0.9 y 1.1%, respectivamente (Fig. 7.21(e, f)).

Por el contrario, esta tendencia en las medidas de absorbancia no fue observada para campos eléctricos más intensos, 0.63 y 0.78 kV/mm, para los que, con independencia de la concentración de hematites –en régimen diluido–, sólo pudo apreciarse el decrecimiento mencionado anteriormente hasta alcanzar un plateau de valor independiente de la fracción de volumen considerada.

Aunque la justificación plena de los resultados anteriores requiere un análisis estructural de la suspensión que se llevará a cabo más adelante, sí que pueden extraerse ya ciertas conclusiones relevantes:

- a. Es destacable que el tiempo de respuesta, es decir, el tiempo necesario para observar cambios en la absorbancia de la suspensión es del orden de las decenas de segundos, resultado coincidente con el obtenido mediante técnicas reológicas.
- b. Las propiedades ópticas de un fluido ER son muy sensibles a la aplicación del campo externo, lo que se manifiesta en un comportamiento que es una función compleja de la intensidad de campo y la fracción de volumen.
- c. Por ejemplo, los resultados anteriores demuestran la existencia de dos fracciones de volumen críticas,  $\phi_{c1}$  y  $\phi_{c2}$ , que marcan tres comportamientos bien diferenciados en la absorbancia óptica. Así para suspensiones muy diluidas ( $\phi < \phi_{c1} \sim 0.3\%$ ), la absorbancia presenta el mismo comportamiento independientemente de la intensidad del campo, que sólo afecta a la velocidad de respuesta del sistema. Para concentraciones de partículas mayores,  $\phi_{c1} < \phi < \phi_{c2} \sim 1\%$ , por el contrario, sí se

observa un efecto distinto para campos de pequeña magnitud: la presencia de una absorbancia final creciente con la fracción de volumen. Por último, para suspensiones más concentradas,  $\phi > \phi_{c2}$ , sólo campos eléctricos de elevada intensidad dan lugar a cambios significativos en la absorbancia normalizada (Figura 7.22).

- d. De todo lo anterior se deduce también la existencia de un campo crítico,  $E_c$ , aproximadamente igual a 0.5 kV/mm. Los campos eléctricos por encima de esta intensidad dan lugar invariablemente a una reducción de la absorbancia (Figura 7.22).
- e. Por último, merece la pena destacar el papel del campo eléctrico en la estabilidad de las suspensiones. Los campos eléctricos de intensidad inferior a  $E_c$  contribuyen a incrementar la estabilidad de la suspensión frente a la sedimentación, como demuestran la constancia en los valores de absorbancia (iguales a la unidad) persistentes mientras el campo se mantiene aplicado sobre la suspensión.

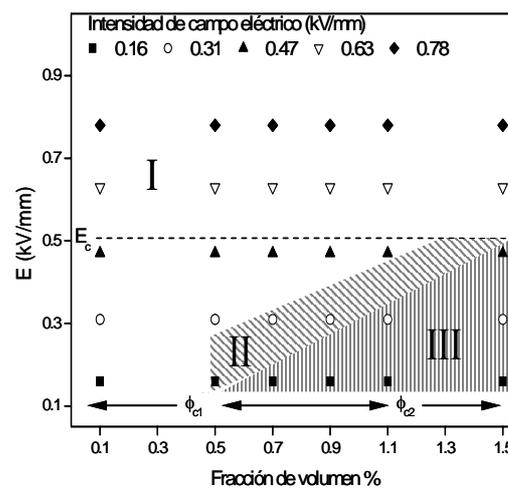


Figura 7.22 Comportamiento observado en la absorbancia para distintas intensidades de campo eléctrico y fracción de volumen: (I) decrecimiento continuo, (II) absorbancia final (plateau en Figura 21) creciente con  $\phi$  y (III) absorbancia constante en el tiempo e igual a 1.

### C. Efecto de la viscosidad del medio dispersante.

En este epígrafe se pretende analizar un factor más, la viscosidad del medio dispersante,  $\eta_m$ , en el estudio de las propiedades ópticas de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona. Con objeto de facilitar este análisis, se considerará una única intensidad de campo eléctrico, 0.78 kV/mm, en todos los experimentos. La razón por la que se ha elegido este valor reside en el hecho de que los campos de intensidad superior al valor crítico  $E_c$  dan lugar siempre al mismo comportamiento en la absorbancia, es decir, un decrecimiento hiperbólico más pronunciado cuanto más concentrado es el sistema (Figura 7.23(a)).

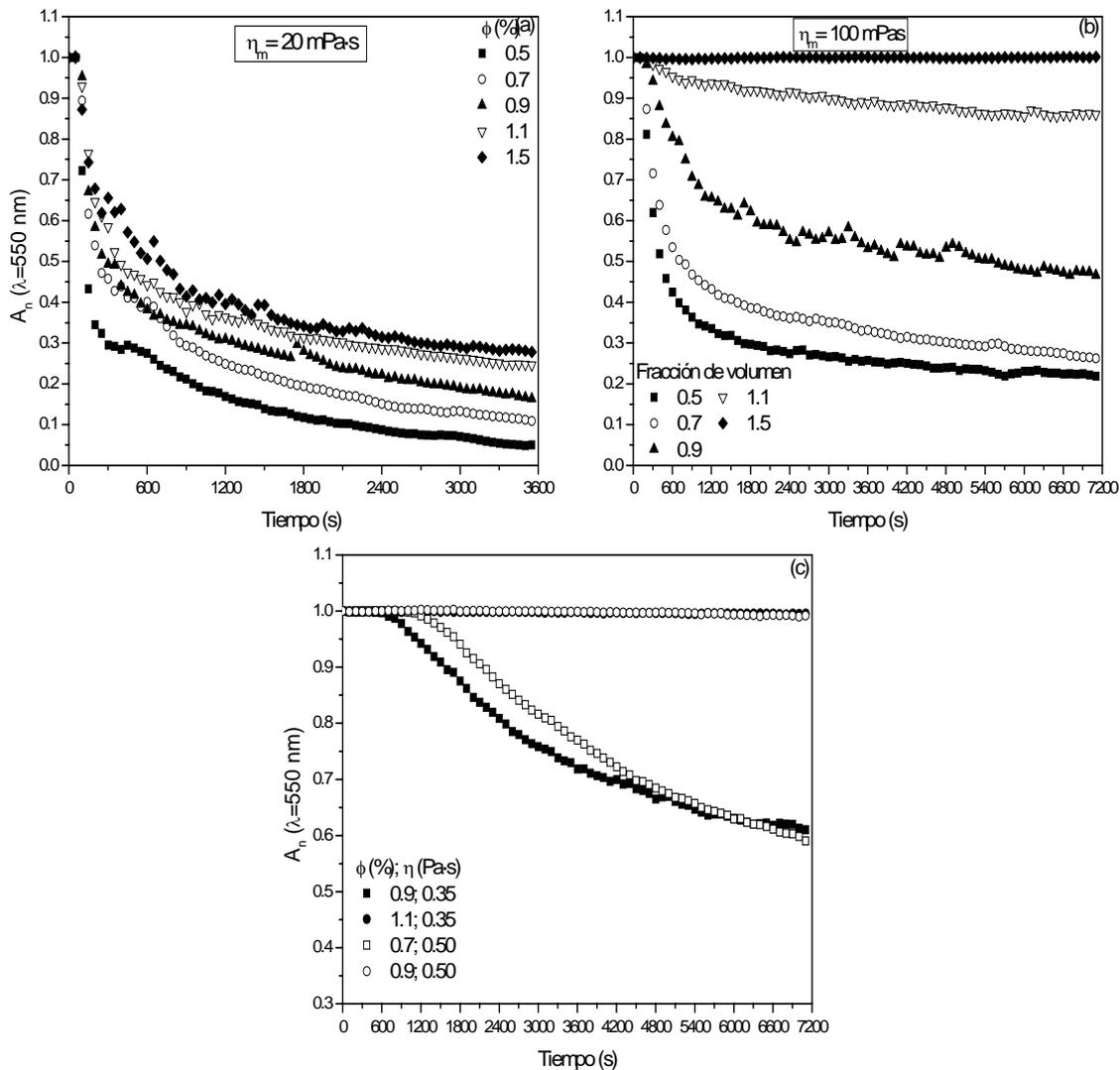


Figura 7.23 Absorbancia normalizada,  $A_n$ , en función del tiempo y la viscosidad del medio dispersante: (a) 0.02, (b) 0.1, (c) 0.35 y 0.5 Pa·s.  $\phi$  entre 0.5 y 1.5%, y  $E = 0.78 \text{ kV/mm}$ .

Sin embargo, cuando se considera una viscosidad mayor del aceite de silicona, 0.1 Pa·s, por ejemplo, se encuentra un comportamiento muy diferente al del caso anterior. Así, en la Figura 7.23(b) se observa una evolución en los valores de la absorbancia similar al obtenido con un aceite de silicona menos viscoso y campos eléctricos de intensidad pequeña y moderada: en suspensiones muy diluidas, un decrecimiento hiperbólico en la absorbancia, que alcanza un plateau final que aumenta de valor conforme crece la fracción de volumen de hematitas hasta que para una concentración suficientemente elevada, 1.5% en este caso, ya no se observa ningún cambio en los valores de absorbancia normalizada.

Una tendencia similar pudo apreciarse para medios de dispersión de viscosidades superiores, 0.35 y 0.5 Pa·s, pero en estos casos las fracciones de volumen a las que se alcanzaba un valor constante en la absorbancia fueron menores, 1.1 y 0.7%, respectivamente (Fig. 7.23(c)).

En resumen, viscosidades mayores dan lugar a un incremento del campo crítico  $E_c$  (por encima del cual sólo se produce un descenso en la absorbancia) y a un descenso de la fracción de volumen crítica  $\phi_{c2}$  (por encima de la cual no hay cambios en la absorbancia para intensidades de campo pequeñas). Los resultados anteriores demuestran que el agente dispersante no es simplemente un medio portador, aislante y pasivo sino que juega un papel importante en el comportamiento de los materiales ER: la viscosidad de la fase dispersante ejerce un efecto significativo sobre la formación de un estado estructurado en un fluido ER y, por tanto, sobre sus propiedades ópticas (y reológicas, naturalmente). Un estudio más detallado de la influencia de la viscosidad en el comportamiento de las suspensiones se realizará en la sección dedicada al análisis estructural de las mismas al final de este capítulo.

## **7.4. PROPIEDADES ELECTORREOLÓGICAS A PEQUEÑAS DEFORMACIONES.**

### **7.4.1. INTRODUCCIÓN.**

Hasta ahora se ha estudiado el comportamiento ER del sistema óxido férrico-aceite de silicona en dos situaciones bien distintas: por un lado, sometido a la acción de campos de esfuerzo y, por otro, en estado de reposo. El objetivo de esta sección es analizar, precisamente, la transición entre ambas situaciones, es decir, caracterizar la respuesta ER del fluido a muy pequeñas deformaciones para describir su evolución desde un estado inicial en reposo hasta otro final de flujo estacionario.

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento mucho más complejo que el descrito por el modelo de Bingham, empleado tradicionalmente en la descripción de estos sistemas. Este modelo sólo considera la situación de flujo estacionario y no contempla las propiedades reológicas por debajo del esfuerzo umbral (considerando el sistema como un sólido). Sin embargo, la aplicación de pequeñas deformaciones permite tener acceso a las citadas propiedades demostrando la existencia de una deformación real y finita.

En esta parte del capítulo, se expone, por tanto, un estudio detallado de cada una de las distintas fases del comportamiento reológico por las que pasa un fluido ER al aumentar la deformación a la que se ve sometido, tomando como variables la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen.

### **7.4.2. METODOLOGÍA.**

Se han evaluado las propiedades reológicas a pequeñas deformaciones de suspensiones de hematites en aceite de silicona de viscosidad,  $\eta_m$ , igual a 1 Pa·s. Las fracciones de volumen de las muestras variaron entre 15 y 25%. Las suspensiones se prepararon mediante la adición gradual de las partículas de óxido férrico al aceite de silicona y la agitación manual de la muestra. No se añadió más fase sólida, hasta asegurar la desaparición de agregados en el fondo del recipiente con objeto de

garantizar una buena redispersión de la muestra. Después de 30 minutos, se obtuvieron suspensiones completamente homogéneas, lo que no hizo necesario el empleo de aditivos o surfactantes.

Con el fin de tener acceso al comportamiento reológico de las suspensiones a muy pequeñas deformaciones, se empleó un dispositivo experimental diseñado en la Universidad Tecnológica de Varsovia por el Profesor Janusz Płocharski (Figura 7.24). La principal ventaja que presente este sistema respecto a la mayoría de los reómetros de esfuerzo controlado, los más extendidos en la caracterización de fluidos ER, reside en la capacidad de aplicar esfuerzos extremadamente pequeños con la suficiente precisión.

Este dispositivo de medida consiste en un sistema de cilindros concéntricos en el que el cilindro interior, de 2 cm de diámetro y 2.5 cm de altura, permanece fijo mientras que el cilindro exterior, de 2.2 cm de diámetro, puede rotar gracias a un par de resortes a los que esta conectado. El esfuerzo aplicado a la muestra y la deformación que esta experimenta se determinan, conocidas las dimensiones geométricas de la célula de medida, mediante la fuerza necesaria para deformar el muelle y la elongación de este, respectivamente. Gracias a un par de transductores conectados a los resortes y, a su vez, a una unidad de adquisición de datos, estos parámetros pueden transferirse a un ordenador personal. Para más detalles sobre el método de construcción y todas las características técnicas de los elementos empleados puede consultarse PŁOCHARSKI y cols. (2005). El campo eléctrico continuo aplicado entre los cilindros interno y externo (toma de tierra) estuvo comprendido entre 1 y 4 kV/mm.

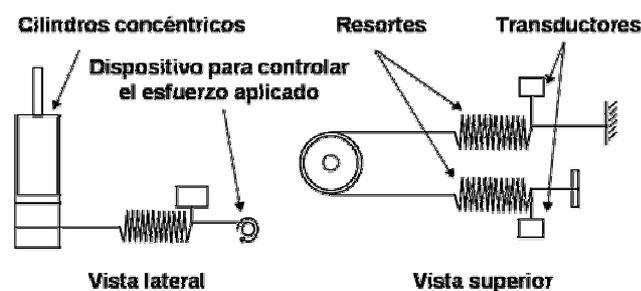


Figura 7.24 Esquema del dispositivo de medida diseñado.

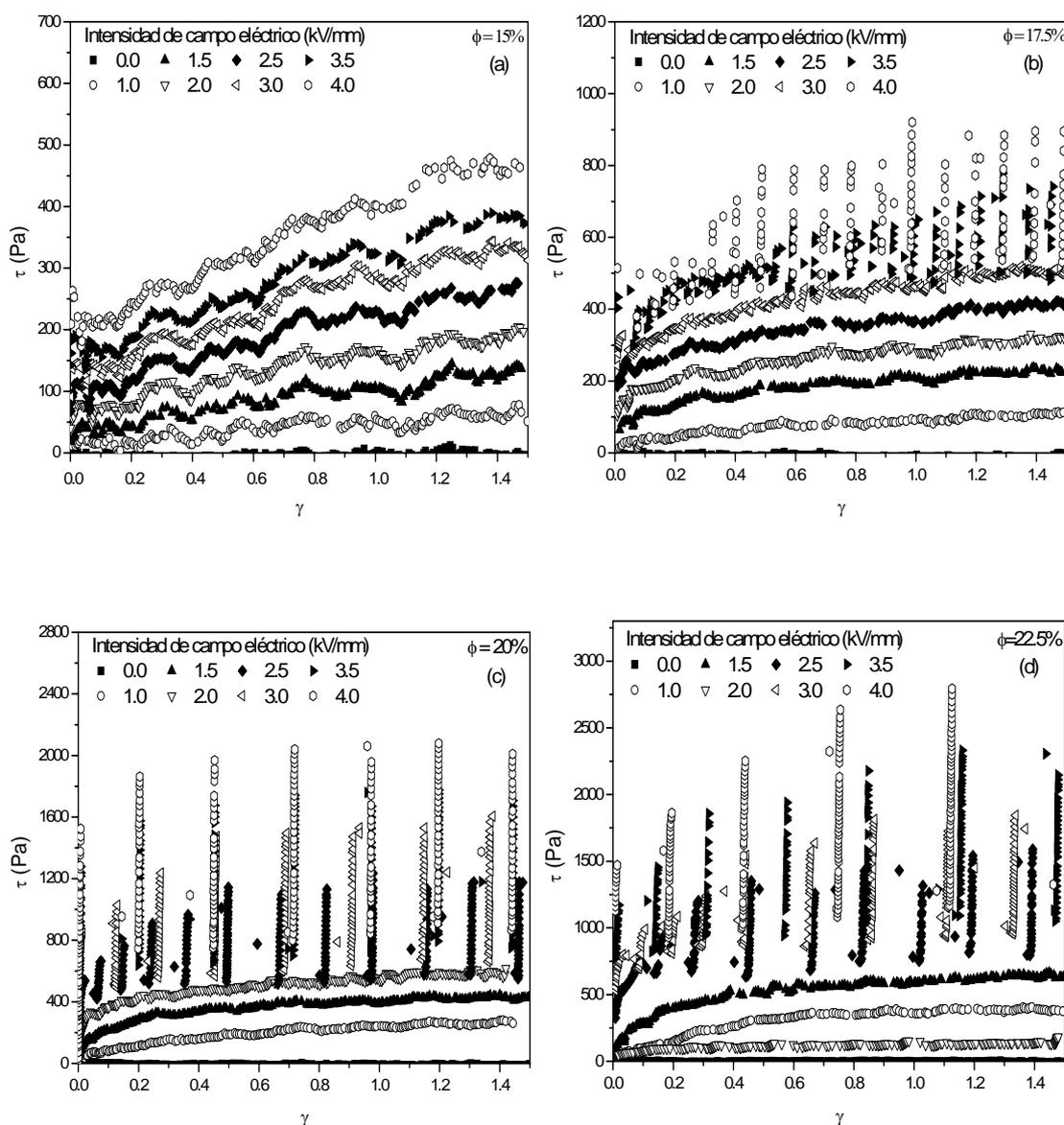
El protocolo de medida, realizado a temperatura ambiente ( $\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), consistió en los siguientes procesos:

- a. Previamente a cada prueba, se cargó una nueva muestra en el cilindro externo y, para asegurar una adecuada redispersión, fue sometida a un proceso de pre-cizalla durante un minuto. De esta forma, como en todos los experimentos descritos hasta ahora, se garantiza la homogeneidad de la suspensión y las mismas condiciones iniciales en todas las experiencias.
- b. Posteriormente, se aplicó un campo eléctrico a la muestra en reposo. Como ya se mencionó al principio de este capítulo, la formación completa de la estructura inducida por el campo en un fluido ER puede prolongarse durante varias decenas de segundos (MARTIN y cols., 1998; OTSUBO y EDAMURA, 1996, 1997; OTSUBO y cols., 1991; SPRECHER y cols., 1987). En concreto, las suspensiones de hematites-óxido férrico al 2% en fracción de volumen poseen un tiempo de respuesta de 40 s, aproximadamente, por lo que se estableció un tiempo de estructuración de 60 s para estos experimentos.
- c. Finalmente, y con el campo eléctrico actuando, se aplicaron esfuerzos de cizalla sobre las muestras hasta que estas alcanzaron unos valores de deformación de 1.5. Para cada una de las intensidades de campo, esta experiencia se repitió tres veces comprobándose una buena reproducibilidad de los resultados.

### 7.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### A. Propiedades ER a pequeñas deformaciones.

La Figura 7.25 (a-e) muestra las curvas de esfuerzo,  $\tau$ , frente a deformación,  $\gamma$ , correspondientes a las distintas concentraciones de partículas e intensidades de campo eléctrico indicadas en el epígrafe anterior.



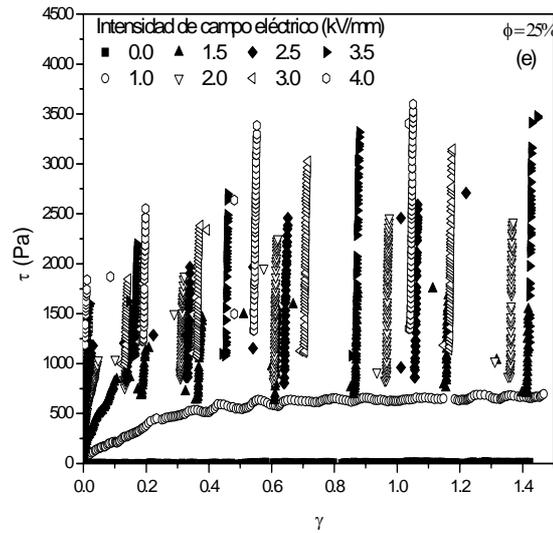


Figura 7.25 Esfuerzo de cizalla frente a deformación para las intensidades de campo eléctrico indicadas y fracciones de volumen: (a) 15%, (b) 17.5%, (c) 20%, (d) 22,5% y (e) 25%.

Un análisis preliminar de esta figura muestra cuán diferentes son las propiedades reológicas de las suspensiones en ausencia y presencia del campo eléctrico. Así, en el primer caso, las muestras manifiestan un comportamiento mecánico típico de un sistema líquido, es decir, una deformación continua bajo cualquier esfuerzo aplicado. Por el contrario, cuando las suspensiones están sometidas a la acción de un campo externo pueden observarse diversos regímenes de flujo (muy distintos entre sí y, a su vez, distintos al de un líquido puro) pueden observarse. Para  $E$  y  $\phi$  pequeñas -efecto ER moderado-, el esfuerzo de cizalla aumenta de forma abrupta e inmediata hasta alcanzar una región de saturación, aproximadamente constante, a elevadas deformaciones. Sin embargo, cuando la magnitud del efecto ER crece, es decir,  $E$  y  $\phi$  mayores, el perfil de flujo es discontinuo.

Con objeto de realizar una descripción más detallada de estos resultados, se considerarán, en primer lugar, las propiedades reológicas correspondientes a una respuesta ER moderada (es decir, curvas sin discontinuidades). El régimen continuo de flujo que puede observarse en este caso es similar al que manifiestan muchas suspensiones que poseen una cierta estructura interna (MAKOSKO, 1994): a medida que el sistema se deforma, el esfuerzo de cizalla aumenta rápidamente (región de pre-fluencia) hasta alcanzar, después de una pequeña región de transición, un valor

aproximadamente constante cuando se desarrolla un flujo estable. Esta última región, correspondiente a grandes deformaciones y conocida como región de post-fluencia, es la estudiada, normalmente, en las experiencias en estado estacionario (epígrafes 6.3.1 y 7.3.2.1, por ejemplo).

El comportamiento mecánico observado, tan diferente al de un líquido, puede explicarse fácilmente si se consideran los cambios estructurales que tienen lugar en un sistema estructurado sometido a un proceso de cizalla. A muy pequeñas deformaciones, las estructuras en el seno de la suspensión poseen una cierta elasticidad, y por ello se observa una relación proporcional entre  $\tau$  y  $\gamma$ , similar a la de un cuerpo sólido elástico. Sin embargo, una vez que se excede un esfuerzo crítico, se alcanza una región de transición donde la estructura del sistema comienza a romperse. Cuando este proceso de ruptura finaliza, la suspensión, bajo la acción de un campo de esfuerzos, se comporta como un sistema líquido puro en condiciones de flujo estacionario, observándose, por tanto, un plateau en las curvas  $\tau$  vs.  $\gamma$ .

Es preciso, no obstante, destacar ciertas diferencias en la zona de post-fluencia entre las “suspensiones (estructuradas) convencionales” y los fluidos ER. En el primer caso, esta región se caracteriza por un esfuerzo de cizalla constante mientras que en el segundo se observa un aumento no despreciable del mismo. El origen de estas diferencias reside en la distinta naturaleza del proceso de estructuración en uno y otro caso. Así, en las “suspensiones convencionales”, este proceso es de tipo físico-químico, por ejemplo, la presencia de un gel de sílice, la disposición de las partículas en “castillo de naipes” en una suspensión de arcilla, etc. Esto implica que, una vez rota la estructura de la muestra, es decir, superado un esfuerzo crítico (del que hablaremos posteriormente), el sistema continuará fluyendo sin ninguna oposición mientras no se permita una reestructuración (en reposo) de la misma. Por el contrario, el campo eléctrico aplicado continuamente (como en los experimentos descritos hasta ahora) provoca no sólo la formación de una estructura inicial, que comienza a destruirse para grandes esfuerzos aplicados, sino que, además, origina una permanente reestructuración del sistema lo que se manifiesta en la necesidad de aplicar un esfuerzo de cizalla creciente, y no constante, para que el sistema continúe fluyendo (Figura 7.25).

Una vez descritas las propiedades reológicas generales de un fluido ER y las diferencias esenciales entre estas y las correspondientes a un “sistema convencional estructurado”, se procederá a un análisis más cuantitativo del comportamiento ER. Para ello, considérese, por ejemplo, la Figura 7.26 donde se muestran con más detalle la relación  $\tau$  vs.  $\gamma$  para una suspensión al 17.5% en fracción de volumen y un campo eléctrico de 3.0 kV/mm. En este gráfico puede observarse, en primer lugar, que las curvas de esfuerzo no pueden describirse, únicamente, en términos de las regiones de pre- y post- fluencia, citadas anteriormente, sino que es necesario considerar, además, una tercera, de transición entre ambas (zona de fluencia). De acuerdo con esto, los distintos estadios por los que pasan las propiedades mecánicas de un fluido ER y los correspondientes modelos reológicos con los que este puede describirse son:

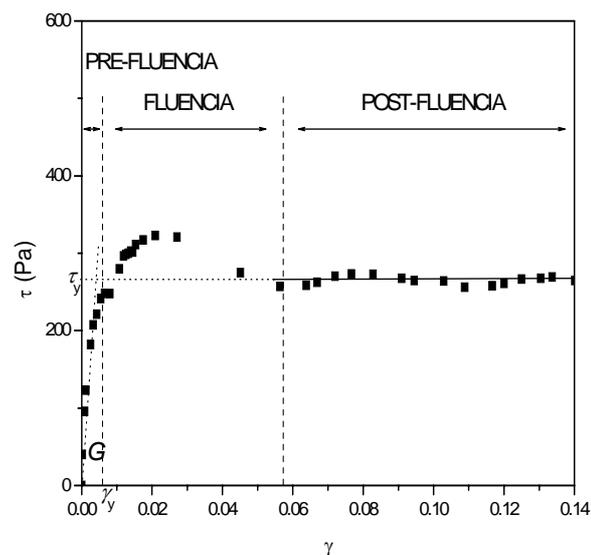


Figura 7.26 Distintas etapas en las que se puede describir la relación esfuerzo-deformación para una suspensión al 17.5% en fracción de volumen bajo la acción de un campo eléctrico de 3.0 kV/mm.

- a. Región de pre-fluencia. Se observa una dependencia lineal entre el esfuerzo y la deformación,  $\tau = G\gamma$ , donde  $G$  es el módulo de rigidez. Esta relación indica que un fluido ER presenta un comportamiento elástico, es decir, una deformación recuperable

siempre que no se exceda una deformación crítica o de fluencia,  $\gamma_y$ .

Por tanto, y en estas condiciones de medida, un modelo de sistema viscoelástico lineal es adecuado para describir sus propiedades reológicas.

- b. Zona de fluencia. Una vez superada la deformación de fluencia,  $\gamma_y$ , la estructura de la suspensión comienza a degradarse de forma tal que el sistema no puede recuperarse de la deformación alcanzada. Bajo estas condiciones, la suspensión ER exhibe una elasticidad ( $\tau$  aumenta con  $\gamma$ ) no lineal y puede ser descrita como un cuerpo viscoelástico-plástico.
- c. Zona de post-fluencia. Para esfuerzos de cizalla aún mayores, el sistema se deforma permanentemente, es decir, fluye. Esta es la región caracterizada normalmente en los experimentos de flujo en estado estacionario y donde el modelo de plástico de Bingham (caracterizado por la viscosidad plástica,  $\eta(\infty)$ , y el esfuerzo umbral,  $\tau_y$ ) puede emplearse para describir las propiedades del fluido ER.

Antes de proseguir, merece la pena hacer un inciso para comentar que parte de estos resultados se podían haber deducido, al menos parcialmente, de experimentos anteriores. En efecto, considérese la Figura 7.3, correspondiente a la medida del tiempo de respuesta de las suspensiones, donde la viscosidad aparente,  $\eta$ , aparece como función del tiempo,  $t$ , para distintas fracciones de volumen. Teniendo en cuenta que, en la fase de estructuración<sup>4</sup>, las suspensiones están sometidas a una velocidad de deformación constante e igual a  $0.03 \text{ s}^{-1}$ , las curvas de esta figura pueden representarse, aproximadamente, en función del esfuerzo y la deformación sin más que realizar un par de sencillas operaciones aritméticas,  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$  y  $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t$ .

---

<sup>4</sup> Región (b) y (d) de la Figura 7.3.

Aunque las condiciones de medida son muy diferentes<sup>5</sup> a las de las Figuras 7.25, sí puede observarse, de forma clara, la existencia de las citadas regiones de flujo. Para tiempos inmediatamente posteriores a los 120 s (o, equivalentemente, para deformaciones pequeñas) el efecto del campo eléctrico domina al de la deformación del sistema, lo que se traduce en un aumento lineal de la viscosidad (esfuerzo) con el tiempo (deformación) similar al que refleja la Figura 7.26. No obstante, conforme aumenta el tiempo durante el que se aplica  $\dot{\gamma}$  (es decir, al incrementarse la deformación del sistema) el campo de esfuerzos domina sobre el campo eléctrico y la estructura comienza a degradarse (región de fluencia caracterizada por un máximo) hasta llegar a un estado de flujo estacionario caracterizado por una viscosidad (esfuerzo) aproximadamente constante (región de post-fluencia).

### **B. Propiedades viscoelásticas. Esfuerzo y deformación umbral y módulo de rigidez en función de la intensidad de campo eléctrico y fracción de volumen.**

A continuación, y de forma similar a como se hizo en las medidas en estado estacionario, se procederá a determinar la relación entre los parámetros característicos de cada una de estas regiones, es decir,  $\tau_y$ ,  $\gamma_y$  y  $G$ , la intensidad de campo,  $E$ , y la fracción de volumen,  $\phi$ . Nuevamente, el objetivo de este análisis es obtener la máxima información sobre la naturaleza de la estructura inducida en la suspensión, responsable del efecto ER observado.

Considérese, por ejemplo, el esfuerzo umbral como parámetro válido para describir las modificaciones que provocan  $E$  y  $\phi$  en el comportamiento plástico del material<sup>6</sup> (por las razones ya expuestas anteriormente) y que fue determinado, en este caso, mediante la extrapolación de la región de post-fluencia, de las curvas  $\tau$  vs.  $\gamma$ ,

---

<sup>5</sup> Por tanto, los valores absolutos de las propiedades medidas en uno y otro experimento no son directamente comparables.

<sup>6</sup> La viscosidad plástica,  $\eta(\infty)$ , el otro parámetro característico del modelo de Bingham, es independiente del campo eléctrico.

(Figura 7.25) a deformación nula,  $\tau_{\gamma \rightarrow 0} = \tau_y$ . La Figura 7.27 muestra la dependencia de  $\tau_y$  con a la intensidad de campo eléctrico (a) y la fracción de volumen (b).

En primer lugar, cabe destacar que tanto  $E$  como  $\phi$  originan un aumento de la plasticidad de las suspensiones aunque de forma distinta. Así, en el caso del campo eléctrico se observa una dependencia lineal<sup>7</sup> (Tabla 7.6),  $\tau_y = a + bE$ , mientras que para la concentración de partículas es una relación de tipo cuadrático (Tabla 7.7),  $\tau_y \propto \phi^2$ . Estos resultados, tal y como cabía esperar, confirman los obtenidos previamente pues se está analizando en ambos casos, la región de post-fluencia<sup>8</sup>. Es decir, las fuerzas eléctricas presentes en la suspensión son de tipo monopolar y, además, existen interacciones entre las estructuras formadas.

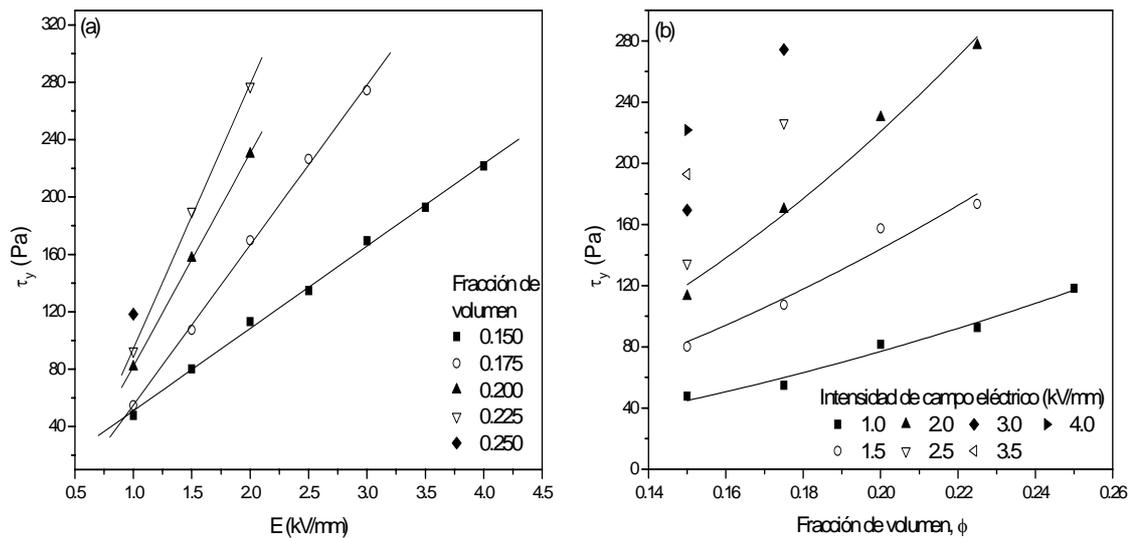


Figura 7.27 Esfuerzo umbral en función de la intensidad de campo eléctrico (a) y la concentración de partículas (b). Las líneas son el resultado del ajuste a una ley lineal,  $\tau_y \sim E$  y parabólica  $\tau_y \sim \phi^2$ , respectivamente.

<sup>7</sup> La ordenada en el origen de esta relación lineal hace referencia a la existencia de un campo eléctrico mínimo,  $E_{\min} = -a/b$ , por debajo del cual no se observa respuesta ER (HAO, 2002).

<sup>8</sup> La única diferencia entre estos resultados y los correspondientes al epígrafe 7.2.3.4, es que en el primer caso se considera el esfuerzo umbral estático y en el segundo el valor dinámico. Esta diferencia, aparentemente sólo de nomenclatura, se manifiesta en unos valores de esfuerzo umbral menores que los del esfuerzo umbral real ya que el estático subestima estos al obtenerse por extrapolación a  $\gamma$  o  $\dot{\gamma}$  nulas.

$\phi$	<b>a</b>	<b>b</b>	<b><math>\rho</math></b>
0.150	$-6 \pm 3$	$(5.74 \pm 0.13) \cdot 10^1$	0.99877
0.175	$(-5.7 \pm 0.6) \cdot 10^1$	$(1.12 \pm 0.03) \cdot 10^2$	0.99914
0.200	$(-6.6 \pm 0.3) \cdot 10^1$	$(1.484 \pm 0.018) \cdot 10^2$	0.99993
0.225	$(-9.0 \pm 0.9) \cdot 10^1$	$(1.84 \pm 0.06) \cdot 10^2$	0.99949

Tabla 7.6 Parámetros del ajuste lineal del esfuerzo umbral como función de la intensidad de campo eléctrico (Figura 7.27(a)),  $\tau_y = a + bE$ . Los datos de  $\rho$  se corresponden con el coeficiente de correlación lineal.

<b><math>E</math> (kV/mm)</b>	<b>c (Pa)</b>	<b>d</b>	<b><math>\rho^2</math></b>
1.0	$(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$1.88 \pm 0.17$	0.97907
1.5	$(3 \pm 1.5) \cdot 10^3$	$1.9 \pm 0.3$	0.95526
2.0	$(6.5 \pm 1.9) \cdot 10^3$	$2.10 \pm 0.18$	0.98791

Tabla 7.7 Parámetros de ajuste del esfuerzo umbral como función de la fracción de volumen (Figura 7.27(b)) de acuerdo a la ley potencial,  $\tau_y = c\phi^d$ .  $\rho^2$  es el coeficiente de determinación de cada ajuste.

El campo eléctrico y la fracción de volumen también ejercen un efecto considerable sobre la zona de fluencia, es decir la región de transición entre los comportamientos elástico y plástico, tal y como se observa en la Figura 7.28. La deformación umbral,  $\gamma_y$ , definida como la deformación donde la relación  $\tau - \gamma$  deja de ser lineal, decrece significativamente con el campo eléctrico (Figura 7.28(a)). Para bajas intensidades de  $E$ , este descenso es aproximadamente lineal mientras que para magnitudes de campo mayores tiende a una saturación. De esta forma, el comportamiento global de la deformación umbral puede ser descrito de acuerdo con una ley hiperbólica (Tabla 7.8) del tipo  $\gamma_y \propto E^{-1}$ .

El efecto de la fracción de volumen es similar al del campo eléctrico, es decir, un decrecimiento pronunciado conforme aumenta la concentración de sólidos, hasta alcanzar, nuevamente, una región de saturación. No obstante, la relación matemática que, en este caso, describe esta tendencia es:  $\gamma_y \propto \phi^{-2}$  (Tabla 7.9).

