

**INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL
LÍQUIDO PORTADOR Y DE LA FORMA DE
LAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS SOBRE LAS
PROPIEDADES DE SUSPENSIONES
MAGNETORREOLÓGICAS**



TESIS DOCTORAL

ANA MARÍA GÓMEZ RAMÍREZ

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSIDAD DE GRANADA

ABRIL 2011

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Ana María Gómez Ramírez
D.L.: GR 3134-2011
ISBN: 978-84-694-4449-8

D. Fernando González Caballero, D. Juan de Dios García López-Durán y D. Modesto Torcuato López López, Catedrático, Profesor Titular e Investigador Doctor Contratado, respectivamente, del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada,

CERTIFICAN:

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

INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL LÍQUIDO PORTADOR Y DE LA FORMA DE LAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS SOBRE LAS PROPIEDADES DE SUSPENSIONES MAGNETORREOLÓGICAS

ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada, bajo nuestra dirección, así como durante su estancia en el Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de la Université de Nice-Sophia Antipolis, por la Licenciada Dña. Ana María Gómez Ramírez, y constituye su Tesis Doctoral.

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

Granada, 8 de Abril de 2011.

6-12-2011

Fdo.: Fernando González Caballero.



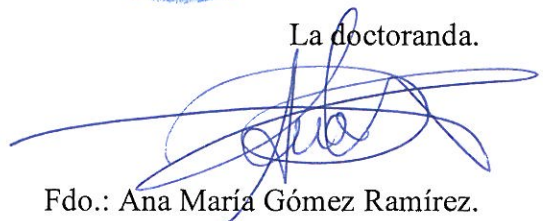
Fdo.: Juan de Dios García López-Durán.



Fdo.: Modesto Torcuato López López.



La doctoranda.



Fdo.: Ana María Gómez Ramírez.

Índice

CAPÍTULO 1: *Introducción*

1.1. <i>ANTECEDENTES</i>	1
1.2. <i>FLUIDOS MAGNÉTICOS</i>	3
1.3. <i>JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</i>	9
1.4. <i>METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO</i>	13

CAPÍTULO 2: *Efecto de aditivos tixotrópicos y surfactantes en la estabilidad y magnetorreología de FMR*

2.1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	18
2.2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	19
2.2.1. Materiales. Descripción	19
2.2.2. Preparación de suspensiones	21
2.2.3. Propiedades magnéticas	22
2.2.3.1. Propiedades magnéticas de las partículas de hierro HQ	22
2.2.3.2. Propiedades magnéticas de las suspensiones	23
2.2.4. Procesos de sedimentación en FMR	26
2.2.5. Redispersión de FMR	26
2.2.6. Magnetorreología	27
2.2.7. Dispersión de luz	28
2.3. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	28
2.3.1. Procesos de sedimentación de las suspensiones	28
2.3.2. Redispersión de las suspensiones	36
2.3.3. Comportamiento magnetorreológico de las suspensiones	42
2.3.4. Interacciones coloidales en la suspensión que contenía partículas de arcilla	47
2.3.4.1. Análisis de la viscosidad específica	47
2.3.4.2. Interacciones coloidales	49
2.4. <i>CONCLUSIONES</i>	51

CAPÍTULO 3: Líquidos iónicos como portadores para FMR. Sedimentación, redispersión y magnetorreología

3.1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	56
3.2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	59
3.2.1. Materiales. Descripción	59
3.2.2. Preparación de las suspensiones	61
3.2.3. Propiedades magnéticas de las partículas de hierro	62
3.2.4. Procesos de sedimentación	63
3.2.5. Determinación de la viscosidad	63
3.2.6. Redispersión de las suspensiones	64
3.2.7. Medidas de ángulo de contacto	64
3.2.8. Observaciones microscópicas	65
3.2.9. Magnetorreología. Fenómenos de deslizamiento en paredes	65
3.2.9.1. Viscosimetría	67
3.2.9.2. Oscilometría	67
3.3. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	68
3.3.1. Viscosidad de las suspensiones y ángulo de contacto	68
3.3.2. Sedimentación de las suspensiones	71
3.3.3. Redispersión de las suspensiones	74
3.3.4. Observaciones microscópicas	78
3.3.5. Análisis magnetorreológico en estado estacionario	81
3.3.6. Análisis magnetorreológico en estado oscilatorio	89
3.4. <i>CONCLUSIONES</i>	99

CAPÍTULO 4: Magnetorreología de suspensiones de microfibras magnéticas

4.1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	104
4.2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	106
4.2.1. Materiales	106
4.2.2. Preparación de las suspensiones	108
4.2.3. Magnetorreología	108

4.3. <i>MODELO TEÓRICO</i>	109
4.3.1. Modelo microestructural	109
4.3.2. Suspensiones confinadas. Efecto de las paredes	119
4.4. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	123
4.4.1. Orientación de los agregados y razón de aspecto	123
4.4.2. Curvas de flujo: comparación de resultados experimentales y teóricos	127
4.4.3. Comparación del esfuerzo umbral obtenido en suspensiones MR compuestas por microesferas o microfibras	134
4.5. <i>CONCLUSIONES</i>	136
 <i>Apéndice A: Permeabilidad magnética de las suspensiones. Momento de las fuerzas magnéticas sobre los agregados de partículas</i>	140
 <i>Apéndice B: Radio de los agregados cilíndricos</i>	143
 CAPÍTULO 5: Magnetorreología de suspensiones de nanofibras magnéticas	
5.1. <i>INTRODUCCIÓN</i>	148
5.2. <i>MATERIALES Y MÉTODOS</i>	149
5.2.1. Materiales. Descripción	149
5.2.2. Síntesis de las nanofibras y las nanoesferas	149
5.2.2.1. Síntesis de las nanofibras	151
5.2.2.2. Síntesis de las nanoesferas	152
5.2.3. Tamaño de las partículas y superficie específica	153
5.2.4. Composición química y estructura cristalina	153
5.2.5. Caracterización magnética de las nanopartículas	154
5.2.6. Preparación de las suspensiones	154
5.2.7. Magnetorreología	155
5.2.7.1. Medidas en estado estacionario	156
5.2.7.2. Medidas en régimen oscilatorio	156

5.3. <i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	156
5.3.1. Morfología de las partículas	156
5.3.2. Composición química y estructura cristalina	159
5.3.3. Caracterización magnética	161
5.3.4. Comportamiento magnetorreológico de las suspensiones	166
5.3.4.1. Estado estacionario	167
5.3.4.2. Oscilometría	172
5.4. <i>CONCLUSIONES</i>	174
CAPÍTULO 6: Conclusiones	177
CHAPTER 7: Summary and conclusions	183
7.1. INTRODUCTION	184
7.2. MR FLUIDS STABILIZED BY ADDITION OF SURFACTANTS OR THICKENING AGENTS	185
7.2.1. Suspension preparation	185
7.2.2. Sedimentation of the suspensions	186
7.2.3. Redispersion of the suspensions	190
7.2.4. Magnetorheology	193
7.2.5. Viscosity of the suspension stabilized by clay microparticles	195
7.2.6. Colloidal interactions in the suspensions stabilized by clay microparticles	197
7.3. IONIC LIQUIDS AS CARRIERS FOR MR FLUIDS	200
7.3.1. Materials and suspension preparation	201
7.3.2. Viscosity of the suspensions and contact angle experiments	202
7.3.3. Sedimentation of the suspensions	204
7.3.4. Redispersion experiments	206
7.3.5. Microscopic observations	209
7.3.6. Magnetorheological analysis and wall slip phenomena	211
7.4. MAGNETORHEOLOGY OF MICROFIBER SUSPENSIONS	219
7.4.1. Materials and suspension preparation	220

7.4.2. Magnetorheological analysis	220
7.4.3. Theory: microstructural model	221
7.4.4. Wall effects	226
7.4.5. Aggregate orientation and aspect ratio	227
7.4.6. Flow curves: comparison theory-experiment for fibers	229
7.4.7. Comparison between spheres and fibers	231
7.5. MAGNETIC AND MAGNETORHEOLOGICAL PROPERTIES OF NANOFIBER SUSPENSIONS	232
7.5.1. Particle synthesis and characterization	233
7.5.2. Suspension preparation	238
7.5.3. Magnetorheological characterization	239
7.6. CONCLUSIONS	242
Bibliografía	245

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 ANTECEDENTES

Los fluidos magnetorreológicos (FMR) son suspensiones de micropartículas magnéticas dispersas en un líquido portador, que presentan la propiedad de cambiar su comportamiento reológico bajo aplicación de campos magnéticos externos [Ginder (1996), Phulé y Ginder (1998a)]. Este comportamiento es conocido con el nombre de efecto magnetorreológico (MR) y los primeros indicios de su existencia se remontan a hace más de 150 años cuando se observó la alineación de precipitados de partículas magnéticas en presencia de campos externos [Riordan y Hoddeson (1997)].

Rabinow, en la década de 1940, fue el primer científico en desarrollar un prototipo de FMR y en señalar algunas de las potenciales aplicaciones tecnológicas de tales materiales, entre las que destacaba su uso como materiales en la fabricación de embragues [Rabinow (1948, 1949, 1951)]. Sin embargo, estos primeros FMR presentaban varios problemas para su aplicación en dispositivos tecnológicos. Entre los más importantes se encontraban, además del alto coste que tenían las partículas magnéticas de la época, la pérdida del efecto MR como consecuencia de su agregación irreversible y sedimentación gravitatoria. Generalmente se trataba de partículas de hierro, que debido a las técnicas de obtención usadas entonces (principalmente trituración) presentaban grandes tamaños y una importante polidispersión, hechos que unidos a su alta densidad, hacían que los FMR fuesen altamente inestables. Con el objeto de solventar este problema, en los años 60, se propuso disminuir el tamaño de las partículas constituyentes de los FMR. Así, aparecieron lo que hoy se conoce con el nombre de ferrofluidos (FF), que son

suspensiones estables de nanopartículas magnéticas en un líquido portador [Papell (1965)].

A pesar del potencial interés que presentaban los FMR, no fue hasta la década de 1980 cuando Kordonsky, Shulman y sus colaboradores realizaron las primeras investigaciones detalladas sobre las propiedades físicas de tales materiales [Shulman y cols. (1982), Shulman y cols. (1986)]. A partir de ese momento, y debido a la aparición de nuevas técnicas de síntesis que permitían tener un mejor control sobre el tamaño y la forma de las partículas magnéticas coloidales [Gobe y cols. (1984), Hamada y Matijević (1981), Lee y cols. (1996), Sugimoto y Matijević (1980), Suslick y cols. (1995), Watanabe y cols. (1981), Zhang y Manthiram (1996)], empezaron a desarrollarse numerosas investigaciones para mejorar las propiedades de los FMR [de Vicente (2002), Phulé y Ginder (1998b), Volkova (1998), Bossis y cols. (2002)].

Sobre la base de las investigaciones realizadas en las dos últimas décadas, se han propuesto diferentes medidas para intensificar el efecto MR y solventar los principales problemas de los FMR. Entre las más importantes cabe citar: (i) el uso de agentes surfactantes que al adsorberse en la superficie de las partículas dificulten la agregación [López-López y cols. (2006)]; (ii) la disminución del tamaño de las partículas magnéticas, lo que reduce la velocidad de los procesos de sedimentación [Charles (2002), Odenbach (2003)]; (iii) el uso de partículas magnéticas anisótropas, que supone una reducción de los procesos de sedimentación y un aumento del efecto MR [Bell y cols. (2007), de Vicente y cols. (2010), Gómez-Ramírez y cols. (2009), Kuzhir y cols. (2009), López-López y cols. (2007)]; y (iv) modificaciones del medio de dispersión, con el objetivo de obtener una mayor estabilidad coloidal. En referencia a este último punto se han propuesto diferentes soluciones. Por ejemplo, se ha demostrado que el uso de un FF como portador mejora notablemente la estabilidad al tiempo que se obtiene un moderado efecto MR [López-López y cols. (2005a)]. Más recientemente se ha propuesto el uso de líquidos iónicos (LI), que son sustancias compuestas enteramente por iones que están en estado líquido a temperatura ambiente, como portadores para la preparación de FMR [Guerrero-Sánchez y cols. (2007)], sugiriéndose la existencia de mejoras en la estabilidad.