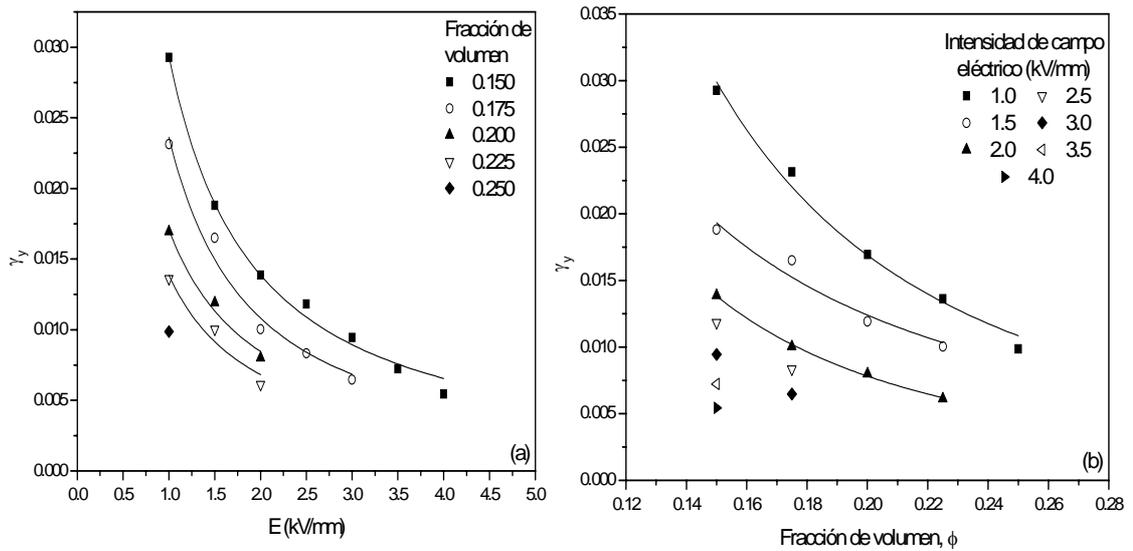


Figura 7.28 Deformación umbral en función de la intensidad de campo eléctrico (a) y la fracción de volumen (b). Las líneas son el resultado a un ajuste hiperbólico de primer,  $\gamma_y \sim E^{-1}$ , y segundo orden,  $\gamma_y \sim \phi^2$ , respectivamente.

$\phi$	<b>a</b>	<b>b</b>	$\rho^2$
0.150	$(2.94 \pm 0.07) \cdot 10^2$	$-1.08 \pm 0.04$	0.99376
0.175	$(2.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$	$-1.13 \pm 0.09$	0.98205
0.200	$(1.71 \pm 0.08) \cdot 10^2$	$-1.02 \pm 0.13$	0.98542
0.225	$(1.39 \pm 0.11) \cdot 10^2$	$-1.02 \pm 0.24$	0.95287

Tabla 7.8 Parámetros del ajuste por mínimos cuadrados de la deformación umbral en función de la intensidad de campo eléctrico (Figura 7.28(a)),  $\gamma_y = aE^b$ . Los datos de  $\rho^2$  se corresponden con el coeficiente de determinación.

<b>E (kV/mm)</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	$\rho^2$
1.0	$(6.9 \pm 1.6) \cdot 10^{-4}$	$-1.98 \pm 0.13$	0.98875
1.5	$(1.03 \pm 0.45) \cdot 10^{-3}$	$-1.5 \pm 0.3$	0.95495
2.0	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$-1.98 \pm 0.06$	0.99818

Tabla 7.9 Parámetros de ajuste de la deformación umbral en función de la fracción de volumen (Figura 7.28(b)) de acuerdo con la ley potencial  $\gamma_y = c\phi^d$ .  $\rho^2$  es el coeficiente de determinación de cada ajuste.

Al igual que se hizo con el esfuerzo umbral, conviene realizar una pausa para analizar estos resultados. Cabe destacar que tanto la tendencia decreciente con  $E$  y  $\phi$  como los valores de deformación umbral obtenidos, están de acuerdo con los resultados encontrados teórica y experimentalmente ( $\gamma_y \in [0.003, 0.008]$ ) por otros autores (GAMOTA y FILISKO, 1991, KAMATH y WERELEY, 1997; PAN y MCKINLEY, 1997; PARTHASARATHY y KLINGENBERG, 1996).

Estos datos son también coherentes con el hecho de que intensidades de campo eléctrico y/o fracciones de volumen crecientes provocan una mayor solidificación de la suspensión y, por tanto, un efecto ER más intenso ( $\tau_y$  más grandes) lo que se traduce en que, cuanto más rígido es el sistema, menor es la deformación que puede soportar antes de romperse.

Pero, además, este resultado también había sido observado previamente en la determinación del tiempo de respuesta,  $t_r$ , de las suspensiones (Figura 7.4). En efecto, si de nuevo se considera la transformación  $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t$ , este tiempo de respuesta es, igual a una deformación máxima<sup>9</sup>,  $\gamma_{\max} = \dot{\gamma} \cdot t_r$ , que también decrece con la fracción de volumen.

Por último, considérese la región de pre-fluencia, es decir, aquella en la que el fluido ER puede considerarse como un cuerpo viscoelástico lineal. Esto implica la existencia de una relación lineal entre el esfuerzo aplicado sobre el sistema y la deformación que este alcanza, es decir,  $\tau = G\gamma$  donde  $G$  es el módulo de rigidez. La Figura 7.29 muestra la dependencia de este parámetro con la intensidad de campo eléctrico (a) y la fracción de volumen (b). De acuerdo con estos datos,  $G$  aumenta de

---

<sup>9</sup> Es preciso tener en cuenta que, aunque  $\gamma_{\max} = \dot{\gamma} \cdot t_r$  como la deformación umbral es un indicador de la creciente solidificación del sistema (con  $E$  y  $\phi$ ), sus valores, por definición, no son iguales.  $\gamma_y$  es el valor de la deformación a partir del cual no se observa una relación lineal en las curvas  $\tau - \gamma$  (es decir, el comienzo de la zona de fluencia) mientras que  $\gamma_{\max}$  es el valor para el que se alcanza un máximo en el valor de esfuerzo de cizalla en dicha zona de fluencia, por lo que siempre se verifica  $\gamma_{\max} \gg \gamma_y$ . Además, conviene recordar que, puesto que las condiciones de medida son distintas, las curvas en las Figuras 7.4 y 7.30(b) no son comparables en valor absoluto.

forma parabólica con el campo externo (Tabla 7.10),  $G \propto E^2$ , y crece con la concentración de partículas según una ley potencial  $G \propto \phi^m$  con  $m \approx 4$  (Tabla 7.11).

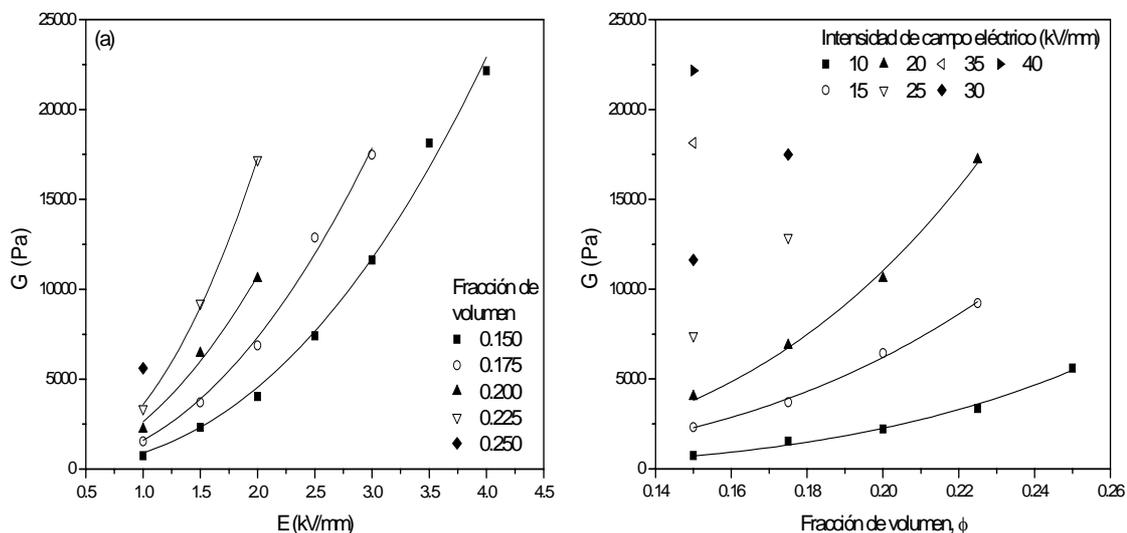


Figura 7.29 Módulo de rigidez en función de la intensidad de campo eléctrico (a) y la fracción de volumen (b). Las líneas son el resultado de un ajuste a leyes del tipo  $G \sim E^2$  y  $G \sim \phi^4$ , respectivamente

$\phi$	a	b	$\rho^2$
0.150	$(9 \pm 1.5) \cdot 10^2$	$2.33 \pm 0.13$	0.9931
0.175	$(1.6 \pm 0.25) \cdot 10^3$	$2.19 \pm 0.15$	0.98892
0.200	$(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$2.02 \pm 0.28$	0.98892
0.225	$(3.6 \pm 2.3) \cdot 10^2$	$2.26 \pm 0.10$	0.99887

Tabla 7.10 Parámetros del ajuste lineal del módulo de rigidez como función de la intensidad de campo eléctrico (Figura 7.29(a)),  $G = aE^b$ . Los datos de  $\rho^2$  se corresponden con el coeficiente de determinación lineal.

$E$ (kV/mm)	c (Pa)	d	$\rho^2$
10	$(1.34 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$4.0 \pm 0.3$	0.99133
15	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^6$	$3.45 \pm 0.18$	0.99615
20	$(4.17 \pm 0.11) \cdot 10^6$	$3.69 \pm 0.17$	0.99713

Tabla 7.11 Parámetros de ajuste del modulo elástico como función de la fracción de volumen (Figura 7.29(b)) de acuerdo a la ley potencial,  $G = c\phi^d$ .  $\rho^2$  es el coeficiente de determinación de cada ajuste.

Estos resultados, que coinciden con los obtenidos por otros autores<sup>10</sup> con sistemas diferentes (GAMOTA y FILSKO, 1991; MCLEISH y cols., 1991; PARTHASARATHY y KLINGENBERG, 1996), confirman lo que, al menos, intuitivamente, podía afirmarse respecto a la acción estructurante de  $E$  y  $\phi$ , es decir, un mayor efecto ER provoca una mayor solidificación de la suspensión, lo que se traduce en un incremento de su energía elástica. Pero, además, también son resultados que cabía esperar ya que el módulo de rigidez puede definirse, de forma aproximada, como  $G \approx \tau_y / \gamma_y$  y, según esta relación, la tendencia que sigue  $G$  es compatible con las del esfuerzo umbral y deformación umbral.

### **C. Descripción del régimen de flujo discontinuo en función de la intensidad de campo eléctrico y la fracción de volumen.**

Considérese ahora el segundo régimen de flujo observado en la Figura 7.29 (b-e). Como se ha indicado anteriormente, cuando el efecto ER es de mucha mayor intensidad, esto es, a grandes intensidades de campo eléctrico y concentraciones de partículas, la respuesta del sistema frente a la deformación consiste en un perfil de flujo discontinuo. El esfuerzo crece con la deformación hasta llegar a un valor crítico de esta por encima del cual se produce una deformación abrupta del sistema y el esfuerzo sobre la muestra disminuye drásticamente. Este comportamiento, que se repite una y otra vez en todo el intervalo de deformaciones estudiado, puede describirse como un flujo consistente en un número finito de pasos o saltos. Debido a

---

<sup>10</sup> Merece la pena hacer aquí, de nuevo, un inciso sobre las dependencias del módulo de rigidez con el campo eléctrico,  $G \propto E^2$ , y la fracción de volumen,  $G \propto \phi^n$  con  $n \gg 1$ . Ambas han sido halladas experimentalmente en repetidas ocasiones. No obstante, sólo en el caso del campo eléctrico esta relación ha sido justificada teóricamente, asumiendo un modelo de cadenas e interacciones eléctricas dipolares. Respecto a la concentración de partículas, nuevamente, y al igual que ocurría con el esfuerzo umbral, todos los modelos suponen una relación lineal debido a que se basan en estructuras fibrilares que no interactúan entre sí, pero, también, a que consideran la deformación umbral independiente de  $\phi$ , lo cual es cierto sólo para campos muy elevados (Figura 7.30(b)).

esto, precisamente, no es posible describir y analizar este régimen en términos de las tres regiones descritas en el caso de efecto ER moderado, es decir, pre-fluencia, fluencia y post-fluencia y, por este mismo motivo, se ha considerado de forma separada. Además, como no se trata de un flujo continuo no puede definirse con propiedades como el esfuerzo o deformación umbral. No obstante, y con objeto de describir de algún modo el efecto del campo eléctrico y la fracción de volumen, se ha definido un pseudo-esfuerzo umbral,  $\tau_{yn}$ , como el máximo esfuerzo alcanzado en cada deformación abrupta (donde  $n$  indica el número de paso o salto).

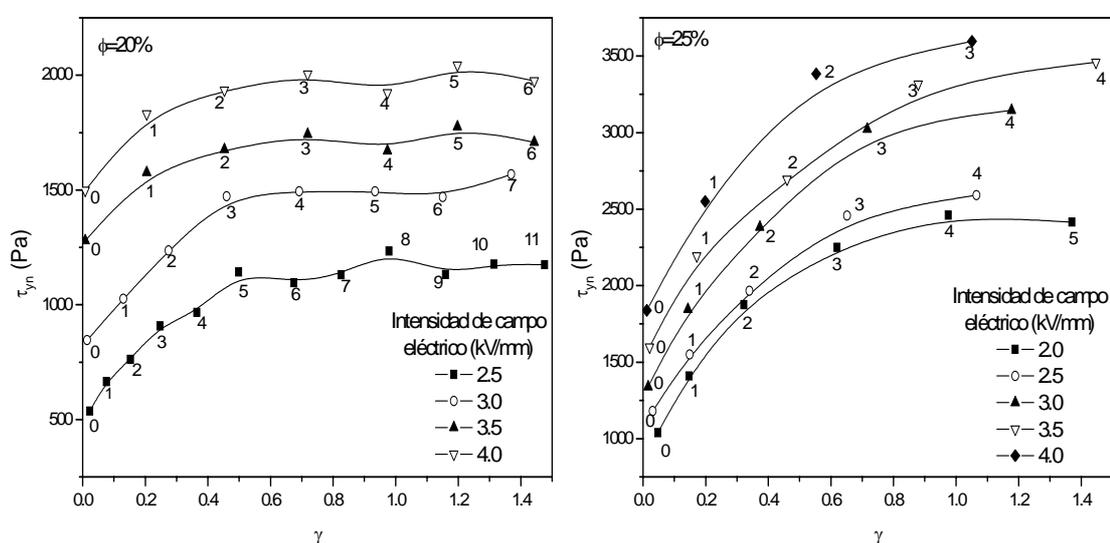


Figura 7.30 Pseudo-esfuerzo umbral,  $\tau_{yn}$ , en función de la intensidad de campo eléctrico para suspensiones de fracciones de volumen del 20 (a) y 25% (b). Sobre cada punto de las curvas, los números (n) indican el orden del salto observado en la Figura 7.25(b-e).

La Figura 7.30 muestra los valores de  $\tau_{yn}$  y el valor de  $\gamma$  donde se alcanza para las distintas intensidades de campo eléctrico y dos fracciones de volumen, 20% (a) y 25% (b). Aunque, como se acaba de mencionar, no es posible recurrir a la descripción de las curvas en el caso de efecto ER moderado, sí que pueden observarse ciertas similitudes. Por ejemplo, para un  $E$  y  $\phi$  dados,  $\tau_{yn}$  crece con la deformación hasta alcanzar un valor de saturación, de forma análoga a como ocurre con  $\tau$  en el caso de flujo continuo. Del mismo modo, la creciente solidificación de la

suspensión puede observarse tanto en el aumento de  $\tau_{yn}$  como en la reducción de número de saltos conforme aumentan tanto el campo eléctrico como la concentración de partículas.

Al igual que se hizo en el caso de flujo continuo, merece la pena detenerse brevemente sobre estos resultados. Lo primero que cabría decir es que las curvas anteriores no sólo reflejan el efecto de  $E$  y  $\phi$ , sino también la influencia del dispositivo de medida<sup>11</sup>, concretamente, de la constante elástica de los resortes que forman el reómetro. En efecto, unos resortes de mayor constante permitirían aplicar esfuerzos más grandes sobre la muestra y, por tanto, reducir la diferencia de deformación entre saltos consecutivos y finalmente obtener un continuo de deformaciones. Sin embargo, esto conllevaría una pérdida de sensibilidad en el rango de deformaciones en el que se puede trabajar, por lo que no sería posible describir con tanta precisión las medidas a muy pequeñas deformaciones (regiones de pre-fluencia y fluencia). Con todo esto, lo que se quiere decir es que, para un efecto ER de elevada magnitud, no puede apreciarse una deformación continua del sistema a menos que se apliquen valores de esfuerzo muy elevados. En caso contrario, como es el que se presenta aquí, la deformación se produce de forma discontinua.

De cualquier modo, también puede extraerse valiosa información sobre la estructura del sistema a partir de los resultados anteriores. El perfil de flujo discontinuo observado permite afirmar, con claridad, que la estructura responsable del campo eléctrico no puede ser tan simple como un conjunto de cadenas independientes (que no interactúan) entre ambos electrodos. Supóngase que éste fuera el caso, es decir, que después del tiempo de estructuración de 60 s, hay un patrón de estructuras fibrilares entre ambos electrodos. Una vez que se inicia la cizalla sobre la suspensión y esta supera la deformación umbral, las cadenas comienzan a romperse y el sistema empieza a fluir. Evidentemente y durante todo este proceso, existen fuerzas que permiten la reestructuración del sistema. Pero también es evidente que, en ningún caso, la rigidez de la nueva estructura inducida será tan fuerte como en el estado inicial donde no había ningún tipo de esfuerzo aplicado. Es decir, superado el valor de esfuerzo umbral, la suspensión se mantiene

---

<sup>11</sup> Por este motivo sólo se ha realizado una descripción cualitativa del efecto ER.

fluyendo para cualquier esfuerzo superior (aunque sea preciso seguir rompiendo estructuras). Sin embargo, en la Figura 7.29(b-e) se muestra cómo, para el flujo discontinuo, una vez que se produce la deformación (el primer salto), es preciso aplicar un esfuerzo mucho mayor para poder deformar de nuevo al sistema. Todo esto permite, por tanto, afirmar que el efecto ER observado debe ser consecuencia de una conformación estructural distinta o, al menos, mucho más compleja que la consistente en un conjunto de fibras individuales entre los electrodos.

En conclusión, la información que, sobre la estructura inducida en la suspensión por el campo eléctrico, puede deducirse de los resultados obtenidos hasta ahora se resume en los siguientes puntos:

- a. Existen un campo crítico,  $E_c \sim 0.5$  kV/mm, que refleja la existencia de diferencias estructurales significativas para campos eléctricos por encima o debajo de este valor.
- b. Para  $E \geq 0.5$  kV/mm, las distintas experiencias reológicas muestran la existencia de fuerzas eléctricas de tipo monopolar que no pueden ser justificadas a partir de un simple modelo de polarización.
- c. La dependencia con la fracción de volumen del efecto ER observado, demuestra, claramente, que en ningún caso la posible estructura de cadenas existente consistiría en entes individuales que no interaccionan entre sí.
- d. El régimen discontinuo, cuando la respuesta ER es significativa, no puede explicarse con una simple formación de cadenas.

## **7.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES BAJOS CAMPOS ELÉCTRICOS CONTINUOS.**

### **7.5.1. INTRODUCCIÓN.**

Como se ha indicado reiteradamente a lo largo de este trabajo, los cambios que el campo eléctrico origina en las propiedades físicas de los materiales electroactivos tienen su origen en las modificaciones estructurales inducidas por este.

Parece lógico, por tanto, que una vez caracterizado el sistema óxido férrico/aceite de silicona como fluido ER, desde un estado de reposo hasta condiciones de flujo estacionario, se dedique una parte de esta memoria a realizar una análisis estructural del mismo. De esta forma, se podrán confirmar o no los indicios que las propiedades reológicas y ópticas sugerían y explicar, por otro lado y de forma inequívoca, los efectos electro-ópticos y ER observados.

Este objetivo no es trivial desde el punto de vista experimental. La mayoría, por no decir todos, los fluidos ER son completamente opacos (como el caso de la suspensiones de óxido férrico y aceite de silicona) lo que, añadido a la pequeña distancia entre los electrodos donde se sitúa la muestra, impone serias limitaciones para la observación directa del proceso de cizalla de estructuras.

Por ello, en este trabajo se considera una estrategia distinta para abordar el problema. En primer lugar, se realiza un estudio de las estructuras inducidas por el campo para muestras semidiluidas y una separación de electrodos considerablemente mayor. Siguiendo este procedimiento, pueden explicarse, por completo, las propiedades ópticas de las suspensiones y conocer el estado inicial de donde parten todas las medidas reológicas. Por último, se analizan las estructuras formadas en las geometrías de medida una vez que el sistema ha alcanzado el estado de flujo, lo que permite inferir información sobre la transición entre este estado y el de reposo y justificar, por tanto, los perfiles de flujo a pequeñas deformaciones o en estado estacionario.

### 7.5.2. METODOLOGÍA.

Se procedió al análisis estructural de suspensiones de hematites (Aldrich) en aceite de silicona (Fluka) con las mismas características que las muestras preparadas para la determinación de las propiedades ópticas. Es decir, partículas poliédricas de óxido férrico dispersas en un medio portador, de 0.02 Pa·s de viscosidad, para concentraciones comprendidas entre 0.1 y 1.5% en fracción de volumen. La célula (Figura 7.19) y el protocolo de medida (preparación de muestras, intensidades de campo eléctrico y tiempo de aplicación del mismo) fueron iguales a los descritos en esta sección (epígrafe 7.3.2.).

Un programa de captura de imágenes y una cámara digital, de resolución  $10^6$  píxeles por pulgada cuadrada, permitieron tomar fotografías de las estructuras inducidas por el campo eléctrico.

El efecto del campo de esfuerzos sobre la suspensión se determinó observando las estructuras formadas en la superficie de una geometría de cilindros concéntricos coaxiales (SV1, gap de 1 mm y capacidad para  $6 \text{ cm}^3$ ). Con la ayuda de un viscosímetro rotacional HAAKE VT550 se aplicó una velocidad de deformación muy pequeña,  $\dot{\gamma} = 0.03 \text{ s}^{-1}$ , mientras el campo eléctrico,  $E = 2.5 \text{ kV/mm}$ , actuaba sobre la muestra ( $\phi = 11\%$ ) durante un minuto.

### 7.5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### A. Propiedades estructurales.

La Figura 7.31 muestra las estructuras inducidas por campos eléctricos de distintas intensidades en suspensiones semidiluidas de hematites en aceite de silicona. Salvo en el caso de las Figuras 7.31 (a) y (e), las fotografías fueron tomadas una vez que los cambios producidos por el campo eléctrico habían concluido y, por tanto, cuando las muestras habían alcanzado su estado final.

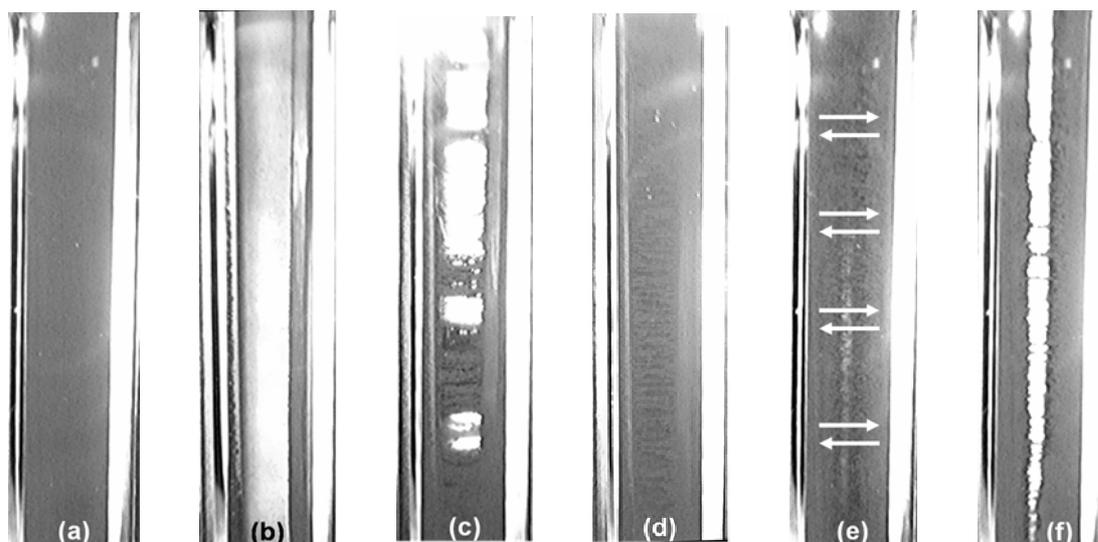


Figura 7.31 Fotografías de los patrones estructurales que aparecen en las muestras bajo las mismas condiciones que en las medidas de absorbancia para las concentraciones e intensidades de campo eléctrico siguientes: (a) 0.1%, 0.0 kV/mm (b) 0.1 %, 0.16 kV/mm; (c) 0.5 %, 0.16 kV/mm; (d) 0.7 %, 0.16 kV/mm; (e, f) 1.5 %, 0.78 kV/mm (e: inmediatamente después de aplicar el campo; f: estructura final).

Cabe destacar, en primer lugar, las diferencias entre los estados estructurados alcanzados en comparación con la fase homogénea inicial que caracteriza a la suspensión, previamente a la aplicación de cualquier diferencia de potencial (Figura 7.31(a)). Así, por ejemplo, la Figura 7.31(b), correspondiente a las muestras más diluidas ( $\phi=0.1\%$ ) bajo un campo eléctrico de 0.16 kV/mm (el mismo comportamiento se observa para intensidades de campo mayores), refleja cómo las partículas forman una delgada capa sobre la superficie de los electrodos de modo que entre estos sólo queda aceite de silicona.

Para una concentración mayor (0.5%) puede observarse un comportamiento similar para cualquier intensidad por encima de 0.16 kV/mm. Para este campo, la Figura 7.31(c) muestra la existencia de unas cuantas estructuras fibrilares entre los electrodos aunque, de nuevo, la mayoría de la fase sólida está adherida a estos. Cuando la concentración de la suspensión aumenta, manteniendo la misma intensidad, 0.16 kV/mm, puede apreciarse un incremento en el número de columnas hasta que, finalmente, para una fracción de volumen del 0.7%, se forma un patrón denso de columnas a lo largo de toda la célula de medida (Figura 7.31(d)).

Campos eléctricos de intensidad moderada, en concreto, 0.31 y 0.47 kV/mm, tienen como efecto una evolución similar a la descrita anteriormente en la estructura de la suspensión: la formación de un patrón de cadenas más compacto conforme aumenta la concentración de la muestra. Sin embargo, para intensidades de campo mayores, 0.63 y 0.78 kV/mm, los cambios estructurales son significativamente diferentes. El campo eléctrico no genera una ordenación fibrilar sino que provoca, invariablemente, un movimiento caótico en las partículas (Figura 7.31(e)) dando lugar a la deposición de estas sobre los electrodos, con independencia de la fracción de volumen, que sólo afecta al tamaño de las capas formadas (Figura 7.31(f)).

De acuerdo con los patrones estructurales observados en la Figura 7.31, es posible explicar ya el aparentemente anárquico comportamiento de las propiedades ópticas observadas en la sección 7.3. Por ejemplo, en la Figura 7.21(a) correspondiente a suspensiones de 0.1% en fracción de volumen, la absorbancia de las suspensiones decrece abruptamente al aplicar el campo eléctrico (decrecimiento más pronunciado cuanto mayor sea la intensidad de este) hasta alcanzar un valor final igual en todos los casos. Esto es así porque el campo eléctrico provoca la migración de las partículas hacia los electrodos (Figura 7.31(b)), migración más rápida cuanto mayor es el campo, de forma tal que, al final y con independencia de la intensidad de este, sólo se observa aceite de silicona entre los electrodos.

Las mismas razones pueden esgrimirse para explicar la Figura 7.21(b) salvo en el caso correspondiente a 0.16 kV/mm. La formación de algunas estructuras fibrilares (Figura 7.31(c)) hace que, aunque no estén homogéneamente distribuidas, haya un aumento global en la absorbancia de la suspensión (lo que se refleja en un plateau mayor en su valor normalizado). Conforme la concentración de partículas aumenta, el número de cadenas y, por tanto, la absorbancia de la muestra, crece hasta que para la suspensión del 0.7%, la mayoría de los sólidos permanecen en las estructuras fibrilares inducidas por el campo (Figura 7.31(d)) dando lugar así a una absorbancia constante e igual a la unidad (Figura 7.21(c)). De forma análoga pueden describirse los cambios en la absorbancia para los campos eléctricos de intensidad 0.31 y 0.47 kV/mm.

Por último, el decrecimiento en la absorbancia óptica de las suspensiones que siempre puede observarse para campos eléctricos mayores,  $E \geq 0.5$  kV/mm, se justifica por la migración invariable de las partículas hacia los electrodos que estas intensidades de campo originan. Las ligeras diferencias en los plateaus finales de la absorbancia a distintas concentraciones se deben al distinto espesor de las capas de partículas y, por consiguiente, al tamaño del paso de luz que estas dejan.

En vista de estos resultados, es fácil explicar la razón de que en las propiedades ópticas de las suspensiones puedan distinguirse tres parámetros críticos, a saber,  $\phi_{c1}$ ,  $\phi_{c2}$  y  $E_c$  (Figura 7.22):

- a. El primero,  $\phi_{c1}$ , es la concentración a la que empiezan a formarse las primeras estructuras fibrilares entre los electrodos. Por debajo de esta fracción de volumen las suspensiones son tan diluidas que no hay fase sólida suficiente para formar estructuras fibrilares completas entre los electrodos, por lo que las partículas terminan migrando hacia estos (Figura 7.31(b)).
- b.  $\phi_{c2}$  es la fracción de volumen mínima para la que se observa un patrón de columnas denso a lo largo de la célula y, por tanto, una absorbancia constante. Esta concentración crítica, aproximadamente igual al 1%, también ha sido encontrada experimentalmente mediante técnicas reológicas (OTSUBO y EDAMURA, 1996) y se corresponde con la menor concentración de partículas para la que puede observarse respuesta ER (debido a un patrón de estructuras lo suficientemente compacto, al igual que en el caso de la absorbancia). Este resultado es especialmente relevante ya que pone de manifiesto que las técnicas ópticas son un método alternativo y no destructivo al mismo nivel que las medidas reológicas en la caracterización de los fluidos ER.
- c. Por último, también es posible comprender por qué los campos eléctricos moderados dan lugar a una mayor estabilidad en las

suspensiones. Por debajo de la intensidad crítica  $E_c \sim 0.5$  kV/mm, se originan patrones de columnas densos (siempre que la suspensión no sea muy diluida), es decir, las partículas ni sedimentan ni migran hacia los electrodos, sino que se mantienen en el seno de la suspensión pero con un ordenación distinta al estado inicial anisótropo (sin campo aplicado). Además, esta ordenación persiste aun cuando se desconecte el campo eléctrico: sólo puede alcanzar el citado estado homogéneo inicial cuando las muestras son agitadas vigorosamente o sometidas a un proceso de cizalla.

### **B. Análisis estructural e interacciones fundamentales.**

Para comprender adecuadamente las propiedades físicas de los fluidos ER no es suficiente con describir las distintas estructuras que dan lugar a ellas sino que es necesario, además, conocer los mecanismos por los que estas estructuras se forman. Este es, precisamente, el objetivo que se persigue en esta parte: identificar los diferentes tipos de interacciones entre las partículas y justificar el predominio de unas sobre otras atendiendo a las condiciones experimentales.

En primer lugar, puede afirmarse que las interacciones de origen térmico son despreciables. En efecto, el que las estructuras formadas por el campo eléctrico (Figura 7.31) persistan incluso después de dejar de aplicar este, indica, claramente, que el movimiento browniano de las partículas no es capaz de reestructurar el sistema. Esto reduce el número de interacciones a estudiar a dos tipos únicamente, a saber: las interacciones de tipo eléctrico e hidrodinámico cuando se aplica sobre el fluido ER un campo eléctrico y/o de esfuerzos, respectivamente.

Considérese, a continuación, el caso más sencillo, es decir, aquel en el que sobre una suspensión en reposo actúa, exclusivamente, un campo eléctrico. Las estructuras fibrilares (Figura 7.31(c, d)) que se generan bajo campos eléctricos moderados indican que el fenómeno físico predominante, bajo estas condiciones

experimentales, es similar al estudiado en el caso de campos alternos (Capítulo 6): el proceso de polarización de un material dieléctrico real. Las partículas polarizadas se comportan como dipolos eléctricos entre los que existen fuerzas anisótropas capaces de alinearlos en la dirección del campo externo dando lugar, de este modo, a la formación de cadenas o fibras entre los electrodos.

Teniendo en cuenta esto, podría considerarse de nuevo como modelo de respuesta del sistema el trabajo propuesto por PARTHASARATHY y KLINGENBERG (1996). La única diferencia, en este caso, es que, para campos eléctricos continuos (o alternos de baja frecuencia), la carga eléctrica acumulada en la interfase sólido-líquido apantalla el campo eléctrico en el interior de la partícula por lo que el proceso de polarización no está determinado por la diferencia de permitividades sino de conductividades entre las fases sólida y líquida de la suspensión. De este modo, las interacciones eléctricas responsables del efecto ER pueden describirse de forma análoga al caso de campo alternos sin más que cambiar la conductividad de la suspensión por la constante dieléctrica y, por tanto considerar interacciones eléctricas del tipo  $F_{elec} \sim E^2$ .

Aunque este modelo ha sido muy empleado en la descripción de la respuesta ER, principalmente porque es capaz de explicar, al menos de forma cualitativa, las estructuras inducidas por campos eléctricos alternos, la visión que ofrece del problema en el caso de campos continuos es demasiado reducida. Por ejemplo, no es capaz de justificar por qué las fuerzas eléctricas medidas experimentalmente en este y otros trabajos (ATTEN y cols., 1994; FOULC y cols., 1994; REJON y cols., 2001, 2004) son, en realidad, de orden inferior al dipolar,  $F_{elec} \sim E^n$ , con  $n < 2$ ; al igual que tampoco aporta ningún tipo de información sobre la corriente eléctrica que circula por un fluido ER. Todo esto es debido a que el modelo de polarización reduce el papel de la conductividad eléctrica al de simple equivalente de la permitividad para campos continuos (lo que no siempre es cierto, particularmente en el caso de elevadas intensidades de campo).

En efecto, una descripción más detallada del problema (BOISSY y cols., 1994; BOISSY y cols., 1996; WU y CONRAD, 1996) demuestra que tienen lugar otros fenómenos, además del proceso de polarización. Por ejemplo, el campo

eléctrico entre partículas próximas entre sí es mucho mayor que el campo externo aplicado. Bajo estas circunstancias, la conductividad del medio dispersante ya no es constante sino que aumenta exponencialmente con la intensidad del campo eléctrico (siguiendo la ley de disociación de Onsager (ONSAGER, 1934)). Esto provoca una saturación (limitación) del valor de la fuerza eléctrica entre los sólidos, lo que explica que las interacciones medidas no sean de orden cuadrático. Otra contribución novedosa de los modelos de conducción es la justificación cualitativa de la corriente eléctrica existente en un fluido ER basándose en la presencia de especies disociadas en la suspensión. No obstante, esta contribución es insuficiente para dar cuenta de los valores de densidad de corriente ( $\sim \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) observados experimentalmente.

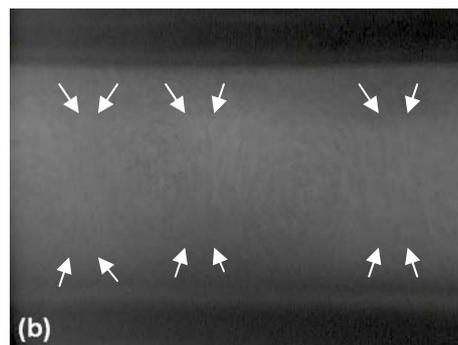
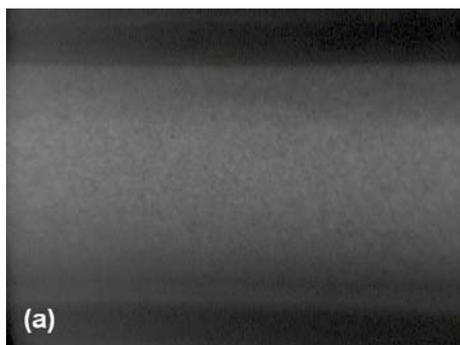
En resumen, tanto los modelos de polarización como los de conducción sugieren algunos de los mecanismos responsables de la estructuración del sistema pero no son capaces de explicar todos los parámetros de este proceso físico. En particular, son incapaces de dar una justificación de la ausencia cadenas entre los electrodos bajo campos eléctricos elevados ( $E \geq 0.5 \text{ kV/mm}$ ).

#### *Procesos de inyección de carga.*

Para responder a este interrogante es preciso abordar el problema desde una perspectiva distinta: tener en cuenta el proceso dinámico de la formación de estructuras y no considerar únicamente las interacciones presentes en la suspensión cuando ésta ha alcanzado su estructuración final (tal y como lo hacen los modelos citados anteriormente). Considérese de nuevo la Figura 7.31(e). El movimiento caótico que las partículas (o, mejor dicho, de agregados de estas) experimentan inmediatamente después de conectar el campo eléctrico, sugiere la existencia de una carga eléctrica no nula. En efecto, la migración de los sólidos entre uno y otro electrodo es un fenómeno conocido como convección electrohidrodinámica

(CASTELLANOS, 1991; RODRIGUEZ-LUIS y cols., 1986) asociado, en este caso<sup>12</sup>, a un proceso de inyección de carga desde los electrodos hacia la suspensión.

Para demostrar que la generación de carga tiene lugar, precisamente, en la interfase suspensión/electrodo se realizó la siguiente experiencia. Se preparó una suspensión muy diluida,  $\phi=0.1\%$  (que permite observar con mayor detalle su comportamiento tras aplicar el campo), de hematites en aceite de silicona de viscosidad  $\eta_m=1$  Pa·s (con objeto de ralentizar el movimiento de las partículas). Una muestra fue colocada entre dos electrodos (separados 1 mm) y sometida a la acción de un campo de elevada intensidad, 2.5 kV/mm. La Figura 7.32(a-d) muestra el comportamiento de la suspensión tras la aplicación de dicho campo. Las partículas, que parten de un estado de reposo (a), comienzan a moverse desde los electrodos hacia el centro de la geometría (b y c), lo que da lugar a la formación de un corriente oscilatoria entre éstos, conocida como celda de convección electrohidrodinámica o de Bénard (d). Transcurrido tiempo suficiente, esta situación colapsa en la formación de capas de partículas sobre la superficie de los electrodos similares a las observadas en la Figura 7.31(e).



---

<sup>12</sup> También puede originarse un proceso de convección (movimiento caótico y turbulento) en un fluido cuando existen gradientes térmicos, de concentración y/o de conductividades (CASTELLANOS, 1991).

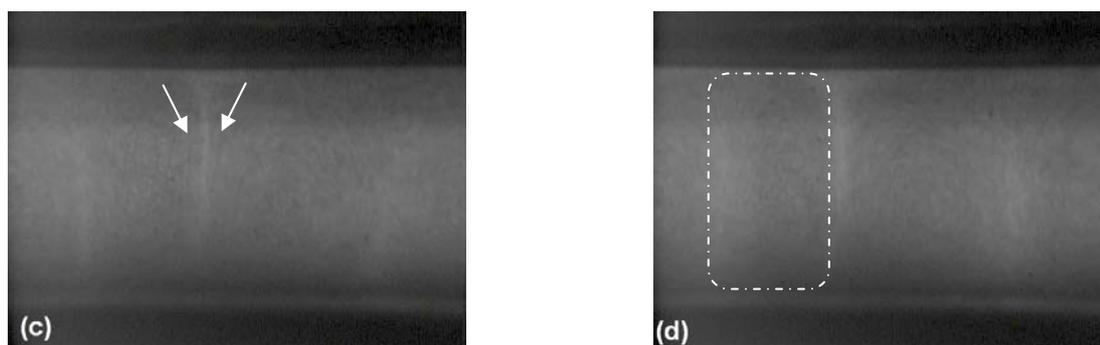


Figura 7.32 Fotografías de una suspensión de óxido férrico-aceite de silicona ( $\phi = 0.1\%$ ) bajo la acción de un campo de 2.5 kV/mm. (a) ( $t = 0.450$  s) suspensión en reposo; (b) ( $t = 2.7$  s) movimiento de las partículas desde los electrodos hacia el centro; (c) ( $t = 4.5$  s) penachos de inyección de carga y (d) ( $t = 7.2$  s) células de convección de Bénard.

Un análisis detallado de toda esta fenomenología superaría, con creces, los objetivos de este trabajo de investigación<sup>13</sup>. Sin embargo, sí puede darse una explicación resumida (pero, al menos, suficiente para comprender el por qué de los patrones estructurales observados) sobre este proceso, como sigue (CASTELLANOS, 1991; RODRIGUEZ-LUIS y cols., 1986). La aplicación de un campo eléctrico a un sistema no conductor, como es el caso de un fluido ER, provoca reacciones electroquímicas, concretamente, la pérdida o ganancia de electrones por parte de las moléculas en la interfase suspensión/electrodo, lo que origina especies iónicas y, por tanto, portadores de carga. Así, cuando una partícula se encuentra en las proximidades de un electrodo ocurre una transferencia de carga hasta que se alcanza la condición de equipotencialidad entre ambos; el sólido es entonces repelido hacia el electrodo de signo opuesto donde tiene lugar un proceso análogo. Esta continua carga y descarga colapsa en la formación de las celdas de convección (Figura 7.32(d)) y, finalmente, en la deposición electroforética de las partículas en las superficies de los electrodos (7.33(e)), como ya se ha indicado anteriormente.

<sup>13</sup> Una idea de lo complejo que puede llegar a ser el estudio de todos estos fenómenos es el hecho de que constituyen, de por sí, una rama de la física: la electrodinámica. Los procesos de inyección de carga son extremadamente sensibles a las propiedades de la interfase (moléculas adsorbidas, impurezas, naturaleza del electrodo,...) por lo que su análisis cuantitativo solo es posible en un número muy limitado de casos y bajo unas condiciones muy estrictas.

Además de afectar al proceso de estructuración del sistema, la generación de carga en los electrodos también tiene efecto sobre la intensidad de corriente que circula. En efecto, cuando se considera la contribución del proceso de inyección de carga, junto a la componente asociada a la disociación, indicado por los modelos de conducción, ya es posible justificar los valores de densidad de corriente, del orden de los  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , típica de los fluidos ER (FELICI, 1997).

#### *Posibles estructuras.*

Llegados a este punto, cabe preguntarse por qué en unos casos es posible la formación de estructuras fibrilares y en otros no, si el proceso de inyección de carga existe siempre. La respuesta a esta pregunta reside en una consideración más detallada de la respuesta del sistema una vez que se aplica un campo eléctrico externo. Cuando esto ocurre, dos procesos de muy distinta naturaleza y, en cierto modo, competitivos entre sí, tienen lugar. Por un lado, la aparición de fuerzas isotropas debidas a la polarización y, por otro, los procesos de transferencia de carga.

Considérese, en primer lugar, el efecto estructurante inducido por el fenómeno de polarización. La formación de columnas tiene lugar en tres etapas (CHEN y cols., 1991; HALSEY, 1992; KLINGENBERG y ZUKOSKI, 1990; GINDER, 1993; TANAKA y cols., 2000; TAO y JIANG, 1994). Nada más conectar el campo eléctrico, se establece una distribución superficial de carga debido a la diferencia de conductividades, es decir, los sólidos se polarizan. A continuación, surgen interacciones entre los dipolos, que dan lugar a la formación de pseudo-cadenas o, mejor dicho, agregados constituidos por dos o más partículas. Como tiempo característico de esta etapa puede definirse el tiempo necesario para la agregación de dos sólidos,  $t_a$ , que es aproximadamente igual a (ATTEN y cols., 1994):

$$t_a \sim \frac{\eta_m}{\varepsilon_0 \varepsilon_m E^2}. \quad (7)$$

A este parámetro, cuyos valores típicos van de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  s, hace referencia algunos autores como tiempo de respuesta de un fluido ER. No obstante, esta identificación

considera la última etapa del proceso de estructuración: el tamaño de los pseudo-cadena se incrementa hasta formar estructuras fibrilares que se expanden entre los electrodos y agregan entre sí dando lugar a las columnas observadas experimentalmente. Obviamente, el verdadero tiempo característico del sistema, tal y como se ha demostrado en este trabajo (Figura 7.3), es, por tanto, mayor que  $t_a$  y puede llegar a ser del orden de los segundos o, incluso minutos (MARTIN y cols., 1998; OTSUBO y EDAMURA, 1996, 1997; OTSUBO y cols., 1991; SPRECHER y cols., 1987).

Paralelamente, a la estructuración del sistema, es preciso tener en cuenta la corriente eléctrica en el seno del fluido. A consecuencia de los procesos de disociación y de inyección de carga, se produce una transferencia de esta entre los sólidos del sistema, cuyo tiempo característico,  $t_c$ , es aproximadamente igual a:

$$t_c \sim a \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_m}{\sigma_p}, \quad (8)$$

donde  $a$  es una constante cuyo valor oscila entre 10 y 30 (FELICI, 1997).

El predominio de uno u otro de estos procesos coexistentes depende de la intensidad de campo eléctrico y la conductividad de las partículas. De este modo, si esta es muy elevada, la redistribución de carga entre dos sólidos próximos se producirá rápidamente originando dos posibles efectos:

- a. Alcanzado el estado de equipotencialidad, los agregados o pseudo-cadenas existentes no son estables y las partículas que los constituyen se repelen entre sí (ANDERSON, 1992).
- b. Aun cuando no se haya completado la transferencia de carga, la cantidad de esta adquirida por los agregados puede ser lo suficientemente grande como para experimentar un proceso electroforético efectivo. Las pseudo-cadenas migran hacia los electrodos.

Por el contrario, cuando la conductividad es pequeña, la transferencia de carga es suficientemente lenta como para permitir la formación de cadenas que se

extienden entre los electrodos. Esto permite el paso de una corriente eléctrica estacionaria a través de ellas que provoca la disminución de la carga de las partículas y, por tanto, evitando la repulsión y/o migración de estas.

La comparación de los tiempos característicos  $t_a$  y  $t_c$  permite establecer, en una primera aproximación<sup>14</sup>, un intervalo para la conductividad de las partículas donde hay garantías para la formación de cadenas estables,  $\sigma_p < \sigma_{\max} = 10^{-7}$  S/m (FELICI, 1997). Esta condición se cumple para la mayoría de las fases sólidas de los fluidos ER, lo que explica que, en muchos casos, sólo se observen cadenas entre los electrodos. Sin embargo, cuando la conductividad supera este límite (un ejemplo claro de esto ocurre cuando las partículas son humedecidas,  $\sigma_p \sim 10^{-5}$  S/m, según UEJIMA, 1972), las sólidos tienden a formar cadenas que no son capaces de extenderse entre los electrodos y terminan por moverse de uno a otro electrodo (BOISSY y cols., 1996), de forma similar a como refleja la Figura 7.31(e).

Merece la pena también analizar la situación en la que la conductividad de la fase sólida es del mismo orden que  $\sigma_{\max}$ , como en el caso de las partículas de hematites  $\sigma_p = 6.1 \cdot 10^{-7}$  S/m. En estas condiciones, la naturaleza de la estructura final del sistema no sólo depende de la conductividad, como demuestra el hecho de que puedan observarse cadenas o procesos electroforéticos atendiendo a la intensidad de campo eléctrico. Es este, precisamente, el factor clave ya que determina la cantidad de portadores de carga presentes en el sistema. En efecto, los dos procesos que originan la corriente eléctrica, la disociación de moléculas neutras y la inyección de carga, no son constantes sino que dependen exponencialmente de la intensidad de campo (BLOSSEY, 1974; ONSAGER, 1934). Esto quiere decir que la presencia de carga en el medio aumenta de forma muy significativa con pequeños incrementos del campo, lo que favorece, por la elevada conductividad del óxido de hierro, un mayor trasiego de carga hacia y entre las partículas. Como consecuencia, los procesos de repulsión y/o migración electroforética predominan respecto al de agregación (ya que

---

<sup>14</sup> La transferencia de carga depende de muchos factores tales como la geometría de la zona de contacto entre sólidos, el proceso de conducción en el líquido, la fracción de volumen del líquido,... que deben tenerse en cuenta para describir adecuadamente este fenómeno.

el tiempo característico de este último proceso disminuye hiperbólicamente con el campo eléctrico, como indica la expresión (7)).

Por último, y antes de comentar los efectos de la cizalla sobre la estructura de la suspensión, es preciso hacer hincapié en algunos puntos que aún quedan por explicar:

- a. Hasta ahora no era posible justificar por qué, a muy pequeñas fracciones de volumen, no se forman cadenas entre los electrodos incluso para campos pequeños (Figura 7.31(b)). La respuesta reside en que el proceso de generación de carga, bien por disociación, bien por inyección, y de transferencia de esta a las partículas tiene lugar incluso a muy pequeñas intensidades de campo eléctrico. Como el tiempo de agregación entre partículas disminuye con la fracción de volumen, si los sistemas son muy diluidos ( $\phi = 0.1\%$  en la Figura 7.31(b)) el tiempo requerido para su estructuración será tan grande que las partículas habrán migrado antes de que alguna cadena o estructura haya podido formarse.
- b. La viscosidad no sólo tiene efecto sobre el proceso de agregación (ecuación (7)), aumentando el tiempo necesario para que se formen pseudo-cadenas, sino también sobre el movimiento al que da lugar la transferencia de carga. En efecto, cuando las partículas están lo suficientemente cargadas como para moverse es necesario considerar otra interacción: la fuerza viscosa de Stokes. Cuanto mayor es la viscosidad del medio dispersante, más se ralentiza el movimiento de las partículas cargadas y, por tanto, más tiempo poseen los agregados para formar cadenas antes de que estos alcancen los electrodos. Por este motivo, los cambios en la absorbancia de la Figura 7.23 son más lentos y las concentraciones para las que se observa un patrón completamente denso de cadenas decrecen con la viscosidad del medio portador.
- c. Ya se ha comentado que tanto las medidas reológicas como las ópticas arrojan un tiempo de respuesta del orden de las decenas de segundos. No obstante, este tiempo característico es considerablemente mayor cuando la

viscosidad del aceite de silicona aumenta, llegando a alcanzar valores de varios minutos. A este respecto, es necesario puntualizar que la discrepancia entre estos valores y los obtenidos, en las mismas condiciones, por métodos mecánicos, reside en que la separación de los electrodos en el primer caso es 3.2 mm, mientras que en el segundo es mucho menor, concretamente, 1 mm. Por tanto, el movimiento caótico de las partículas y su deposición final sobre la superficie de los electrodos conlleva un tiempo considerablemente mayor.

#### *Aplicación simultánea de campos eléctricos y de esfuerzos.*

Se analizará, por último, la situación en la que una suspensión se encuentra sometida, simultáneamente, a la acción de un campo eléctrico y de esfuerzos. En primer lugar, es preciso tener en cuenta el estado de partida de todos los experimentos descritos hasta ahora: el barrido de esfuerzos de cizalla o deformación se aplicaba una vez que la suspensión estaba estructurada. Además, y dada la magnitud del campo eléctrico externo aplicado ( $\sim$  kV/mm), también se puede afirmar que el proceso estructurador predominante, bajo estas condiciones, es la migración de las partículas hacia los electrodos. Con esto, puede confirmarse, de forma inequívoca, un resultado que las medidas ópticas y reológicas habían apuntado previamente: el efecto ER y electro-óptico observado en las suspensiones de hematites/aceite de silicona bajo campos eléctricos continuos, no se debe a la formación de un patrón de cadenas, tal y como es entendido tradicionalmente por la mayoría de los autores.

Sin embargo, las experiencias que se han descrito a lo largo de este capítulo demuestran que, en verdad, la respuesta ER existe. Por tanto, algún otro estado estructurado, distinto, claro está, al de la simple formación de cadenas, debe ser responsable de este comportamiento. Con los resultados disponibles hasta ahora, la hipótesis más correcta estaría basada en el patrón observado en la Figura 7.31(f) y sería la siguiente: las dos capas de agregados de partículas formadas en la superficie de los electrodos provocan una disminución efectiva de la separación entre estos que

conllevaría un aumento de la viscosidad<sup>15</sup>. El hecho de que esta aumente con el campo eléctrico se debería a que estas capas serían más resistentes a la acción del esfuerzo de cizalla cuanto mayor sea el campo eléctrico aplicado. Aunque esta premisa es razonable, no permite explicar adecuadamente todas las propiedades observadas. Por ejemplo, todas las muestras poseen esfuerzo umbral y un módulo de rigidez que dan cuenta de una ruptura, o mejor dicho, una reordenación de la estructura del sistema al aplicar un campo de esfuerzos de cizalla. Con la explicación propuesta, basada en la presencia de estas dos capas de sólidos, no es posible justificar la existencia de  $\tau_y$  o  $G$ , ya que la aplicación de un esfuerzo sólo conllevaría el paso del medio dispersante entre ambas capas pero, en ningún caso, la ruptura o reordenación de estas.

El fallo en el razonamiento anterior reside en que no se ha tenido en cuenta que la separación entre los electrodos, cuando se determinan de las propiedades mecánicas, es mucho menor que el mostrado en la Figura 7.31(f), concretamente, 1 mm. Esta diferencia, aparentemente sin importancia, tiene un efecto muy significativo sobre el estado inicial de donde parten todas las experiencias. En vista de la anchura de estas capas de partículas (y más teniendo en cuenta que  $\phi$  es significativamente mayor en las medidas reológicas), la estructura inicial de la suspensión consiste en estas dos capas de partículas depositadas sobre los electrodos pero solapadas entre sí, o lo que es igual, una única estructura compacta que se extiende a lo largo de la región de separación de electrodos constituida por un conjunto (desordenado) de agregados de partículas que están en contacto, y por tanto, interactúan, entre sí. Este solapamiento permite justificar ya, al menos, cualitativamente, la presencia de esfuerzo umbral y módulo elástico cuando la muestra es sometida a una deformación pronunciada sobre la base de la ruptura y/o reestructuración que provoca el flujo sobre la misma.

---

<sup>15</sup> Cuesta más trabajo, es decir, se disipa más energía cuanto mas pequeño es el gap entre los electrodos.

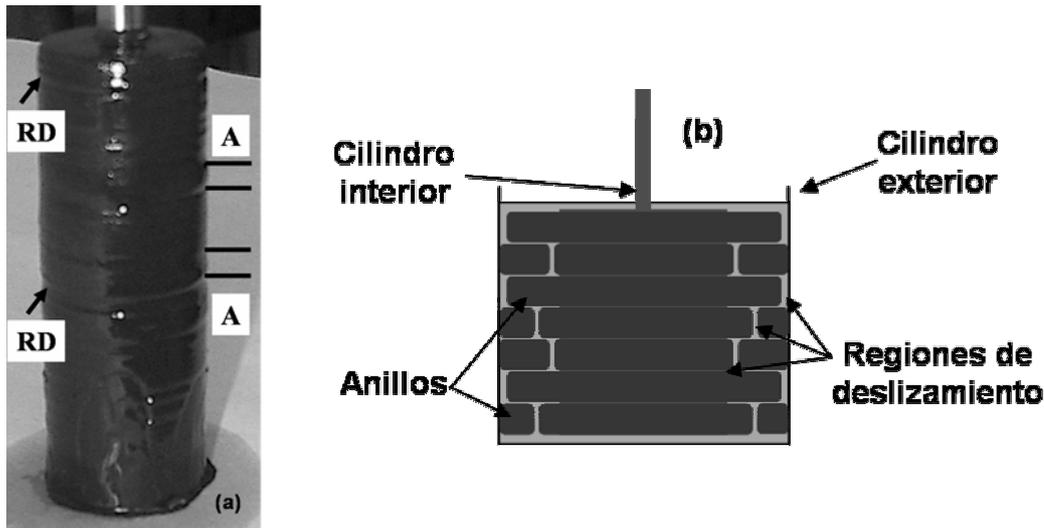


Figura 7.33 Fotografía (a) de la estructura final (A: anillos, RD: región de deslizamiento) en la suspensión una vez sometida al proceso: i) estructuración en reposo durante 60 s y un campo eléctrico de 2.5 kV/mm; ii) cizalla a  $\dot{\gamma}=0.03 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s. manteniendo el campo anterior. Esquema completo (b) de los anillos y las regiones de deslizamiento formadas en la célula de medida.

Aunque, como ya se ha señalado anteriormente, la opacidad de las muestras hace inviable la observación directa de la acción simultánea del flujo y el campo eléctrico, todavía es posible extraer más información sobre este proceso. La Figura 7.33 muestra una imagen de uno de los electrodos después de someter a la muestra a una velocidad de deformación de  $0.03 \text{ s}^{-1}$  y a un campo eléctrico de 2.5 kV/mm. Se observa que, sobre la superficie de los electrodos, se han formado estructuras anulares (A), donde hay una gran acumulación de partículas. Estos anillos, distribuidos a lo largo de toda la geometría de medida, poseen, aproximadamente, el mismo grosor y están separados entre sí por una región (RD) de anchura mucho más pequeña donde, prácticamente, no hay partículas.

En principio, la formación de estas estructuras es bastante sorprendente por dos motivos. Primero, el campo eléctrico entre los electrodos es homogéneo lo que provoca, a su vez, una deposición homogénea de las sólidos sobre estos, tal y como la Figura 7.31(f) demuestra. En segundo lugar, la velocidad de deformación, aplicada a lo largo de la geometría de medida también es igual en todos los puntos, como lo indica el hecho de que, en ausencia de campo, los cilindros están uniformemente

mojados por la muestra, lo que lleva a la conclusión de que la aparición de estos anillos sólo es posible cuando actúan, simultáneamente, un campo eléctrico continuo y de esfuerzos.

En efecto, otros autores (FILISKO y cols., 1999, HENLEY y cols., 1999; OTSUBO y EDAMURA, 1997; VIERIA y cols., 2000) empleando muestras de distinta naturaleza a la utilizada en este trabajo, pero sometidos a las mismas condiciones experimentales (campos eléctricos continuos), han observado patrones estructurales similares al de la Figura 7.33. Es más, estos trabajos, y los resultados de esta memoria, sugieren que el mecanismo primario por el que el efecto ER tiene lugar no es por la ruptura de cadenas o columnas individuales, sino que se debe a la cizalla del medio dispersante entre anillos consecutivos o entre estos y los electrodos. De esta forma, sería posible comprender por qué materiales que presentan comportamientos muy diferentes bajo la sola acción de campos eléctricos dan lugar a un efecto ER. Por ejemplo, OTSUBO y EDAMURA (1997) o REJÓN y cols. (2001, 2004) consideran una situación muy similar a la presentada en este trabajo: la existencia de un proceso electrohidrodinámico y la formación de capas de agregados de partículas sobre los electrodos. Por el contrario, FILISKO<sup>16</sup> (FILISKO y cols., 1999, HENLEY y cols., 1999; VIERIA y cols., 2000) afirma que son fragmentos de cadenas (adheridas a uno u otro electrodo) las que se alinean bajo la acción del esfuerzo de cizalla y terminan por constituir estos anillos.

En cualquier caso, el estado previo a la formación de los mismos es la existencia, entre los electrodos, de una estructura compacta, más o menos organizada (según sean cadenas o capas de partículas) constituida por agregados de distintos tamaños que interactúan entre sí. El esfuerzo umbral observado en las medidas reológicas está relacionado con la ruptura y/o reordenación de estos agregados en los anillos y la formación de una región de deslizamiento (RD) entre ellos. Con este punto de partida, ya es posible justificar razonadamente las propiedades reológicas observadas:

- a. El aumento del efecto ER con la intensidad de campo eléctrico es debido a que éste provoca una mayor intensidad en las interacciones

---

<sup>16</sup> Es muy recomendable la lectura de estos trabajos por su grado de detalle y minuciosidad.

existentes entre las partículas que constituyen los anillos y, por tanto, aumentan la consistencia de estos. Como consecuencia, la energía necesaria para hacer fluir al sistema es mayor por la creciente tendencia de los anillos a mantener su integridad.

- b. El incremento de la respuesta ER con la concentración de partículas se justifica por la formación de un mayor número de anillos. Además, estos resultados demuestran también que la relación efecto ER-fracción de volumen no puede ser lineal. Las estructuras anulares formadas están constituidas por muchos sólidos agrupados entre sí y no por simples agregados de partículas individuales.
- c. El comportamiento fluidificante (descrito en las curvas  $\eta - \dot{\gamma}$ ) se debe a la degradación de los anillos al aplicar velocidades de deformación crecientes, lo que provoca, finalmente, una disminución en su número y, por tanto, un decrecimiento de la resistencia a fluir (valores de viscosidad más pequeños).
- d. Por último, también es posible dar una explicación razonable a los saltos observados en las curvas esfuerzo-deformación (Figura 7.25). Como ya se comentó, la presencia de cadenas individuales no justificaba este comportamiento, ya que aunque el campo eléctrico induce una reestructuración, esta nunca daría lugar a columnas más fuertes que las inicialmente formadas en ausencia de cizalla. Sin embargo, si el proceso de fluencia se asocia a la formación de las estructuras anulares, el papel reestructurador del campo no se ejercería sobre cadenas individuales sino sobre la región de separación de los incipientes anillos lo que implica que la cizalla se realiza sobre una superficie considerablemente mayor: la superficie lateral de todas las estas estructuras existentes.

## **7.6. EFECTO DEL MÉTODO DE MEDIDA Y DE LOS ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTORREOLÓGICAS.**

### **7.6.1. INTRODUCCIÓN.**

A lo largo de este trabajo de investigación se ha intentado realizar un estudio detallado de la suspensión hematites/aceite de silicona desde un punto de vista clásico, es decir, la determinación de su comportamiento ER (propiedades mecánicas, ópticas y estructurales) en función del campo eléctrico, la concentración de partículas y la viscosidad del medio dispersante. El objeto que esta última sección pretende es completar este estudio considerando algunos aspectos, frecuentemente olvidados en la descripción de este fenómeno, pero que son importantes de cara a su posible aplicación tecnológica. En concreto, las tres cuestiones sobre las que se quiere incidir son el tiempo estructuración del sistema, la intensidad de corriente presente en el mismo y el efecto de aditivos de distinta naturaleza sobre su respuesta ER.

El tiempo de estructuración del sistema es un factor clave en el desarrollo de aplicaciones basadas en estos fluidos. En todos los experimentos realizados hasta ahora, se ha permitido al sistema estructurarse (en ausencia de movimiento) durante un tiempo considerable, ~60 s. Se procedió de este modo porque el objetivo a seguir era, únicamente, realizar una descripción lo más completa posible del proceso físico que tiene lugar. Sin embargo, en una situación real de trabajo, difícilmente pueden verificarse estas condiciones: la respuesta del sistema al conectar el campo eléctrico debe ser lo más rápida posible. Por este motivo, parte de esta sección se ha dedicado a determinar el efecto que tiene la eliminación del tiempo de estructuración en el comportamiento de las suspensiones.

El segundo punto que se tratará es la determinación de la intensidad de corriente que circula por el sistema. Este es un parámetro crítico del efecto ER desde el punto de vista científico, como se ha demostrado en el análisis estructural de las muestras, pero también desde una perspectiva más aplicada. Intensidades de

corriente muy elevadas pueden originar consumos de energía elevados, cortocircuitos, problemas de reproducibilidad y degradación de muestras, entre otros.

Por último, y también relacionado con el apartado anterior, se abordará la problemática de la presencia de aditivos en las muestras. Estos pueden incluir elementos potenciadores de la respuesta ER, posibles contaminantes del fluido original (considérese, por ejemplo, la acción de la humedad), o sustancias (tensioactivos o estabilizantes) necesarias para garantizar su estabilidad frente a la sedimentación o segregación de fases. Como ejemplo de estas posibles situaciones, se ha desarrollado un análisis de las propiedades reológicas y eléctricas, que presentan las suspensiones de hematites, en función de la concentración de dos compuestos: agua y Brij30 (un surfactante no iónico).

### 7.6.2. METODOLOGÍA.

Se analizaron las propiedades reológicas y eléctricas de suspensiones de hematites en aceite de silicona ( $\eta_m = 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) al 10% en fracción de volumen. Antes de preparar las muestras y realizar cualquier medida, se determinó la humedad presente en cada uno de estos compuestos mediante termogravimetría (Shimadzu TGA-50 H, Japón) y espectroscopia infrarroja (Perkin Elmer System 2000, Gran Bretaña).

El método de preparación de todas las suspensiones fue igual al expuesto en secciones anteriores excepto por el tratamiento de las partículas y/o el medio dispersante para estudiar el efecto de los aditivos. Por ejemplo, en el caso del agua, se añadieron distintas cantidades de ella, hasta completar unas concentraciones del 3.4, 6.9 y 10% en peso respecto a la masa de hematites. Posteriormente, se procedió a la redispersión de las partículas humedecidas en el aceite de silicona.

El surfactante fue polioxietilen(4)-lauril-éter,  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ , más conocido por su nombre comercial (Aldrich, USA) Brij30 ( $\rho_{brij} = 0.95 \text{ g/cm}^3$ , peso molecular MW = 362.56). La elección de este aditivo estuvo determinada por su

naturaleza química: es un ejemplo de tensioactivo y, al mismo tiempo, es un compuesto no iónico por lo que es adecuado para realizar medidas ER por su moderada conductividad. Las muestras se prepararon mezclando, en primer lugar, la cantidad correspondiente de surfactante con el aceite de silicona para añadir, finalmente, el óxido férrico y redispersar, de nuevo. La concentración de Brij30 fue del 8.2 y 16.3% en peso. Por último, las suspensiones se almacenaron en un desecador durante 24 horas antes de medir sus propiedades.

El dispositivo experimental empleado (Figura 7.34) consistió en un viscosímetro Bohlin 88 (USA) convenientemente modificado para aplicar campos eléctricos de elevada intensidad. Las medidas reológicas se determinaron con una geometría de cilindros concéntricos (Figura 7.34(b)) separados entre sí por una distancia de 1 mm. El cilindro interno, de 10 mm de diámetro y 14 mm de altura, fue aislado eléctricamente del resto del equipo y conectado a la fuente de alto voltaje. El cilindro exterior sirvió de conexión a tierra. Un amperímetro acoplado al viscosímetro permitió realizar las medidas de corriente eléctrica a través del fluido ER (Figura 7.34(a)).



Figura 7.34 Fotografías del reómetro modificado para la aplicación del campo eléctrico (a) y geometría de medida empleada (b).

El procedimiento por el que, normalmente, se evalúa el comportamiento reológico de los fluidos ER incluye tres fases: i) las muestras son sometidas a una elevada velocidad de deformación para romper cualquier agregado existente; ii) se establece un tiempo de estructuración durante el que a la muestra, en reposo, se le aplica un campo eléctrico y, por último, iii) se realiza un barrido de

esfuerzos/velocidades de deformación (manteniendo el campo eléctrico). Como ya se ha mencionado anteriormente, este método es útil desde el punto de vista de un análisis puramente científico (básico), sin embargo, difícilmente puede reflejar una situación real. Considérese, por ejemplo, el caso de embragues o amortiguadores donde los fluidos ER están sometidos continuamente a un movimiento significativo y deben responder, inmediatamente, al factor externo. Por esta razón, y con objeto de reproducir estas condiciones de trabajo en el laboratorio de la forma más eficazmente posible, se han realizado barridos de velocidad de deformación (valores de  $\dot{\gamma}$  entre 6.2 y 521.6 s<sup>-1</sup>), siguiendo los siguientes pasos:

- a. En primer lugar, las suspensiones fueron sometidas, simultáneamente, a una velocidad de deformación de  $\dot{\gamma} = 521.6 \text{ s}^{-1}$  y a la intensidad de campo eléctrico correspondiente. Este paso pretende simular el movimiento continuo al que está sometido un fluido ER antes de la acción del agente externo (la velocidad de deformación del sistema es tan elevada que el efecto del campo puede considerarse despreciable).
- b. A continuación, se aplicó la velocidad de deformación más pequeña ( $\dot{\gamma} = 6.2 \text{ s}^{-1}$ ), durante 5 segundos, manteniendo el campo eléctrico anterior. Esta medida se repitió tres veces para comprobar la reproducibilidad de los resultados.
- c. Los dos pasos anteriores se repitieron para las sucesivas velocidades de deformación, hasta completar el barrido, y para intensidades de campo eléctrico entre 0.0 y 3.0 kV/mm.

### 7.6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### A. Propiedades electrorreológicas en función del método de medida.

La Figura 7.35 muestra las curvas de fluidez y reogramas ( $\eta$  y  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$ ) obtenidos para las distintas intensidades de campo eléctrico aplicado. Al igual que en

las Figuras 7.5-7.8, se observa que el campo eléctrico da lugar a un aumento considerable de la viscosidad aparente (Figura 7.35(a)) así como a la presencia de esfuerzo umbral (Figura 7.35(b)).

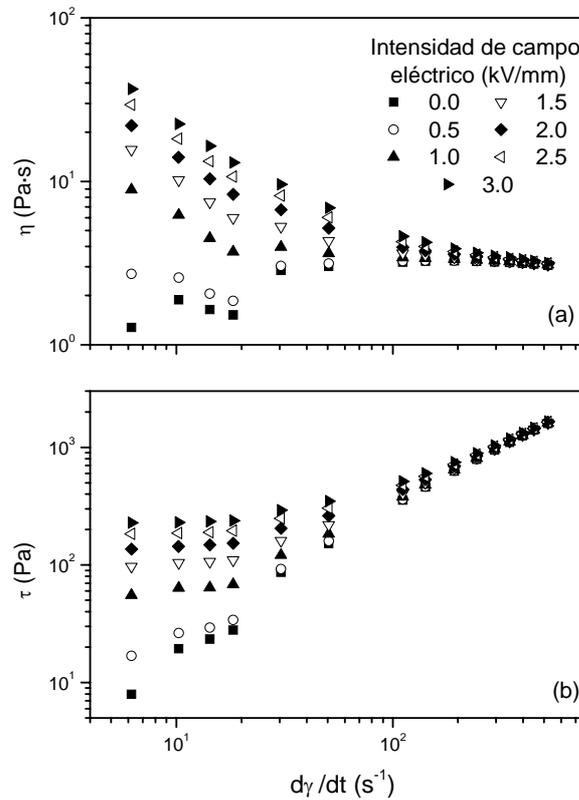


Figura 7.35 Reograma (a) y curvas de fluidez (b) de una suspensión al 10% en fracción de volumen para intensidades de campo eléctrico comprendidas entre 0.0 y 3.0 kV/mm.

Realizando un estudio igual al también expuesto en la primera parte de este capítulo, se ha determinado la naturaleza de las fuerzas eléctricas que dan lugar a este comportamiento. Por ejemplo, la representación (Figura 7.36) del esfuerzo umbral,  $\tau_y$ , frente a la intensidad de campo,  $E$ , refleja la existencia de una relación puramente lineal entre ambas magnitudes. Del mismo modo, los gráficos de viscosidad reducida ( $\eta/\eta_m$ ), correspondientes a distintas intensidades de campo aplicado, colapsan en una única curva patrón que sigue una dependencia hiperbólica con  $\dot{\gamma}/E$  (Figura 7.37). Todo este análisis permite confirmar, de nuevo, que las fuerzas eléctricas que actúan sobre el sistema son proporcionales al campo eléctrico,  $F_{elec} \sim E$ ; resultado, por otra parte completamente previsible, ya que el proceso de

estructuración inducido por el campo y su efecto sobre las propiedades reológicas no pueden depender, obviamente, del procedimiento empleado para su análisis.

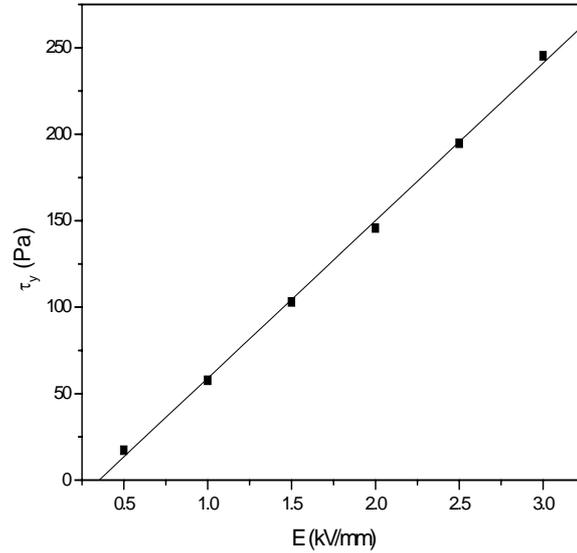


Figura 7.36 Esfuerzo umbral dinámico en función del campo eléctrico. La línea es el resultado de un ajuste  $\tau_y = a + bE$ .

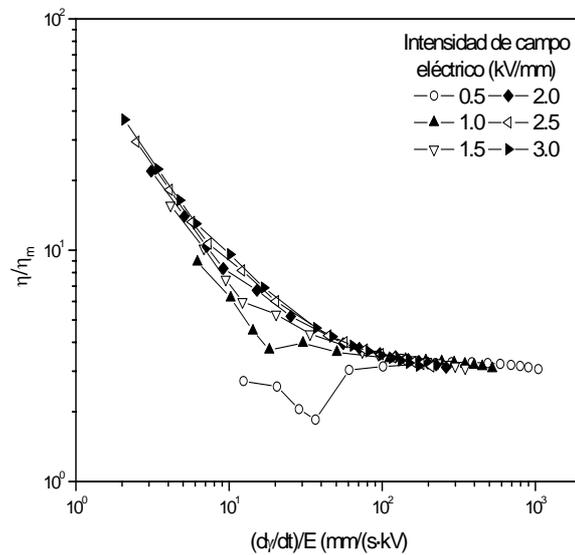


Figura 7.37 Representación de la viscosidad reducida en función de la relación  $\dot{\gamma}/E$  para distintas intensidades de campo eléctrico.

No obstante, y a pesar de la aparente equivalencia entre las Figuras 7.5 y 7.35(a) y 7.7 y 7.35(b), existe una clara diferencia entre las propiedades reológicas

obtenidas por un método convencional y el descrito en esta sección. Para los valores más pequeños de intensidad de campo, especialmente en el caso de 0.5 kV/mm, la respuesta ER observada en la muestra es mucho más pequeña. En efecto, para este campo, no se observa un esfuerzo umbral tan definido como para campos superiores, al igual que tampoco hay un aumento de viscosidad tan significativo (Figura 7.35). Pero es más, la viscosidad reducida correspondiente a este campo no se ajusta a la misma curva maestra que las demás (Figura 7.37).