En la actualidad existe un amplio interés en el estudio de los FMR. Este hecho está motivado principalmente, además de por el interés fundamental que presentan

todos los fenómenos a los que da lugar el efecto MR, por la variedad de aplicaciones que poseen dichos fluidos y que pueden dividirse, como veremos posteriormente, en dos grandes grupos: tecnológicas y biomédicas.

1.2 FLUIDOS MAGNÉTICOS

Algunos autores se refieren conjuntamente a los FMR y a los FF mediante el término fluido magnético (FM). La característica más relevante que presentan los FM es la posibilidad de controlar sus propiedades reológicas, tales como la viscosidad o los módulos viscoelásticos, mediante aplicación de campos magnéticos. Dicha propiedad hace que los FM tengan un amplio interés científico y tecnológico, siendo clasificados usualmente como “materiales magnéticos inteligentes” [Park y cols. (2010)]. En ausencia de campo magnético los FM se comportan como fluidos newtonianos, mientras que bajo su aplicación las interacciones entre las partículas magnéticas que los constituyen pueden dar lugar, en un tiempo del orden de milisegundos, a una transición sol-gel y por tanto a que se comporten como materiales viscoplásticos.

Como se ha mencionado suelen distinguirse dos tipos de FM en función de las propiedades de las partículas magnéticas que los constituyen: fluidos magnetorreológicos [Phulé y Ginder (1998b)] y ferrofluidos [Charles (2002)]. Los primeros, FMR, son suspensiones de partículas de materiales ferro- o ferrimagnéticos de tamaño micrométrico. Bajo la aplicación de un campo magnético, los FMR experimentan una fuerte transición hacia un comportamiento reológico tipo plástico; es decir, en estas condiciones es necesario aplicar un determinado esfuerzo, llamado esfuerzo umbral, para provocar el flujo de la suspensión (efecto MR). Además, en régimen de flujo, al aplicar un campo magnético, la viscosidad de los FMR puede aumentar varios órdenes de magnitud. Dicho aumento es una consecuencia directa de la interacción magnética entre partículas, que se atraerán entre sí hasta formar estructuras magnéticas que dan lugar al citado aumento de la viscosidad en los FMR [Bossis y cols. (2002), Jolly y col. (1998)]. La principal ventaja de los FMR es que tienen un elevado efecto MR, aunque debido al tamaño de las partículas que los componen, los fenómenos de sedimentación suponen un problema de cara a sus

aplicaciones tecnológicas. En cambio, los FF son suspensiones estables de partículas magnéticas de tamaño mucho menor, en torno a 10 nm de diámetro, en los que los procesos de sedimentación son despreciables debido al movimiento Browniano. Debido a su tamaño las partículas de un FF son monodominio magnético. En el caso de los FF, la aplicación de un campo magnético no suele implicar la aparición de grandes esfuerzos umbrales, siendo usual que se produzca sólo un pequeño aumento de la viscosidad, fenómeno conocido con el nombre de efecto magnetoviscoso [Odenbach (2003), Rosensweig (1985, 1987)]. Esto es debido a que el movimiento Browniano es usualmente superior a las interacciones magnéticas, quedando impedida la formación de estructuras estables bajo campo magnético aplicado. En este punto hemos de señalar que en la última década se ha desarrollado un nuevo tipo de FM, los llamados fluidos magnéticos compuestos (FMC). Los FMC son suspensiones de micropartículas magnéticas que tienen como medio de dispersión un FF [Bossis y cols. (2002), Ginder y cols. (1996), López-López y cols. (2005a), Shimada y cols. (2002)]. También existen los llamados FF inversos, que son suspensiones de partículas no magnéticas en FF [Bossis y Lemaire (1991), de Gans (2000), Skjeltorp (1983, 1985, 1987)].

En cuanto al líquido portador no existe ninguna clasificación, aunque también juega un papel crucial en las propiedades de los FM. Normalmente, el medio líquido en el que se dispersan las partículas magnéticas suele ser un medio oleoso o acuoso, dependiendo de las aplicaciones tecnológicas a las que se deseen destinar. Generalmente, en ingeniería para sistemas de absorción de impactos se usan los FM con un portador oleoso [Carlson (2000)], mientras que en aplicaciones biomédicas suelen usarse FM acuosos, bien como materiales de contraste en diagnóstico médico o bien como vehículos portadores de fármacos [Durán y cols. (2008a)].

Como se ha mencionado anteriormente las propiedades reológicas de un FM dependen de las interacciones magnéticas entre las partículas que los constituyen. El efecto MR se produce cuando la energía magnética de interacción entre dos partículas es lo suficientemente intensa como para que dichas partículas se encadenen entre sí, dando lugar a la formación de agregados que pueden transformar el FM en un medio casi-sólido. Concretamente, cuando una partícula de permeabilidad relativa μ_p , que se

encuentra inmersa en un fluido de permeabilidad relativa μ_f , se somete a la acción de un campo magnético externo de intensidad H_0 , adquiere un momento magnético:

$$\vec{m} = 4\pi\mu_0\mu_f\beta a^3\vec{H}_0 \quad (1.1)$$

donde a es el radio de la partícula, μ_0 es la permeabilidad del vacío y $\beta = (\mu_p - \mu_f) / (\mu_p + 2\mu_f)$ es el factor de contraste magnético. Nótese que esta fórmula es también válida si la permeabilidad del portador es mayor que la de la partícula (ferrofluidos inversos); en este caso, $\beta < 0$ y el vector momento magnético tiene sentido opuesto al campo magnético.

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

$$W = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_f} \left(\frac{\vec{m}_1\vec{m}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{m}_1\vec{r})(\vec{m}_2\vec{r})}{r^5} \right) \quad (1.2)$$

donde \vec{r} es el vector que une los centros de las partículas 1 y 2. Esta energía es mínima (y atractiva, $W < 0$) cuando los dipolos están alineados con \vec{r} y máxima (y repulsiva, $W > 0$) cuando los dipolos están en dirección perpendicular a \vec{r} . En consecuencia, las partículas tienden a agregarse preferentemente formando cadenas alineadas con la dirección del campo. De las ecuaciones (1.1) y (1.2) se puede deducir que $W \propto \beta^2\mu_f$ por lo que si se sustituye un líquido portador por otro portador de mayor permeabilidad relativa (este puede ser el caso de los FMC) la energía de interacción magnética aumentará (nótese que el factor de contraste magnético β es en general aproximadamente igual a 1 ya que μ_p suele ser mucho mayor que μ_f).

Desde el punto de vista coloidal, la estabilidad de un FM dependerá del balance entre las diferentes interacciones presentes en la suspensión: interacciones de van der Waals, hidrodinámicas, electrostáticas, estéricas y magnéticas. Para una suspensión en reposo, la formación de agregados de partículas dependerá de la razón λ entre la energía de interacción magnética y la energía térmica (kT , siendo k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta). Tomando como referencia la energía de dos dipolos en configuración repulsiva, se obtiene:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi\mu_0\mu_f} \frac{m^2}{r^3} \frac{1}{kT} = \frac{\pi\mu_0\mu_f\beta^2 a^3 H_0^2}{2kT} \quad (1.3)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.3), podemos concluir que la razón λ es proporcional al producto $a^3 H_0^2$; así, al disminuir el tamaño de partícula, el campo magnético externo ha de aumentar para que la razón λ permanezca constante. Por ejemplo, si disminuimos a en un factor 100, será necesario aplicar un campo magnético H_0 de intensidad 1000 veces superior para obtener el mismo valor de λ . Este hecho explica las diferencias de comportamiento entre FF y FMR. En los FF, debido al reducido tamaño de las partículas magnéticas que los constituyen, la energía del movimiento Browniano será en general muy superior a la intensidad de las interacciones magnéticas, de forma que bajo campo magnético sólo se experimentarán pequeños cambios de viscosidad y no se desarrollará un esfuerzo umbral. En cambio, en los FMR, incluso para bajas intensidades del campo magnético, las interacciones magnéticas serán las dominantes, dando lugar a un pronunciado incremento de la viscosidad y a un elevado efecto MR.

Para caracterizar el comportamiento de los FMR en condiciones de flujo hemos de obtener una ecuación adimensional que nos permita analizar la importancia relativa de las diferentes interacciones presentes en la suspensión. Para ello, supongamos que tenemos una suspensión de partículas magnéticas, sometida a flujo, bajo aplicación de un determinado campo magnético, y supongamos, además, un sistema de referencia como el mostrado en la figura 1.1.

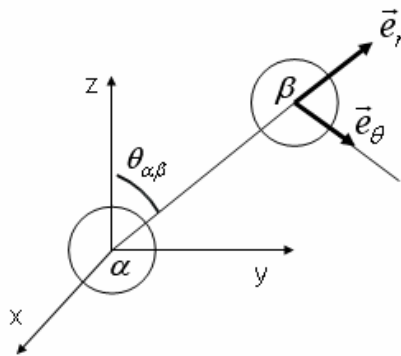


Figura 1.1. Esquema de dos partículas magnéticas bajo la aplicación de un campo magnético.

Teniendo en cuenta la segunda ley de Newton, para una partícula dada podremos escribir la siguiente ecuación del movimiento [Bossis y cols. (2002)]:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}^H + \vec{F}^{ext} + \vec{F}^I + \vec{F}^B \quad (1.4)$$

donde \vec{v} es la velocidad de la partícula; el término \vec{F}^H es la fuerza hidrodinámica que actúa sobre la partícula debido a la fricción viscosa, y que se puede expresar como $-6\pi\eta a(\vec{v} - \vec{v}^0(y))$, siendo η la viscosidad del líquido portador y $\vec{v}^0(y)$ el campo de velocidad impuesto por el flujo en la posición en la que se encuentra la partícula; \vec{F}^{ext} es la fuerza hidrodinámica debida a la parte simétrica del tensor gradiente de velocidad y, para el caso de un flujo unidimensional caracterizado por una velocidad de deformación $\dot{\gamma}$, será proporcional a $6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$; el término \vec{F}^B hace referencia a las fuerzas Brownianas, y es proporcional a kT/a ; por último, el término \vec{F}^I representa la fuerza magnética debida a la interacción dipolar magnética entre partículas y su valor vendrá dado por el gradiente de la ecuación (1.2) cambiado de signo. Para dos partículas, α y β , como las mostradas en la figura 1.1 la fuerza, $\vec{F}_{\alpha\beta}^I$, que ejerce la partícula α sobre la β es igual a:

$$\vec{F}_{\alpha\beta}^I = 12\pi\mu_0\mu_f a^3 \beta^2 H_0^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4 [(\sin^2 \theta_{\alpha\beta} - 2\cos^2 \theta_{\alpha\beta})\hat{e}_r - \sin 2\theta_{\alpha\beta}\hat{e}_\theta] \quad (1.5)$$

Si particularizamos la ecuación (1.5) para dos esferas situadas una al lado de la otra en dirección perpendicular al campo podremos expresar F^I como:

$$\vec{F}_{\alpha\beta}^I = \vec{f}_d = \left(\frac{3}{4}\right)\pi\mu_0\mu_f a^3 \beta^2 H_0^2 \hat{e}_r \quad (1.6)$$

Y como era de esperar, la ecuación (1.6) representa una fuerza repulsiva para la configuración de dos partículas situadas perpendicularmente a la dirección del campo magnético.