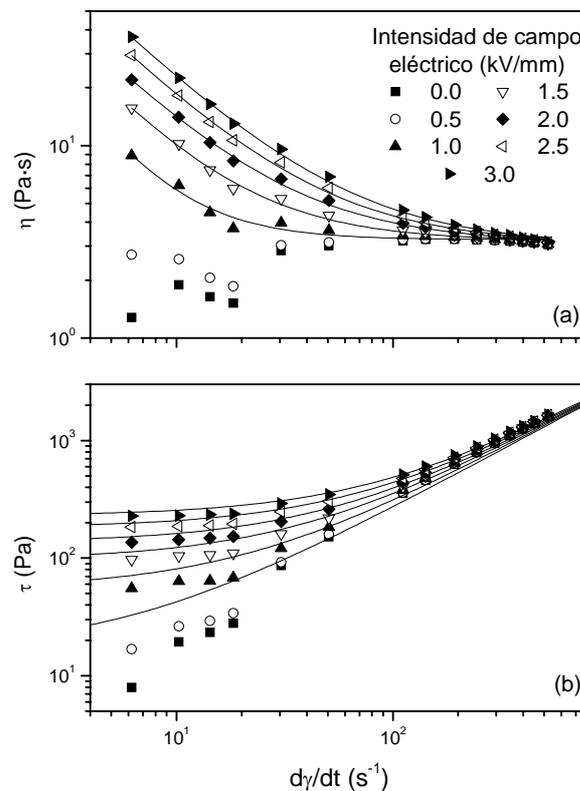


Figura 7.38 Aplicación de los modelos de Bingham-Dougherty-Krieger (a) y de sistema fluidificante (b) para el reograma y curva de fluidez de la Figura 7.34, respectivamente.

Todas estas diferencias se ven más acentuadas, si cabe, cuando a las curvas de fluidez y reogramas se les aplican los modelos fenomenológicos de sistema fluidificante y Bingham-Dougherty-Krieger (Figura 7.38), representados, respectivamente, por la ecuaciones (1) y (3). No es posible obtener ajustes razonablemente buenos de la viscosidad y el esfuerzo a los citados modelos para la intensidad de campo de 0.5 kV/mm. Sólo para campos eléctricos elevados la ecuación de Bingham-Dougherty-Krieger reproduce fielmente la relación  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$ , a

diferencia de los resultados obtenidos empleando un método de medida convencional donde el ajuste (Figuras 7.13 y 7.14) es casi perfecto para cualquier valor de  $E$ .

En este punto, y en vista de los resultados obtenidos, surgen dos preguntas:

- a. Como se ha indicado reiteradamente a lo largo de este capítulo, el tiempo de respuesta de un fluido ER puede llegar a ser de varias decenas de segundos. Tal es el caso del sistema hematites/aceite de silicona donde se ha demostrado que un periodo de reacción es de este orden. Sin embargo, en los experimentos que han dado lugar a los gráficos de las Figuras 7.35 no se contempla ningún tiempo de estructuración<sup>17</sup>. ¿Por qué se observa, entonces, un marcado efecto ER bajo estas condiciones?
- b. Por otro lado, si para bajas intensidades de campo eléctrico se observa un esfuerzo umbral definido y aumento de la viscosidad siguiendo un procedimiento de medida convencional, ¿por qué no es posible obtener un efecto ER tan significativo con otro método de medida?

La respuesta a estas dos preguntas, aparentemente inconexas, es común y esta basada en la magnitud de las interacciones eléctricas e hidrodinámicas ya descritas. Cuando la suspensión parte de un estado de reposo, el tiempo de respuesta de los fluidos ER es, efectivamente, del orden de las decenas de segundos. Sin embargo, la estructuración del sistema se ve mucho más favorecida cuando el sistema se encuentra en movimiento (lo que permite una mayor proximidad entre las partículas). Entonces, el tiempo de reacción disminuye considerablemente a medida que

---

<sup>17</sup> Cabe puntualizar que, a pesar de que en el procedimiento de medida no se ha establecido una etapa de estructuración como tal, es decir, en ausencia de cizalla pero con campo eléctrico aplicado, sí existe un tiempo de estructuración efectivo pues el tiempo mínimo que requiere el viscosímetro empleado para determinar el esfuerzo a una velocidad de deformación dada es de 5 s. Por tanto, durante este tiempo, la suspensión se está estructurando (antes de dar un valor de  $\tau$  o  $\eta$ ) pero bajo la acción de una velocidad de deformación y no en estado de reposo.

aumentan la velocidad de deformación o el esfuerzo aplicado sobre el sistema, tal y como otros autores han encontrado experimental y teóricamente (WEBBER, 1995; WANG y cols., 1998). Sobre la base de este razonamiento, es posible explicar por qué se observa un efecto ER notable, especialmente a campos elevados, en ausencia de tiempo de estructuración.

Respecto a la segunda pregunta y, partiendo de los hechos que se acaban de exponer, podría pensarse que la tendencia a disminuir el tiempo de reacción del sistema se mantiene con independencia del valor de velocidad de deformación (o esfuerzo) aplicada. Esto es, para que conseguir que el tiempo de respuesta sea lo más pequeño posible bastaría con ejercer una cizalla lo suficientemente grande sobre el sistema. Sin embargo, esta hipótesis es errónea ya que no tiene en cuenta que la intensidad de la deformación aplicada sobre el sistema debe ser, al mismo tiempo, lo suficientemente pequeña como para permitir el predominio de las fuerzas de origen eléctrico y, consecuentemente, la estructuración del fluido ER. Precisamente, cuando no se verifican estas condiciones (Figuras 7.35 y 7.37), es decir, cuando interacciones eléctricas e hidrodinámicas son del mismo orden, es cuando se observa un comportamiento como el correspondiente a la intensidad de campo de 0.5 kV/mm: la respuesta ER no es tan marcada como a campos superiores.

En efecto, en el gráfico de la Figura 7.39 se establece una comparación entre el esfuerzo umbral de la suspensión cuando se considera o no una etapa de estructuración (en ausencia de movimiento). La aplicación de una velocidad de deformación durante esta etapa conlleva una respuesta más rápida del sistema pero a costa de una estructuración más débil que cuando el sistema parte de un estado en reposo. Sólo cuando las intensidades de campo eléctrico son elevadas ( $\sim 2$  kV/mm), la magnitud del efecto ER alcanzado es similar en ambas condiciones.

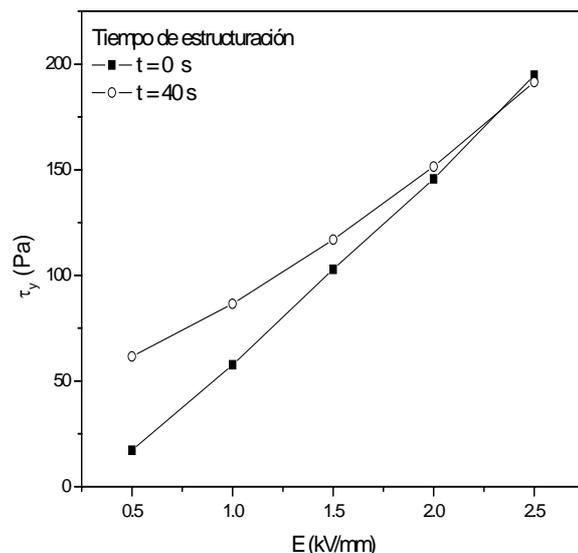


Figura 7.39 Comparación del esfuerzo umbral de las Figuras 7.15 y 7.36.

La conclusión principal de este estudio no es tanto científica como de procedimiento. Se ha querido indicar un hecho que no carece de importancia: la investigación básica no debe reducirse solamente al empleo de procedimientos estándar, sino que deber realizar un detallado estudio del problema a tratar de cara a diseñar pruebas adecuadas, capaces de reproducir las condiciones de trabajo, que permitan la extrapolación real de sus resultados al uso industrial (práctico) de tales sistemas.

### B. Respuesta electrorreológica y propiedades eléctricas.

A continuación se abordará el estudio de otra propiedad muy importante de los fluidos ER, especialmente en términos energéticos y prácticos, la intensidad de corriente que circula por ellos bajo la acción del campo eléctrico. La Figura 7.40 muestra la densidad de corriente,  $J$ , en función de la velocidad de deformación para distintas intensidades de campo eléctrico. Se observa cómo la corriente eléctrica sigue un comportamiento parecido a la viscosidad, es decir, aumenta muy significativamente cuando el sistema es sometido a esfuerzos pequeños y decrece, de forma abrupta, conforme aumenta la velocidad de deformación. Este comportamiento tiene su origen en el campo eléctrico y las estructuras que este induce. Así, a

pequeñas velocidades de deformación, entre los electrodos existen agregados de partículas que, por su elevada conductividad respecto a la fase líquida, favorecen el paso de corriente. Conforme aumenta el esfuerzo aplicado sobre la suspensión, la estructura comienza a degradarse y, por tanto, se dificulta el paso de carga. Por último, cuando estos agregados están completamente destruidos, la intensidad de corriente que atraviesa la muestra es sensiblemente inferior (en más de un orden de magnitud) al valor inicial y las diferencias existentes entre las distintas curvas se deben únicamente a que campos eléctricos más intensos provocan intensidades de corriente mayores.

Como muestra de la importancia de la integridad de la estructura inducida por el campo en la conducción eléctrica puede darse un ejemplo más. Para una intensidad de 0.5 kV/mm, las magnitudes de las fuerzas eléctricas e hidrodinámicas son similares, por lo que los agregados producidos por el campo son extremadamente débiles. Esto no sólo se refleja en un efecto ER muy pequeño sino también en la densidad de corriente que circula por el sistema que, bajo estas condiciones, es tan pequeña (al menos para la sensibilidad del dispositivo experimental) que no aparece en la Figura 7.40.

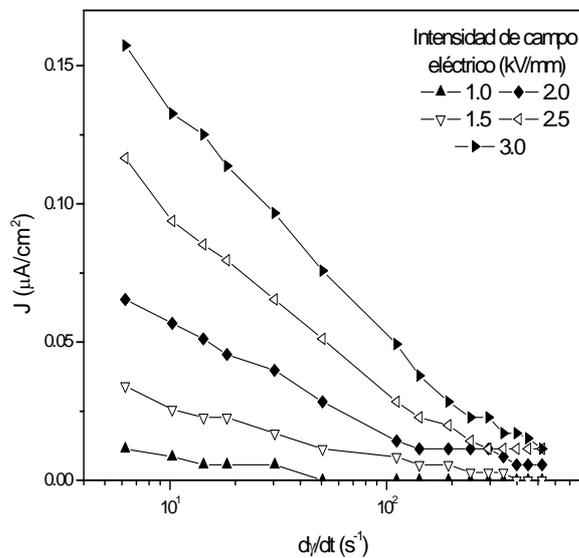


Figura 7.40 Densidad de corriente en función de la velocidad de deformación y la intensidad del campo eléctrico. Suspensión de hematitas en aceite de silicona con  $\phi = 10\%$ .

Por último, también conviene analizar la densidad de corriente máxima (es decir, el valor de  $J$  para la velocidad de deformación más pequeña),  $J_{\max}$ , que circula por el sistema. Dichos valores aparecen representados en función del campo eléctrico en la Figura 7.41, donde se comprueba que la relación existen entre ambas es de tipo potencial, y más concretamente, cuadrático,  $J_{\max} \propto E^n$  siendo  $n = 2.28 \pm 0.15$ . Este comportamiento no óhmico, coincidente con el obtenido por otros autores con materiales distintos (AHN y cols., 2000; WEBBER, 1995), ya había sido apuntado previamente en el análisis estructural. Cuando el campo eléctrico externo supera un determinado valor crítico,  $E \sim 0.1-0.3$  kV/mm (ATTEN y cols., 1994; FELICI y cols., 1994; WU y CONRAD, 1996), la disociación de moléculas y la inyección de carga desde los electrodos aumentan significativamente. Esto se traduce en una conductividad creciente (aproximadamente siguiendo una ley exponencial) del medio portador en la región de separación entre partículas próximas, por donde circula la mayor intensidad de corriente, lo que da lugar a densidades máximas de corriente que dependen del campo eléctrico según leyes potenciales de hasta quinto orden (CONRAD y SPRECHER, 1991).

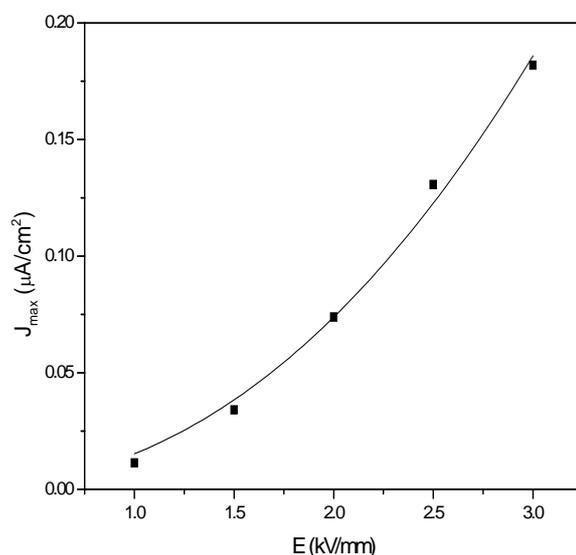


Figura 7.41 Densidad de corriente máxima en función de la intensidad del campo eléctrico.

La línea es el resultado de un ajuste  $J_{\max} \propto E^n$  con  $n = 2.28 \pm 0.15$ .

### C. Efecto de los aditivos sobre la actividad electrorreológica.

Antes de iniciar el estudio acerca de la acción de los aditivos sobre el efecto ER, se procedió a determinar la existencia o no de una cantidad de agua apreciable en las partículas de hematites y en el aceite de silicona.

En primer lugar, se sometió a las muestras a un barrido de temperaturas entre 30 y 200 °C (con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto). Tanto en el óxido férrico como en el medio dispersante puede comprobarse que no hay una variación apreciable de su peso con la temperatura (Figura 7.42). Sólo se observó en las condiciones más favorables, una pérdida de peso máxima del 0.22% y 0.28%, respectivamente (del orden de la sensibilidad del dispositivo experimental). Este análisis termogravimétrico no refleja, por tanto, la existencia de una humedad significativa en ninguno de los dos compuestos.

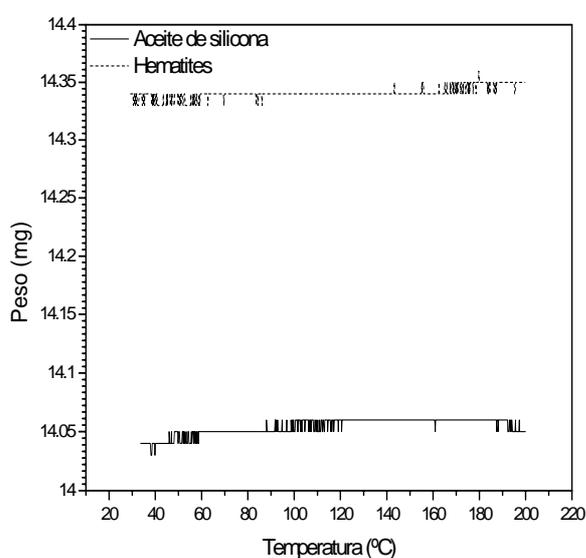


Figura 7.42 Peso (en escala logarítmica) de una muestra de hematitas y aceite de silicona en función de la temperatura.

A continuación, se determinó el espectro de infrarrojos de las partículas de óxido de hierro. La magnitud de las bandas de absorbancia ( $k \sim 1600$  y  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) características de los enlaces  $\text{-OH}$  (típicos del agua) no fue lo suficientemente grande

como para distinguirlos de los producidos por la humedad de la matriz, KBr, con que se prepararon las pastillas (Figura 7.43).

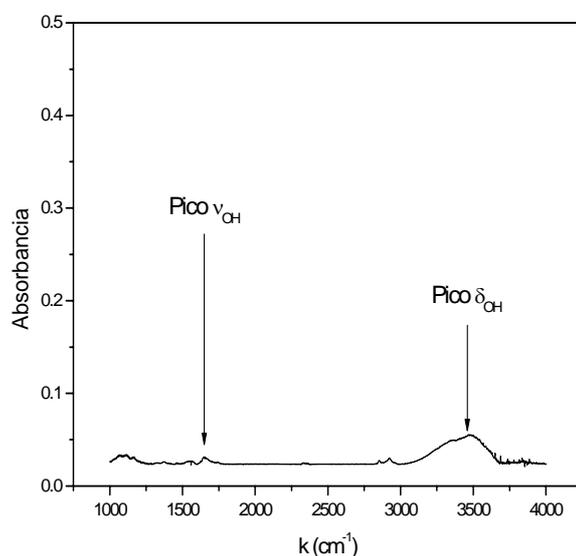


Figura 7.43 Espectro de infrarrojos de una pastilla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - KBr.

Finalmente, y para confirmar los resultados anteriores, se procedió al secado de una cantidad de óxido férrico a 120 °C durante 24 horas, antes de preparar, rápidamente, una suspensión en aceite de silicona al 10% en fracción de volumen. La muestra fue almacenada en un desecador durante 24 horas para minimizar el contacto con el aire. A continuación, se determinaron sus propiedades reológicas y eléctricas siguiendo el procedimiento descrito al comienzo de esta sección. La Figura 7.44 recoge estos resultados demostrando que, de existir una cierta cantidad de agua adsorbida en las partículas, esta no da lugar a diferencias apreciables en la respuesta ER.

En resumen, el análisis termogravimétrico, el espectro de infrarrojos y las propiedades reológicas y eléctricas de las muestras no reflejan la existencia de una humedad relevante en las mismas y, por tanto, estas pueden considerarse secas<sup>18</sup> en

---

<sup>18</sup> De existir cierta cantidad de agua ésta sólo tendría reflejo en un principio en la conductividad y permitividad de las partículas y el medio dispersante. No obstante, esto también parece difícil. En primer lugar, la conductividad tan extremadamente pequeña del aceite de silicona indica que no hay una cantidad significativa de agua en él. Respecto a las partículas, el valor típico de

comparación con la cantidad de aditivo que se les agregará, posteriormente, para determinar el efecto de estos en su comportamiento ER.

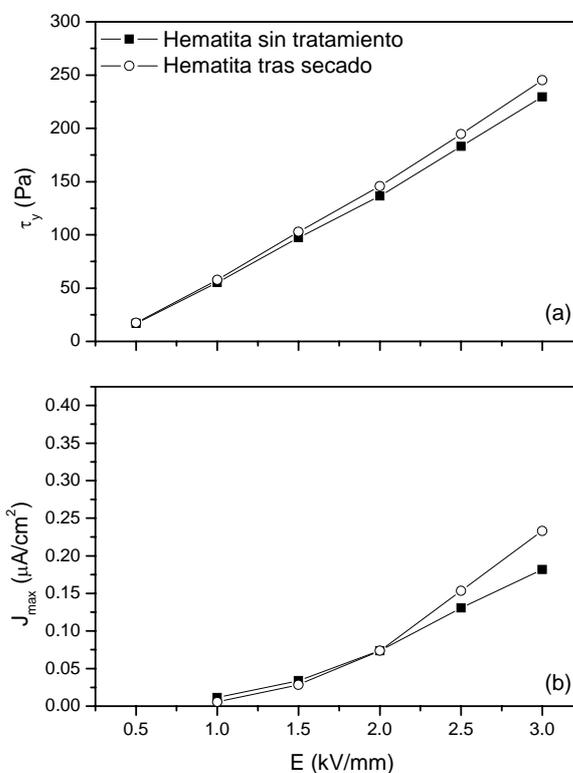


Figura 7.44 Esfuerzo umbral y densidad de corriente máxima en función de la intensidad del campo eléctrico para suspensiones de hematitas sin tratamiento y secadas.

Una vez establecido el estado inicial de las muestras se procedió a la adición de dos compuestos característicos, agua y Brij 30, y a la caracterización de sus propiedades mecánicas y eléctricas. Las Figura 7.45 y 7.46 muestra los valores de esfuerzo umbral y densidad de corriente máxima en función de la intensidad de campo y la concentración de aditivo ( $W$ ) en cada uno de los casos. En primer lugar, cabe destacar cuán abruptos son los cambios inducidos por estos aditivos y, a su vez, cuán diferentes son estos cambios dependiendo de la naturaleza química de los aditivos.

---

conductividad de muestras sólidas con una humedad relevante es del orden  $10^{-5}$  S/m, bastante mayor, por tanto, que la conductividad del óxido férrico  $10^{-7}$  S/m.

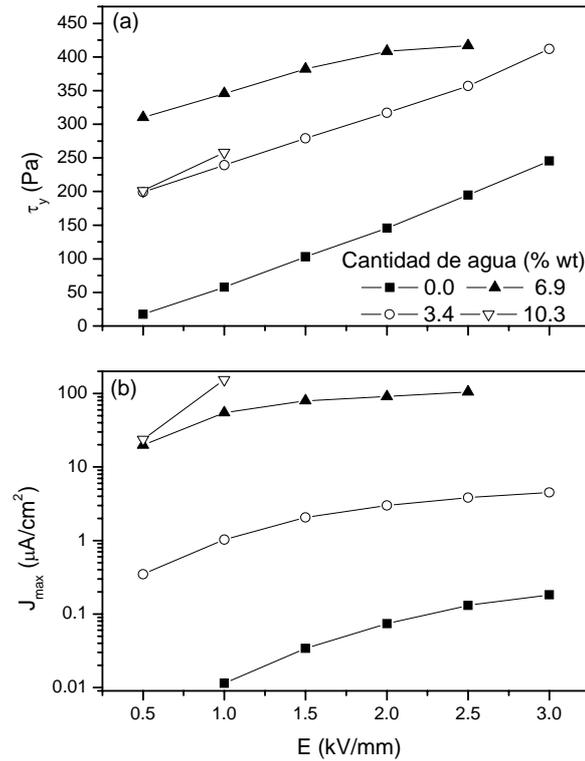


Figura 7.45 Esfuerzo umbral y densidad de corriente máxima en función de la intensidad del campo eléctrico para suspensiones con diversas cantidades de agua (% en peso).

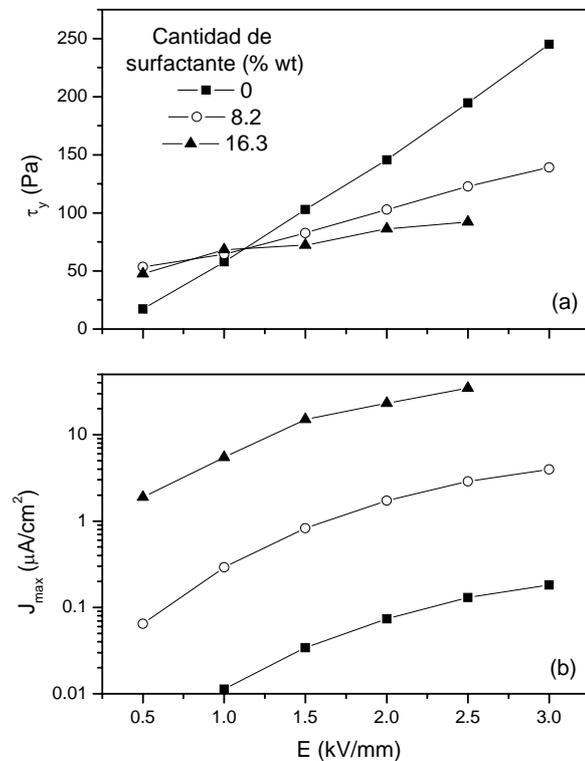


Figura 7.46 Esfuerzo umbral y densidad de corriente máxima en función de la intensidad del campo eléctrico para suspensiones con diversas cantidades de surfactante Brij30 (% en peso).

Así, pequeñas cantidades de agua dan lugar a un aumento significativo del esfuerzo umbral hasta alcanzar un máximo, para una determinada concentración crítica,  $W_c$ , sobrepasada la cual se produce una disminución en el efecto ER (Figura 7.45(a)). Este comportamiento ha sido observado también por otros autores trabajando con sistemas diferentes (IKAZAKI y cols., 1998b; UEJIMA 1972), para los que la concentración óptima ( $W_c \sim 7\text{-}10\%$ ) es del orden de la encontrada en este trabajo. También es de destacar que, con independencia de la cantidad de agua añadida, la relación lineal entre esfuerzo umbral e intensidad de campo se mantiene, lo que confirma que las fuerzas eléctricas responsables de la estructuración del sistema y, por tanto, del efecto ER, son las mismas que en el caso de sistemas sin aditivos. En consecuencia, el agua sólo contribuye a un fortalecimiento más o menos pronunciado de la respuesta del fluido.

Por otra parte, la densidad de corriente máxima que circula por la suspensión exhibe una tendencia distinta al esfuerzo umbral, esto es, un aumento continuo de su valor con la concentración de agua (Figura 7.45(b)). Tan elevada puede ser la corriente en el sistema (con valores de más de  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) que en algunos casos se supera el límite de aislamiento eléctrico del viscosímetro por lo que no es posible realizar ninguna medida (por este motivo,  $\tau_y$  y  $J_{\text{max}}$  no aparecen en la Figura 7.45 para concentraciones y campos grandes). Este resultado confirma, por un lado, que muy pequeñas cantidades de agua dan lugar a enormes incrementos en la densidad de corriente y, por tanto, de existir cierta humedad inicial en las partículas o el aceite de silicona esta es muy pequeña. Pero, además, pone de relieve lo elevado que puede ser el consumo de potencia en fluidos ER contaminados por cierta cantidad de agua y los problemas de conducción que de esta contaminación pueden derivarse.

Estos problemas de corriente también aparecen en el caso de Brij 30 pero a concentraciones de aditivo mucho mayores (Figura 7.46(b)), consecuencia de que este compuesto posee una menor conductividad que el agua. El comportamiento de la corriente, por lo demás, es similar al del agua, siempre que la cantidad de aditivo no sea muy grande. Esta similitud, sin embargo, no existe en el caso del comportamiento reológico. Sólo para intensidades de campo muy pequeñas ( $E \leq 1.0 \text{ kV}/\text{mm}$ ) hay un aumento en el esfuerzo umbral. Para campos de mayor magnitud, se

produce un inesperado decrecimiento de la actividad ER, más pronunciado cuanto mayor es la concentración de surfactante (Figura 7.46(a)).

#### D. Origen de los efectos observados.

Una vez descritos los cambios inducidos por los aditivos en el efecto ER, es preciso encontrar una justificación a los mismos. Para ello, como siempre, debe tenerse en cuenta la modificación que estos provocan en la estructura de la suspensión pero, además, el método de preparación de las muestras con objeto de determinar el estado inicial de partida. En el caso del agua, por ejemplo, esta fue directamente añadida a las partículas lo que junto al carácter más hidrófobo del aceite permite afirmar que, en su mayor parte, el aditivo permanecerá en la superficie de los sólidos. En consecuencia, la estructura final de la suspensión, una vez aplicado el campo eléctrico, consiste en agregados de partículas humedecidas próximos entre sí. Bajo estas condiciones, y dado que el agua posee una constante dieléctrica ( $\epsilon_w \approx 80.4$ ) mucho mayor que el aceite de silicona ( $\epsilon_m = 2.6$ ), puede hablarse de un “efecto condensador”: el agua tiende a acumularse en la región de contacto entre sólidos para minimizar la energía electrostática, formando “puentes de agua” (Figura 7.47).

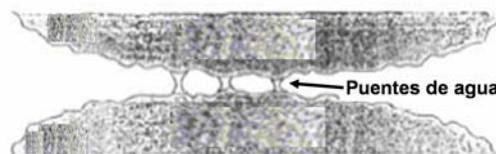


Figura 7.47 Esquema de dos partículas humedecidas próximas y de los puentes de agua que se forman entre estas al aplicar un campo eléctrico.

Como consecuencia de la formación de estos enlaces, debe considerarse otra interacción más en el sistema: la fuerza cohesiva debida a la tensión superficial. En el caso de dos esferas próximas dicha fuerza puede modelarse como (MASON y CLARK, 1965):

$$f_{coh} = 2\pi a \gamma_{wm} k_1 \cos \theta_{wm}, \quad (9)$$

donde  $\gamma_{wm}$  es la diferencia de tensión superficial entre el agua ( $\gamma_w = 7.2 \cdot 10^{-2}$  N/m) y el medio dispersante ( $\gamma_m = 2 \cdot 10^{-4}$  N/m),  $\theta_{wm}$ , el ángulo de contacto entre el aditivo y la partícula y  $k_1$  es un coeficiente cuyo valor decrece asintóticamente desde 1.0 a 0.725 conforme aumenta la cantidad de agua en el puente (MASON y CLARK, 1965). Si el número de puentes formados entre las dos partículas es  $N_b$ , la fuerza de cohesión neta será (SEE y cols., 1993):

$$F_{coh} = N_b \cdot f_{coh}. \quad (10)$$

En vista de las expresiones (9) y (10) puede explicarse ya la tendencia que sigue el esfuerzo umbral en la Figura 7.45(a). Cuando la concentración de agua aumenta, el máximo en la viscosidad de la suspensión se corresponde con el valor más alto de las fuerzas de cohesión que ocurre cuando todos los puentes de agua posibles entre las dos partículas se han formado. Si esta concentración máxima,  $W_c$ , es sobrepasada, el exceso de agua provoca la fusión de todos los puentes en una sola macro-unión entre las partículas lo que origina un decrecimiento en el valor del coeficiente  $k_1$ . En estas condiciones, la fuerza de cohesión neta se reduce, dando lugar a la disminución en la actividad ER observada en la Figura 7.45(a).

Respecto a la corriente eléctrica en las suspensiones (Figura 7.45(b)), el gran aumento que se observa en esta propiedad en relación a las suspensiones sin aditivos, demuestra que el fenómeno de conducción ocurre, principalmente, a través del agua adsorbida. Este hecho también se refleja en la relación existente entre la densidad de corriente máxima y la intensidad de campo aplicado,  $J_{max} \propto E^n$ . En efecto, a medida que aumenta la concentración de agua en la superficie de las partículas el exponente característico de esta relación,  $n$ , pasa de  $2.28 \pm 0.15$  ( $W = 0\%$ ) a  $1.24 \pm 0.09$  ( $W = 3.4\%$ ) o  $0.9 \pm 0.1$  ( $W = 6.9\%$ ). Esta evolución hacia un comportamiento óhmico confirma que la corriente eléctrica está dominada, en este caso, por el movimiento de especies cargadas en un medio más conductor (agua) y no sólo por los procesos de disociación de moléculas e inyección de carga (de mucha menor magnitud) en el aceite portador. El agua adsorbida favorece la migración y movilidad de protones y otras especies iónicas (por ejemplo, impurezas) entre los puentes de hidrógeno que

forma con la superficie de las partículas (DEINEGA y VINOGRADOV, 1984; KIM y KLINGENBERG, 1996).

En el caso de las suspensiones que contienen Brij30, el aumento en la intensidad de corriente (Figura 7.46(b)) puede explicarse de forma similar: el medio que ahora rodea a las partículas es más conductor, de nuevo, que el aceite de silicona, al contener grupos hidroxilo (KIM y KLINGENBERG, 1996), pero menos que el agua. La transición hacia un comportamiento óhmico en la conductividad que, como se ha señalado, es un indicativo de cuánto favorece el aditivo a la movilidad iónica, es mucho más lenta en este caso a pesar de que las concentraciones de este sean mayores:  $n$  pasa de  $2.28 \pm 0.15$  ( $W = 0\%$ ) a  $2.15 \pm 0.1$  ( $W = 8.2\%$ ) ó  $1.80 \pm 0.10$  ( $W = 16.3\%$ ).

Por último, se abordará el sorprendente comportamiento que presenta el esfuerzo umbral en las suspensiones activadas con Brij30. Se aprecia un incremento con la concentración en la respuesta ER para campos de pequeña intensidad. Para  $E \geq 1.0$  kV/mm la viscosidad no sólo no aumenta sino que alcanza valores menores que los exhibidos en ausencia de surfactante y, además, esta tendencia es más pronunciada cuanto mayor es la cantidad de aditivo. Una posible explicación de este hecho puede encontrarse en el modo de preparación de las muestras y en la respuesta que presenta el compuesto Brij30 al campo eléctrico. A diferencia del agua, el surfactante se mezcló con el aceite de silicona hasta formar una emulsión uniforme<sup>19</sup> a la que posteriormente se añadió la fase sólida. Cuando sobre la suspensión se aplica un campo débil, las gotas de Brij30 migran hacia la región de separación entre las partículas, por las mismas razones expuestas que en el caso del agua ( $\epsilon_{brij} \approx 7 > \epsilon_m \approx 2.6$  (KIM y NAM, 2004)), dando lugar a la formación de puentes de este compuesto que provocan una mayor respuesta ER. Sin embargo, al aumentar el campo externo, tiene lugar una separación de fases (KIM y KLINGENBERG, 1996): las gotas de surfactante coalescen entre sí dando lugar a gotas de mayor tamaño. Esta tendencia

---

<sup>19</sup> Los grupos hidroxilo que posee este compuesto lo hacen mucho más hidrófilo y, por tanto, inmiscible con el aceite de silicona.

aumenta con la intensidad de campo eléctrico dando lugar, incluso, a la formación de gotas tan grandes que se extienden entre los electrodos (Figura 7.48).

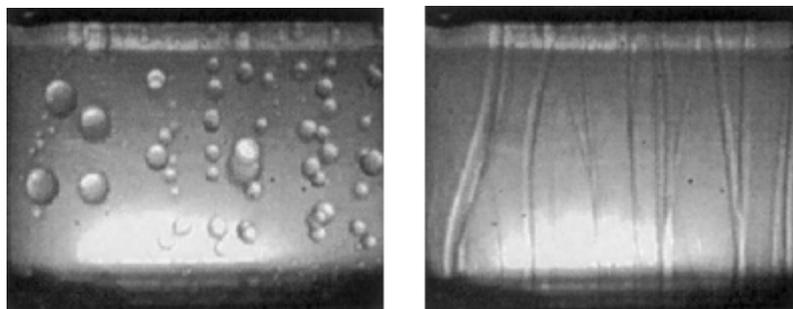


Figura 7.48 Fotografía de las gotas que se forman en una emulsión de Brij30 en aceite de silicona cuando el campo eléctrico crece (KIM y KLINGENBERG, 1996).

En vista de este comportamiento singular del surfactante, no parece inadecuado pensar que la formación de estas gotas (en el seno de la estructura inducida por el campo) sea responsable de las diferencias en las propiedades reológicas respecto al agua. Cuando los campos eléctricos son de moderada intensidad, las gotículas que existen entre las partículas favorecen la tendencia de la estructura de la suspensión a mantener su integridad. Sin embargo, cuando estos agregados se encuentran completa o parcialmente inmersos en el interior de gotas de tamaño considerable, la cohesión de esta estructura, lógicamente, disminuye. Esta hipótesis se ve confirmada por el hecho de que a mayor concentración de Brij30, se forman mayor cantidad de gotas (y de mayor tamaño) por lo que, consecuentemente, menor es la magnitud del efecto ER. Resultados similares a estos, han sido encontrados por otros autores (BOCIŃSKA y cols., 2002; LEE y cols., 1998) que siguieron el mismo procedimiento de preparación de muestras con otros compuestos y aditivos, es decir, un descenso del esfuerzo umbral (por debajo del valor correspondiente a las suspensiones sin activar) cuando la concentración de surfactante era excesivamente alta.

La conclusión más importante que de este estudio puede extraerse es que debe prestarse especial atención a las condiciones bajo las cuales es aplicable un modelo. En efecto, de acuerdo con el modelo de puentes entre partículas (SEE y cols., 1993), la concentración óptima para alcanzar la máxima respuesta ER,  $W_c$ ,

decrece con la tensión superficial. Puesto que el compuesto Brij30 posee una tensión superficial más pequeña que el agua,  $\gamma_{brij} = 3.2 \cdot 10^{-4}$  N/m, cabría esperar que, para concentraciones suficientemente altas de surfactante (la proporción de este en las muestras es mayor o igual que  $W_c$  correspondiente a partículas humedecidas), el efecto ER observado fuera comparable al del agua. Sin embargo, los resultados experimentales de las Figuras 7.45 y 7.46 demuestran que este no es el caso, debido, fundamentalmente, al método de preparación de las suspensiones: recuérdese que cuando el aditivo es agua, ésta se deposita directamente sobre las partículas, mientras que el tensioactivo se añade inicialmente al medio líquido.

## **CAPÍTULO 8**

### **CONCLUSIONES**



En este trabajo de investigación se ha intentado realizar un análisis exhaustivo de algunos de los factores que afectan a la respuesta ER, empleando como sistema de estudio una suspensión de óxido férrico y aceite de silicona. Se han analizado las propiedades dieléctricas, dado que son parte importante de este fenómeno, así como el comportamiento reológico, electro-óptico y estructural de estas suspensiones inducido por campos eléctricos continuos y alternos. De todas las experiencias llevadas a cabo pueden extraerse las siguientes conclusiones:

### **SOBRE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL SISTEMA $FE_2O_3$ - ACEITE DE SILICONA.**

1. El análisis de impedancias realizado a las muestras de óxido férrico ha permitido estimar la conductividad de este compuesto, dato del que no hay ninguna información en la bibliografía. Los resultados reflejan que el sistema óxido férrico-aceite de silicona, es un fluido ER intrínseco.

2. Se ha podido comprobar que el fenómeno de polarización asociado a la respuesta ER es de tipo interfacial, por tanto, debido a la diferencia de conductividades entre la fase sólida y líquida, y con frecuencia característica en torno a 1 Hz.