Una vez conocidos todos los términos de la parte derecha de la ecuación (1.4), y despreciando la parte izquierda de la misma ($d\vec{v}/dt = 0$; las fuerzas inerciales pueden ser despreciadas sin introducir errores adicionales: bajo flujo estacionario, el tiempo en el que una partícula de tamaño micrométrico alcanza una velocidad constante es muy inferior a otros tiempos característicos implicados en esta ecuación) pasamos a escalar por la fuerza hidrodinámica, F^{ext} . Dividiendo todos los términos de dicha ecuación por el factor $6\pi\eta\dot{\gamma}a^2$ y reordenando obtendríamos:

$$\frac{(\bar{v} - \bar{v}^0)}{\dot{\gamma}a} = \frac{[\bar{F}^I]}{Mn} + \frac{[\bar{F}^B]}{Pe} + [\bar{F}^{ext}] \quad (1.7)$$

donde los corchetes indican que cada una de las interacciones ha sido dividida por su factor de escala. En la ecuación (1.7) se han definido dos números adimensionales: el número de Mason, Mn , y el número de Peclet, Pe , que pueden ser expresados como:

$$Mn = \frac{8\mu\dot{\gamma}}{\mu_0\mu_m\beta^2H_0} \quad (1.8)$$

$$Pe = \frac{6\pi\mu\dot{\gamma}a^3}{kT} \quad (1.9)$$

El número Mn expresa la razón entre fuerzas hidrodinámicas y magnéticas, y el número de Peclet Pe la razón entre fuerzas hidrodinámicas y Brownianas. Por tanto, para un mismo perfil de velocidades, $\bar{v}(y)$, vemos como la ecuación del movimiento depende simplemente de estas dos magnitudes, Mn y Pe , que además están relacionadas con el parámetro λ mediante la siguiente ecuación:

$$Mn\lambda = \frac{2}{3}Pe \quad (1.10)$$

Siguiendo el razonamiento anterior podemos concluir que la trayectoria de las partículas que componen una suspensión MR quedará totalmente definida conociendo los números adimensionales Mn y λ . Es de esperar que para dos suspensiones MR con la misma fracción de volumen de partículas magnéticas, en las que el número de Mason, y la razón λ sean similares, obtengamos propiedades reológicas similares, siempre y cuando se parta del mismo estado inicial. Con ello, finalmente podemos concluir que todas las propiedades de equilibrio de una suspensión MR convencional (constituída por partículas bien dispersas), y especialmente la viscosidad, quedarán totalmente definidas conociendo dos de los tres números adimensionales citados anteriormente (Mn , Pe y λ), la fracción de volumen de partículas sólidas y la viscosidad del líquido portador.

En resumen, los FMR son fluidos complejos en los que las propiedades reológicas (viscosas y viscoelásticas) dependen intensamente del campo magnético, mientras que en los FF la aplicación de un campo magnético usualmente sólo implica una ligera variación de la viscosidad. La posibilidad de variar el comportamiento que presentan estos dos tipos de FM posibilita su uso en multitud de aplicaciones en

diversos sectores tecnológicos y biomédicos. Los FF son más adecuados para aplicaciones en las que no se necesite una fuerte respuesta frente al campo magnético aplicado, como por ejemplo en impresoras de choro de tinta. En cambio, los FMR son más apropiados para aquellas aplicaciones en las que sea necesaria una intensa respuesta frente al campo magnético aplicado. Entre sus aplicaciones más destacadas cabe citar su uso en sistemas de amortiguación para electrodomésticos, prótesis, automóviles y sistemas de control antisísmico [Carlson (2000), Carlson y Spencer (1996), Choi y col. (2004), Durán J. D. G. (2008b), Dyke y col. (1996), Gavin y Hanson (1998), Ginder (1998), Hartsock y col. (1991), Kamath y col. (1998), Wereley (2009)], además de en embragues [Placid; T. B. Wood's Sons] y frenos magnéticos [Electroid, MagPower, Rheonetic]. Además, los FMR también se utilizan para la detección de dominios magnéticos en materiales sólidos [Wolfe y North (1974)] y para el pulido de grandes lentes ópticas [Holton (1993)]. Por otra parte, la formulación de FMR en los que el líquido portador es acuoso ha posibilitado la extensión de sus aplicaciones al campo de la biomedicina. En este caso, cabe destacar el uso de FMR como portadores magnéticos de fármacos antitumorales [Alexiou y cols. (2002), Durán y cols. (2008a)] y para tratamientos anticancerígenos por hipertermia [Pankhurst y cols. (2003), Tartaj y cols. (2003)].

1.3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

A pesar de los numerosos esfuerzos científicos realizados en la última década, los FMR presentan, aún en la actualidad, problemas que actúan como factores limitantes para su transferencia efectiva al sector industrial. El amplio interés tecnológico que presentan estos fluidos hace que sean numerosas las investigaciones en diversas ramas científicas (ciencia de coloides, ciencia de materiales, ferrohodinámica y reología) dedicadas a mejorar sus propiedades; esencialmente la estabilidad frente a la sedimentación. La mejora de esta última y otras propiedades podría potenciar aún más las aplicaciones de los FMR, haciéndolos útiles, por ejemplo, en sistemas donde las condiciones de trabajo (presión y temperatura) sean extremas, como ocurre en el caso de lubricantes para naves espaciales [Sullivan (2009)]. Hoy en día, además del estudio de métodos que permitan reducir la agregación irreversible y la sedimentación

gravitatoria de las partículas de los FMR, la investigación se centra, entre otros, en los siguientes aspectos: (i) estudio de las interacciones entre partículas, con el objeto de lograr una mejor comprensión desde el punto de vista físico del comportamiento de los FMR; (ii) desarrollo de nuevos FMR en los que, variando las formas, tamaños y/o concentraciones de las partículas constituyentes, sea posible conseguir elevados efectos magnetorreológicos.

El trabajo realizado en esta tesis doctoral se ha centrado en dichos objetivos y ha sido desarrollado estudiando minuciosamente el efecto de cada uno de los componentes básicos de un FMR: los agentes estabilizantes, el líquido portador y las partículas magnéticas.

Más concretamente, los objetivos que se pretenden alcanzar con el presente trabajo se pueden esquematizar en cuatro grandes bloques:

- *Efecto de aditivos tixotrópicos y surfactantes en la estabilidad y magnetorreología de FMR.* A pesar de las numerosas investigaciones llevadas a cabo en la última década, la agregación y sedimentación de las partículas magnéticas que constituyen los FMR, con la consiguiente pérdida del efecto MR, son aún problemas sin resolver. Entre las soluciones propuestas para solventar dichos problemas se encuentran: (i) el uso de surfactantes o polímeros que eviten la agregación por repulsión estérica [Gómez-Lopera y cols. (2006), López-López y cols. (2005b), Viota y cols. (2005)]; (ii) la adición de agentes tixotrópicos, que mediante la formación de geles eviten la sedimentación de las partículas magnéticas [de Vicente y cols. (2003)]; (iii) la adición de nanopartículas magnéticas para mejorar la redispersión [López-López y cols. (2005a), Wereley y cols. (2006)]; y (iv) el uso de líquidos iónicos como portadores (véase siguiente punto) [Guerrero-Sánchez y cols. (2007)]. La necesidad de obtener FMR altamente estables nos ha llevado a plantear como primer objetivo de esta tesis doctoral el estudio detallado de los procesos de sedimentación y redispersión de sedimentos formados, y del comportamiento magnetorreológico de FMR estabilizados usando algunos de los métodos enumerados anteriormente. Concretamente, nos centraremos en FMR en los que los aditivos usados con

el objeto de mejorar la estabilidad sean diferentes surfactantes y agentes tixotrópicos. El objetivo final será conocer qué agente estabilizante proporciona la mejor estabilidad, al tiempo que un elevado efecto MR.

- *Estudio de la influencia del líquido portador en las propiedades de sedimentación, redispersión y magnetorreológicas de FMR.* Los líquidos iónicos constituyen una nueva generación de fluidos que presentan un amplio abanico de posibilidades [Armand y cols. (2009), Beyersdorff y cols. (2008)]. Debido a su baja presión de vapor, naturaleza no corrosiva y alta estabilidad térmica representan una alternativa prometedora como portadores en aquellos FMR diseñados para condiciones extremas de trabajo (altas presiones y variaciones de temperatura notables), o para dispositivos donde el caucho sea uno de los elementos constituyentes, como ocurre en la mayoría de los amortiguadores [Baber y cols. (2008a, 2008b), Deng y cols. (2006)]. Los objetivos principales en este caso son la preparación de FMR en los que el medio de dispersión sea un líquido iónico, y el estudio de los posibles mecanismos fisicoquímicos que pueden dar lugar a la estabilización de las partículas frente a procesos de agregación en los citados líquidos iónicos. Además, se pretende caracterizar las propiedades magnetorreológicas de dichos FMR y estudiar los procesos de sedimentación y redispersión de los sedimentos formados, con el fin de evaluar las ventajas obtenidas respecto a FMR convencionales, donde el portador suele ser un medio oleoso.
- *Estudio del fenómeno de deslizamiento en paredes.* Como se ha descrito a lo largo de los apartados anteriores, el gran auge en la investigación de los FMR está motivado por la multitud de aplicaciones tecnológicas que presentan estos fluidos, y para las cuales es necesario conocer con exactitud sus magnitudes reológicas características, tales como la viscosidad. Las medidas de estas magnitudes pueden verse afectadas por el modo en el que se realicen, por lo que resulta interesante conocer los posibles fenómenos relacionados con el sistema de medida. Uno de estos fenómenos es el

llamado deslizamiento en paredes, que consiste, básicamente, en la subestimación de la viscosidad como consecuencia de la formación de una capa de lubricación de pequeño espesor entre la superficie del sistema de medida y el seno de la suspensión [Barnes (1995), Buscall (2010)]. Aunque es un fenómeno conocido desde hace años, no existen trabajos en los que se analice en el caso de FMR. Por tanto, el objetivo a este respecto será analizar los efectos del deslizamiento en paredes en la determinación de la viscosidad y de los módulos viscoelásticos de suspensiones MR concentradas. Para ello se pretende medir las propiedades MR de las suspensiones en líquidos iónicos usando sistemas de medida con dos tipos de superficies, lisas y rugosas, y se compararán los resultados obtenidos en ambos casos.

- *Análisis del efecto de la morfología de las partículas en las propiedades magnéticas y magnetorreológicas de FMR.* Recientemente se ha sugerido que el uso de partículas magnéticas con formas anisótropas puede ser uno de los caminos más prometedores para obtener FMR altamente estables y que presenten un elevado esfuerzo umbral [Bell y cols. (2007), López-López y cols. (2007)]. Teniendo en cuenta dicha sugerencia, planteamos los siguientes objetivos: (i) síntesis y caracterización de partículas de tamaño micro- y nanométrico con forma fibrilar; (ii) estudio de las propiedades magnéticas de las partículas sintetizadas, tanto desde un punto de vista teórico como experimental; (iii) preparación de FMR que contengan dichas partículas como fase dispersa, y caracterización del comportamiento magnetorreológico (viscosimetría y oscilometría) de los mismos; (iv) modelado teórico del comportamiento magnetorreológico de suspensiones compuestas por partículas con forma anisótropa; (v) y, por último, comparación de los resultados obtenidos, tanto teóricos como experimentales, con los de FMR convencionales (en los que la fase dispersa está constituida por partículas esféricas).

1.4 METODOLOGÍA Y PLAN DE TRABAJO

Teniendo en cuenta los objetivos descritos en el apartado anterior, hemos organizado el plan de trabajo siguiendo los puntos que se señalan a continuación:

- (a) Inicialmente se estudiará el efecto que tienen diferentes agentes estabilizantes sobre la estabilidad de FMR (Capítulo 2). Estudiaremos FMR compuestos por partículas micrométricas de hierro dispersas en aceite mineral, y usaremos dos tipos diferentes de aditivos estabilizantes: surfactantes (ácido oleico y estearato de aluminio) y agentes gelificantes (nanopartículas de sílice y partículas micrométricas de arcilla). Se estudiarán los procesos de sedimentación de las suspensiones mediante métodos ópticos, y se analizará la facilidad de redispersión de los sedimentos formados mediante una técnica reológica. Además, se estudiarán las propiedades magnéticas y magnetorreológicas de los FMR que presenten una mejor estabilidad coloidal. Por último, en el caso del FMR estabilizado con micropartículas de arcilla, se llevará a cabo un estudio de las interacciones entre las partículas coloidales presentes.

- (b) A continuación, se analizará la influencia de la naturaleza del líquido portador sobre la estabilidad y el efecto magnetorreológico de FMR. También se estudiará con detalle el fenómeno de deslizamiento en paredes (Capítulo 3). Con estos objetivos se estudiarán FMR en los que el medio portador sea un líquido iónico. Los líquidos iónicos podrían por sí mismos llevar a la estabilización de las suspensiones, sin la necesidad de añadir ningún agente surfactante. Se prepararán varios FMR usando dos líquidos iónicos diferentes (con alta y baja conductividad eléctrica) y dos tipos de partículas de hierro (con y sin recubrimiento de sílice). Se estudiarán los procesos de sedimentación y redispersión de las suspensiones preparadas y, además, se realizarán observaciones microscópicas y medidas de ángulo de contacto con el objetivo de saber qué suspensión presenta un menor grado de agregación y, por tanto, una mayor estabilidad coloidal. Se analizarán los

mecanismos fisicoquímicos que dan lugar a la estabilización de las suspensiones en líquidos iónicos. Por último, en este capítulo se estudiará el fenómeno de deslizamiento en paredes. Para ello se realizarán medidas de viscosimetría y oscilometría usando dos sistemas de medida con diferentes tipos de superficies: lisas y rugosas. Todos los resultados obtenidos a lo largo de este estudio se compararán con los de una suspensión MR convencional, en la que el líquido portador es un aceite mineral.

- (c) Posteriormente, se estudiará el efecto de la forma de las partículas en las propiedades magnetorreológicas de FMR compuestos por partículas de tamaño micrométrico (Capítulo 4). El uso de partículas con forma anisótropa presenta una de las mejores alternativas encontradas hasta ahora para obtener un mayor efecto MR y reducir los procesos de sedimentación en FMR. Mediante un proceso de síntesis por reducción en un poliol se obtendrán micropartículas de cobalto con forma fibrilar y esférica; posteriormente se caracterizarán sus propiedades morfológicas y magnéticas. Se estudiará el comportamiento MR en estado estacionario de suspensiones compuestas por las partículas fibrilares con diferentes concentraciones, y se comparará la respuesta MR con la obtenida para una suspensión de micropartículas esféricas. Se desarrollará un modelo teórico microestructural para describir el comportamiento MR de las suspensiones de partículas fibrilares. El modelo, proporcionará, por primera vez, la totalidad de las curvas de flujo (esfuerzo-velocidad de deformación). La hipótesis de partida para el desarrollo del modelo será la formación de agregados de microfibras con forma cilíndrica que podrán o no estar confinados por las superficies del sistema de medida. Mediante extensión de la teoría de los cuerpos delgados [Batchelor (1970)] al caso de suspensiones con momentos de fuerzas externas, podremos obtener los valores del esfuerzo para los diferentes números de Mason, que definirán los diferentes estados de flujo de las suspensiones estudiadas: (i) estado de agregados confinados por las paredes del sistema de medida; (ii) estado de agregados libres (no confinados); (iii) y, estado desagregado. Por último, se compararán los resultados

experimentales y teóricos, y se adaptará el modelo a suspensiones compuestas por partículas esféricas.

- (d) Siguiendo la misma línea de trabajo que en el punto anterior, se analizará la influencia de la forma de las partículas magnéticas en las propiedades magnéticas y magnetorreológicas de FMR, pero en este caso compuestos por partículas de tamaño nanométrico (Capítulo 5). Se describirá en primer lugar el método de síntesis empleado para la obtención de nanopartículas con formas fibrilar y esférica, compuestas por una aleación de cobalto y níquel. Posteriormente, se caracterizarán las propiedades morfológicas de ambos tipos de nanopartículas y se describirá su composición química y estructura cristalina. Se estudiarán experimentalmente las propiedades magnéticas de las nanofibras y las nanoesferas sintetizadas, y, en el caso de las partículas con forma fibrilar, se presentará además una simulación por elementos finitos que nos ayudará a interpretar los resultados obtenidos. Por último, se estudiarán las propiedades magnetorreológicas, tanto en estado estacionario como oscilatorio, de FMR compuestos por nanofibras y nanoesferas magnéticas. En ambos tipos de FMR se ensayarán tres agentes estabilizantes diferentes (ácido oleico, estearato de aluminio y fosfatidilcolina) y se determinará cuál de ellos permite obtener un efecto MR mayor. Finalmente, se compararán los valores obtenidos para el esfuerzo umbral y los módulos viscoelásticos de las suspensiones de nanofibras con los de las suspensiones de nanoesferas.
- (e) En el Capítulo 6 presentaremos las principales conclusiones que se desprenden del estudio llevado a cabo.
- (f) En el Capítulo 7 presentaremos un resumen de esta memoria, junto con las principales conclusiones, en inglés, con el objeto de optar a la mención de “Doctorado Europeo”.
- (g) Finalmente, en el Capítulo 8 se presentará la bibliografía empleada para el desarrollo del presente trabajo.

CAPÍTULO 2

*Efecto de aditivos tixotrópicos y surfactantes en la estabilidad y magnetorreología de FMR**

En este capítulo se analiza el efecto que tienen diferentes aditivos (surfactantes: ácido oleico y estearato de aluminio; tixotrópicos: nanopartículas de sílice y micropartículas de arcilla) en las propiedades de sedimentación y redispersión de suspensiones de micropartículas de hierro en queroseno. Se caracteriza el comportamiento magnético y magnetorreológico de las suspensiones, y se compara con los modelos teóricos existentes. A partir de los experimentos de sedimentación y redispersión se puede concluir que los agentes surfactantes son más efectivos como estabilizantes que los tixotrópicos; los primeros dificultan la agregación entre partículas y mejoran la redispersión. Los segundos favorecen otro tipo de interacciones coloidales, que dan lugar a agregación, y que, por ejemplo, en el caso de las nanopartículas de sílice, llegan a dificultar la redispersión de los sedimentos formados. Este hecho condiciona los resultados de las medidas de magnetorreología; en ausencia de campo magnético las suspensiones preparadas con agentes tixotrópicos presentan esfuerzos umbrales no nulos, debido a la formación de geles, lo que dificultaría su aplicación en el sector tecnológico. En cambio, al aumentar el campo magnético, son las suspensiones que tienen surfactantes las que presentan esfuerzos umbrales mayores. El grado de agregación en estas suspensiones es menor, favoreciéndose las interacciones magnéticas entre las micropartículas de hierro.

* Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en: López-López M. T., Gómez-Ramírez A., Durán J. D. G. y González-Caballero F., *Langmuir*, **24**, 7076 (2008).

2.1 INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, la estabilización frente a procesos de agregación y sedimentación en fluidos magnetorreológicos (MR) es un problema que está aun sin resolver, siendo un factor muy limitante para las aplicaciones tecnológicas de dichos fluidos [Guerrero-Sánchez y cols. (2007)]. Incluso en ausencia de campo magnético, las partículas magnéticas que constituyen un fluido MR están sometidas a fuerzas atractivas de interacción, tales como las de van der Waals o las magnéticas (éstas últimas debidas a la remanencia magnética de las partículas), lo que da lugar a la formación de grandes agregados que sedimentan por la acción de la fuerza gravitatoria. Así, se forman densos sedimentos difíciles de redispersar. Este fenómeno afecta negativamente a la formación de estructuras bien ordenadas bajo acción de campos magnéticos, limitando la respuesta MR de las suspensiones [Bossis y cols. (2002), Charles (2002), Phulé y cols. (1999), Rosensweig (1985)].

Entre las diferentes alternativas propuestas [de Vicente y cols. (2003), López-López y cols. (2006), van Ewijk y cols. (1999)] para reducir la agregación y mejorar la estabilidad coloidal, en este capítulo nos centraremos en la adición de agentes tixotrópicos (partículas de arcilla y sílice) y de surfactantes (estearato de aluminio y ácido oleico). Los primeros forman geles que atrapan a las partículas magnéticas en sus estructuras evitando la sedimentación de las mismas. En cambio, los surfactantes, se adsorben en la superficie de las partículas, dificultando la agregación mediante repulsión estérica. Además, López-López y cols. (2005b) demostraron que las partículas de sílice y el ácido oleico evitan la sedimentación en suspensiones diluidas. Sin embargo, las fracciones de volumen estudiadas por dichos autores ($\phi = 0,017\%$) no tienen gran interés tecnológico, ya que el efecto MR es muy débil.

El objetivo principal de este capítulo es el análisis del efecto que tienen los citados aditivos en la sedimentación, redispersión y respuesta magnetorreológica de suspensiones con concentración media del 10 vol. % de partículas micrométricas de hierro en queroseno. Para ello se prepararon diferentes suspensiones, variándose la concentración de cada uno de los aditivos mencionados.

El capítulo se ha organizado de la siguiente manera: al inicio se analiza el comportamiento magnético de las partículas de hierro y de las suspensiones preparadas. Los resultados obtenidos se comparan con los de una suspensión sin aditivos añadidos, observándose así el efecto de cada uno de ellos en las propiedades magnéticas. Posteriormente, se estudia la sedimentación de las suspensiones, encontrándose, a partir de dichos experimentos, las concentraciones óptimas de cada uno de los aditivos usados. Para el estudio de la redispersión proponemos un método reológico que permite realizar ensayos de forma cuantitativa y comparar los resultados obtenidos con las diferentes suspensiones preparadas. Finalmente se estudia la respuesta magnetorreológica de las suspensiones. En concreto, se mide su respuesta en estado estacionario, sometiéndolas para ello a rampas de velocidad de deformación. A partir de las curvas obtenidas (esfuerzo de cizalla frente a velocidad de deformación) se obtiene el esfuerzo umbral de las suspensiones (esfuerzo mínimo para que fluyan las suspensiones). Aquí, analizaremos la dependencia del esfuerzo umbral con el campo magnético aplicado, comparándose los resultados obtenidos con los modelos teóricos existentes. Los resultados de todos los experimentos se discuten teniendo en cuenta el grado de agregación de las suspensiones. Además, para el caso de las suspensiones con partículas de arcilla como aditivo, se realiza un estudio de las interacciones coloidales entre las partículas presentes en el sistema.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Materiales. Descripción

Para la preparación de todas las suspensiones se utilizaron como fase sólida magnética partículas esféricas de hierro HQ (BASF, Alemania). Según el fabricante estas partículas contienen un mínimo del 97,5 % de hierro, siendo carbono (0,7-1,0 %), nitrógeno (0,7-1,0 %) y oxígeno (0,3-0,5 %) los restantes elementos que las componen. Su densidad es de $7,5 \text{ g/cm}^3$. La figura 2.1 muestra una fotografía con microscopio electrónico de barrido (SEM) de dichas partículas. Mediante el análisis de varias fotografías se estimó el diámetro medio de las partículas; obteniéndose $930 \pm 300 \text{ nm}$. Como líquido portador, y también para todas las suspensiones preparadas,

se utilizó queroseno (Sigma-Aldrich, Alemania). Su densidad y viscosidad son $0,79 \text{ g/cm}^3$ y $2,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, respectivamente.

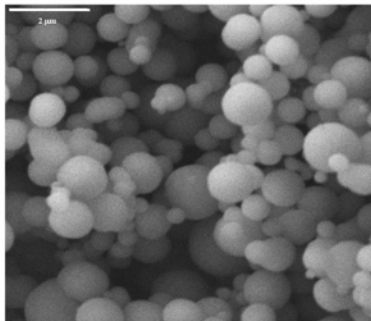


Figura 2.1. Fotografía SEM de las micropartículas de hierro. Longitud de la barra: $2 \mu\text{m}$.

Como se ha mencionado anteriormente, se usaron cuatro aditivos diferentes: un surfactante típico (ácido oleico), una sal de ácido graso saturado (estearato de aluminio) y como agentes espesantes nanopartículas de sílice y micropartículas de arcilla.