### **SOBRE LAS PROPIEDADES ER EN CAMPOS ELÉCTRICOS DE CORRIENTE ALTERNA.**

1. Los reogramas y curvas de fluidez muestran que el efecto ER observado en las suspensiones se corresponde con un comportamiento plástico y de tipo fluidificante, respectivamente, tanto más pronunciado cuanto mayor es la intensidad del campo eléctrico y la concentración de partículas.

2. Para confirmar la naturaleza de las interacciones presentes en la respuesta ER de las suspensiones se realizó un estudio de las mismas mediante grupos adimensionales, en concreto, la fracción de volumen,  $\phi$ , y el número de Mason,  $Mn$ . Este análisis confirmó que es posible describir el comportamiento ER de las suspensiones a partir de una curva maestra, función exclusiva de  $Mn$  para una concentración y temperatura dadas.

Cuando es la concentración de partículas el parámetro variable (temperatura e intensidad de campo eléctrico constantes), no es posible realizar una descripción análoga a la anterior, es decir, en términos de una curva maestra, a menos que se considere una relación de tipo cuadrático con la fracción de volumen,  $\sim \phi^2$ .

3. Una distribución de tipo cadena o columna de partículas demostró ser un modelo adecuado para explicar los cambios estructurales que dan lugar a la respuesta ER para campos eléctricos alternos.

### **SOBRE LAS PROPIEDADES ER, ELECTRO-ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES EN CAMPOS CONTINUOS.**

1. En primer lugar, se evaluó el tiempo de respuesta de las suspensiones de óxido férrico en aceite de silicona en condiciones cuasi-estáticas. Se observó que el tiempo de respuesta obtenido es del orden de las decenas de segundos. Este resultado es consecuente con el hecho de que la estructura que da lugar al efecto ER puede ser muy compleja y que, por tanto, necesita un tiempo mínimo para formarse.

2. Los reogramas y curvas de fluidez obtenidos pudieron ser convenientemente descritos gracias a modelos fenomenológicos sencillos, combinación de las ecuaciones de Bingham ( $\dot{\gamma}$  pequeñas) y Dougherty-Krieger ( $\dot{\gamma}$  elevadas).

3. De estos resultados, se desprende que la suspensión, una vez aplicado el campo eléctrico, está constituida por estructuras que interaccionan entre sí, al igual

que ocurría con campos alternos, pues en ambas situaciones  $\tau_y \sim \phi^2$ . Sin embargo, la naturaleza de las interacciones eléctricas difiere en uno y otro caso: mientras que para campos eléctricos continuos se demostró una dependencia de tipo dipolar, cuando el campo eléctrico varía con el tiempo estas interacciones son monopulares.

4. Las medidas de absorbancia óptica han resultado ser un método alternativo muy eficaz en el estudio de las propiedades de las suspensiones ER en reposo bajo campos eléctricos de moderada magnitud. Es particularmente interesante comprobar cómo existe un campo eléctrico crítico, que sólo depende de la viscosidad del medio dispersante, por encima del cual la absorbancia de las suspensiones presenta el mismo comportamiento decreciente con el tiempo sin importar la fracción de volumen de la suspensión. Para campos eléctricos inferiores, la absorbancia de las suspensiones se aproxima cada vez más a su valor original (en ausencia de campo), conforme la muestra se hace más concentrada, hasta alcanzar, finalmente, un valor constante e igual a la unidad para fracciones de volumen suficientemente altas.

5. El estudio de las propiedades reológicas a muy pequeñas deformaciones arrojó unos resultados particularmente interesantes. Se comprobó la existencia de dos patrones de flujo: uno continuo, cuando la intensidad del efecto ER es moderada, y otro, discontinuo o a saltos, para campos eléctricos y fracciones de volumen elevadas.

6. La estructuración inducida por el campo eléctrico en suspensiones de hematites/en aceite de silicona en reposo, estuvo marcada por dos procesos simultáneos y, a su vez, competitivos entre sí: el fenómeno de polarización, ya comentado, y la transferencia de carga entre las partículas. El predominio de uno u otro estuvo determinado por la intensidad del campo eléctrico aplicado: para intensidades de campo moderadas (inferior a 0.5 kV/mm), el proceso de estructuración está dominado por las interacciones dipolares entre las partículas debido a la diferencia de conductividad entre estas y el medio portador.

7. En el caso de campos eléctricos mayores, son los fenómenos de transferencia de carga los que cada vez tienen un mayor protagonismo. En efecto, a partir de cierta intensidad de campo los procesos de inyección de carga (debido a reacciones de ganancia y pérdida de electrones) en la interfase electrodo/suspensión son más acentuados lo que, unido a la elevada conductividad de la fase sólida, provoca que las partículas o agregados de adquieran una carga significativa. Esta situación se traduce en una migración de estas pseudo-cadenas entre uno y otro electrodo que impide la formación de una fibra completa entre estos. El movimiento caótico de las pseudo-cadenas colapsa en una estructura final consistente en un conjunto de agregados depositados en ambas superficies de los electrodos.

8. En la superficie de las geometrías (cilíndricas) pudieron observarse estructuras anulares, constituidas por agregados de partículas, distribuidas uniformemente a lo largo de los electrodos y separadas entre sí por zonas donde no había ninguna acumulación de sólidos. La intensidad de la respuesta ER decrece conforme aumenta la velocidad de deformación debido a la degradación continua de estos anillos hasta que, para valores de esfuerzo de cizalla suficientemente elevados, no queda ninguno de estos y la suspensión presenta su comportamiento newtoniano característico (en ausencia de campo).

9. En este trabajo se ha demostrado que el protocolo de medida tiene un marcado efecto sobre las propiedades ER de las suspensiones. En concreto, el tiempo durante el que simultáneamente se aplican un campo eléctrico y uno de esfuerzos no sólo afecta el tiempo de respuesta efectivo de la suspensión sino también a la magnitud del efecto ER que esta presenta.

10. La respuesta ER de las suspensiones es muy sensible a la naturaleza y concentración de impurezas o aditivos, así como al método de preparación de aquellas. Cuando estos compuestos quedan confinados en la región de separación entre partículas próximas, como es el caso del agua, la tensión superficial provoca un incremento del efecto ER. Sin embargo, cuando el aditivo permanece disperso en el

medio dispersante da lugar a una disminución efectiva de la respuesta ER de la muestra.

11. La dependencia entre la densidad de corriente y el campo eléctrico evoluciona hacia un comportamiento óhmico conforme aumenta la concentración de aditivo presente en la muestra. Esto es debido a que la corriente eléctrica está dominada en este caso por los portadores de carga asociados a estos compuestos, es decir, protones e impurezas iónicas.







# **SUMMARY**







## 1. INTRODUCTION.

This work is dedicated to the study of Electrorheological (ER) fluids which constitute a significant example of the so-called *smart materials* (i.e., systems whose physical properties can be suitably controlled with the help of an external agent). Particularly, the main characteristic of ER fluids is the existence of an abrupt change in their mechanical properties upon application of high electric fields ( $\sim$  kV/mm). These rheological changes are associated with the formation of field-induced structures of particles so that the enhancement of viscosity is due to the mechanical work required to break such structures in order to make the system flow. However, it would be more appropriate to define these materials as electro-active systems, as the modifications in their field-induced structure do not only affect their mechanical behaviour but also their electrical, optical, acoustic,... properties.

Since the ER effect was discovered (WINSLOW, 1949), many efforts have been made to understand this phenomenon, since the tunable properties of ER fluids constitute nowadays a very promising area of research and development because of their potential technological applications. For instance, a great number of advanced electrorheological fluids (including complex composites, liquid crystals, the use of a great number of additives) have been designed to satisfy industrial requirements. Unfortunately, these attempts are still far from the original expectancies. On the other hand, many theoretical models have also been proposed. These include degradation of the fibrous structure formed by polarization forces between particles (WINSLOW, 1949), distortion and overlap of the electrical double layers of colloidal particles resulting in increased energy dissipation (KLASS and MARTINEK, 1967a,b), existence of water bridges between particles (STANGROOM, 1983), polarization of particles (ANDERSON, 1994; PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996), non-linear conduction (ATTEN *et al.*, 1994; FOULC *et al.*, 1994) and dielectric loss effects (HAO *et al.*, 1998, 1999, 2000)... However, although these studies have given rise to an improvement in the knowledge of the rules governing this phenomenon, nowadays there is not a global model yet which is capable of explaining all

properties (not only the rheological behavior) exhibited by ER fluids, thus giving clues for the preparation of acceptable and effective industrial formulations.

Some new approaches that can help to overcome these problems include carrying out a more efficient description of the ER fluids (including not only steady-state shear rate sweeps) as well as performing systematic studies of the changes in all their properties (including the usually forgotten electrical and optical characteristics). The present work intends to contribute in these aspects. We particularly focus on both the analysis of the ER response of a semiconducting system (iron oxide) with a relatively high conductivity, and of the ER activity under dc electric fields where a wide (and usually omitted) range of process take place.

According to these goals, the present work is organized as follows. First of all we analyze the dielectric properties and the ER response under ac electric fields (section 2). Then we perform a complete study of the ER effect when samples are subjected to dc fields. We have determined the ER activity in flow –steady state shear rate mode- (section 3) and quiescent states (section 4), as well as the transition between the two previous conditions: rheological properties at very small deformations (section 5). A complete structural analysis was also carried out to explain the previous mechanical and optical behaviours (section 6). Finally, we have also studied the effect of some conducting additives (water and surfactant) on the rheological and electrical properties (section 7) prior to summarize the most relevant concluding remarks (section 8).

## **2. ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES IN A.C. ELECTRIC FIELDS.**

### **2.1. INTRODUCTION.**

The ER response of hematite/silicone oil suspensions will be characterized as a function of field strength, shear rate and volume fraction when samples are subjected to ac electric fields and steady-state shear rate sweeps. The electric properties of the suspensions will be determined first, in order to get information about the conductivity of the solid. The effect of field strength and volume fraction on the ER behavior will be analyzed by considering yield stress as well as the fundamental forces (of hydrodynamic and electrostatic origin) acting on the particles. Finally, a chain model will be used to explain the shear-thinning behavior observed.

### **2.2. EXPERIMENTAL.**

The iron oxide powder (density  $\rho = 5.24 \text{ g/cm}^3$ ) was purchased from Aldrich, USA. Figure 1 is a SEM picture of the particles used: they are irregular polyhedra, with an average size of  $105 \pm 25 \text{ nm}$  (determined by fitting a log-normal distribution to the size determinations on about 200 particles on TEM micrographs). In all cases, the continuous phase consisted of poly(dimethylsiloxane) or silicone oil ( $\rho = 0.966 \text{ g/cm}^3$ ) with nominal viscosity  $\eta_m = 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , manufactured by Gelest, Inc. (USA). Both the iron oxide and the oil were used as received.

Samples of different volume fractions (10, 15, 20, 25 and 30%) were prepared by dilution of a stock sample and vigorous agitation in a mechanical mixer for  $\sim 30$  min. After that time, the suspensions obtained were completely uniform and no additives appeared necessary.

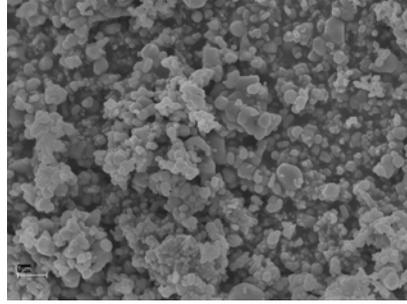


Figure 1. SEM micrograph of iron (III) oxide particles used in the preparation of the ER suspensions.

The relative permittivities of silicone oil and iron oxide are  $\varepsilon'_m = 2.6$  (CONRAD and CHEN, 1995) and  $\varepsilon'_p = 12$  (YOUNG and FREDERIKSE, 1973), respectively. Regarding the conductivity, literature data are available only for silicone oil  $\sigma_m \sim 10^{-14}$  S/m (CONRAD and CHEN, 1995). For this reason, the conductivity of the hematite powder was studied by means of impedance spectroscopy (IS). Firstly, the powder was pressed into a flat pellet (thickness  $L = 0.459$  mm, area  $A = 0.327$  cm<sup>2</sup>) at  $9 \cdot 10^7$  Pa and about 70 nm thick gold contacts were evaporated onto both flat sides. The impedance measurements were performed on an EG&G model 388 impedance system (EG&G potentiostat 273A and Schlumberger 1255 FRA), collected within the 0.1 Hz – 100 kHz frequency range at 50 mV ac amplitude and plotted in a Nyquist diagram. The electrical properties of the samples could be approximated by an equivalent parallel circuit composed of a resistor,  $R$ , and a constant phase element,  $Q$ , whose impedance depended on frequency according to the expression,  $Z^* = (j\omega)^{-n} / Y_0$ . In order to obtain the individual values of the equivalent circuit elements ( $R, n, Y_0$ ) the program Equivalent Circuit v.4.55. by B. A. Boukamp was used. Finally, to calculate the frequency-dependent dielectric behavior, the following relationships were applied:  $j\omega C = (j\omega)^n Y_0$  and  $\sigma = L/(AR)$ . The resulting conductivity of the particles was  $\sigma_p = (6.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-7}$  S/m.

Dielectric properties of suspensions (subjected to an electric field of 1 V amplitude and frequency ranging from  $10^{-2}$  to  $10^5$  Hz) were obtained with a dielectric analyzer Dupont DEA 2970 (USA).

Shear stress *vs.* shear rate data were obtained with a Carri-Med (USA) controlled-stress rheometer, using a parallel annulus cell geometry. The outside cell diameter was 60 mm, the annulus width was 3 mm, and the plate separation 0.25 mm. The ac field applied was sinusoidal of 1 kHz frequency (Wavetek 164 wave generator, USA) with an amplitude of 2 to 4 kV/mm (Trek 10/10 high voltage amplifier, USA). All rheological tests were conducted at 25 °C, and consisted of the following steps:

- a. Pre-shear the sample during 10 s at the highest stress of the sweep.
- b. Let the sample equilibrate, with the electric field, so that particle structures can eventually form; the response time of ER fluids is typically  $10^{-3}$  s, but chains and columns of particles need longer times to span the gap of the rheometer cell, so we decided to choose 60 s as the needed time for structure formation.
- c. A large enough stress ramp was applied to make the suspension flow at the highest applied field strength. The minimum measurement time was set at 90 s, and in order to compare the rheological properties at different volume fractions of solids, the relationship between the shear stress range and the measurement time was kept constant at 10 Pa/60 s. We note that, given the density difference between particles and fluid, and the small particle size, the sedimentation of the solids during a typical experiment was negligible.

## 2.3. RESULTS AND DISCUSSION.

### 2.3.1. ER effect and field strength.

Figure 2(a) shows the apparent viscosity,  $\eta$ , of a hematite suspension with 10% volume fraction as a function of shear rate and electric field strengths (similar plots were obtained for constant field and varying concentrations of particles). First of all, it is worth mentioning the drastic changes that the electric field provokes in the mechanical properties of these systems with respect to their initial Newtonian behavior. Indeed, the viscosity of electrified suspensions exhibits an increase by several orders of magnitude (particularly at very low shear rates) as well as a shear-thinning behavior. This consists of an abrupt decrease (more pronounced the higher the field) with increasing shear rates until curves corresponding to different field strengths tend to merge and reach their Newtonian values  $\eta(\infty)$ , for sufficiently high shear forces (showing that the electric field ceases to have an effect on the measured viscosity).

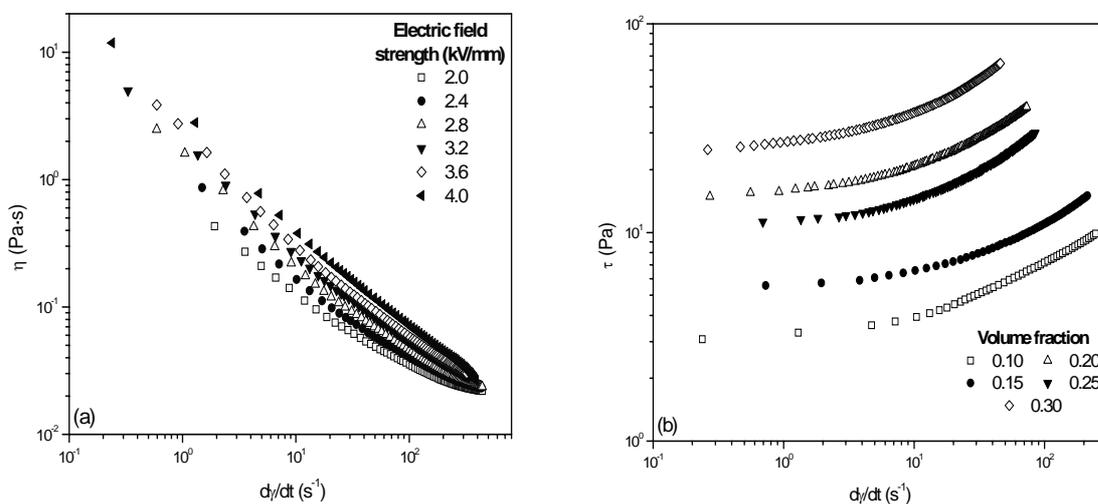


Figure 2. (a) Shear viscosity of hematite suspensions as a function of shear rate and applied field strength for volume fraction  $\phi = 10\%$ . (b) Shear stress as a function of shear rate and volume fraction for a field strength of 4 kV/mm.

Furthermore, Figure 2(b) displays a field-induced plastic behavior which can be suitably described by the Bingham model equation (BARNES *et al.*, 1989; MAKOSKO, 1994):

$$\tau(E, \dot{\gamma}) = \tau_y + \eta(\infty)\dot{\gamma} \quad (1)$$

where  $\tau_y$  is the yield stress, more significant the higher the concentration of solid phase and the field strength (not shown for brevity) and  $\eta(\infty)$  the viscosity at high shear rates (which concurs to the Newtonian value in absence of field).

Since unelectrified samples do not reflect any yield process, the observed ER effect, and hence  $\tau_y$ , is only due to the application of the electric field. According to this, a good way of determining the nature of the electrical forces acting on the particles consists of studying the dependence between the yield stress and the electric field strength. Such analysis is performed in the Figure 3 where the static yield stress<sup>1</sup> is plotted as a function of the field strength  $E_0$ . Whatever the volume fraction,  $\tau_y$  increases with  $E_0$  following a parabolic power-law,  $\tau_y = aE_0^b$  with  $b \approx 2$ , which means that electrical forces are also proportional to the field squared,  $F_{elec} \sim E_0^2$ .

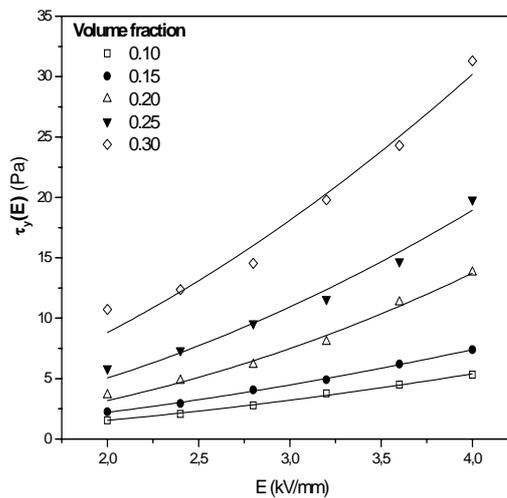


Figure 3. Yield stress as a function of the electric field strength at different volume fractions. Lines are the best fit to a power law  $\tau_y = aE^b$  with  $b \approx 2$ .

<sup>1</sup> It is estimated as the extrapolation of the  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  curves to  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ .

Since the ER effect was discovered, several hypothesis have been proposed to explain this phenomenon (DEINEGA and VINOGRADOV, 1984; KLASS and MARTINEK, 1967a,b; STANGROOM, 1983). However, only those based on the electrostatic polarization mechanism have been able to explain, at least for ac fields, the quadratic relationship between  $\tau_y$  and  $E_0$ , as well as to qualitatively justify the field-induced structure (CHEN *et al.*, 1991; DAVIS, 1992a, b; KLINGENBERG *et al.*, 1991; PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996): upon application of the external field, particles polarize and behave to leading order as electric dipoles. These dipoles will attract each other in the direction of the field, thus forming the fibrous or columnar structures usually observed (see, for example, KLINGENBERG, 1998). Such alignment induces rheological changes associated to the mechanical work required to break or deform these structures in order to make the suspension flow.

Among all the existing mechanisms, the interfacial one is the most suitable to describe the polarization phenomena in heterogeneous systems such as ER fluids (HAO, 2002; PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996). This polarization process, which arises from the permittivity and conductivity mismatch between the dispersed particles and the continuous phase, can be adequately described by the Maxwell-Wagner model:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{MW}} - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (2)$$

where  $\varepsilon^*$  is the relative complex permittivity of the suspension,  $\varepsilon'$  and  $\varepsilon''$  the real and imaginary components of  $\varepsilon^*$ ,  $\omega$  the field frequency,  $\varepsilon_s$  and  $\varepsilon_\infty$  the dielectric constant before and after of the relaxation process,  $\tau_{MW}$  is the characteristic relaxation time and  $\sigma$  the conductivity of the sample. As we have just above mentioned, all these parameters are exclusively functions of both the electrical properties (permittivity and conductivity) and concentration of the solid and liquid phases (ABELLA and MARTINEZ, 1984).

The main difference between other polarization mechanisms and the interfacial one is that the former takes places at very low frequencies. Indeed, such a

dispersion process, characterized by an absorption peak of  $\varepsilon''$ , can be observed in hematite/silicone oil suspensions (Figure 4) at a frequency of  $\sim 1$  Hz.

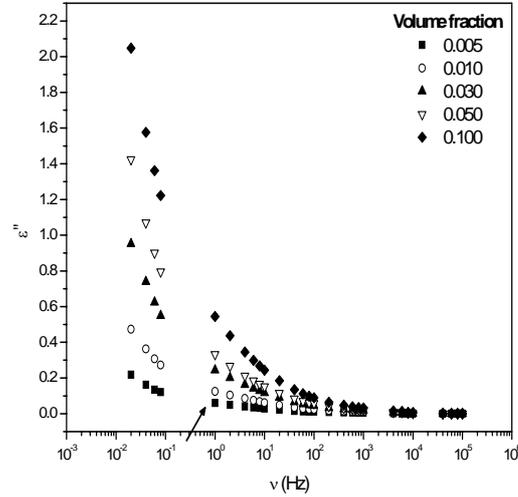


Figure 4. Imaginary part of the permittivity of a hematite/silicone oil ( $\eta_m = 0.020$  Pa-s) suspensions as a function of frequency,  $\nu$ , and volume fraction. A relaxation peak ( $\sim 1$  Hz) can be observed although it is partially hidden by the effect of electrode polarization at very low frequency.

According to the model proposed by PARTHSARATHY and KLINGENBERG (1996), it is possible to justify the dipolar nature of the electric forces responsible for the ER effect: the time-averaged interaction between two spheres in an ac electric field of frequency  $\omega$  and amplitude  $E_0$ ,  $E = E_0 \cos(\omega t)$ , is proportional to the square of the electric field strength:

$$F^{el} \propto \beta_{eff}^2 E_0^2, \quad (3)$$

where  $\beta_{eff}$ , the effective relative polarizability, is given by:

$$\beta_{eff}^2 = \frac{\beta_c^2 + \beta_d^2 (\omega \tau_{MW})^2}{1 + (\omega \tau_{MW})^2}, \quad (4)$$

with:

$$\beta_c = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}, \quad (5)$$

$$\beta_d = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}, \quad (6)$$

$$\tau_{MW} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}. \quad (7)$$

This parameter  $\beta_{eff}$  thus establishes the relationship between the polarization of particles and the interaction forces between them, and also considers the effect of the frequency on the ER response. Effectively, at low frequencies the interparticle forces are entirely determined by the conductivity mismatch between the solids and the medium, as represented by  $\beta_c$ . For frequencies above  $\omega_{MW} = 1/\tau_{MW}$ , the field changes are so fast that polarization can only occur through molecular orientation, and is mainly controlled by the dielectric constants of the particle and the medium ( $\beta_d$  in equation (5)), This is precisely our case; since the working frequency (1 kHz) exceeds<sup>2</sup>  $\nu_{MW} = 1/(2 \cdot \pi \cdot \tau_{MW}) = 266.7 \text{ Hz}$ ,  $\beta_{eff} = 0.574$  ( $\beta_{eff}^2 = 0.33$ ) is closer to  $\beta_d = 0.547$  than to  $\beta_c = 0.999$ .

### 2.3.2. ER effect and Mason number.

An alternative method to prove that the electrical forces acting on the particles are of dipolar type is based on dimensionless analysis. Let us consider any hematite/silicone oil sample as a suspension of hard, non-Brownian spheres under shear and electric fields so that the only forces acting on the particles are electrostatic ( $F_{elec} \sim E_0^2$ ) and hydrodynamic ( $F_{hydro} \sim \eta_m \dot{\gamma}$ ). Thus the ER response should depend only on two dimensionless groups, namely, the volume fraction of dispersed particles,  $\phi$ , and the ratio of the two above-mentioned forces. This ratio is given by the Mason number (MARSHALL *et al.*, 1989):

$$Mn = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{2\varepsilon_0 \varepsilon_m \beta_{eff}^2 E_0^2} \quad (8)$$

From this, it is clear that at given volume fraction (and temperature), a plot of the relative viscosity,  $\eta/\eta_m$ , against the Mason number should reduce the data at

---

<sup>2</sup> This model overestimates the Maxwell-Wagner relaxation frequency since it does not consider that both solid and liquid phases also may exhibit a dispersion process.

different field strengths and shear rates to a single curve. Figure 5, corresponding to  $\phi = 10\%$  (similar plots are obtained for other concentrations of solids), shows that this is the case: the data fall almost exactly on the same curve, whatever the applied field, and display a linear dependence between  $\eta/\eta_m$  and  $Mn$  at low Mason number, and a curvature approaching a constant viscosity,  $\eta(\infty)$ , at high  $Mn$  values. These results were also found with suspensions of different volume fractions and confirm that the Maxwell polarization mechanism is suitable to describe the electrical forces in ER effects.

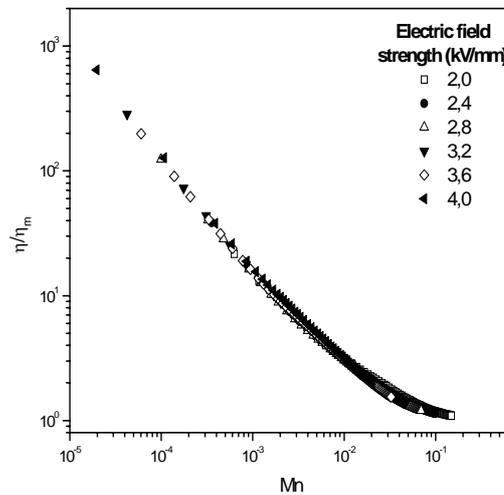


Figure 5. Relative viscosity (ratio between the viscosity of suspensions,  $\eta$ , and that of the dispersion medium,  $\eta_m$ ) as a function of Mason number,  $Mn$ , for different field strengths. Volume fraction  $\phi = 10\%$ . Similar results were obtained for other concentrations of particles.

The results in Figure 5 suggest a dependence of the relative viscosity on Mason number of the type:

$$\frac{\eta}{\eta_m} = \frac{k}{Mn^\alpha} + \frac{\eta(\infty)}{\eta_m}, \quad (9)$$

where  $k$  and  $\alpha$  are constants for given volume fraction and temperature. Several theoretical models predict this behavior. In particular, MARTIN and ANDERSON (1996) use a linear-chain description of the electrified suspension to study the ER response as a function of  $Mn$ . The model considers dipolar interactions between the particles and hydrodynamic forces induced by the shear flow on them. Thermal

forces and chain-chain interactions are neglected. The final expression for the specific viscosity is:

$$\eta_F = \frac{\eta - \eta_\infty}{\phi \eta_m} = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2} Mn^{-1} \quad (10)$$

where  $\eta_F$  is the specific viscosity. This would correspond to  $\alpha = 1$  and  $k = \frac{1}{5} \left( \frac{3}{2} \right)^{5/2}$  in equation (9). The agreement between these values and our experimental data will be discussed below.

MARTIN and ANDERSON (1996) assumed Stokesian friction between the chains and the fluid. In a different approach, DE GANS *et al.* (1999) follow a DHONT (1996) method to account for the intra-chain hydrodynamic interactions. These authors propose a new Mason number which is 16 times larger than that given by equation (8). Their expression for  $\eta_F$  is:

$$\eta_F = \frac{21}{64} Mn^{-1} \quad (11)$$

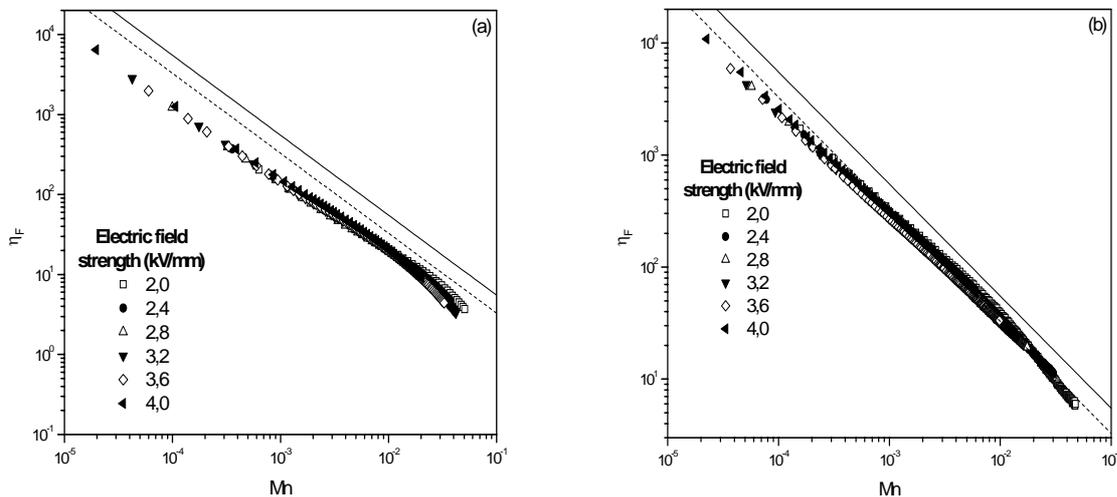


Figure 6. Specific viscosity,  $\eta_F$ , as a function of Mason number,  $Mn$ , for (a) 10 and (b) 25% volume fraction and the field strengths indicated. Solid and dashed lines correspond to MARTIN and ANDERSON (1996) -equation (10)- and DE GANS *et al.* (1999) -equation (11)- models, respectively.

Figure 6 allows a qualitative comparison between our experimental results and the theoretical models given by equations (10) and (11). Both models describe

reasonably well our data, particularly at low Mason numbers, although they seem to slightly overestimate the experimental results. Some improvements to the theories can yield a closer agreement:

- a. MARTIN and ANDERSON (1996) have shown that if a distribution of chain lengths is considered, about a 20% reduction in the calculated viscosity can be achieved.
- b. In addition, a more accurate description of the electrostatic interactions (multipolar and many body effects) could also improve the agreement.
- c. It must be also taken into account that the models assume free chains, shorter than the size of the gap. However, at low shear rates the chain length can be larger; the chains may eventually span the gap and hence will experience some friction force with the gap walls that adds to the hydrodynamic forces (MARTIN and ANDERSON, 1996).
- d. A slightly better description could be also obtained when the effect of temperature is considered. Indeed, we have fitted the dependence of  $\eta_F$  on  $Mn$  to a power law  $\eta_F = AMn^\Delta$ , restricting ourselves to the linear part of log-log plots like those in Figure 6. The results are shown in Figure 7 for different volume fractions and a field strength of 4 kV/mm. Note that the exponents  $\Delta$  are close to, but slightly lower than unity, a result already found by other authors. For example, HALSEY *et al.* (1992) demonstrated that in silica/4-methylcyclohexanol  $\Delta$  was field-dependent, and changed from 0.68 to 0.93 when the field increased from 0.4 to 1 kV/mm. A value as low as  $\Delta = 2/3$  was found by these authors using a simple model for the viscosity of ER fluids. More generally, MARTIN (2001) performed simulations including the effect of Brownian motion on the apparent viscosity, and demonstrated that  $\Delta$  could in fact be reduced below 1 because of thermal fluctuations.

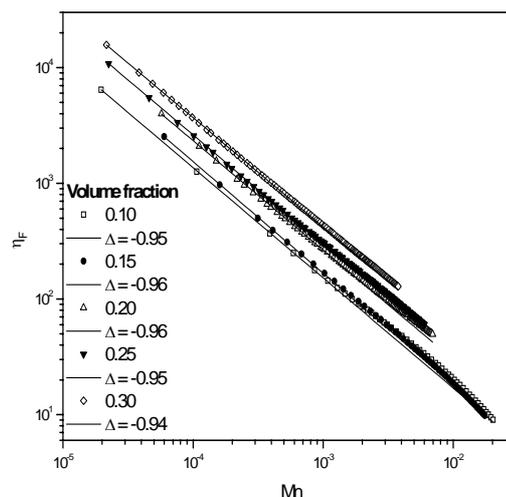


Figure 7. Specific viscosity as a function of Mason number (for  $Mn \leq 2 \cdot 10^{-2}$ ) of suspensions with the volume fractions indicated and 4 kV/mm field strength. The straight solid lines are the best fit of the data to a power law dependence  $\eta_F \propto Mn^\Delta$ . The values of  $\Delta$  are indicated.

### 2.3.2. ER effect and volume fraction.

Figure 8 shows that a quadratic dependence,  $\tau_y = K(E)\phi^n$  with  $n \approx 2$ , describes adequately the variation of the yield stress with the volume fraction of solids. However, this result, which has been also found by other authors (BLOCK *et al.*, 1990; XU and LIANG, 1991), disagrees with the commonly admitted linear relationship between  $\tau_y$  and  $\phi$ . According to the polarization and conduction models of the ER response, the yield stress should be proportional to the volume fraction. Such dependence has been found particularly when the results are averaged over a wide concentration range (MARSHALL *et al.*, 1989). However,  $n > 1$  has been repeatedly obtained at very low or high  $\phi$  values (BLOCK *et al.*, 1990; CONRAD *et al.*, 1990; KLINGENBERG *et al.*, 1991). This difference between the predicted theoretical value and the experimental one is related to the nature of the field-induced structure of the particles. Models consider a pattern of ideal chains, that is, the solids would cluster in parallel, non-interacting fibrils of width equal to the particle diameter. However, the observation of real structures reflects the existence of cross-linking between neighbor columns (since they are actually composed by groups of fibrils) which is a clear source of non-linearity in the volume fraction dependence.

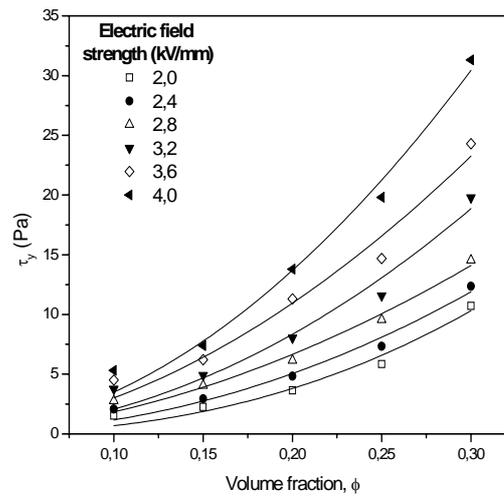


Figure 8. Volume fraction dependence of the yield stress of hematite suspensions for the field strengths indicated. Lines are best fit to  $\tau_y = K(E)\phi^n$  with  $n \approx 2$ .

To confirm this result, let us take into account again the previous Figure 7. Significant differences between  $\eta_F - Mn$  dependences corresponding to different volume fractions can be observed in contrast to the well defined collapse for all field strengths (5). This disagreement is associated with the lack of linearity between the viscosity of the suspensions and the concentration of solids: recall that  $\eta \propto \phi^2$  in the systems studied, while the theoretical models assume a linear dependence  $\eta \propto \phi \cdot Mn^{-1}$ . When such a parabolic dependence is considered, by plotting  $\eta_F / \phi$  as a function of  $Mn$  (Figure 9), all curves for different concentrations merge into a common master curve, as expected.

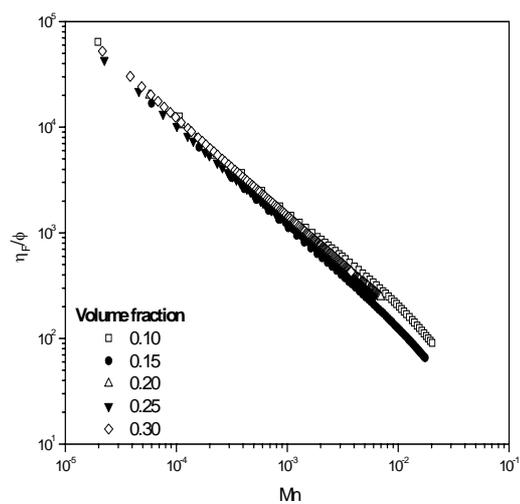


Figure 9. Specific viscosity divided by volume fraction as a function of Mason number (for  $Mn \leq 2 \cdot 10^{-2}$ ) for suspensions with the volume fractions indicated, and 4 kV/mm field strength.

### **3. ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES IN D.C. ELECTRIC FIELDS.**

#### **3.1. INTRODUCTION.**

In addition to ac electric fields, the ER effects in hematite/silicone oil suspensions subjected to dc fields will be also studied in the next sections. First of all, the rheological properties will be analyzed following a classical procedure: steady-state shear rate sweeps. The observed ER effect will be phenomenologically described by a shear-thinning model as well as the combination of the Bingham and Dougherty-Krieger equations. Finally, in order to identify the nature of the electrical forces responsible for the ER effect, its magnitude will be studied by means of the yield stress and dimensionless analysis, paying particular attention to differences between ER activity under dc and ac fields.