Tanto el ácido oleico, AO, (viscosidad $43,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, densidad $0,887 \text{ g/cm}^3$ y pureza del 90 %) como el estearato de aluminio, AlSt, (calidad técnica) fueron proporcionados por Sigma-Aldrich (Alemania). Las partículas de sílice (aerosil ®), con un diámetro medio de 7 nm , fueron proporcionadas por Degussa-Hüls (Alemania). Las micropartículas de arcilla, denominada Claytone, fueron proporcionadas por Southern Clay Products, Inc. (Texas, USA). Se trata de una arcilla orgánica obtenida a partir de bentonita, en la que los cationes inorgánicos se han sustituido por cationes tetraalquilamonio con el fin de facilitar su dispersión en medios poco polares. La figura 2.2 muestra una fotografía (SEM) de estas partículas de arcilla. Para realizar la fotografía se preparó una suspensión de 40 g/L de arcilla en hexano y se depositó una gota sobre una rejilla de medida de microscopía; posteriormente se secó y se procedió a su visualización mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 2.2 se puede observar que esta arcilla está compuesta por partículas con forma laminar y que existe un alto grado de agregación entre ellas. El tamaño medio de las láminas se estimó mediante el análisis de varias fotografías. Para hacer la estimación se calculó el diámetro medio equivalente y el

espesor de un disco que tuviese la misma área superficial. Los resultados fueron: D (diámetro) = $8,0 \pm 3,3 \mu\text{m}$ y E (espesor) = $120 \pm 60 \text{ nm}$. Así, la razón de longitudes (D/E) de las partículas de arcilla sería de 67 ± 5 . Valores similares a los aquí mostrados han sido obtenidos en trabajos previos para otras partículas de bentonita [Morau (2001), Ramos-Tejada y cols. (2001)].

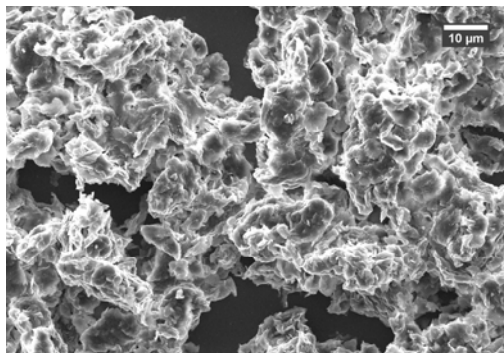


Figura 2.2. Imagen SEM de las partículas de arcilla.

2.2.2 Preparación de suspensiones

Las suspensiones estabilizadas con estearato de aluminio, ácido oleico y partículas de arcilla fueron preparadas de forma similar. (i) Primero, se preparon las mezclas del aditivo correspondiente y queroseno en botes de polietileno. (ii) Posteriormente, se procedió a la homogeneización de dichas mezclas usando un baño de ultrasonidos y un agitador mecánico durante varios minutos. Hemos de destacar que algunas de las concentraciones usadas de estearato de aluminio superaban la concentración de saturación en queroseno, por lo que no fue posible su completa homogeneización, quedando sedimentos de AlSt sin diluir. Dichos sedimentos fueron desapareciendo progresivamente al añadir las partículas de hierro, a medida que el estearato se adsorbía en la superficie de las mismas. (iii) Se añadieron las cantidades adecuadas de partículas de hierro. (iv) Las suspensiones se sumergieron en un baño de ultrasonidos, y seguidamente se agitaron manual y mecánicamente hasta conseguir la homogeneidad deseada. (v) Con el fin de completar la adsorción del ácido oleico o del estearato de aluminio sobre la superficie de las partículas de

hierro, las suspensiones se mantuvieron a 25°C bajo agitación mecánica a 500 rpm durante 24 horas. En el caso de las suspensiones que contenían partículas de arcilla, este último paso no se llevó a cabo.

En el caso de las suspensiones con partículas de sílice como aditivo, el hierro, las partículas de sílice y el queroseno (en este orden) se vertieron en un frasco de polietileno. Las mezclas resultantes fueron homogeneizadas mediante agitación manual y ultrasonidos hasta conseguir la homogeneidad deseada.

Las concentraciones de ácido oleico y de estearato de aluminio se variaron desde 0 hasta 940 mM y desde 0 hasta 310 mM, respectivamente. En el caso de las partículas de arcilla, las concentraciones estudiadas fueron 10, 20, 30 y 40 g/L. Finalmente, la concentración de partículas de sílice se varió entre 0 y 40 g /L. En todos los casos la concentración de hierro usada fue del 10 % en volumen.

2.2.3 Propiedades magnéticas

Para determinar las propiedades magnéticas, tanto de las partículas de hierro en polvo como de las suspensiones preparadas, se usó un magnetómetro Manics DSM-8 (Francia). Se estudió la magnetización en función del campo magnético aplicado a una temperatura de 20 ° C.

2.2.3.1 Propiedades magnéticas de las partículas de hierro HQ.

En la figura 2.3 se observa el ciclo de histéresis magnética del polvo de hierro HQ empleado para preparar las suspensiones. Se representa el valor de la magnetización de la muestra, M , frente al campo magnético aplicado, H .

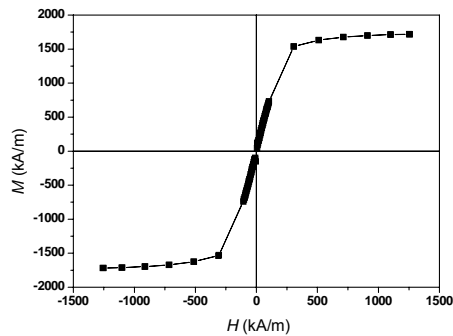


Figura 2.3. Ciclo de histéresis de las partículas de hierro HQ.

A partir de los datos mostrados en la figura 2.3 podemos deducir los valores más relevantes de las propiedades magnéticas del hierro: magnetización de saturación, $M_{SO} = 1720 \pm 15$ kA/m (obtenida a partir de una media de los puntos correspondientes a la zona de saturación); magnetización remanente, $M_r = 11 \pm 4$ kA/m; campo coercitivo, $H_C = 1,5 \pm 0,6$ kA/m; y permeabilidad relativa inicial (obtenida a partir de la parte lineal en la curva M-H), $\mu_r = 11,3 \pm 0,5$ [López-López y cols. (2005a)].

2.2.3.2 Propiedades magnéticas de las suspensiones

La figura 2.4 muestra las curvas de primera imanación de algunas de las suspensiones estudiadas. Los resultados correspondientes a la suspensión con AO son similares a los de la suspensión con AlSt, y no se muestran aquí por simplicidad. Con el objetivo de verificar si existen diferencias estadísticamente significativas entre las curvas de esta figura se realizó un test χ^2 . A modo de ejemplo, presentamos los resultados para la suspensión que contenía partículas de arcilla. Consideramos como valores esperados los correspondientes a la suspensión de hierro sin ningún aditivo y como valores observados los correspondientes a la suspensión estabilizada con las partículas de arcilla. El valor experimental obtenido para la función χ^2 es de 107, mientras que el teórico (nivel de confianza del 95%, 34 grados de libertad) es de 22. Al ser el valor experimental mayor que el teórico podremos analizar los resultados tratando las curvas como estadísticamente diferentes.

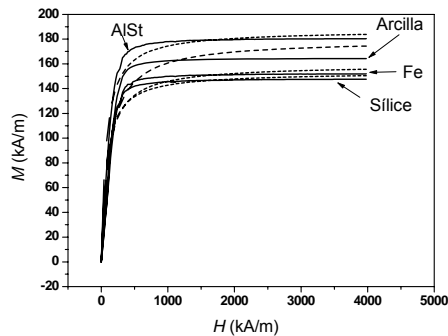


Figura 2.4. Curvas de primera imanación de las suspensiones indicadas. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes a la ecuación de Fröhlich-Kennelly (Ecuación (2.1)).

Para obtener los parámetros que caracterizan las propiedades magnéticas de las suspensiones se usó un ajuste a la ley de Fröhlich-Kennelly (F-K) [Jiles (1991)] (véase la figura 2.4 donde se muestran los ajustes mediante líneas punteadas):

$$M = \frac{\chi_i M_S H}{M_S + \chi_i H} \quad (2.1)$$

donde M_S es la magnetización de saturación de las suspensiones y χ_i la susceptibilidad magnética inicial (para campo externo aplicado, H , tendiendo a cero). Los valores obtenidos para M_S y χ_i se muestran en la tabla 2.1. Otra forma de calcular la magnetización de saturación es mediante una media de los valores correspondientes a la zona de saturación de las curvas M vs. H . Estos valores también se han calculado, y se muestran en la tabla 2.1 como comparación. Como se puede observar, la diferencia entre éstos y los obtenidos mediante la ley F-K es mínima, no superando el error relativo en ningún caso el 10 %.

Tabla 2.1. Valores de la susceptibilidad magnética inicial y de la magnetización de saturación obtenidos mediante la ecuación de F-K para las suspensiones indicadas. Por comparación se muestran los valores de la magnetización de saturación obtenidos realizando una media de los puntos correspondientes a la zona de saturación ($H > 2000$ kA/m). También se muestran las fracciones de volumen reales de partículas de hierro, obtenidas según la ecuación (2.2).

Aditivo	χ_i (Ec. F-K)	M_s (kA/m) (Ec. F-K)	M_s (kA/m) Media $H > 2000$ kA/m	ϕ_{Fe} (Ec.2.2)
-	$1,74 \pm 0,08$	$159,2 \pm 0,7$	$151,4 \pm 0,3$	$8,8 \pm 0,1$
Sílice	$2,07 \pm 0,08$	$153,3 \pm 0,5$	$147,3 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,1$
AlSt	$2,55 \pm 0,09$	$187,2 \pm 0,6$	$180,19 \pm 0,16$	$10,5 \pm 0,1$
Arcilla	$1,52 \pm 0,13$	180 ± 3	$164,1 \pm 0,12$	$9,54 \pm 0,09$

Conocidos los valores de la magnetización de saturación de las suspensiones (M_s) y de las partículas de hierro (M_{SO}), mediante la ley de mezclas, podemos obtener la fracción de volumen real de hierro (ϕ) en las suspensiones [Rosensweig (1985)]:

$$M_s = \phi M_{SO} \quad (2.2)$$

En la tabla 2.1 se muestran las concentraciones volumétricas de hierro obtenidas.

Las diferencias existentes en los valores de susceptibilidad de las suspensiones pueden ser debidas a diferencias en las estructuras internas formadas bajo aplicación de campo magnético. Jolly y cols. (1999) estudiaron las estructuraciones microscópicas bajo campo aplicado (7 kA/m) de fluidos magnetorreológicos. Según sus conclusiones, la respuesta magnética de un fluido MR ocurre en dos escalas de tiempo diferentes; una primera, anterior al movimiento migratorio de las partículas, en la que se produce la polarización de las partículas, seguida de otra etapa en la que se produce un desarrollo microestructural en la suspensión. Dicho desarrollo microestructural es el responsable de aproximadamente el 10 % de la magnetización total de la suspensión. En la muestra sin ningún aditivo, la agregación inducida por las fuerzas de van der Waals probablemente dificulta el desarrollo microestructural bajo campo magnético aplicado. Por el contrario, cuando se añade a la suspensión AlSt o nanopartículas de sílice, se espera que las estructuras formadas con campo magnético sean más ordenadas. Como consecuencia, para campos bajos, la magnetización debe ser más alta como muestran los datos de susceptibilidad en la tabla 2.1.

2.2.4 Procesos de sedimentación en FMR

Debido a la elevada concentración de hierro usada en las suspensiones (10 vol. %) no fue posible el uso de métodos espectrofotométricos para determinar la velocidad de sedimentación de las partículas en suspensión. Lo que hicimos para estudiar se sedimentación fue introducir las suspensiones en tubos de ensayo (altura 12 cm y volumen 9 mL) y estudiar la evolución de la altura de la interfase suspensión/sobrenadante generada en las suspensiones a medida que las partículas sedimentaban.

En el caso de las suspensiones estabilizadas con arcilla se realizó también un estudio de la sedimentación en suspensiones diluidas (1:500, respecto a las que contenían un 10 vol. % de hierro). Éste se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro Milton Roy (Spectronic 601, EEUU) a una longitud de onda de 590 nm. Se estudió para ello la evolución de la absorbancia óptica con el tiempo. Las suspensiones se introdujeron en cubetas de 1 cm de camino óptico, y estas se situaron de forma que el haz incidía a 1,5 cm por encima del fondo de las mismas. Las partículas, al ir sedimentando, hacían que la absorbancia de la suspensión disminuyera al haber menos partículas en la región iluminada por el haz de luz.

2.2.5 Redispersión de FMR

La caracterización de las propiedades de redispersión de las suspensiones se llevó a cabo con un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS 10 (Reino Unido). La geometría usada fue un rotor de paletas (Bohlin V-25; diámetro/altura del rotor: 1,4 cm/3 cm; diámetro/altura del cilindro exterior: 1,5 cm/4,7 cm) con 1 mm de espaciado entre el extremo inferior del rotor y el fondo del cilindro. Dicho espaciado es lo suficientemente grande para evitar la influencia de las paredes en las medidas, y, al mismo tiempo, suficientemente pequeño como para que el giro del rotor provoque la redispersión de los posibles sedimentos. El estudio realizado se basó en analizar la evolución de la velocidad de deformación con el tiempo al aplicar un esfuerzo de cizalla constante en suspensiones que previamente habían estado en reposo durante

diferentes tiempos (T) en el sistema de medida. Todas las medidas se realizaron a 25 °C. A continuación se detalla el protocolo de medida seguido:

- 1- Con el objetivo de obtener medidas reproducibles, se homogenizaron las suspensiones someténdolas durante varios minutos a agitación mecánica y sumergiéndolas en un baño de ultrasonidos. Inmediatamente después, se añadieron las cantidades necesarias de las muestras en el sistema de medida.
- 2- Se dejó un tiempo de espera $T = 0,5$ min. y después se aplicó el mínimo esfuerzo necesario para alcanzar una velocidad de deformación superior a 1 s^{-1} al comienzo de la cizalla. Este esfuerzo se mantuvo durante 2 minutos y se registró la evolución temporal de la velocidad de deformación.
- 3- Tras esta medida, se dejó la suspensión en el sistema de medida durante un tiempo $T = 15$ min. Inmediatamente después, volvimos a aplicar el mismo esfuerzo que en el paso 2. Si se obtenía una rotación apreciable (velocidad de deformación mayor que 1 s^{-1}) la medida se continuaba durante 2 min., registrando los datos de la velocidad de deformación. En caso contrario, se aumentaba el esfuerzo en 1 Pa y se probaba de nuevo, y así sucesivamente hasta obtener velocidades de deformación $> 1 \text{ s}^{-1}$.
- 4- Se repitió el paso 3 para tiempos de espera de $T = 20, 30, 45, 60, 90$ min.

2.2.6 *Magnetorreología*

Las propiedades magnetorreológicas de las suspensiones se obtuvieron mediante medidas en estado estacionario usando un magnetorreómetro de esfuerzo controlado Physica-Anton Paar (MCR 300, Austria). Se empleó una geometría de platos paralelos (diámetro del plato 20 mm) con una separación entre ellos de 0,35 mm. La temperatura de medida fue en todos los casos de 25 °C. Con el fin de obtener resultados reproducibles, antes de cada una de las medidas, las suspensiones fueron sometidas a una pre-cizalla con una alta velocidad de deformación durante 30 s. Tras esto, se dejó un tiempo de espera de 30 s, en presencia de campo magnético en aquellas medidas en las que era necesario. Finalmente, se sometió a las suspensiones a una rampa de velocidades de deformación (desde 0 hasta 500 s^{-1}) y se obtuvo el

correspondiente esfuerzo. El campo magnético aplicado se varió en el rango 0 - 282 kA/m.

La elección de estas condiciones experimentales (pre-cizalla a alta velocidad durante 30 s y tiempo de espera de 30 s) se basó en un estudio anterior sobre suspensiones estabilizadas con partículas de sílice [de Vicente y cols. (2003)]. Según dicho trabajo estos tiempos son razonables para obtener resultados reproducibles.

2.2.7 *Dispersión de luz*

En el caso de las suspensiones con partículas de arcilla como aditivo, para conocer el tamaño hidrodinámico de los agregados arcilla-hierro en suspensión, se realizaron medidas de dispersión de luz. Para ello se utilizó un instrumento MasterSizer 2000 (Malvern Instruments, Reino Unido). Además, con el fin de corroborar los resultados obtenidos, se realizaron fotografías SEM de muestras extraídas de las suspensiones preparadas.

2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1 *Procesos de sedimentación de las suspensiones*

Como se ha mencionado anteriormente, para analizar la velocidad de sedimentación de las partículas en suspensión, se estudió la evolución temporal de la altura de la interfase suspensión/sobrenadante (h) generada en las suspensiones conforme las partículas sedimentaban.

Es conocido que, en el caso de las suspensiones preparadas con AO y AlSt, la estabilización se produce por adsorción de dichos surfactantes en la superficie de las partículas de hierro [Charles (2002), López-López y cols. (2005c)]. Así, en estos casos, las medidas de sedimentación estuvieron orientadas a la determinación de la cantidad óptima de agente estabilizante necesario para obtener suspensiones bien dispersas. Se realizaron experimentos usando varias concentraciones de ácido oleico (0; 1,55; 2,17; 2,48; 2,79; 3,1; 4,65; 6,2; 31; 310 y 942 mM) y de estearato de aluminio (0; 7; 15; 17; 19; 21; 26; 31; 155 y 310 mM). En la gráfica 2.5 (a y b) se

resumen los resultados obtenidos. En esta gráfica se pueden observar las alturas normalizadas del sedimento en el estado estacionario, h/h_0 (siendo h_0 la altura inicial de la suspensión en el tubo de ensayo) en función de las concentraciones de agente estabilizante. Es interesante destacar el alto valor de h/h_0 , obtenido en las suspensiones preparadas sin ningún aditivo (conteniendo sólo un 10 vol. % de hierro en queroseno). Dicho valor es probablemente debido al alto grado de agregación de las partículas en suspensión: las partículas estarían formando grandes agregados, que sedimentarían lentamente debido a su rozamiento con las paredes del tubo de ensayo y, que al llegar a la zona inferior del tubo, alcanzarían una baja fracción de empaquetamiento debido a sus formas irregulares. Así, se explicaría la formación de un sedimento en el estado estacionario de altura considerable (h/h_0 del orden del 55%). Por el contrario, al añadir AO o AlSt, evitamos la agregación de las partículas, actuando éstas como entes individuales. De esta forma, la sedimentación se producirá a un mayor ritmo: una partícula individual sedimentará antes que los grandes agregados, debido al rozamiento de estos con las paredes del tubo de ensayo al sedimentar. Además, las partículas individuales tendrán una fracción de empaquetamiento mayor, dando lugar a sedimentos más compactos. Dicha hipótesis queda verificada por los experimentos mostrados en la figura 2.5. A medida que aumentamos la concentración de agente surfactante la altura en el estado estacionario del sedimento formado es más pequeña. Aunque también cabe destacar que, tanto para el AO como para el AlSt, existe una concentración óptima a partir de la cual no existen cambios significativos en el proceso de sedimentación de las partículas. En el caso del AlSt este valor es de aproximadamente 21 mM, mientras que en el caso del AO es de 3,1 mM. Comparando estos dos valores se observa como es necesaria una concentración de AlSt mucho mayor que de AO para obtener el mismo comportamiento. Dicho resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos por Tadmor y cols. (2000), quienes afirmaron que el ácido oleico es mejor estabilizante para ferrofluidos que las sales de ácidos grasos saturados (por ejemplo, AlSt, que llevaba a la precipitación de los mismos).

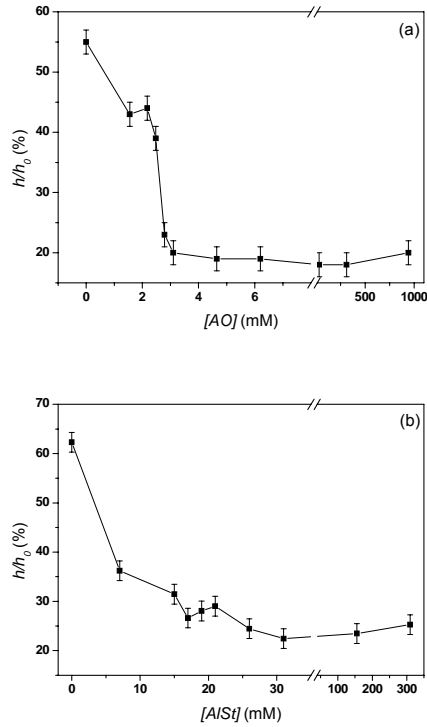


Figura 2.5. Altura normalizada de los sedimentos en el estado estacionario en función de la concentración de agente estabilizante utilizado para suspensiones con un 10 vol. % de hierro: (a) ácido oleico; (b) estearato de aluminio.

A continuación se analiza el efecto de las nanopartículas de sílice como agente estabilizante. La figura 2.6 muestra el valor de h/h_0 en el estado estacionario en función de la concentración de sílice. Es sabido que la “estabilización” por sílice se produce debido a la formación de un gel tixotrópico mediante enlaces de hidrógeno entre partículas de sílice [Bossis y cols. (2002)]. Así, conforme aumente su concentración, esperamos que se forme un gel más espeso que dificulte la sedimentación de las partículas de hierro. Como se puede observar en la figura 2.6, el gel formado nunca llega a evitar completamente la sedimentación de las partículas de hierro, aunque para concentraciones de sílice altas, en torno a 20 g/L, se produce una reducción considerable de la separación de fases.

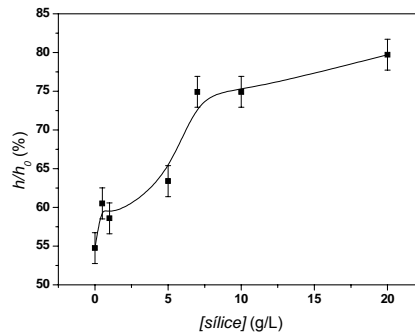


Figura 2.6. Altura normalizada de los sedimentos en el estado estacionario en función de la concentración de sílice para suspensiones con un 10 vol. % de hierro.

En la figura 2.7 se muestran los resultados obtenidos para el caso de diferentes suspensiones que contenían partículas de arcilla (10 g/L, 20g/L, 30g/L y 40 g/L de partículas de arcilla). En todos los casos la concentración de partículas de hierro fue del 10 vol. %. Hemos de recordar que la estabilización en el caso de las partículas de arcilla se produce a través de la formación de un gel tixotrópico, aunque también pueden existir fenómenos de agregación arcilla-hierro que puedan afectar a la estabilidad de las suspensiones. Al igual que en los casos anteriores, en la figura 2.7, la altura que se muestra en el eje de ordenadas ha sido normalizada por la altura inicial de la suspensión en el tubo de ensayo, h_0 . Como se puede observar, para las cuatro concentraciones de arcilla se presenta el mismo comportamiento: una pendiente inicial bastante abrupta, que correspondería con la sedimentación de los posibles agregados hierro-arcilla, hierro-hierro y hierro libre, seguida de una parte plana final (para tiempos mayores de 1000 min) correspondiente al estado estacionario, donde todos los agregados ya han sedimentado.

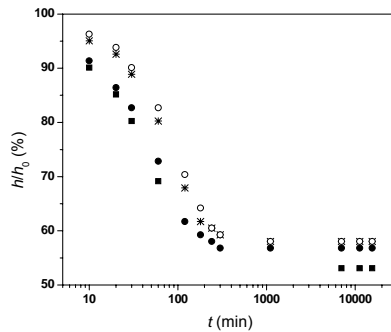


Figura 2.7. Altura relativa de la interfase generada en las suspensiones hierro-arcilla (h/h_0) en función del tiempo. Concentración de arcilla: ■: 10 g/L; ●: 20 g/L; ○: 30 g/L; *: 40 g/L. Concentración de hierro: 10 vol. % en todos los casos.

En cuanto al efecto de la concentración de las partículas de arcilla, se puede observar que su incremento no implica la reducción de la sedimentación de forma apreciable. Las curvas obtenidas para 10g/L y 40g/L son similares, por lo que se puede afirmar que el gel formado por las partículas de arcilla no es lo suficientemente denso como para evitar la sedimentación de las partículas de hierro o de los agregados hierro-arcilla y hierro-hierro.