#### **3.2. EXPERIMENTAL.**

Suspensions of different volume fractions (2-10%) were prepared by blending iron oxide powder ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or hematite, density 5.24 g/cm<sup>3</sup>), purchased from Aldrich (USA), with silicone oil of a nominal viscosity  $\eta_m = 1$  Pa·s (General Electric, USA), in an internal mixer (Cowles type) at 2500 rpm and room temperature during 3 minutes. The ER suspensions were placed in a vacuum chamber to extract the air bubbles for 2 minutes previously to any measurements.

Rheological properties were determined with a Rheometrics Ares 2KFRTN1 (USA) rheometer using a parallel plate geometry with a plate diameter of 50 mm and an electrode gap of 1 mm. The applied DC field was supplied by a GW GFG-89159 wave generator (USA), after rectification and 1000X amplification with a Trek High Voltage Amplifier 609E-6 (USA). The electric field strength ranged from 0.5 to 2.5 kV/mm.

All rheological tests were conducted at 25 °C, and consisted of the following steps: i) pre-shear the sample during 60 s at  $100 \text{ s}^{-1}$  in order to set the same initial conditions in all experiments; ii) let the sample equilibrate for 40 s, with the electric field applied, so that particle structures can eventually form; iii) apply a shear rate sweep between  $0.059$  and  $300 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.3. RESULTS AND DISCUSSION.

#### 3.3.1. ER effect and phenomenological description.

Figure 10 shows that the apparent viscosity (a) and the shear stress (b) of samples subjected to dc electric fields exhibit a behavior similar to that corresponding to ac fields (Figure 2): a shear-thinning plasticity more pronounced the larger the field strength and volume fraction.

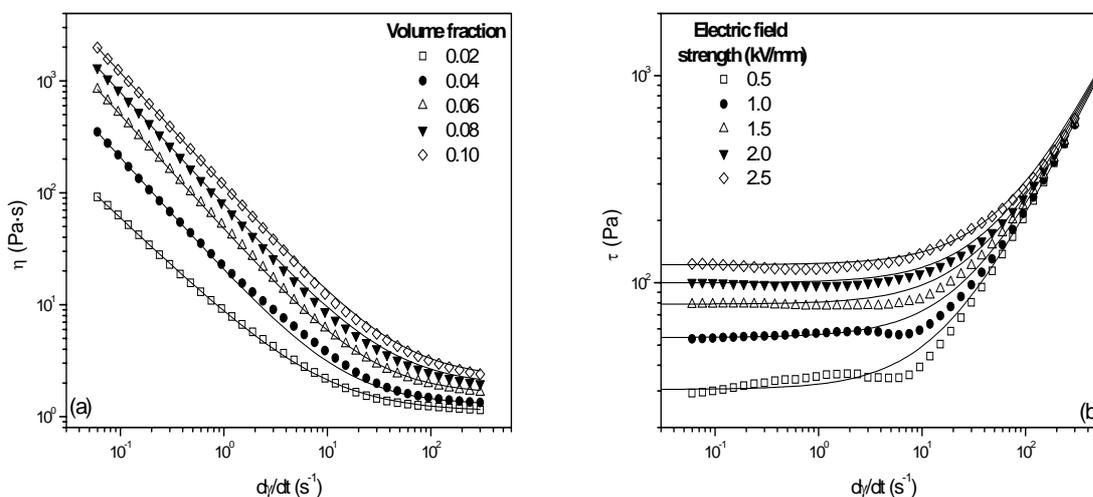


Figure 10. (a) Shear viscosity of hematite/silicone oil suspensions as a function of shear rate and volume fraction ( $E = 1.5 \text{ kV/mm}$ ). Lines correspond to fittings to a shear thinning power law. (b) Shear stress as a function of shear rate and electric field strength for  $\phi = 8 \%$ . Lines correspond to fittings to the Bingham-Dougherty-Krieger equation.

Similarly to the approach followed in ac fields, the shear stress can be described by the Bingham model (equation (1)). However, a more accurate fitting

can be reached when the expression of Dougherty-Krieger (KRIEGER, 1972) is considered to describe the higher shear rate region:

$$\frac{\eta(\infty)}{\eta_m} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}, \quad (12)$$

where both  $[\eta]$ , the intrinsic viscosity, and  $\phi_m$ , the maximum packing volume fraction, only depend on the shape of the solid phase. For the used hematite particles these parameters take the values  $7.0 \pm 0.1$  and  $0.3 \pm 0.1$ , respectively. Just combining expressions (1) and (12), a new constitutive equation for ER fluids can be obtained:

$$\tau = \tau_y + \eta_m \dot{\gamma} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}. \quad (13)$$

Such a new equation indeed gives rise to a better description of the shear stress of electrified suspensions in all measured shear-rate range as lines in Figure 10(b) reflects.

A similar fitting of the shear viscosity was performed using a shear-thinning power law (lines in Figure 10(a)):

$$\eta = a \cdot \dot{\gamma}^{-b} + \eta(\infty), \quad (14)$$

where  $a$  is the plasticity and  $b$  the shear-thinning exponent. The former is approximately equal to one, independently of the field strength and concentration of particles. However, the plasticity, which plays a similar role to the viscosity in non-Newtonian systems, increases with the electric field and volume fraction according to a linear and parabolic relationship respectively. These particular dependencies of  $a$  and  $b$  will be discussed in more detail in the next section.

### 3.3.2. ER effect, field strength and volume fraction.

To assess in a more quantitative way the effect of field strength and concentration of particles on the ER response, the dependences of yield stress on  $E$  and  $\phi$  was determined (Figure 11). While  $\tau_y$  increases with volume fraction (Fig. 11(b)) according to a parabolic function ( $\tau_y \sim \phi^2$ ), similarly to the case of ac fields,

the yield stress shows a linear relationship with field strength (Fig. 11(a)). These results suggest, on one hand, that indeed the results that the field-induced structure does not consist of a group of individual, independent and one particle wide chains but more generally a cluster of interacting aggregates of solids which span the gap between the electrodes. On the other hand, the linear dependence between  $\tau_y$  and  $E$  clearly reflects that, contrary to the ER effect induced by ac fields, the ER response for dc external fields cannot be justified only in terms of the Maxwell-Wagner polarization model: a different, or additional phenomenon to the interfacial must be involved in the ER activity under these experimental conditions. This point will be further considered in the section dedicated to the structural analysis.

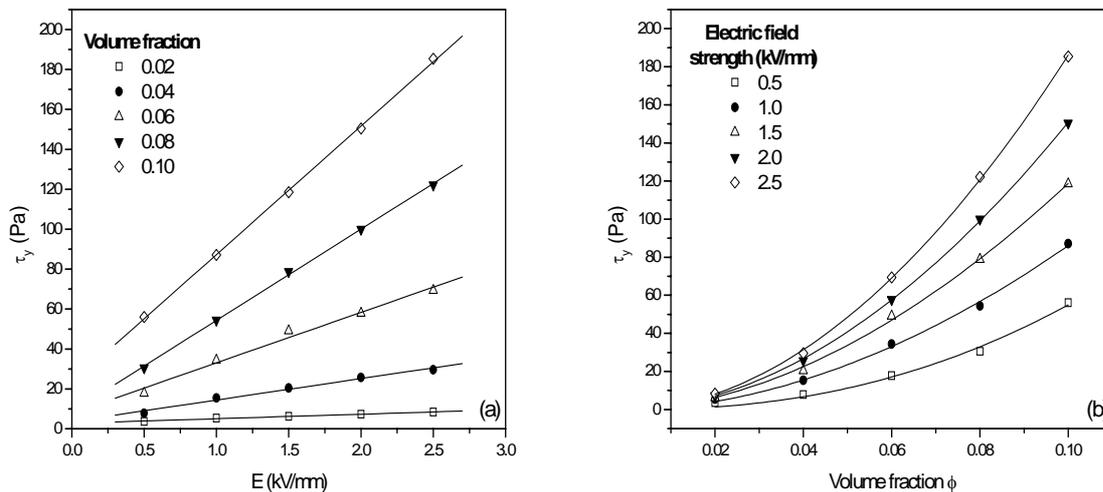


Figure 11. Field strength (a) and volume fraction (b) dependences of the yield stress of hematite suspensions. Lines are best fit to  $\tau_y = c + d \cdot E$  and  $\tau_y = K(E)\phi^n$  with  $n \approx 2$ , respectively.

Finally, it is worth pointing out that these results could have been also obtained by means of an analysis in terms of dimensionless quantities. In fact, if the reduced viscosity is plotted against the ratio between the hydrodynamic and electrical forces,  $F_{hydro} / F_{elec} \sim \dot{\gamma} / E$  in this case, all curves corresponding to different field strengths (volume fractions) at a given concentration of particles (field amplitude) collapse on a single master curve (Figure 12):

$$\frac{\eta}{\eta_m} = q \left( \frac{\dot{\gamma}}{E \cdot \phi^2} \right)^{-1} + \frac{\eta(\infty)}{\eta_m} \quad (15)$$

where  $q$  only depends on the electrical properties of both the solid and the liquid phase and on structural parameters. According to this, it is then possible to explain why the shear-thinning exponent is equal to one: this exponent only reflects the magnitude of  $F_{hydro} / F_{elec} \sim \dot{\gamma} / E$ . Equally, the particular dependence of plasticity,  $a$ , on field strength and volume fraction just indicates how these properties affect the ER response in dc electric fields and can be simply expressed by  $a = q \cdot \eta_m \cdot E \cdot \phi^2$ .

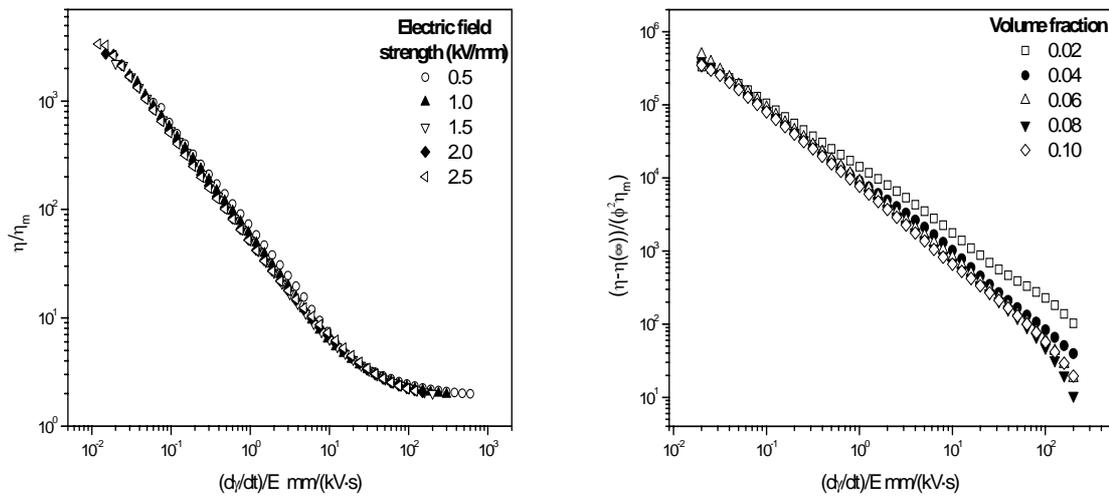


Figure 12. Relative viscosity or equally  $(\eta - \eta(\infty)) / (\phi^2 \eta_m)$  as a function of ratio between the hydrodynamic and electrical forces,  $F_{hydro} / F_{elec} \sim \dot{\gamma} / E$ , for different field strengths -  $\phi = 8\%$ - (a) and volume fraction -  $E = 1.5$  kV/mm- (b).

## **4. ELECTRO-OPITCAL PROPERTIES IN D.C. ELECTRIC FIELDS.**

### **4.1. INTRODUCTION.**

As we have previously mentioned, the application of strong electric fields to dispersed systems gives rise to several different phenomena associated to field-induced changes in the structure of the system and, hence, in its physical properties. Special attention has been usually paid to only one of such changes, the ER effect. However, the electric field causes not only changes in the mechanical properties but also in their optical and electrical characteristics of ER fluids. For this reason, the optical properties of ER fluids have been recently investigated to widen the knowledge of ER response. These electro-optical effects are not only important from a scientific view point but also because they provide the basis for further applications of ER materials in optical devices, including photonic crystals, electrophoretic displays, or smart windows (which can adjust the transmitted sunlight intensity), to mention just a few.

In the present section, therefore, we will focus mainly on determinations of the turbidity of the suspensions as a non-destructive alternative to steady-state shear rate sweeps to obtain information about the ER effect. Electric field strength and volume fraction of particles will be investigated as factors affecting the electro-optical response.

### **4.2 EXPERIMENTAL.**

Samples (0.1-1.5%) were prepared by mixing iron oxide (hematite) powder (Aldrich, USA) and silicone oil (Fluka, USA) - with several nominal viscosities including 0.02, 0.10, 0.35 and 0.50 Pa·s- in a polyethylene container and applying vigorous agitation in a mechanical shaker (Atomixer, USA). The gradual homogenization of the samples was verified by the disappearance of the initially observed aggregates in the bottom of the container.

The field-induced changes in the physical properties of the suspensions were inferred from determinations of their optical absorbance,  $A$ , as a function of time using a Milton Roy Spectronic 601 (USA) spectrophotometer (the wavelength was set at 550 nm). Suspensions were stored in squared glass cuvettes (1.5 ml) with a 3.2 mm light path. A pair of parallel stainless-steel electrodes was employed to electrify the suspensions. The center of the light beam struck the cuvette 1.5 cm above its bottom and was orthogonal to the electric field direction.

The electric field was supplied by a Silver Electronics RPS 712MB (USA) DC power source, after 1000X amplification with a Trek High Voltage Amplifier 609E-6 (USA). The amplified output voltage ranged from 0.5 to 2.5 kV. All tests were conducted at room temperature.

The irradiation energy is mainly absorbed by the dispersed particles; however a small fraction is also absorbed by the dispersion medium. In order to remove this contribution, the spectrophotometer absorbance reading was zeroed prior to any measurement using the fluid as a blank.

Measurements consisted of the following three steps: i) first, we redispersed the sample in order to break any previous structures and keep it uniformly mixed; ii), we measured the turbidity in the absence of electric field for 60 s, so that a previous reference value in this property can be obtained to determine the normalized absorbance, and, finally, iii), we imposed an electric field and measured the changes of absorbance up to 3600 and 7200 s, depending on the test.

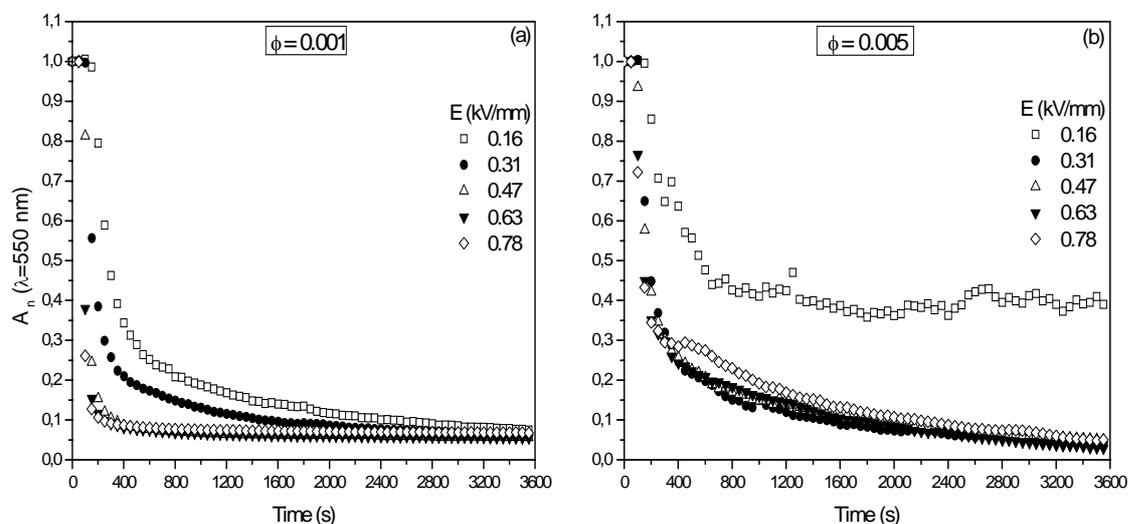
### **4.3. RESULTS AND DISCUSSION.**

#### **4.3.1. Effect of electric field strength and volume fraction on the absorbance.**

Figures 13(a-f) show the patterns of normalized absorbance for 0.1 to 1.5 % volume fractions and several electric field strengths ( $\eta_m = 0.20$  Pa·s). First of all, it is worth mentioning the dramatic change in the turbidity induced by the field in comparison with the constant value in absence of applied field. In this case, the

solids are randomly and uniformly distributed over the system because they are not interacting and, so, in a quiescent condition, the suspensions without electric fields are optically isotropic.

However, a very different behavior is observed when the electric field is applied. For example, at the lowest concentration ( $\phi = 0.1\%$ , Fig. 13(a)) the absorbance of the samples decreases in a hyperbolic fashion, with a sharper fall the higher the field strength. At long enough time, all curves tend to merge whatever the applied voltage. A similar tendency is observed at a 0.5 % volume fraction (Fig. 13(b)): curves decrease and collapse for all the fields with the exception of 0.16 kV/mm, where normalized absorbance falls and reaches a plateau higher than at other electric field strengths. The value of this constant absorbance also increases with the concentration of solids and, finally, for a concentration of 0.7 % (Fig. 13(c)), the turbidity at 0.16 kV/mm does not change with time. This evolution can also be observed for electric field strengths of 0.31 and 0.47 kV/mm: at low volume fraction, the turbidity decreases and reaches a plateau, but as the concentration of particles increases, the plateau appears already from  $t = 0$  and is located at  $A_n = 1$  (Figs. 13(d), 13(e)). However, this trend in the absorbance is not observed at high electric field strengths (Fig. 13(f)): in all cases there is a sharp fall which is followed by a constant value of the turbidity slightly higher the more concentrated the suspension.



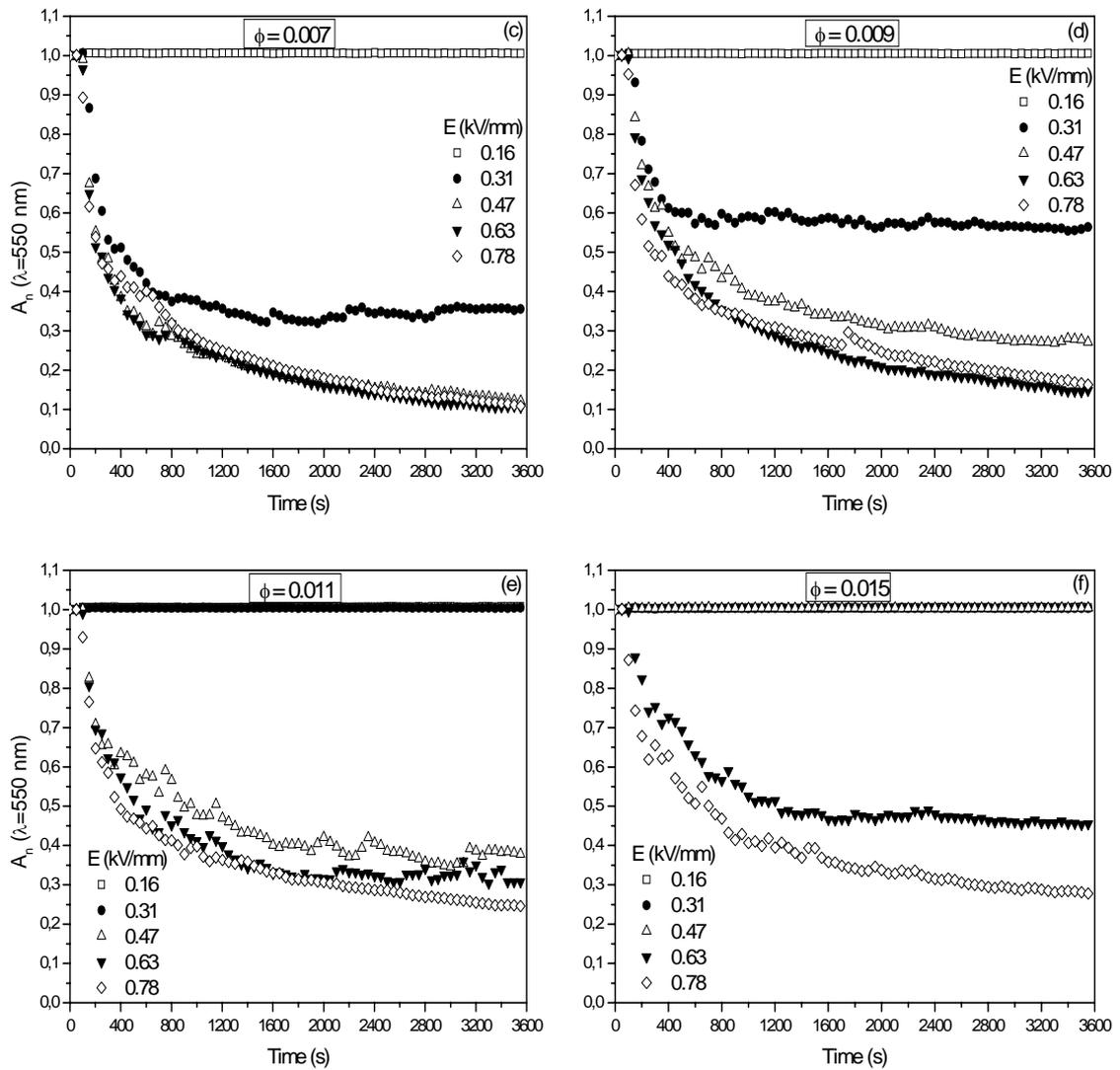


Figure 13. Normalized absorbance  $A_n$  as a function of time and electric field strength (0.16 – 0.78 kV/mm) in dilute suspensions of volume fractions: 0.1 (a), 0.5 (b), 0.7 (c), 0.9 (d), 1.1 (e), and 1.5 % (f). Viscosity of silicone oil = 0.02 Pa·s.

Although a structural analysis is required (and it will be performed in a different section) to completely explain the previous results, some relevant conclusions can be already pointed out:

- a. The optical properties of ER fluids are highly affected by the application of an electric field. From an initial anisotropic state in absence of field, they undergo abrupt changes which can be only defined by a complex function of the field strength, and volume fraction.

- b. For instance, we can distinguish two critical volume fractions,  $\phi_{c1}$  and  $\phi_{c2}$ , which separate three different well-defined behaviors of the optical absorbance. For very diluted suspensions ( $\phi < \phi_{c1} \sim 0.3\%$ ), the turbidity always decreases independently of the magnitude of the applied field which only affect the response time. Ah higher concentrations,  $\phi_{c1} < \phi < \phi_{c2} \sim 1\%$ , and low field strengths, absorbance reaches a plateau whose magnitude enhances with concentration of particles. Finally for sufficiently concentrated samples,  $\phi > \phi_{c2}$ , only large electric fields provoke a reduction in the measured absorbance while no changes are observed at low fields (Figure 14).
- c. The previous results reflects the existence of a critic field strength,  $E_c \sim 0.5$  kV/mm, beyond that electric field give rise to a decrease in the measure absorbance without exception (Figure 14).
- d. Finally, it is interesting highlighting the stabilizer effect of the electric field providing that its strength does not exceed  $E_c$ : absorbance exhibits a plateau equal to one while external field keeps applied.

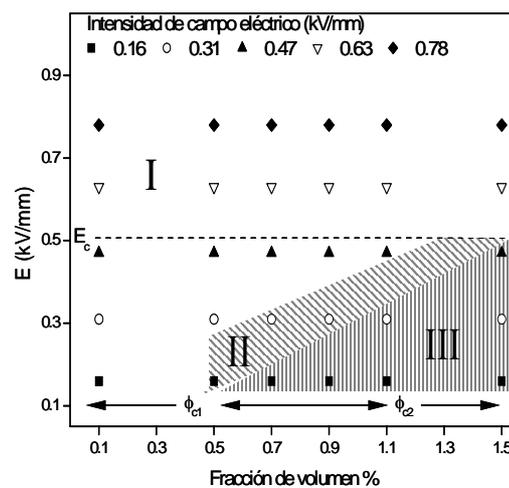


Figure 14 Behavior of the optical absorbance at different field strengths and volume fractions: (I) continuous decrease, (II) increasing plateau (absorbance at long enough time in Fig. 7.13) with  $\phi$  y (III) constant absorbance (equal to one) for all times.

## **5. QUASISTATIC ELECTORRHEOLOGICAL BEHAVIOR IN D.C. ELECTRIC FIELDS.**

### **5.1. INTRODUCTION.**

In comparison to the post-yield or flow behavior, the controllable viscoelastic characteristics of ER materials under very small deformations remain virtually uninvestigated although they may provide valuable information both from the theoretical and technological viewpoints. This is mainly due to the fact that most studies about ER fluids only concentrate on shear stress or rate sweeps where the ideal plastic model is normally used. However, this model is not applicable in situations where the transient behavior is important or under dynamic loading. In these conditions, the Bingham model completely overlooks the properties of the materials at small strain because of the assumption that the system does not deform at all.

In this section, we report a precise investigation on the response of hematite/silicone oil suspensions at very small shear strain under DC electric fields and analyze the transition of their mechanical properties from a quiescent state to a steady state shearing mode (that we have previously studied in the above points).

### **5.2 EXPERIMENTAL.**

Samples ( $\phi$  ranges from 15 to 25%), consist of iron oxide (Aldrich, USA) and silicone oil (Fluka, USA) with a nominal viscosity  $\eta_m = 1$  Pa·s, were prepared by gentle blending of the stock oxide with host oil in a Pyrex container and applying vigorous stirring. The required final homogeneity of the samples was verified by observation of the disappearance of the initially observed aggregates at the container bottom before pouring more powder. Since after the mixing process the samples looked completely uniform, no additives were used.

In order to obtain sufficiently precise data for very small deformations, a home-made shearing apparatus was used (PŁOCHARSKI *et al.*). The device consists of a metal cup 2.2 cm in diameter with a fixed 2 cm bob (height 2.5 cm). The cup can be rotated by means of a couple of springs connected to electric transducers which transferred data to an acquisition unit and a PC. Both the applied shear stress by the cup and the shear strain of the material could be determined from the signals of the force and displacement transducers. A dc voltage was applied between the grounded cup and the insulated bob by a power source. The electric field strength ranged from 1 to 4 kV/mm.

Rheological tests were conducted at room temperature (about 20°C) and consisted of the three following steps. In order to set up the same initial conditions in all measurements, (i) the cup was filled with a new sample and, to ensure good dispersion, the suspension was vigorously for 60 s sheared in absence of the electric field. Then (ii) the suspension was then left to equilibrate for another 60 s, with the electric field applied in order to eventually allow particle structures to form. Finally, with the electric field still applied, (iii) shear “start-up” tests under various electric fields were performed by applying shear to the sample and values of shear strain up to 1.5 were monitored.

### **5.3. RESULTS AND DISCUSSION.**

#### **5.31. ER effect at very small deformations.**

Figure 15 shows the shear stress curves for hematite/silicone oil suspensions ( $\phi=15\%$ ) as a function of electric field strength,  $E$ , and shear strain,  $\gamma$ . A first preliminary analysis of these graphs reflects the dramatic changes that high external fields provoke on the mechanical behavior of these systems. Indeed, unelectrified suspensions exhibit the typical flow properties of liquids, namely, a continuous deformation (flow) upon the application of a shear stress.

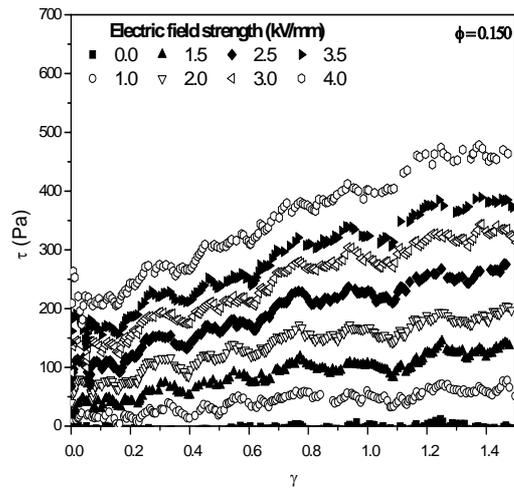


Figure 15. Shear stress as a function of shear strain and electric field strength (1.0 – 4.0 kV/mm) for a suspensions of 15.0% volume fraction.

However, dispersions behave very differently under the action of the field. For instance, Figure 15 reflects that shear stress immediately increases after the shear strain is applied and then slowly reaches a saturation value. This mechanical behavior reminds the rheological properties of some solid-like bodies which have some kind of structure (MAKOSKO, 1994): they exhibit a certain elasticity until the shear stress exceed a critical value, beyond which their microstructure breaks down and the system start to flow at a constant  $\tau$ .

There are some differences between the behavior of ER materials and those whose internal configuration is originated by physico-chemical factors. Once electro-active materials reach the flow condition (large deformation), the shear stress is not constant because the application of the electric field originates a continuous re-building of the field-induced structures so that an extra shear force is required to keep the systems flowing.

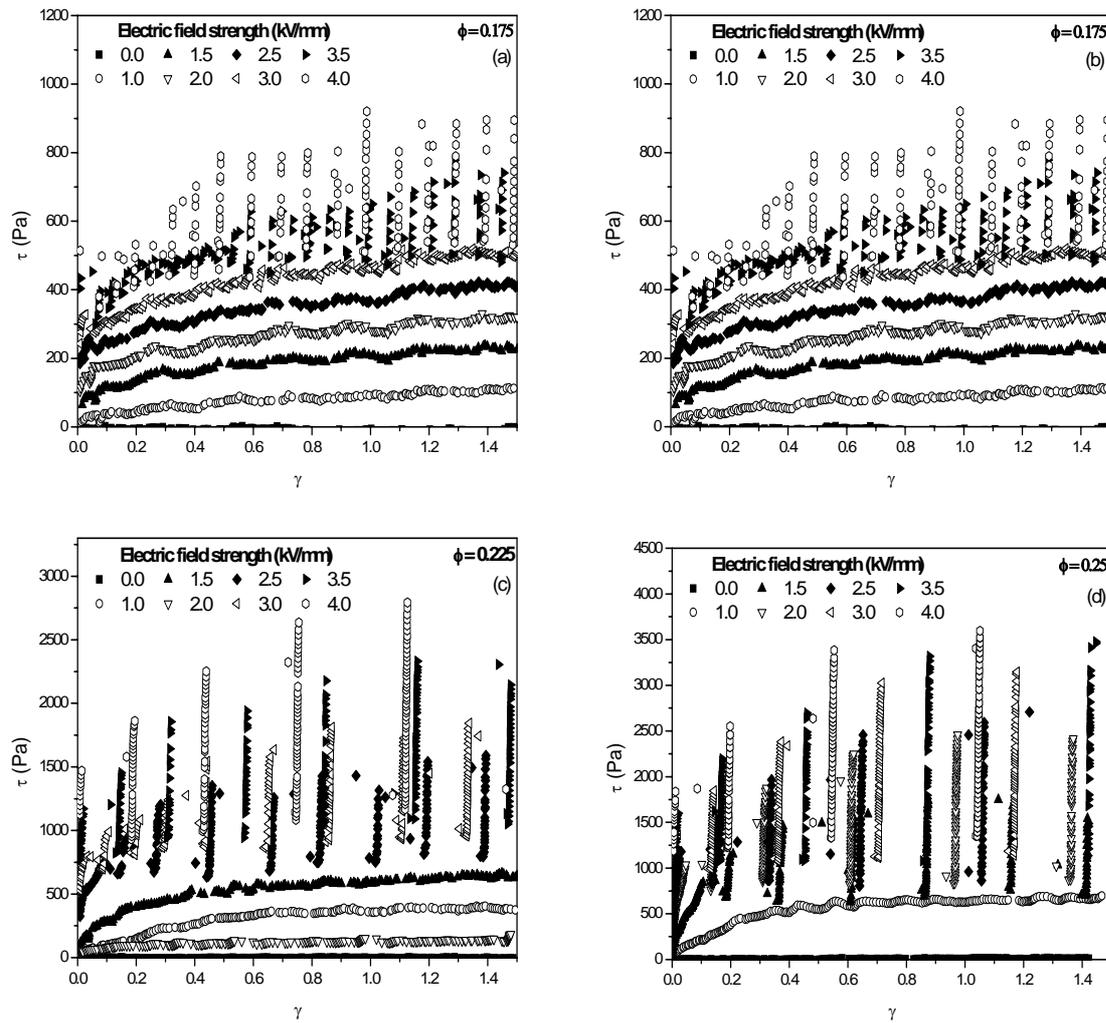


Figure 16. Same as Fig. 15 for suspensions of (a) 17.5, (b) 20.0, (c) 22.5 and (d) 25.0% in volume fraction.

On the other hand, when the field strength or the concentration of particles increases (Figure 16(a-d)), samples exhibit a larger ER effect. However, what is more surprising of all these results is the appearance of a discontinuous flow regime conditions where a more pronounced ER effect is expected (i.e., increase of either the intensity of the field or volume fraction of solids). We will discuss this flow regime later, but let us first focus on the continuous regime.

### 5.3.2. Viscoelastic properties of ER fluids. Yield stress, yield strain and rigidity modulus.

A more careful observation of the stress vs. shear strain curves at very small deformation indicates that the transition from a solid to a liquid behavior is not as simple as we have previously described. Indeed, several stages can be observed (Figure 7.17). At the smallest deformations (pre-yield region,  $\gamma < \gamma_y$ ), the shear stress increases linearly until a yield point is reached; beyond this, the stress first goes through a maximum (yield stage) and then decreases before reaching the steady-state condition (post-yield regime), the extrapolation of which is one definition of the exhibited yield stress,  $\tau_y$ .

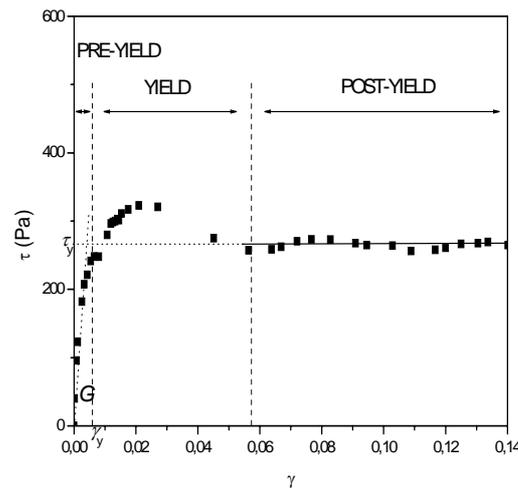


Figure 17. Shear stress at very small shear strain for a suspension of 17.5% volume fraction and an applied field strength of 3.0 kV/mm. Schematic description of the three rheological stages and their characteristic parameters ( $\tau_y$ , yield stress,  $\gamma_y$ , yield strain;  $G$ , storage modulus).

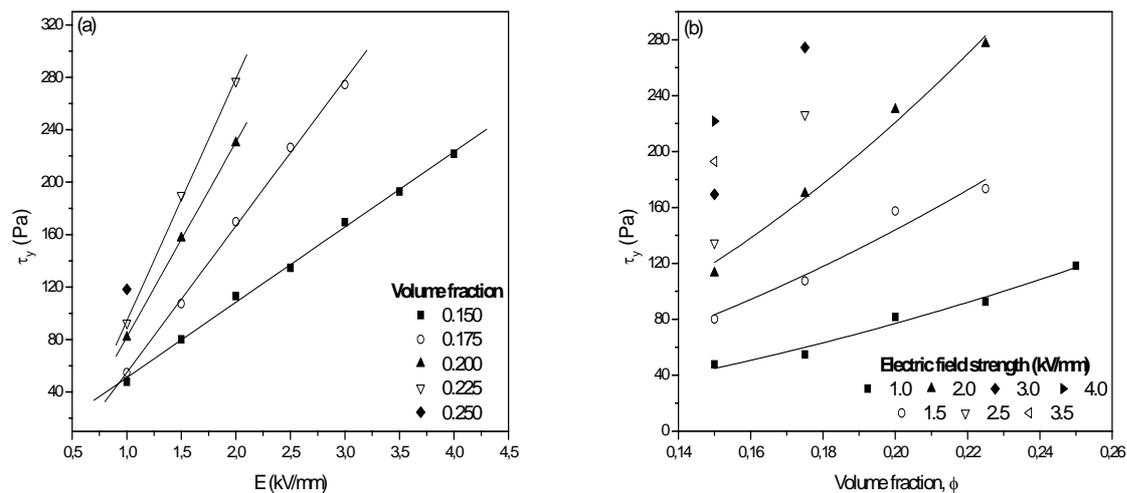
According to this Figure, ER fluids exhibit different rheological properties depending on the measurement range:

- a. Pre-yield. The linear dependence (the rigidity modulus,  $G$ , is the slope) between shear stress and strain suggests that ER fluids show some recoverable elasticity provided that the yield point is not

exceeded. In this manner, a linear viscoelastic description is suitable such conditions.

- b. Yield. As the strain increases above  $\gamma_y$ , the deformation starts to distort the structure and finally the elasticity of the ER fluid cannot be dominant any more. In this measuring range, materials are non-linearly elastic and can be described as viscoelastic-plastic.
- c. Post-yield. Systems are permanently deformed or flow. This is the region which is usually characterized in steady-state conditions and where a plastic model, yield stress,  $\tau_y$ , and plastic viscosity,  $\eta_{pl}$ , are typically reported.