Otro de los aspectos interesantes a destacar de la figura 2.7 es la altura de la interfase en el estado estacionario. Para todas las suspensiones el valor de h/h_0 está próximo al 50%; recuérdese que valores similares se obtuvieron en el caso de las suspensiones que solo contenían hierro (véase la figura 2.5). Teniendo en cuenta que la fracción de volumen de hierro era del 10%, dicha altura implicaría un alto grado de agregación en las suspensiones. Es decir, en el estado estacionario, el sedimento formado estaría compuesto por grandes agregados de arcilla-hierro y hierro-hierro. Si comparamos los valores de h/h_0 para las cuatro concentraciones de partículas de arcilla estudiadas, podemos concluir que la velocidad de sedimentación es un poco más alta para las suspensiones que tienen una concentración de partículas de arcilla más pequeña. Además, el valor de h/h_0 en el estado estacionario es también menor para dichas suspensiones. Este hecho implica que al aumentar la concentración de arcilla los agregados formados serán probablemente más grandes; y estos

sedimentarán más lentamente (al rozar con las paredes del tubo de ensayo) formando, por tanto, sedimentos más altos (menor fracción de empaquetamiento).

Con el objeto de corroborar la hipótesis anterior, se realizaron experimentos de espectrofotometría. Se estudió, para ello, la evolución de la absorbancia óptica con el tiempo en suspensiones diluidas 1:500 respecto de las iniciales que contenían un 10 vol. % de hierro. Hemos de destacar que al haber sido diluidas las suspensiones en razón 1:500 en queroseno, se puede descartar la existencia de un gel formado por partículas de arcilla, y por tanto, en el estudio de la absorbancia solo se tendrá en cuenta la densidad de los agregados formados. Según lo mencionado anteriormente, al aumentar la concentración de partículas de arcilla, los hipotéticos agregados hierro-arcilla serán más grandes, y también menos densos, puesto que la fracción volumétrica de arcilla en cada agregado será mayor. Por tanto, la absorbancia debe disminuir más lentamente para las suspensiones con una mayor concentración de partículas de arcilla. Además, y debido a la formación de grandes agregados, la fracción de hierro libre en suspensión será también menor cuanto mayor sea la concentración de arcilla, ayudando también este hecho a que la absorbancia disminuya más lentamente. La figura 2.8 muestra los resultados obtenidos y su comparación con una suspensión sin partículas de arcilla. Como se puede observar, la absorbancia normalizada A_n (absorbancia/absorbancia inicial) disminuye, efectivamente, más lentamente en el caso de las suspensiones con mayores concentraciones de partículas de arcilla. Por tanto, queda probada la existencia de agregados hierro-arcilla, que serán más grandes y menos densos a medida que aumente la concentración de partículas de arcilla, para una misma concentración de partículas de hierro.

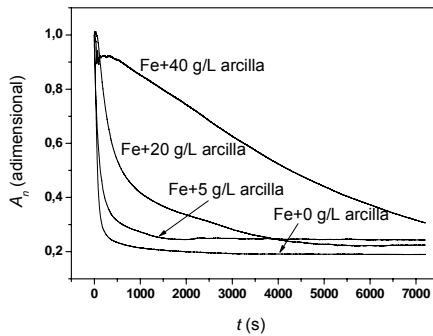


Figura 2.8. Evolución de la absorbancia óptica con el tiempo para las suspensiones indicadas. Todas las suspensiones fueron diluidas en razón 1:500 respecto a aquellas que contenían un 10 vol. % de partículas de hierro.

Finalmente, y para caracterizar totalmente los agregados presentes en las suspensiones hierro-arcilla, se realizaron medidas de diámetro hidrodinámico para suspensiones diluidas en razón 1:100 que contenían sólo arcilla y arcilla-hierro. En el caso de las suspensiones que contenían solo partículas de arcilla se obtuvieron diámetros hidrodinámicos de $7,846 \pm 0,014 \mu\text{m}$ y $8,47 \pm 0,08 \mu\text{m}$ para suspensiones que contenían 0,1 g/L y 0,4 g/L de arcilla respectivamente, confirmándose así el aumento del tamaño de los agregados al aumentar la concentración de arcilla. Posteriormente, también se midió el tamaño hidrodinámico de los agregados en suspensiones que contenían un 0,1 % en volumen de hierro, con 0,1 g/L ó 0,4 g/L de arcilla. Es importante destacar que inmediatamente antes de realizar las medidas se sometieron las suspensiones a un proceso de sedimentación magnética, desechando el sobrenadante existente y volviendo a dispersar en queroseno el sedimento formado. Con dicho procedimiento se eliminaba la arcilla libre que pudiera quedar en la suspensión, mientras que tanto el hierro libre como los agregados arcilla-hierro y hierro-hierro persistirían. Con el fin de observar la evolución temporal en el tamaño de los agregados, las medidas de diámetro hidrodinámico se realizaron 10 y 60 minutos después de la preparación de las suspensiones. La tabla 2.2 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 2.2. Diámetros hidrodinámicos medios de los agregados presentes en las suspensiones que se indican.

Tiempo transcurrido tras la preparación de suspensiones	0,1% Fe 0,1 g/L arcilla	0,1 % Fe 0,4 g/L arcilla
10 min	920 ± 50 nm	1430 ± 140 nm
60 min	1470 ± 30 nm	1800 ± 190 nm

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 2.2 podemos concluir que la agregación hierro-arcilla es un proceso lento. Por ejemplo, para la suspensión que tenía un 0,1% de arcilla, el diámetro hidrodinámico aumenta en un 60 % si pasamos de un tiempo de espera de 10 a 60 minutos tras la preparación de las suspensiones.

Por último, en la figura 2.9 se muestra una imagen SEM correspondiente a la suspensión con un 10 vol. % de hierro y 40 g/L de arcilla. Se observa claramente tanto la existencia de agregados arcilla-hierro y hierro-hierro como la de partículas de hierro libres.

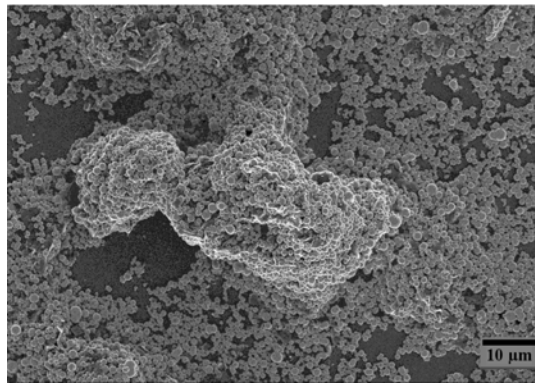


Figura 2.9. Imagen SEM correspondiente a agregados extraídos de una suspensión con 10 vol. % Fe y 40 g/L de arcilla.

2.3.2 *Redispersión de las suspensiones*

Uno de los mayores problemas que presentan los fluidos MR, y que limitan sus aplicaciones en el sector tecnológico, es la sedimentación de las partículas magnéticas que los constituyen, y la consecuente dificultad para la redispersión de los sedimentos formados [Phulé y cols. (1999)]. Aunque no sea posible evitar que los fluidos MR sufran procesos de sedimentación, sus aplicaciones tecnológicas no se verán demasiado limitadas si la redispersión de los sedimentos formados se puede realizar fácilmente. Con dicho objetivo, se añaden diferentes aditivos tales como surfactantes, agentes tixotrópicos o nano-partículas magnéticas [Jang y cols. (2005), López-López y cols. (2005a), López-López y cols. (2006), Phulé y cols. (1999)]. Hemos de destacar que a pesar del interés que tienen los fenómenos de redispersión, no existen técnicas estándares cuantitativas para su estudio. En el presente trabajo, esto se realizó mediante el análisis de la evolución temporal de la velocidad de deformación en suspensiones sometidas a un esfuerzo constante y que habían permanecido en reposo en el sistema de medida del reómetro durante diferentes tiempos antes de las medidas. De esta forma se puede obtener información tanto de los procesos de agregación y sedimentación, como de la rigidez de los sedimentos formados.

Inicialmente, y para tener una referencia con la que poder comparar el efecto de los agentes estabilizantes usados, se estudió la redispersión de una suspensión que sólo contenía un 10 vol. % de hierro en queroseno. Posteriormente, se realizaron los mismos experimentos con suspensiones que además contenían AO (2,8 mM), AlSt (21 mM), partículas de sílice (40 g/L) y partículas de arcilla (40 g/L). Hemos de destacar que las concentraciones usadas fueron las mismas que optimizaban los procesos de sedimentación (véase el punto 2.3.1).

La figura 2.10 muestra los resultados obtenidos para la suspensión que no contenía ningún aditivo. Como se puede observar, el esfuerzo necesario para producir una rotación apreciable del rotor aumenta al aumentar el tiempo de espera tras poner la suspensión en el sistema de medida: para un tiempo de espera de 0,5 min, hacen falta 7 Pa para obtener una rotación apreciable, mientras que tras 15 minutos de espera es necesario un esfuerzo de 9 Pa para obtener una rotación del mismo orden

(obsérvese que los valores de velocidad de deformación obtenidos para la curva correspondiente a 15 min de espera aplicando 8 Pa son del orden de 10^{-4} s^{-1}). Así, se puede concluir que al aumentar el tiempo de espera, los procesos de agregación irreversible y la progresiva sedimentación de los agregados formados (que hace que se produzca una separación de fases en la suspensión) darán lugar a sedimentos más compactos siendo, por tanto, más difícil su redispersión (se necesitará un esfuerzo mecánico mayor para producir una rotación apreciable del rotor).

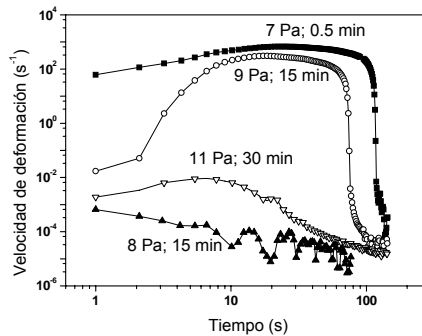


Figura 2.10. Velocidad de deformación en función del tiempo de cizalla para una suspensión que contenía un 10 vol. % de hierro en queroseno. En la gráfica se muestran los tiempos de espera empleados y los esfuerzos aplicados para cada una de las curvas.

Otro de los aspectos interesantes a destacar en la figura 2.10 es la forma que presentan las curvas. En cada una de ellas se pueden observar tres regiones claramente diferenciadas. Una zona inicial con una pendiente creciente (típicamente para $t < 10 \text{ s}$) que se atribuye a la parcial destrucción de los grandes agregados y su parcial redispersión. Posteriormente, una zona plana, que correspondería con el equilibrio entre destrucción y reconstrucción de dichos agregados ($10 \text{ s} < t < 50 \text{ s}$), y finalmente, una zona con una fuerte pendiente decreciente ($t > 60 \text{ s}$), que se puede explicar como consecuencia de la sedimentación progresiva de las partículas y agregados de hierro. En esta última región, el fenómeno de sedimentación es el dominante, dando lugar a grandes y compactos sedimentos que llegan a evitar por completo la rotación del rotor. Esta última suposición quedó confirmada por la observación de grandes sedimentos al final de los experimentos. No obstante, cabe destacar que otros fenómenos podrían dar lugar a un comportamiento similar. Por

ejemplo, la agregación inducida por la cizalla del fluido, puede hacer variar la forma de los agregados y, como consecuencia de la fuerza centrífuga, expulsarlos hacia las paredes del cilindro exterior, dando lugar a un aumento de la viscosidad y, por tanto, a un comportamiento similar al mostrado en la figura 2.10.

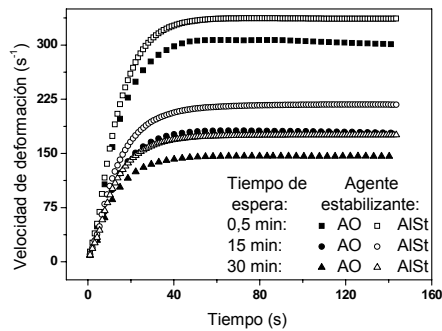


Figura 2.11. Velocidad de deformación en función del tiempo de cizalla para suspensiones con un 10 vol. % de hierro y con aditivo AO (2,8 mM) ó AlSt (21 mM). El esfuerzo aplicado es en todos los casos de 1 Pa.