In order to assess in a more quantitative way these three different regions, we determined the effect of electric field strength and concentration of particles on the parameters characteristic of each of them (Figure 18): yield stress,  $\tau_y$ , yield strain,  $\gamma_y$ , which indicates the transition between solid and liquid-like behaviors, and rigidity modulus,  $G$ .



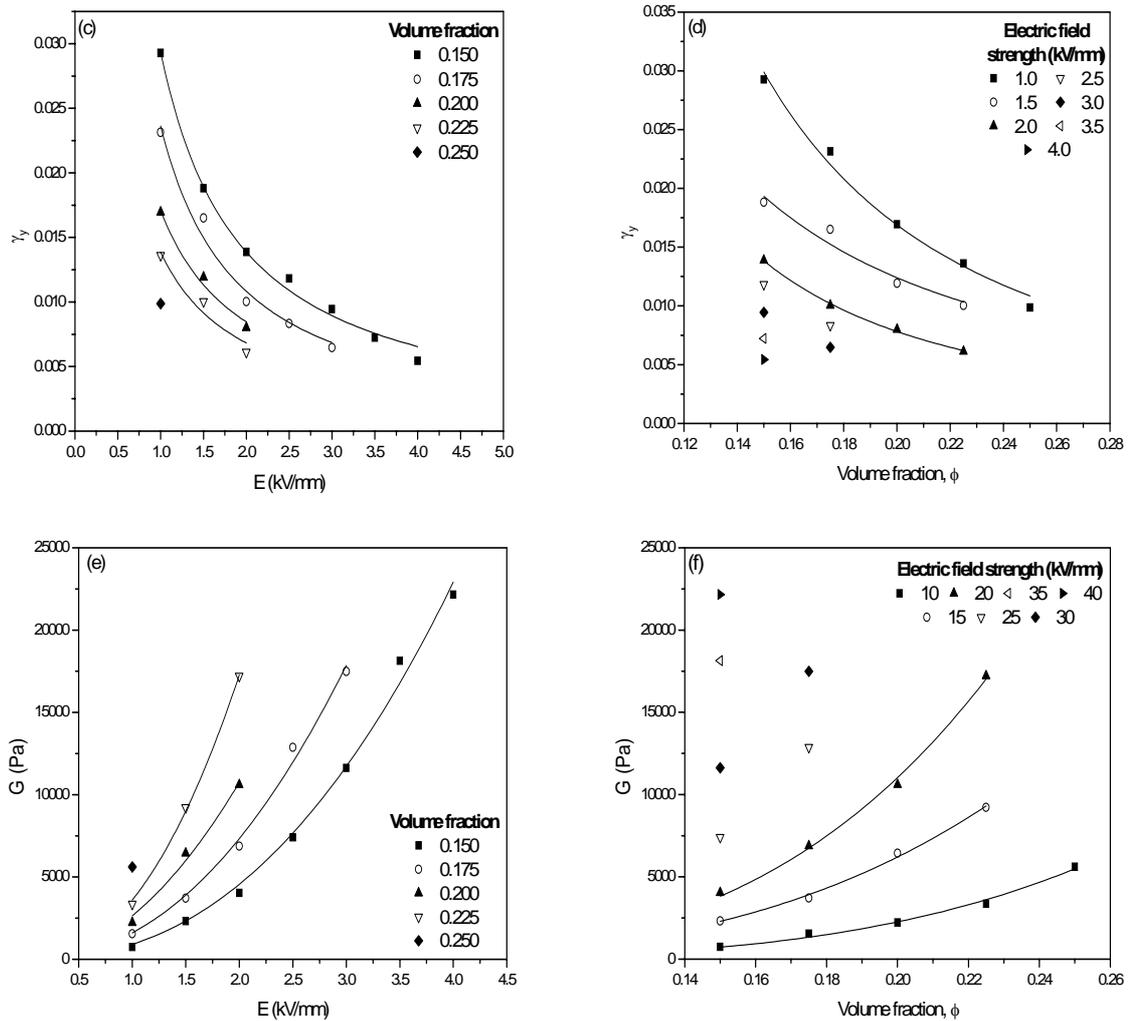


Figure 18. Yield stress,  $\tau_y$ , yield strain,  $\gamma_y$ , and rigidity modulus,  $G$ , as a function of the electric field strength (a, c, e) and volume fraction (b, d, f). Lines correspond to linear fits of the data to (a)  $\tau_y = a+b \cdot E$ ; (b)  $\tau_y \sim \phi^2$ ; (c)  $\gamma_y \sim E^{-1}$ ; (d)  $\gamma_y \sim \phi^{-2}$ ; (e)  $G \sim E^2$  and (f)  $G \sim \phi^4$ .

Figures 18 (a-b) show the dependence of the yield stress (which was determined by extrapolation of the post-yield region of shear stress-strain curves to zero deformation,  $\gamma = 0$ ) on field strength and volume fraction, respectively. These data demonstrate that yield stress is an increasing linear function,  $\tau_y = a + b \cdot E$ , of electric field and depends on volume fraction in a parabolic-like fashion,  $\tau_y \sim \phi^2$ . These two tendencies also agree with the previously reported results on steady-state sweeps for DC electrified hematite/silicone oil suspensions performed with a

conventional rheometer, showing that the Bingham model is a suitable description only for flowing ER fluids at large and permanent deformations.

The yield stage is also influenced by the intensity of the electric field and the concentration of iron oxide powder as Figure 18(c-d) shows. The yield strain decreases substantially with increasing field and concentration of particles so that the global behavior can be described in a hyperbolic fashion  $\gamma_y \sim E^{-1}$  and an inverse quadratic law,  $\gamma_y \sim \phi^{-2}$ , respectively. These tendencies and data also agree with those previously reported by these and other authors (GAMOTA and FILISKO, 1991, KAMATH and WERELEY, 1997; PAN and MCKINLEY, 1997; PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996), and are consistent with the fact that for high strengths and volume fractions the ER fluids tend to behave as perfect solids so that they can only withstand small deformations before structure breakdown.

Finally, we have studied the usually forgotten pre-yield region, typically described by the expression  $\tau = G\gamma$ , where  $G$  is the rigidity modulus which reflects the elastic energy stored by the system, and to what extent an ER fluid is solidified because of the application of an electric field. Figure 18(e-f) shows the rigidity modulus as a function of field strength and volume fraction, respectively. According to these data, the magnitude of  $G$  increases in a parabolic fashion,  $G \sim E^2$ , with the field strength, a result also reported experimentally and theoretically by other authors (GAMOTA and FILISKO, 1991; MCLEISH *et al.*, 1991; PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996) and approximately depends on concentration of particles in a higher order power law,  $G \sim \phi^m$  with  $m \approx 4$ . This was an expected result, since rigidity modulus can be approximately defined as  $G \approx \tau_y / \gamma_y$ . But, what is more important, these experiments demonstrate that an increase in both the electric field and volume fraction not only affects the well known plastic behavior at large deformations but also the elastic and viscoelastic properties of ER fluids in the pre-yield and yield regions, respectively.

### 5.3.3. Discontinuous flow profile.

Let us now concentrate on the second kind of flow regime exhibited by the suspensions. As we have previously pointed out, when the ER effect is much more pronounced (that is at high field strengths and concentrations of particles), the ER response involves the unexpected development of a discontinuous flow profile (Figures 16 (a-d)): shear stress begins to increase at a given shear strain until a certain critical value is reached, and above this there is an abrupt deformation and the monitored shear stress dramatically decreases. This behavior occurs systematically in the whole shear strain range investigated. In that way, the flow of the suspensions can be described as a finite number of steps or jumps.

The first thing to mention is that it is not possible to properly describe and analyze this regime in terms of the three stages observed at moderate ER activity: pre-yield, yield and post-yield (for this reason, we have considered them separately). For example, since there is no continuous flow it makes no sense to define a yield stress or strain. However it is still possible to study the changes that increasing electric field and volume fraction provoke. In order to achieve this, we have defined a pseudo-yield stress,  $\tau_{yn}$ , as the maximum stress reached in the  $n$ th jump/step.

Figures 19 (a-b) show these pseudo-yield stress and strain for all the field strengths evaluated and two different volume fractions, 20 and 25%. It is interesting to note that although, as we have just pointed out, it is not possible to define this discontinuous regime in the same mechanical terms as the previous one, there are some similarities with the continuous flow. For example, at a given  $E$  and  $\phi$ ,  $\tau_{yn}$  (as shear stress,  $\tau$ , in flow regime) increases at low shear strain and, finally, reaches a saturation value for large deformations. Moreover, the value of  $\tau_{yn}$  increases with both the field strength and volume fraction, confirming the growing solidification of the system. This manifests also in the decrease of the number of shear jumps observed in Figures 16(a-d) when either the field or the solids concentration are raised.

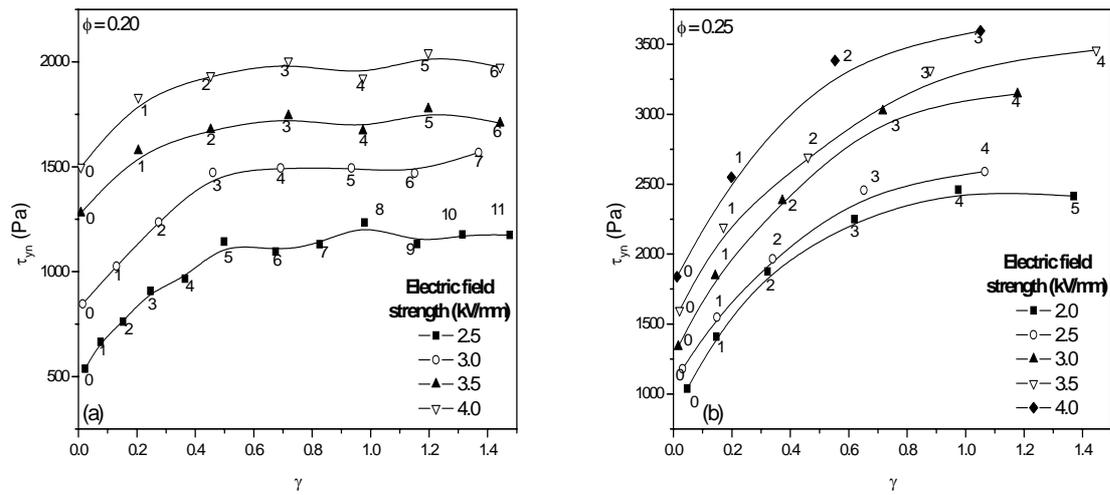


Figure 19. Maximum shear stress,  $\tau_{yn}$ , as a function of shear strain and electric field strength (1.0 – 4.0 kV/mm) for a suspension of 20 (a) and 25% (b) in volume fraction. Numbers indicate the order of each step.

Finally, it is worth highlighting that the steps or jumps which determine the discontinuous flow profile do not only reflect the effect of  $E$  and  $\phi$  but are also affected by the experimental device, particularly, the elastic constant of the springs. Indeed, if such a constant were larger, the difference between adjacent steps would be smaller and, actually, it could be completely hidden provided that the elastic constant would be sufficiently high. However, this increase in the strength of the spring would produce a loss of sensitivity of the measurement device so that it could no be possible to have access to precise enough results at very small shear strains: if the applied shear is too large, we will only observe a continuous flow profile at large deformations.

But, what is more important of all these results is that a simple columnar structure cannot justify the observed discontinuous regime. Let suppose that a chain-like structure is formed. Once the shear stress exceeds the yield point, chains break down and suspensions start to flow. Although there is some rebuilding, this is not strong enough to give rise to a new yield process such as Figure 16(a-d) reflects: the re-built structure, yet at very small shear rates, will never be as strong as the one formed without shear. According to these results, it can be stated that the observed ER effect in hematite suspensions under DC electric field must be due to a different

more complex structure than just a group of individual, non-interacting chains spanning the gap between the electrodes.

In summary, the available information about the field-induced structure of suspensions, which can be extracted from the previous results, can be summarized as follows:

- e. There is a critical electric field strength,  $E_c \sim 0.5$  kV/mm, which separates two different structural patterns below and above this field.
- f. For large enough field strengths,  $E \geq 0.5$  kV/mm, rheological determinations show that the electrical forces responsible for the ER effect linearly depend on the field strength (contrary to the dipolar relationship for ac electric field).
- g. The parabolic dependence between ER activity and concentration of particles clearly indicates that the field-induced structure cannot be considered as a group of individual and non-interacting fibrils.
- h. The appearance of a discontinuous flow profile, when a more pronounced ER effect is expected, suggests that a much more complex structure than a simple chain-like description should be involved in the ER response.

## 6. STRUCTURAL ANALYSIS OF HEMATITE/SILICONE OIL SUSPENSIONS UNDER DC ELECTRIC FIELDS.

### 6.1. INTRODUCTION.

As we have repeatedly commented along this summary, the changes in the physical properties of ER fluids are due to field-induced modifications of their structures.

According to this, and once the hematite/silicone oil suspensions have been studied from their quiescent to their transient and flow state under dc fields, it makes sense to finally perform a structural analysis of the samples in order to completely understand their above-described ER and electro-optical effects.

The main problems to carry out this analysis are the high opacity of the ER fluids as well as the small gap between the electrodes which make really difficult to get direct observations of this structures. That is why we will study the induced structure of particles of semi-diluted suspensions when the gap between electrodes is significantly larger. Finally we will determine the effect of shear fields by analyzing the pattern of structures formed on the surface of the measurement cell.

### 6.2. EXPERIMENTAL.

The concentration of suspensions, their preparation and the measurement routine were as reported in the section dedicated to electro-optical effects. Pictures of the structures of the suspensions were taken with a CCD digital camera of 1 MegaPixel/inch<sup>2</sup> resolution controlled by commercial image acquisition software.

The effect of shear forces on the initial induced structure in quiescent state was determined with a HAAKE VT550 viscometer (GERMANY) and a bob and cup geometry (SV1, 1mm gap, 6 cm<sup>3</sup>). Samples ( $\phi = 11\%$ ) were simultaneously subjected to a shear rate of  $\dot{\gamma} = 0.03 \text{ s}^{-1}$  and a field strength of  $E = 2.5 \text{ kV/mm}$  for 60 s.

### 6.3. RESULTS AND DISCUSSION.

#### 6.3.1. Structural pattern in quiescent state.

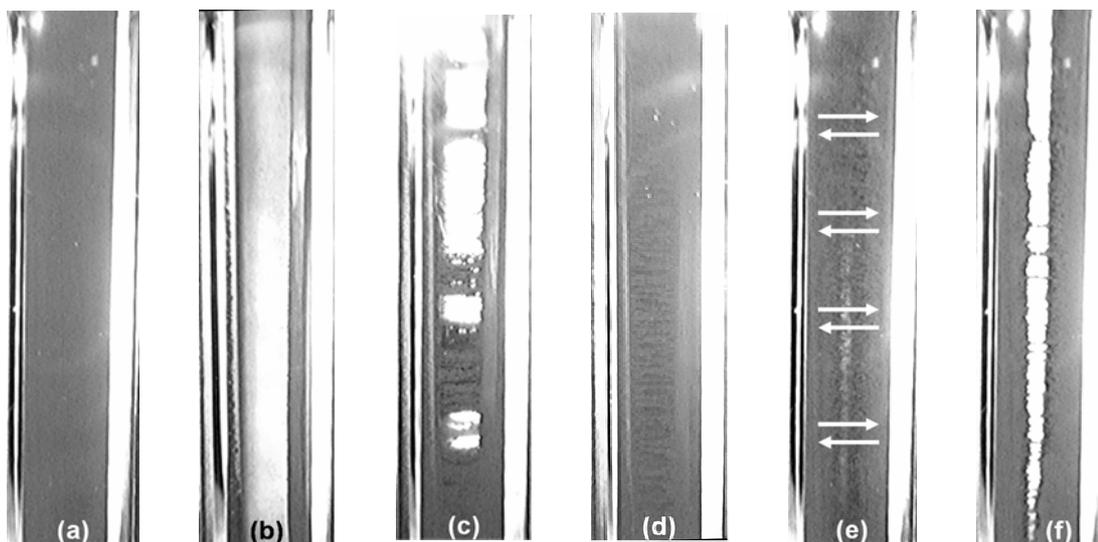


Figure 20 Structure patterns in hematite/silicone oil suspensions at different electric field strengths and volume fractions: (a) 0.1%, 0.0 kV/mm; (b) 0.1 %, 0.16 kV/mm; (c) 0.5 %, 0.16 kV/mm; (d) 0.7 %, 0.16 kV/mm; (e,f) 1.5 %, 0.78 kV/mm (e: immediately after applying field and f: once the structure is formed).

Figures 20(a-f) show photographs of the field-induced structures of the suspensions under different experimental conditions. First of all, it is interesting to remark the abrupt changes that the electric field provokes on the samples with respect to their initial isotropic state (Figure 20(a)). At the lowest concentration (0.1 %) no structures can be observed because particles simply migrate to the electrodes leaving only silicone oil between them. Figure 20(b) corresponds to this volume fraction and a field of 0.16 kV/mm, but the same behavior was found for other fields. According to this, the decrease in absorbance observed in Figure 13(a) is due to the migration of the solids towards the electrodes. The suspensions are so dilute that fully developed columns may be impossible. Particle chains (or, better, particle aggregates) are attached to only one electrode and are not large enough to extend between both electrodes. The origin of this migration will be discussed below. At a

higher concentration (0.5 %) a similar trend is observed whatever the electric field strength above 0.16 kV/mm.

At this voltage, a few columns stretching between the electrodes can be observed, although most of the particles are on the electrode surfaces (Figure 20(c)). These fibrous structures are not uniformly distributed along the cuvette, but still they originate a slight increase in the absorbance of the suspension (Figure 13(b): compare the data at 0.16 kV/mm with those at higher field strengths). At the same electric field, a higher volume fraction of solids provokes an increase both in the number of columns and in the turbidity of the samples. Finally, a full dense pattern of columns span the gap between the electrodes (Figure 20(d)). Most of the particles are frozen in the columnar structures, and the absorbance of the suspension is almost constant.

For low and moderate electric fields, 0.31 and 0.47 kV/mm, the above mentioned features in the structure of the suspensions can still be observed. However, at higher voltages, a very different structural evolution takes place. The applied field does not provoke a fibrillar structure but a chaotic motion of particles between the electrodes (Figure 20(e)) which collapse on their electrophoretic deposition on the surfaces of the electrodes (Figure 20(f) corresponds to 0.78 kV/mm) whatever the volume fraction.

As we can see, the structural pattern induced by field strength can completely explain the optical properties of the suspensions as well as to justify the existence of the characteristic parameters,  $\phi_{c1}$ ,  $\phi_{c2}$  and  $E_c$ , observed in the electro-optical analysis. Indeed,  $\phi_{c1}$ , for instance, is the concentration beyond which the first chain-like structures can be formed (Figure 20(c)) while  $\phi_{c2}$  is the minimum volume fraction for which a full pattern of columns along the measurement cell is observed (Figure 20(d)). This concentration, which is approximately equal to 1%, agrees with the smallest volume fraction needed to appreciate a significant ER effect according to other authors (OTSUBO and EDAMURA, 1996). This result is particularly relevant, since it reflects that optical techniques are a non-destructive method, alternative to rheological tests in the study of ER fluids. Last  $E_c \sim 0.5$  kV/mm is the

critical field strength below which columnar structures can be formed. When this happens, the stability of the suspensions is promoted since the structured state in the suspensions (which corresponds to a constant value in the absorbance) persists after removing the field. The original turbidity values could only be regained by applying shear stresses, stirring, etc, owing to the fact that thermal energy is not high enough to redisperse the samples.

### 6.3.2. Field-induced structure and electrical forces.

The existence of these different patterns of structures and, consequently, the changes in the ER properties of suspensions arise from the fundamental forces acting on the particles. The previous results suggest that two different competitive mechanisms take place.

At low voltages, a pattern of columnar structures is observed. This can be explained as follows. As we have previously commented (section 2), the application of an external electric field to non-conducting systems, such as ER fluids, gives rise to their polarization. Polarized particles behave to leading order as dipoles and attract each other in the direction of the field, forming the fibrous structure observed. Earlier models (DAVIS, 1992a; KLINGENBERG *et al.*, 1990) considered that the polarization of materials is only due to the permittivity mismatch between the host liquid and the particles. Although this explanation is true for high frequency fields, it is not suitable for DC or low frequency AC fields where a different polarization process takes place (PARTHASARATHY and KLINGENBERG, 1996). Mobile charges accumulate at the solid-liquid interface screening the field within the particle. In this situation a different relaxation process, which is completely determined by the mismatch in conductivity rather than the dielectric properties of the solid and liquid phases, takes place: the interfacial or Maxwell-Wagner polarization. According to this explanation, the ER effect for dc fields can be simply explained by just replacing the permittivities of particles and host oil by their conductivities. To exhibit a high ER response it is only necessary to get a difference in conductivities as large as possible to strengthen dipolar forces,  $F_{elec} \sim E^2$ .

Although this model can qualitatively justify why chains are formed it is not capable of either explaining why the electrical forces experimentally obtained by this and other authors (ATTEN *et al.*, 1994; FOULC *et al.*, 1994; REJON *et al.*, 2001, 2004) do not depend on field-squared,  $F_{elec} \sim E^n$ ,  $n < 2$ , or suggesting any mechanism for electric current leaking through ER fluids. This disagreement between theoretical predictions and experimental results is due to the fact that polarization models do not actually distinguish between conductivity and permittivity of the fluids (they can substitute each other). However, the role of conductivity, and the physical process which it gives rise to, is actually much more complex, particularly at high dc electric fields.

Effectively, at high fields, almost no fibrous structure can be observed, so that some process must take place in addition to polarization of particles. The migration of particles to the electrodes at high enough voltages suggests that solids acquire a net charge (Figure 20(e)), stemming from both the dissociation of the liquid phase (BOISSY *et al.*, 1994; BOISSY *et al.*, 1996; WU and CONRAD, 1996) and, mainly, from the injection of charge from the electrodes to the suspension due to electrochemical reactions in the electrode-suspension interface<sup>3</sup> (FELICI, 1997). When the electric field strength exceeds a critical value, a continuous discharging and recharging of the particles at the electrodes take place. As a charged particle is attracted to the corresponding electrode, an injection of charge from the latter will occur until the potential of both particle and electrode are equal; the solid particle will then be repelled towards the opposite electrode and so on (Figure 20(e)). The previous situation collapses into the formation of electrohydrodynamic convection

---

<sup>3</sup> Because of the high field strength in the gap between closing particles, the conductivity of the liquid phases is not constant but exponentially increases with the field strength according to the dissociation Onsager's law (ONSAGER, 1934). Although this phenomenon contributes to the electric current leaking through ER fluids, the magnitude of this density current ( $\sim \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) cannot be explained unless the injection process will be considered. The application of high electric fields to suspensions gives rise to electrochemical reactions in the electrode-sample interface. This consists of the acquisition or losing of electrons by the molecules of the liquid phase which transform into ions and so into charge carriers (FELICI, 1997).

cells (CASTELLANOS, 1991; RODRIGUEZ-LUIS *et al.*, 1986), where an inter-electrode circulation of particles and, eventually, the formation of layers in the electrode surfaces can be observed (Figure 20(f)). This mechanism has been already demonstrated by these and other authors (with different materials) in rheological studies performed on different ER suspensions (OTSUBO and EDAMURA, 1996; REJON *et al.*, 2001, 2004).

When the charge generation processes are therefore taken into account, it is possible to explain the saturation of the electrical forces,  $F_{elec} \sim E^n$ ,  $n < 2$  (ATTEN *et al.*, 1994; FOULC *et al.*, 1994; REJON *et al.*, 2001, 2004), as well as the magnitude ( $\sim \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) of the electric current in ER fluids (FELICI, 1997). However, since the dissociation and injection phenomena are always present in ER fluids, one may wonder why it is possible to observe columns at low fields or, what is more important, why other materials can form chain-like arrangements even at high field strengths. In order to answer these questions it is necessary to consider the dynamic process of forming structures (which is not considered by either polarization or conduction models). Two different competitive processes in the field-induced response of an ER fluid take place: the polarization of the materials and subsequent build-up of an arrangement of particles, and simultaneously the current leaking through the system.

The evolution of the structure after an electric field is applied to a quiescent ER fluid occurs in several steps (TANAKA *et al.*, 2000; TAO and JIANG, 1994). Firstly, a surface charge distribution is established due to the mismatch in the electrical properties of particles and continuous phase giving rise to a fast (of the order of milliseconds) aggregation of close particles and lastly to the formation of chains spanning the electrode gap (ATTEN *et al.*, 1994, CHEN *et al.*, 1991; HALSEY, 1992; KLINGENBERG and ZUKOSKI, 1990). Afterwards, adjacent chains slowly coalesce into columns (i.e. into their quasi-solid state, thus yielding a properly electrorheological behavior), a process which may take several seconds or even minutes (MARTIN *et al.*, 1998; OTSUBO and EDAMURA, 1996, 1997; OTSUBO *et al.*, 1991; SPRECHER *et al.*, 1987).

On the other hand and at the same time, charge exchange between nearly touching particles takes place. The preponderance of one of these two processes mainly depends on the field strength and the conductivity of the materials. If  $\sigma_p > \sigma_{\max} = 10^{-7}$  S/m (FELICI, 1997), no columns will be formed. Particles acquire sufficient charge to undergo an electrophoretic motion and/or repeal (ANDERSON, 1992) each other (when nearly touching solids reach equipotentiality) before a chain-like structure can span the gap between electrodes (FELICI, 1997).

Finally, we can also answer the question regarding why other materials form chains still at large fields. If the conductivity of the solid is small enough (typically  $\sigma_p \sim 10^{-9} - 10^{-10}$  S/m), the acquisition of charge and its exchange between two close particles is slow enough to allow the particles to aggregate and form gap-spanning chains, so that migration is avoided. In addition, current leaking through the chain to the opposite electrode prevents equipotentiality (ANDERSON, 1992).

In conclusion, these results clearly demonstrate that a high conductivity of the solid phase plays a very important role in the response of the system both at low and high DC fields.

### 6.3.2. Field-induced structure and shear forces.

Finally, we can also extract valuable information from the structural pattern formed on the surface of the electrodes. Indeed, when shear is applied in addition to the electric field, we have observed the formation of rings or lamellas distributed along the measuring cell. Figure 21 is a photo of this pattern of rings that has also been reported by other authors with different materials. Some of them observed that these rings are formed from structures such as fragments of chains (FILISKO *et al.*, 1999, HENLEY *et al.*, 1999; VIERIA *et al.*, 2000), while others claim that they are layers of aggregates of particles (OTSUBO and EDAMURA, 1997; REJÓN *et al.*, 2001, 2004). Anyway, the initial state in both cases actually consists of a group more (chains) or less (layers) ordered of interacting aggregates of particles spanning the

gap between the electrodes, which explains the initial elasticity of the system at very small deformations.

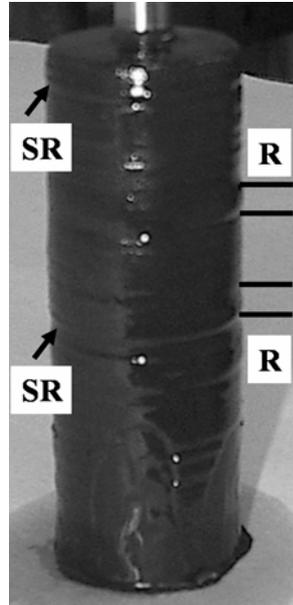


Figure 21 Photograph of rings (R) and slip regions (SR) in a bob geometry observed after a simultaneous application of a DC electric field and a shear rate field.

According to this, the yield stress is not only related to the breakdown of these aggregates but also to the restructuring of these layers or aggregates of particles into rings (R), and the appearance of slip regions (SR) between adjacent lamellas (FILISKO *et al.*, 1999; HENLEY *et al.*, 1999). Flow will thus consist of shearing of the liquid phase in the slip region between adjacent rings. This electric and shear field-induced structure can justify most of the previous characteristics of the observed ER response:

- e. Increasing electric fields give rise to a larger ER effect since they provoke stronger interactions between the aggregates forming the rings. Subsequently, the ER activity is linked to the enhancement of the shear force required to overcome the tendency of these rings to maintain their integrity (FILISKO *et al.*, 1999; HENLEY *et al.*, 1999).

- f. Higher concentrations of particles originate a larger number of rings and, therefore, a more pronounced ER effect. The parabolic dependence between ER response and volume fractions can be explained by the fact that the induced structure does not effectively consist of individual and independent chains but a group (a ring) of interacting solids.
- g. The shear thinning behaviour of the hematite suspensions is due to the continuous destroying of the rings and the resultant reduction of the energy dissipation to make the suspension flow when shear rate progressively increases.
- h. Finally, it is also possible to suggest a probable explanation of the discontinuous flow profile (Figure 16) observed at very small shear strains. Since the flow consists of slip between neighbor rings, when the field strength and/or volume fraction are high enough, restructuring forces and aggregates become increasingly predominant in all slip regions (particularly, at these small deformations). Hence, the shear stress must overcome the newly built deposits between rings along all the surface of the measurement cell; when this happens, the flow starts abruptly again.

## **7. ELECTRIC CURRENT IN ELECTORRHEOLOGICAL FLUIDS. EFFECT OF ADDITIVES.**

### **7.1. INTRODUCTION.**

In this last section, we will evaluate two factors which are usually forgotten in the study of ER fluids (in spite of the fact that they play a very important role, particularly in order to design possible applications of these systems): the electric current leaking through the material and the effect of the addition of certain compounds to it.

The analysis of the electric current is important because it determines the power consumption and working temperature range of any ER fluid. On the other hand, and related to this last point too, it is required to study the effect of more conducting compounds in an ER fluid since they may work either as polluting agents or activators of the ER response (BLOCK and KELLY, 1988; HAO, 2002; JORDAN and SHAW, 1989). Between all the possible additives, the most common one is water, although there are also some other polar substances such as alcohols, ethylene glycol, dimethyl amine or formamide which can activate ER suspensions (BLOCK and KELLY, 1988; DEINEGA and VINOGRADOV, 1984; YIN and ZHAO, 2003). Surfactants are also employed as activators (BLOCK and KELLY, 1988; GAST and ZUKOSKI, 1989; JORDAN and SHAW, 1989; KIM and KLINGENBERG, 1996), although their main functions are to promote colloidal stability and to control the rheological properties in the absence of the electric field (BOCIŃSKA *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 1998). However, water and surfactants present some operation limits (such as a restricted temperature range, corrosion, and increase in suspension conductivity and power consumption) and their role in the ER activity is not fully understood yet; they provide additional and important advantages, including the flexibility of design to achieve the desired properties, when this is not possible by simply varying the compositions of the dispersed and continuous phases. In this work, the effect of water and Brij 30 (non ionic surfactant) will be discussed to show, by way of example, how two different kinds of activators may affect the ER activity of hematite suspensions.

## 7.2. EXPERIMENTAL.

The dispersed phase of our ER fluid was hematite (density  $\rho_{\text{hem}} = 5.24 \text{ g/cm}^3$ ) powder purchased from Aldrich (USA). The host liquid in all the suspensions was silicone oil manufactured by Fluka (USA) with nominal viscosity  $\eta_c = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , density  $\rho_c = 0.97 \text{ g/cm}^3$  and surface tension  $\gamma_c = 2.0 \cdot 10^{-14} \text{ N/m}$  (KIM and KLINGENBERG, 1996). Both the iron oxide and the oil were used as received and samples ( $\phi = 10\%$ ) were prepared as we have previously reported, except when additives were used.

Before evaluating the effect of polar liquids and surfactants on the ER response, the moisture of hematite powder and silicone oil was analyzed by thermogravimetry (Shimadzu TGA-50H, Japan) and infrared spectroscopy (Perkin Elmer System 2000, GB) determinations. Different amounts of water were homogeneously added to particles before dispersing them in silicone oil, with a volume fraction  $\phi = 10\%$  in all cases. The concentrations of water in the samples were 3.4, 6.9 and 10.3% by weight. The investigated non-ionic surfactant was polyoxyethylene(4) lauryl ether,  $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ , commercially known as Brij 30 (density  $\rho_{\text{Brij}} = 0.95 \text{ g/cm}^3$ , molecular weight  $MW_{\text{Brij}} = 362.56$ , and surface tension,  $\gamma_{\text{Brij}} = 0.32 \text{ mN/m}$  (KIM and KLINGENBERG, 1996), which was purchased from Aldrich (USA) and used as received. Suspensions were prepared by, firstly, mixing vigorously the desired amount of surfactant with silicone oil before adding the hematite powder and mixing again. The concentrations of surfactants were 8.2 and 16.3 wt%. All prepared suspensions (activated or not) were allowed to equilibrate in a desiccator for at least 24 h before experiments.

Rheological properties were measured using a Bohlin Visco 88 viscometer. A standard concentric cylinder geometry consisting of a bob (10 mm outside diameter and 14 mm immersion height) and a cup modified to enable a large potential difference to be applied in a 1 mm annular gap to produce high electric field transverse to flow direction. A thin metal wire contact was designed to supply the

DC potential to the bob (which was connected to the rheometer by an electrically insulated shaft), while the cap was grounded. A dc high voltage power supply and an current meter were also linked to the viscometer.

Regarding the measurement route, we have designed a procedure which simulates more efficiently the real working conditions of ER fluids: they are subjected to continuous motion and have to immediately respond to an external excitation (no equilibration time in quiescent state is therefore allowed). Taking this into account the testing routine consisted of:

- a. Firstly, suspensions were simultaneously subjected for 30 s to a high shear rate,  $\dot{\gamma} = 521.6 \text{ s}^{-1}$ , and the desired electric field. These conditions simulate the continuous motion of unelectricified suspensions in devices (since the applied stress was so high that the effect of an external field was negligible).
- b. Then, we applied the smallest shear rate ( $\dot{\gamma} = 6.2 \text{ s}^{-1}$ ) for 5 s while the field was kept on. These measurements were performed in triplicate to get an average value of the response of the material.
- c. (a) and (b) were then repeated for all shear rates (ranging between 6.2 and 521.6  $\text{s}^{-1}$ ) to complete the sweep and for electric field strengths between 0.0 and 3.0 kV/mm.

### **7.3. RESULTS AND DISCUSSION.**

#### **7.3.1. ER effect and electric current.**

The application of dc electric fields to hematite-silicone oil suspensions gives rise to the previously reported transition from a Newtonian to a shear-thinning plastic behavior (not shown for brevity). On the other hand, and as it can be expected, a linear relationship between yield stress and field strength is observed as well: the nature of the electrical forces responsible of the ER effect is of course independent on the measurement procedure. Thus the only difference between these results and

those corresponding to Figure 10(a) is that the yield stress observed in this case (when no equilibration is allowed and shear and electric fields are simultaneously applied) is significantly smaller at low electric fields (Figure 22). Although it is known (WEBBER, 1995; WANG *et al.*, 1998) that the application of shear stress during the build-up process contributes to a more rapid formation of the induced structure, this is only true when the electric forces are considerably larger than the hydrodynamic ones. Effectively, Figure 22 reflects the same values of yield stress for  $E \geq 2$  independently of the equilibration time. By contrast, when electric and hydrodynamic interactions are approximately of the same order of magnitude, one can expect that, if the sample is allowed to build up in the absence of shear field, the structure formed will be somewhat stronger than that reached when it is shaped in the presence of both electric and shear fields (Figure 22) and so a more pronounced ER effect can be observed.

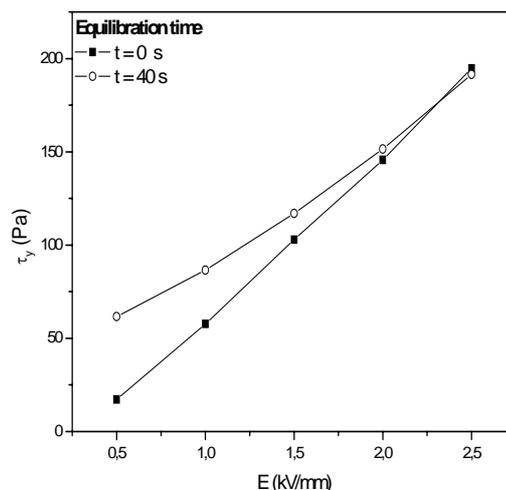


Figure 22 Comparison of yield stress obtained with and without equilibration time.

However, what is more important of all these results is the analysis of the current leaking through the suspensions. Figure 23(a) shows the current density,  $J$ , as a function of shear rate for different field strengths. Curves are very similar to those corresponding to apparent viscosity (Figure 10(a), for example): current enhances dramatically with field strength for low shear rates, but it experiences a progressive reduction until all curves approximately collapse for sufficiently high shear rates. This behavior indicates that the field strength does not only provoke larger currents because of its increase, but also because it gives rise to stiffer structures, more stable

against flow. Since current flows between the electrodes through particles, at low shear rates, the field-induced structure overcomes the applied shear stress (allowing current passage). However, when the hydrodynamic forces become predominant, the field-induced structures do not persist, the passage of current is hindered, and the fluid nearly behaves as a non-conducting system.

Another important issue to comment on is that for 0.5 kV/mm our equipment is not capable to measure the current through the ER fluid at any shear rate. This is related to the above-mentioned behavior of the yield stress obtained for low field strengths. At low  $E$  the hydrodynamic forces are large enough to overcome the effect of electric field, so almost no structures are formed which reflects in the very small ER effect: no well defined yield stress, very small changes in the rheological properties and, therefore, negligible current density.

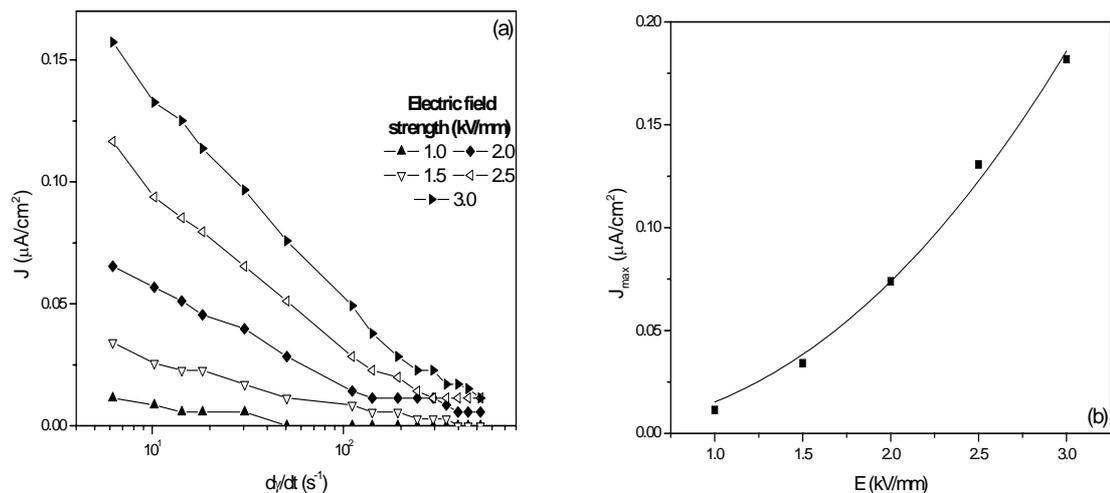


Figure 23 Current density vs. shear rate and applied field (a) and maximum current density,  $J_{\text{max}}$ , as a function of electric field strength. The line corresponds to power law fitting of the data,  $J_{\text{max}} \sim E^n$ ,  $n = 2.28 \pm 0.15$ .

Figure 23(b) reflects the maximum current density,  $J_{\text{max}}$ , as a power law function of field strength,  $J_{\text{max}} \sim E^n$ ,  $n = 2.28 \pm 0.15$ . This non-ohmic dependence, which agree with that obtained by other authors with different materials (AHN *et al.*, 2000; WEBBER, 1995), has already been pointed out in the previous section. When the applied field exceed a critical value,  $E \sim 0.1\text{-}0.3$  kV/mm (ATTEN *et al.*, 1994; FELICI *et al.*, 1994; WU and CONRAD, 1996), the dissociation of molecules and

the injection of charge significantly increase. This provokes that the conductivity of the host medium between neighbor particles, where most current leaks through, increases according to an exponential law, giving rise to current densities which do not follow a ohmic relationship,  $J_{\max} \sim E^b$ ,  $b$  reaching values as high as 5 (CONRAD and SPRECHER, 1991).

### 7.3.1. Effect of additives on the ER response.

The first step we took to illustrate the role of activators in our ER fluid consisted of the determination of the amount of water in the hematite solids and how this might affect the ER response. The content of moisture in the samples was determined by two different methods. A thermogravimetric analysis in the 30-200 °C temperature range gave rise to a maximum weight loss of 0.022 %, just about the instrument sensitivity. The infrared spectra of pellets of iron oxide showed absorbance peaks corresponding to the wavelength of OH- bounds ( $\lambda \sim 1600$  and  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ), not large enough to guarantee that they were not provoked by the KBr matrix. Hence, we concluded that the humidity of the particles was negligible. We also checked the humidity of the silicone oil and it was confirmed that the possible moisture content in the host liquid was also negligible since its conductivity is really low (typical of a non-conducting system) and thermogravimetric measurements again reflected a weight loss  $< 0.028\%$ .

In addition, we dried hematite particles for 24 h at 120 °C before rapidly mixing with silicone oil to prepare a 10% in volume fraction suspension. This was stored in a desiccator to minimize contact with air. Experimental results (not shown for brevity) demonstrated that there are no differences in either yield stress or current density of the untreated and dried suspensions. According to this, we can conclude that, if there were any water content in the as-received materials, this had no effect on the ER response of the suspensions.

In order to elucidate the changes in the ER response provoked by activators, two typical additives were employed, namely, water and Brij 30. The dependence of

yield stress and maximum current density on the field strength for different concentrations,  $W$ , of water and Brij 30 is shown in Figures 7.24 and 7.25, respectively.

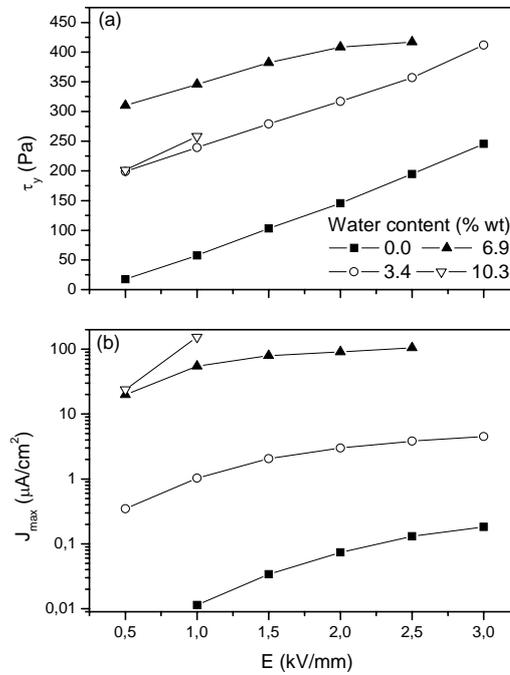


Figure 24 Yield stress (a) and maximum current density (b) as a function of field strength and water content.

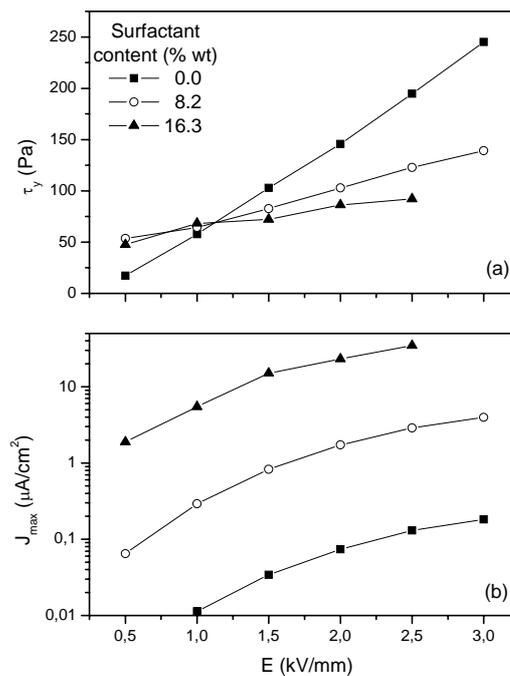


Figure 25 Same as Figure 24 for Brij 30.

The ER effect enhances with the water content until a maximum value is reached, and beyond that the yield stress decreases (Figure 24(a)). The observed variation of the ER activity with the amount of water has also been reported by different authors, who found an optimum water content (ranging between 7 and 10% by weight) (IKAZAKI *et al.*, 1998; UEJIMA, 1972). It is also interesting to note that the linear dependence between the yield stress and the field strength exists independently of the concentration of additive. This result corroborates that the induced structure and the electrical forces are essentially the same as for non-activated systems, and that water only contributes by increasing the ER response.

Correspondingly, the maximum leaking current density exhibits a different tendency with water, which consists of a continuous and strong increase (Figure 24(b)). Very high currents (even larger than  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) passed through the ER fluid, and that is why some data are not plotted (particularly, for high field strengths and large amounts of water) due to the current limit of the viscometer used. These results demonstrate that very small amounts of water content provoke comparatively huge current densities and confirm that if the non-activated suspensions possess some water, its concentration must be extremely low.

The current limitation also appeared for Brij 30 but for concentrations higher than for water (Figure 25(b)). This indicates that the surfactant has a conductivity significantly lower than water. Nevertheless, the most important feature of the addition of Brij 30 is that it increases the yield stress for low field strength ( $\leq 1.0 \text{ kV}/\text{mm}$ ) while there is an unexpected reduction of the ER activity more pronounced the larger the concentration of activator (Figure 25(a)).

In order to provide a possible explanation for these uneven behaviors, we must consider both the preparation method of the activated samples and, most important, how additives affect the field-induced structure. Water was directly added to hematite particles, so it probably remained on their surfaces. Once the electric field is switched on, the final stage of the structure consisted of humidified particles in close vicinity. Because of the higher dielectric constant of water ( $\epsilon_w \approx 80.4$ ) as compared to that of oil ( $\epsilon_m = 2.6$ ), any water on the surface of the solids will tend to

accumulate in the narrowest gap between particles, forming water bridges between them to minimize the electrostatic energy (Figure 26).

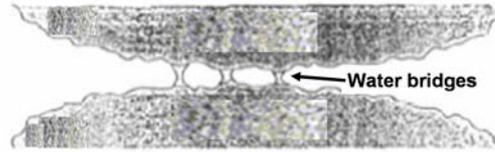


Figure 26 Scheme of the water-bridges formed between adjacent moist particles.

The cohesion force  $f_{coh}$  between the contacting spheres is (MASON and CLARK, 1965):

$$f_{coh} = 2\pi a \gamma_{ws} k_1 \cos \theta_{wp}, \quad (16)$$

where  $\gamma_{ws}$  is the surface tension between water (additive) and surrounding solvent,  $\theta_{wp}$  the contact angle between the water and the particle, and  $k_1$  a coefficient that depends on the content of water in the neck,  $W$ .  $k_1$  decreases from 1.0 to an asymptotic value of 0.725 at large volumes (MASON and CLARK, 1965). If the number of water bridges between two particles is  $N_b$ , the net cohesive force will be (SEE *et al.*, 1993):

$$F_{coh} = N_b f_{coh}. \quad (17)$$

As the water content increases, the maximum viscosity of the suspension corresponds to the highest value of this cohesive force, i.e. when all possible water bridges are formed between the two particles. If the water content at this point,  $W_{max}$ , is surpassed, the cavities between the individual microscopic water bridges will be filled up, with the exceeding water giving rise to a single macroscopic water bridge and a reduction in the coefficient  $k_1$ . Thus, the net cohesive force between the particles decreases, leading to the decrease in the viscosity of the activated ER suspensions (Figure 24(a)).

The water connections between particles not only provoke cohesive forces but also have a significant effect on the current density (Figure 24(b)). The large differences between the current through water-free and water-activated suspensions suggest that there is a significant conduction through the water present in the bridges. The transition of exponent  $n$  of the power law,  $J_{max} \sim E^n$ , from noh-ohmic,  $2.28 \pm$

0.15 ( $W = 0$ ), to ohmic values,  $1.24 \pm 0.09$  ( $W = 3.4\%$  by weight) or  $0.9 \pm 0.1$  ( $W = 6.9\%$ ), confirms this point. The motion of charge carriers in water-activated samples predominates over the dissociation and injection processes. Water favors the migration and mobility of protons and ionic species (for instance, impurities) in the hydrogen bonds formed by water on the surface of particles (DEINEGA and VINOGRADOV, 1984; KIM and KLINGENBERG, 1996).

In the case of activation by Brij 30, the increase in the maximum current with its concentration (Figure 25(b)) is consistent with the presence of a more conductive layer surrounding the particles. This is because the surfactant contains hydroxyl groups (although in a smaller number than water) and must be a better conductor than silicone oil (KIM and KLINGENBERG, 1996). However, this similarity with the behavior of  $J_{\max}$  in the case of water does not manifest in the yield stress (Figure 25(a)). Only at low electric field strengths ( $\leq 1.0$  kV/mm), there is an enhancement of yield stress almost independent of the Brij 30 concentration. For higher fields, the ER response is lower than for non-activated suspensions and this reduction is more pronounced the higher the surfactant content.

A possible explanation to this surprising behavior could lie on the preparation method and the response of this surfactant to the applied field. While water was directly added to particles, Brij 30 was poured into the silicone oil, so that the final ER suspension mainly consisted of a dispersion of hematite powder in a homogeneous silicone oil-surfactant emulsion. When low electric fields are applied to the suspension, small droplets of Brij 30 migrate to the gap between particles (because of its higher dielectric permittivity,  $\epsilon_{\text{Brij}} \approx 7$  compared to silicone oil (KIM and NAM, 2004)) to minimize electrostatic energy. This situation originates bridges which give rise to an ER response increasing with the amount of surfactant. At larger field strengths the phase separation in the liquid medium increases and more and thicker droplets form. Finally, for sufficiently high field magnitudes, the aggregation of droplets collapse on the formation of bridges of surfactant not between the particles but between the electrodes (Figure 27). This evolution, from a continuous silicone-surfactant solution to droplets and columns happens at lower field strengths when the concentration of activator increases (KIM and KLINGENBERG, 1996).

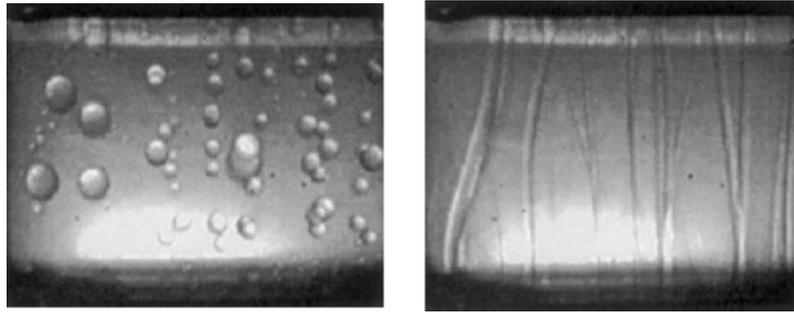


Figure 27 Photograph of the droplets formed in a Brij30-silicone oil emulsion for increasing electric field strengths (KIM and KLINGENBERG, 1996).

We think that these chains or channels of Brij 30 between the electrodes are responsible for the ER response reduction. When the gap between particles is filled up with small amounts of surfactant, the strength of layers is intensified. However, when particles or groups of them are completely or partially immersed into a big droplet or a column of surfactant, the strength of aggregation between solids decreases. This can explain the reduction of the ER effect which, of course, is more pronounced the higher the content of Brij 30.

Similar results have also been obtained by other authors (BOCIŃSKA *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 1998) who prepared suspensions with different powders and surfactants (following the same procedure) and observed a similar decrease in the yield stress below the non-zero values when the concentration of activator was sufficiently high. According to the bridge model, the optimum concentration of activator causing the maximum ER effect,  $W_{\max}$ , decreases with its surface tension. Since  $\gamma_{\text{Brij}} = 0.32 \text{ mN/m}$ , one can expect that at sufficiently high concentration of surfactant the observed ER effect would be comparable to that of water, although  $W_{\max}$  would be larger for Brij than for water. However, our observations indicate that, at least when the activator is added to the oil, this idea fails and the activator reduces the ER response even at low concentrations. These experiments therefore demonstrate that both the preparation method and the physico-chemical nature of the added activator should be taken into account in order to design suitable activated ER fluids.

## 8. CONCLUSIONS.

The most relevant contributions of this work can be summarized as follow:

1. This Thesis contains new information about the electric properties of hematite and silicone oil both separately and in suspensions. It is particularly worth mentioning the calculation of the conductivity of the particles as well as the relaxation spectra of dispersions which have not previously been reported in the scientific literature.

2. The rheological properties of hematite suspensions were completely determined in steady-state shear rate conditions under ac electric fields. The study of the yield stress and a dimensionless analysis demonstrated that dipolar forces are responsible for the observed ER effect. A linear chain model was proposed as a suitable micro-structural description of the electrified suspension.

3. Although the ER response of suspensions (in steady-state shear rate mode) subjected to dc electric fields consists of a shear-thinning plastic behavior as well, electrical forces linearly depend on field strength in this case. This result indicates that in dc electric fields processes additional to interfacial polarization are also involved in the ER response.

4. The field-induced changes in the structure of the suspensions do not only affect their mechanical properties but also other physical characteristics. Particularly, the optical absorbance exhibits a complex behavior upon application of different electric field strengths and changing the concentration of particles. It could be observed that two different structural process takes place, one at low fields and other one a critical strength is exceeded.

5. Rheological tests performed at very small deformation reflected that the mechanical behavior of ER fluids is more complex than usually reported. Hematite suspensions exhibit different rheological properties depending on the measurement

range. Variations in electric field and volume fraction do not only influence the plasticity exhibited in flow conditions (post-yield) but also the elasticity and viscoelasticity in the pre-yield and yield stages, respectively. However, the most significant result is the appearance of a discontinuous flow profile (when a more pronounced ER effect is expected) which cannot be explained by a simple chain-like structure.

6. A structural analysis of the samples reflected that two different structural processes take place. At low field strengths, a columnar configuration of particles is formed in the suspension. By contrast, when the electric field is sufficiently large, the effect of current becomes predominant. The high conductivity of the suspensions provokes the acquisition of a net charge by the particles which prevent the process of chain formation. In addition, the shear field does not only cause the break down of the induced structures but also the reordering of these into rings or lamellas along the measurement cell.

7. The electrical properties of the ER fluids are also dramatically influenced by the field strength. It is particularly worth mentioning the significant changes that the additions of some activators (water and surfactants) provoke in these properties. In addition to a pronounced increase of the current density, this exhibited a transition from a non-ohmic to an ohmic behavior. Activators play a very important role in the mechanical properties too. Depending on their chemical properties as well as the preparation method of the samples, they can bring about an enhancement or even a decrease in the ER response.







# **BIBLIOGRAFÍA**



ABELLA J. M., MARTINEZ, J. M. (1984), *Física de Dieléctricos: Aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos*, Boixareu Editores, Barcelona, pp. 17, 75, 101.

ANDERSON, R. A. (1992), *Proc. 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. On Electrorheological Fluids* (R. Tao, Ed.), World Scientific, Singapore, p. 81.

ANDERSON, R. A. (1994), *Langmuir* **10**, 2917.

ANDRADE, E. N., DODD. C., R. (1939), *Nature* **143**, 26.

ANDRADE, E. N., DODD. C. (1946), *R. Soc. Lond. Proc. A* **187**, 296.

ANDRADE, E. N., DODD. C. (1951), *R. Soc. Lond. Proc. A* **204**, 449.

ANDRADE, E. N., DODD. C. (1954), *R. Soc. Lond. Proc. A* **225**, 463.

AHN, B. G., CHOI, U. S., KWON, O. K. (2000), *Polym. Int.* **49**, 567.

AKAGAMI, Y., NISHIMURA, S., OGASAWANA, Y., FUJITA, T., JEYADEVAN, B., NURI, K., ITOH, K. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific., Singapore, p. 803.

AKASHI, K., ANZAI, H., EDAMURA, K., OTSUBO, Y. (1996), *European Patent* **0697615**.

ATTEN, P., FOULC, J-N., FELICI, N. (1994), *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 2731.

BARNES, H. A., HUTTON, J. F., WALTERS, K. (1989), *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam.

BLOCK, H., KELLEY, J. P. (1988), *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **21**, 1661.

- BLOCK, H., KELLY, J. P., QIN, A., WATSON, T. (1990), *Langmuir* **6**, 6.
- BLOSSEY, D. F. (1974), *Phys. Rev. B* **9**, 5183.
- BOCIŃSKA, M., WICIŚLIK, H. OSUCHOWSKI M., PŁOCHARSKI, J. (2002), *Int. J. Mod. Phys. B* **16**, 2461.
- BOISSY, C., ATTEN, P., FOULC, J-N. (1994), *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 2731.
- BOISSY, C., ATTEN, P., FOULC, J-N. (1995), *J. Electrostatics* **35**, 13.
- BOISSY, C., ATTEN, P., FOULC, J-N. (1996), *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 2991.
- BROOKS, D. A. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 689.
- BULLOUGH, W. A., JOHNSON, A. R., TOZER, R., MAKIN, J. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific., Singapore, p. 623.
- CARREIRA, L., MIHAJLOV, V. S. (1971), *US Patent* **3553708**.
- CASTELLANOS, A. (1991), *IEEE Trans. Electr. Insul.* **26**, 1201.
- CHEN, Y., SPRECHER, A. F., CONRAD, H. (1991), *J. Appl. Phys.* **70**, 6796.
- CHEN, T.J., ZITTER, R. N., TAO, R. (1992), *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2555.
- COLE, K. S., COLE, R. H. (1941), *J. Chem. Phys.* **9**, 341.
- CONRAD, H., CHEN, Y. (1995), *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka and F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, pp. 55-85.

CONRAD, H., FISHER, M., SPRECHER, A. F. (1990), *Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Electrorheological Fluids* (J.D. Carson, A. F. Sprecher and H. Conrad, Eds.), Technomics, Lancaster, p.63.

CONRAD, H., LI, Y., CHEN, Y. (1995), *J. Rheol.* **39**, 1041.

CONRAD, H., SPRECHER, A. F. (1991), *J. Statistical Phys.* **64**, 1073.

CONWAY, B. E., DOBRY-CUCLAUX, A. (1960), *Rheology: Theory and applications 3* (F. R. Eirich, Eds.), Academic Press, London.

COULTER, J. P., WEISS, K. D., CARLSON, J. D. (1993), *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **4**, 248.

DAVIDSON, D. W., COLE, R. H. (1951), *J. Chem. Phys.* **19**, 1484.

DAVIS, L. C. (1992a), *Appl. Phys. Lett.* **60**, 319.

DAVIS, L. C. (1992b), *J. Appl. Phys.* **72**, 1334.

DAVIS, L. C. (1993), *J. Appl. Phys.* **73**, 680.

DAVIS, L. C. (1997), *J. Appl. Phys.* **81**, 1985.

DAVIS, L. C., GINDER, J. M. (1995), *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka y F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, p. 107.

DEBYE, P. (1929), *Polar Molecules*, Dover Publications, p. 84.

DEINEGA, Y. F., VINOGRADOW, G. V. (1962), *Colloid J.* **24**, 570.

DEINEGA, Y. F., VINOGRADOV, G. V. (1984), *Rheol. Acta* **23**, 636.

DHONT, J. K. G. (1996), *An Introduction to the Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, pp. 282.

DUCLOS, T. G. (1988), *SAE Paper N° 881134*, 2532.

DUFF, A. W. (1896), *Phys. Rev.* **4**, 23.

FELICI, N. J. (1997), *J. Electrostatics* **40**, 567.

FELICI, N. J., FOULC, J.N, ATTEN, P. (1994), *Proc. 4th Inter. Conf. on Electrorheological Fluids* (R. Tao. y G. D. Roy, Eds), World Scientific, Singapore, p. 139.

FILISKO, F.E. (1992), *Proc. Intern. Conf. On Electrorheological Fluids* (R. Tao, Ed.), World Scientific, Singapore, p. 116.

FILISKO, F. E. (1994), *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka y F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, p. 3.

FILISKO, F. E., HENLEY, S., QUIST, G. (1999), *J. Intell. Mat. Sys. Struc.* **10**, 476.

FILISKO, F. E., RADZILOWSKI, L. H. (1990), *J. Rheol.* **34**, 539.

FOULC, J-N., ATTEN, P., FELICI, N. (1994), *J. Electrostatics* **33**, 103.

FURUSHO, J., TAKEUE, N., ZHANG, G., SAKAGUCHI, M. (1998), *Proc. Inter. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 713.

GAMOTA, D. R., FILISKO, F. E. (1991), *J. Rheol.* **35**, 399.

DE GANS, B.J., HOEKSTRA, H., MELLEMA, J. (1999), *Faraday Disc* **112**, 209.

GARINO, T., ADOLF, D., HANCE, B. (1992), *Proc. Inter. Conf. On Electrorheological Fluids* (R. Tao, Ed.), World Scientific, Singapore, p. 167.

GAST, A., ZUKOSKI, C. F. (1989), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **30**, 153.

GINDER, J. M. (1993), *Phys. Rev. E* **47**, 3418.

GINDER, J. M., DAVIS, L. C., CECCIO, S. L. (1995), *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka y F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, p 281.

GOONON, P., FOULC, J.N. J. (2000), *Appl. Phys. Lett.* **87**, 3563.

GOODWIN, J. W., HUGHES, R. W. (2000), *Rheology for Chemists*, Royal Society of Chemistry, Cambridge.

GUNDLACH, R. W., RAWSON, E. G. (2000), *US Patent* **19830559**.

HALSEY, T. C. (1992), *Science* **258**.

HALSEY, T. C., MARTIN, J. E., ADOLF, D. (1992), *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1519.

HAO, T. (1997), *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1956.

HAO, T. (2002), *Adv. in Colloid Inter. Sci.* **97**, 1.

HAO, T., KAWAI, A., IKAZAKI, F. (1998), *Langmuir* **14**, 1256.

HAO, T., KAWAI, A., IKAZAKI, F. (1999), *Langmuir* **15**, 918.

HAO, T., KAWAI, A., IKAZAKI, F. (2000), *Langmuir* **16**, 3058.

HAO, T., XU, Z., XU, Y. (1997), *J. Colloid Interface Sci.* **190**, 334.

HARTSOCK, D. L., NOVAK, R. F., CHAUNDY, G. J. (1991), *J. Rheol.* **35**, 1305.

HAVRILIAK S., NEGAMI, S. (1966), *J. Polymer Sci., Part C* **14**, 99.

HENLEY, S., FILISKO, F. E. (1999), *J. Rheol.* **43**, 1323.

HOLLMANN, H. E. (1950), *J. Appl. Phys.* **21**, 402.

HONDA, T., SASADA, T., KUROKAWA, K. (1978), *Jpn. J. Appl. Phys.* **17**, 1525.

IKAZAKI, F., KAWAI, A., KAWAKAMI, T., KONISHI, M., ASAKO, Y. (1998a), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological and Magnetorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore.

IKAZAKI, F., KAWAI, A., UCHIDA, K., KAWAKAMI, T., EDAMURA, D., SAKURAI, K., ANZAI, H., ASAKO, Y. (1998b), *J. Appl. Phys. D* **31**, 336.

JEON, Y. S., CHOI, Y. T., CHEONG, C. C., SUH, M. S. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 721.

INOUE, A., MANIWA, S. (1992), *European Patent* **478034A1**.

KAMATH, G. M, WERELEY, N. M. (1997), *Smart Mater. Struct.* **6**, 351.

KAWAI, A., UCHIDA, K., KAMIYA, K., GOTOH, A., YODA, S., URABE, K., IKAZAKI, F. (1996), *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 2849.

KHUSID, B., ACRIVOS, A. (1995), *Phys. Rev. E.* **52**, 1669.

KHUSID, B., ACRIVOS, A., KHODORKOVSKY, Y., BELTRAN, M. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 705.

KIMURA, H., AIKAWA, A., MASUBUCHI, Y., TAKIMOTO, J., KOYAMA, K., UEMURA, T. (1998), *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **76**, 199.

KIM, Y. D., KLINGENBERG, D. J. (1996), *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 568.

KIM, Y. D., NAM, S. W. (2004), *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 205.

KLASS, D. L., MARTINEK, T. W. (1967a), *J. Appl. Phys.* **38**, 67.

KLASS, D. L., MARTINEK, T. W. (1967b), *J. Appl. Phys.* **38**, 75.

KLINGENBERG, D. J. (1998), *MRS Bull.* **23** (8), 30.

KLINGENBERG, D. J., VAN SOWL, F., ZUKOSKI, C. F. (1991), *J. Chem. Phys.* **94**, 6160.

KLINGENBERG, D. J., ZUKOSKI, C. F. (1990), *Langmuir* **6**, 15.

KOMADA, Y., RAO, T. N., FUJISHIMA, A. (1997), *Langmuir* **13**, 1371.

KOMADA, Y., SAKAI, N., RAO, T. N., TRYK, D. FUJISHIMA, A. (1998), *Langmuir* **14**, 1081.

KRAMERS, H. A. (1927), *Atti. Congr. Int. Fisici*, Como, **2**, 545.

KRIEGER, I. M. (1972), *Adv. Colloid Interface Sci.* **3**, 111.

KRONIG, R. (1926), *J. Opt. Soc. Amer.* **12**, 547.

LAN, Y., XU, X., MEN S., LU, K. (1999), *Phys. Rev. E* **60**, 4336.

LARSON, D. G. (1999), *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York.

LEE, H. J., CHIN, B. D., YANG, S. M., PARK, O. O. (1998) *J. Colloid Interface Sci.* **206**, 424.

MA, H., WEN, W., TAM, W. Y., SHENG, P. (1996), *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2499.

MAKOSKO, C. (1994), *Rheology. Principles, measurements and applications*, VCH Publishers, Inc., New York.

MASON, G., CLARK, W. C. (1965), *Chem. Eng. Sci.* **20**, 859.

MARSHALL, L, ZUKOSKI, C. F., GOODWIN, J. W. (1989), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**, 2785.

MARTIN, J. E. (2001), *Phys. Rev. E* **63**, 0114061-9.

MARTIN, J. E., ANDERSON, R. A. (1996), *J. Chem. Phys.* **104**, 4814.

MARTIN, J. E., ODINEK, J., HALSEY, T. C. (1992), *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1524.

MARTIN, J. E., ODINEK, J., HALSEY, T. C., KAMIEN, R. (1998), *Phys. Rev. E* **57**, 756.

MCLEISH, T. C. B., JORDAN, T., SHAW, M. T. (1991), *J. Rheol.* **35**, 427.

METZNER, A. B. (1985), *J.Rheol.* **29**, 739.

MULDER, W.H., SLUYTERS, J.H., PAJKOSSY, T., NYIKOS, I. (1990), *J. Electroanal. Chem.* **285**, 103.

NAVA, R., PONCE, M. A., REJÓN, L., VÍQUEZ, S., CASTAÑO, V.M. (1997), *Smart Mater. Struct.* **6**, 1.

NEGITA, K. (1996), *J. Phys. Chem.* **105**, 7837.

NICHOLAS, S.H. (1991), *US Patent* **5019119**.

NORBERT, C., AXEL, R. (2000), *DE Patent* **19830559**.

NOVOTNY, V. (1987), *Colloids Surf.* **24**, 361.

OLDHAM, K. B. (2004), *Electrochem. Communications* **6**, 210.

ONSAGER, L. (1934), *J. Phys. Chem.* **2**, 599.

ONSAGER, L., FUOSS, R. M. (1932), *J. Phys. Chem.* **36**, 2689.

OSAWA, F. (1971), *Polyelectrolytes*, Ed. Marcel Dekker, New York.

OTSUBO, Y. (1991), *Colloids Surf.* **58**, 73.

OTSUBO, Y., EDAMURA, K. (1996), *Colloid Surface A* **109**, 63.

OTSUBO, Y., EDAMURA, K. (1997), *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **71**, 183.

OTSUBO, Y., SEKINE, M., KATAYAMA, S. (1991), *J. Colloid Interface Sci.* **146**, 395.

OTSUBO, Y., WATANBE, K. (1990), *J. Soc. Rheol. Jpn.* **18**, 111.

- PAN, X., MCKINLEY, G. H. (1997), *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 101.
- PARTHASARATHY M., KLINGENBER, D. J. (1996), *Mat. Sci. Eng. R.* **17**, 57.
- PETEK, N. K., ROMSTADT, D. J., LIZELL, M. B., WEYENBERG, T. R. (1995), *SAE Paper 950586*.
- PŁOCHARSKI, J., HARASIMOWICZ, J., JABŁOŃSKI, Z., OSUCHOWSKI, M., DĘBSKA, D. (2005), *in preparation*.
- RANDALL, C. A., MILLER, D. V., DAAIR, J. H., BHALLA, A. S. (1993), *J. Mater. Res.* **8**, 899.
- RAJU, G. G. (2003), *Dielectrics in Electric Fields*, Marcel Dekker, New York, pp. 35, 97, 161.
- REJON, L., CASTAÑEDA-ARANDA, I., MANERO, O. (2001), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **182**, 33.
- REJON, L., MANERO, O., LIRA-GALEANA, C. (2004), *Fuel* **83**, 471.
- RODRIGUEZ-LUIS, A., CASTELLANOS, A., RICHADSON, A. T. (1986), *J. Phys. D. Appl. Phys.* **19**, 2115.
- SAKAI, T., KOBAYASHI, K., SATO M. (1996), *J. Colloid Interface Sci.* **180**, 315.
- SCHILLER, C.A., STRUNZ, W. (2001), *Electrochimica Acta*, **46**, 3619.
- SCHUBRING, A. W., FILISKO, F. E. (1994), *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka y F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, p. 215.

SHIMADA, K., FUJITA, T., IWABUCHI, M., NISHIDA, M., OKUI, K. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 680.

SHULMAN, Z. P., DEINEGA, Y. F., GORODKIN, R. G., MATSEPURO, A. D. (1971), *Prog. In Heat and Mass Transfer* **4**, 109.

SHULMAN, Z. P., GORODKIN, R. G., KOROBKO, E. V., GLEB, V. K. (1981), *J. Non-Newtonian Fluid* **8**, 29.

SIMHA, S. (1940), *J. Phys. Chem.* **44**, 25.

SEE, H., SAITO, T. (1996), *Rheol. Acta* **35**, 233.

SEE, H., TAMURA, H., DOI, M. (1993), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 746.

SOHN, S. (1996), *US Patent* **5510817**.

SPRECHER, A. F., CARLSON, J. D., CONRAD, H. (1987), *Mater. Sci. Eng.* **95**, 187.

STANGROOM, J. E., HARNESS, I. (1985), *GB Patent* **2153372**.

STANGROOM, J. E. (1983), *Phys. Techn.* **14**, 290.

STANWAY, R., SPROSTON, J.L., EL-WAHED, A.K. (1996), *Smart Mater. Struct.* **5**, 464.

TADA, H., SAITO, Y., HIRATA, M., HYODO, M., KAWAHARA, H. (1993), *J. Appl. Phys.* **73**, 489.

TAJIRI, K., OHTA, K., NAGAYA, T., ORIHARA, H. (1997), *J. Rheol.* **41**, 335.

TAKIMOTO, J., MINAGAWA, K., KOYAMA, K. (1996), *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 3037.

TANAKA, K., KOYAMA, K., YOSHIDA, T. (1992), *J. Soc. Rheol. Jpn.* **20**, 73.

TANAKA, K. NAKAMURA, K., AKIYAMA, R. (2000), *Phys. Rev. E* **62**, 5378.

TANG, X., WU, C., CONRAD, H. (1995), *J. Rheol.* **39**, 1059.

TANG, X., CONRAD, H. (1996), *J. Appl. Phys.* **80**, 5240.

TAO, R. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 811.

TAO, R., JIANG, Q. (1994), *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2721.

TAO, R., SUN, J. M. (1991a), *Phys. Rev. Lett.* **67**, 398.

TAO, R., SUN, J. M. (1991b), *Phys. Rev. A* **44**, 6181.

TREASURER, U., RADZIŁOWSKI, L. H.; FILISKO, F. E. (1991), *J. Rheol.* **35**, 1051.

TRLICA, J., QUADRAT, Q., BRADNA, P., PAVLINEK, V., SHA, P., H. (1996), *J. Rheol.* **40**, 943.

UEJIMA, H. (1972), *Jpn. J. Appl. Phys.* **11**, 319.

VAN BEEK, L. K. H. (1967), *Dielectric Behaviour of Heterogeneous Systems, Progress in Dielectrics 7* (J.B. Birks, Ed), London Heywood Books, pp.69.

VANCE, J. M., YING, D. (2000), *J. Eng. Gas Turb. Power* **122**, 337.

VIEIRA, S. L., POMPEO NETO, L. B., ARRUDA, A. C. F. (2000), *J. Rheol.* **44**, 1139.

WANG, Z., LIN, Z., FANG, H., TAO, R. (1998), *J. Appl. Phys.* **83**, 1125.

WEBBER, R. M. (1995) *Progress in Electrorheology* (K.O. Havelka y F. E. Filisko, Eds.), Plenum Press, New York, p. 171.

WEISS, K. D., CARLSON, J. D., COULTER, J. P. (1993), *J. Intelligent Materials Systems and Structures* **4**, 13.

WEN, W., LU, K. (1996), *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1046.

WEN, W., MA, H., TAM, W. Y., SHENG, P. (1997), *Phys. Rev. E* **55**, 294

WENDT, E., BUSING, K. W. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 780.

WINSLOW, W. M. (1947), *US Patent* **2417850**.

WINSLOW, W. M. (1949), *J. Appl. Phys.* **20**, 1137.

WINSLOW, W. M. (1953), *US Patent* **2661596**.

WINSLOW, W. M. (1947), *US Patent* **2417850**.

WU, C. W., CONRAD, H. (1996), *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 3147.

WU, C. W., CONRAD, H. (1997v), *J. Rheol.* **41**, 267.

WYSOCKI, J. J., ADAMA, J., HASS, W. (1969), *J. Appl. Phys.* **40**, 3865.

XU, Y., LIANG, R. (1991), *J. Rheol.* **35**, 1335.

XU, Y. L., QU, W. L., KO, J. M. (2000), *Earthquake Eng. Struct. Dyn.* **29**, 557.

YAMAGUCHI, K., JEYADEVAN, B., FUJITA, T., NISHIBARA, A. (1998), *Proc. Intern. Conf. on Electrorheological Fluids* (M. Nakano y K. Koyuama, Eds), World Scientific, Singapore, p. 819.

YANG, I. K., SHINE, A. D. (1992), *J. Rheol.* **36**, 1079.

YAO, N., JAMIESON, A.M. (1997), *Macromolecules* **30**, 5822.

YEN, W. S., ACHORN, P. J. (1991), *J. Rheol.*, **35**, 1375.

YOUNG, K. F., FREDERIKSE, H. P. R. (1973), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 313.

ZAMUDIO, V. M., NAVA, R., REJON, L., PONCE, M. A., VÍQUEZ, S., CASTAÑO, V. M. (1996), *Physica A* **227**, 55.

ZUKOSKI, C. F. (1993), *Annu. Rev. Mater. Sci.* **23**, 45.

ZURITA, L, CARRIQUE, F., DELGADO, A. V. (1994), *Colloid Surface A* **92** (1), 10, 1994.