En la figura 2.11 se muestran los resultados obtenidos para las suspensiones estabilizadas con AO o AlSt. Todas las curvas fueron obtenidas aplicando un esfuerzo constante de 1 Pa, siendo los tiempos de espera estudiados 0,5; 15 y 30 minutos. La primera observación a destacar es que al añadir un agente surfactante la redispersión mejora notablemente (compárense las figuras 2.10 y 2.11); tanto con AO como con AlSt 1 Pa es suficiente para producir una rotación apreciable del rotor, para todos los tiempos de espera estudiados. Por el contrario, en el caso del hierro sin aditivos tras 15 minutos de espera ya eran necesarios 15 Pa. A pesar de la mejora, se observa también que a medida que aumentamos el tiempo de espera la velocidad de deformación alcanzada es mucho menor (por ejemplo, para la suspensión con AlSt, al aumentar a 30 minutos el tiempo de espera, la velocidad de deformación alcanzada disminuye a la mitad). Este último efecto es probablemente debido a la formación de sedimentos cada vez más grandes, que, como se explicó en el apartado anterior (punto 2.3.1), no se pueden evitar totalmente con la adición de los agentes surfactantes aquí estudiados. Comparando la respuesta obtenida para ambos surfactantes se puede concluir que el efecto que producen es similar: La adsorción de las moléculas de AO

o AlSt en la superficie de las partículas dificulta la agregación irreversible, facilitando la redispersión. Por último, cabe destacar que en el caso del AlSt la mejora en la redispersión es más acentuada: para un mismo esfuerzo se alcanzan velocidades de deformación mayores que para el AO.

A continuación analizaremos el efecto de las partículas de sílice. Antes de mostrar los resultados obtenidos es importante recordar que la “estabilización” mediante este aditivo se produce a través de dos fenómenos diferentes: la formación de un gel de sílice [Bossis y cols. (2002)] y la adhesión hierro-sílice. Se ha demostrado que el primero de los efectos es casi inmediato [López-López y cols. (2006)], mientras que el segundo de ellos es un proceso a más largo tiempo [de Vicente y cols. (2003)]. Así, en la discusión posterior despreciaremos el efecto de la agregación hierro-sílice, centrándonos simplemente en el proceso de gelificación. La figura 2.12 muestra la evolución temporal de la velocidad de deformación para los diferentes tiempos de espera, para una suspensión que contenía un 10 % de hierro en volumen y 40 g/L de sílice. En todos los casos el esfuerzo aplicado fue de 10 Pa. La primera observación, si comparamos con los resultados previamente obtenidos para el AO y AlSt, es que la forma de las curvas varía notablemente. En el caso de la suspensión con sílice añadida observamos una pendiente inicial creciente muy abrupta, que se puede asociar a la ruptura del gel formado. Seguidamente se observa un máximo, que corresponde probablemente a la ruptura total del gel. Y por último, se observa una disminución suave de la velocidad de deformación, que puede ser atribuida a la sedimentación de las partículas de hierro una vez que el gel de sílice ha sido destruido. Finalmente, si nos fijamos en la evolución con el tiempo de espera, podemos observar como a medida que éste aumenta la velocidad de deformación disminuye notablemente (para un tiempo de espera de 90 minutos no se produce ninguna rotación aplicando un esfuerzo de 10 Pa). Esta disminución se debe a que, cuando se deja de aplicar un esfuerzo a la suspensión, el gel de sílice se vuelve a formar, dejando atrapadas las partículas de hierro en el sedimento (las partículas que aún estén en suspensión quedarán atrapadas en el gel formado, mientras que será más difícil volver a redispersar a las que queden atrapadas en el sedimento). Así, al someter a las suspensiones a los diferentes pasos (es decir, al pasar de un tiempo de espera al siguiente) cada vez habrá más partículas que queden atrapadas en el

sedimento, haciendo que las velocidades de deformación obtenidas sean menores. Por tanto, podemos concluir que la adición de partículas de sílice no mejora la redispersión de las suspensiones, sino que la hace más difícil debido a que el gel de sílice evita la redispersión de los sedimentos. Las partículas de sílice sólo evitarían la sedimentación de las partículas de hierro cuando la suspensión estuviera en reposo.

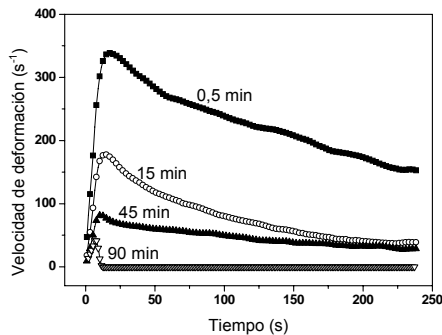


Figura 2.12. Velocidad de deformación en función del tiempo de cizalla para una suspensión con 10 vol. % de hierro “estabilizada” con partículas de sílice (40 g/L). El esfuerzo aplicado es en todos los casos de 10 Pa.

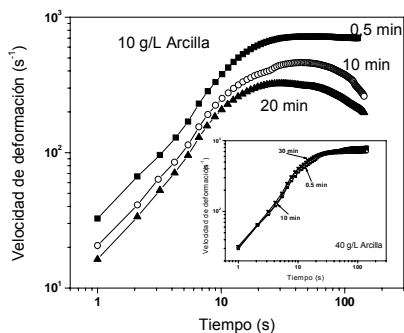


Figura 2.13. Velocidad de deformación en función del tiempo para dos suspensiones con el 10 vol. % de hierro y distintas concentraciones de partículas de arcilla (10 y 40 g/L). El esfuerzo aplicado es en todos los casos de 4 Pa.

Para finalizar el análisis de la redispersión de las suspensiones, en la figura 2.13 se muestra el efecto de la adición de arcilla. Dicha figura muestra la evolución de la velocidad de deformación en función del tiempo de cizalla para una suspensión que contenía el 10 vol. % de hierro y 10 g/L de partículas de arcilla para diferentes

tiempos de espera. Además, también, se muestran en la figura insertada los mismos experimentos pero para una suspensión con el 10 vol. % de hierro y 40 g/L de partículas arcilla. El esfuerzo aplicado en ambos casos fue de 4 Pa.

Como se observa, para el caso de las suspensiones que contenían partículas de arcilla, la forma de las curvas es también bastante diferente de la de la suspensión que solo contenía hierro (Fig. 2.10). La explicación es similar a la de los casos anteriores: la fuerte pendiente creciente inicial indica la ruptura del gel de arcilla formado y de los grandes agregados. La zona plana siguiente corresponde al equilibrio entre formación y la destrucción de los agregados hierro-arcilla y hierro-hierro. Finalmente, la pequeña caída que se observa a tiempos elevados correspondería con la sedimentación de los agregados. Observamos también como, en presencia de partículas de arcilla, las curvas obtenidas para diferentes tiempos de espera son bastante parecidas entre sí, hecho que podría explicarse como consecuencia del posible gel formado, que evitaría la sedimentación de las partículas de hierro durante el corto tiempo de estos experimentos. En la figura 2.13 se ha insertado la gráfica correspondiente a la suspensión que contenía 10 vol. % de hierro y 40 g/L de arcilla. En ella es destacable el hecho de que no se observa la caída final (ya incluso para una concentración de 10 g/L de arcilla las caídas son más pequeñas que las observadas en la figura 2.10), evidenciándose así una vez más la existencia de agregados hierro-arcilla que tardarían más tiempo en sedimentar que los agregados de hierro. Además, vemos que en el caso de las suspensiones que contienen 40 g/L de arcilla las curvas se superponen, debido a que el gel formado es ya lo suficientemente denso como para evitar la sedimentación de los agregados hierro-arcilla y de los propios agregados de hierro-hierro, al menos para los tiempos de espera estudiados.

Finalmente, hemos de destacar que el esfuerzo necesario para producir una velocidad de deformación similar es mayor cuando se usan partículas de arcilla como aditivo (4 Pa) que cuando se usa AlSt o AO (1 Pa).

2.3.3 *Comportamiento magnetorreológico de las suspensiones*

A continuación se analiza el comportamiento reológico de las suspensiones, tanto en ausencia como en presencia de campos magnéticos aplicados. Para ello, nos centraremos en la caracterización de parámetros reológicos tales como el esfuerzo umbral. Como bien es sabido, los fluidos MR son suspensiones que, bajo la aplicación de campos magnéticos externos desarrollan esfuerzos umbrales; la formación de rígidas estructuras compuestas de partículas magnéticas hace que sea necesario aplicar grandes esfuerzos para inducir el flujo de la suspensión.

Se puede hablar de dos tipos de esfuerzo umbral, el esfuerzo umbral estático y el dinámico. El primero de ellos, es el esfuerzo necesario para provocar la ruptura de las estructuras en su punto más débil y, por tanto, para que comience el flujo. En cambio, el esfuerzo umbral dinámico, es aquel necesario para romper de forma continuada todos los agregados que se forman en el sistema. Para la determinación de este último se usa habitualmente el modelo de Bingham, que viene representado por la siguiente ecuación [Barnes (1989)]:

$$\sigma = \sigma_y + \eta \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

donde σ es el esfuerzo aplicado, σ_y el esfuerzo umbral, η la viscosidad y $\dot{\gamma}$ la velocidad de deformación.

Existen varios modelos para predecir la dependencia del esfuerzo umbral con el campo magnético aplicado en fluidos MR, suponiendo, en la mayoría de ellos, que sólo las interacciones hidrodinámicas y magnéticas son importantes en el sistema. Por ejemplo, el modelo lineal de cadenas de Martin y Anderson (1996) supone que las partículas, consideradas esféricas, se estructuran formando una red cúbica de cadenas que pueden rotar y romperse bajo la acción del flujo, pero no extenderse por la cizalla. Además, se supone que las interacciones entre las distintas cadenas son despreciables. En cambio, en el modelo de Bossis y cols. (1997) se supone que los agregados no son cadenas, sino cilindros que sí se pueden deformar bajo cizalla. Según este modelo, la dependencia del esfuerzo umbral con el campo viene dada por una ley potencial [Volkova y cols. (2000)]:

$$\sigma_y = aH^n \quad (2.4)$$

donde σ_y es el esfuerzo umbral, H el campo magnético dentro de la suspensión y a un parámetro que depende de la permeabilidad magnética de las partículas y del fluido, así como de la fracción de volumen de partículas magnéticas. Es importante destacar que para campos bajos ($H < 20$ kA/m) el modelo predice un valor de $n = 2$ y que este valor disminuye progresivamente al aumentar el campo magnético.

En el estudio magnetorreológico aquí presentado se obtuvieron los esfuerzos umbrales Bingham (ecuación (2.3)) y se analizó su dependencia con el campo magnético, estudiándose la variación del exponente n al aumentar dicho campo. El análisis se realizó para suspensiones que contenían un 10 vol. % de hierro en queroseno, estabilizadas con: AlSt (21 mM), partículas de sílice (40 g/L) o partículas de arcilla (20g/L). Los resultados se compararon con una suspensión, también al 10 vol. % de hierro, que no contenía ningún agente estabilizante.

A modo de ejemplo, la figura 2.14 muestra los reogramas obtenidos para el caso de la suspensión estabilizada con AlSt y para diferentes valores del campo magnético en el interior de la suspensión.

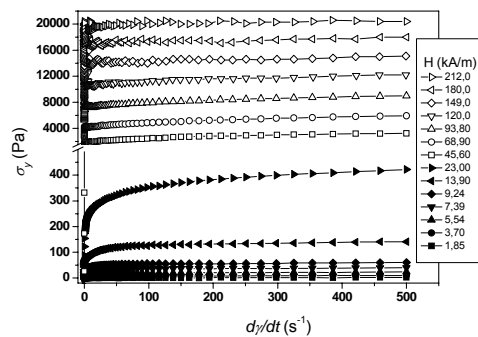


Figura 2.14. Esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación para una suspensión con un 10 vol. % de Fe estabilizada con AlSt (21 mM). Las diferentes curvas corresponden a los campos magnéticos internos indicados en la gráfica.

En dicha figura se observa un comportamiento magnetorreológico típico, caracterizado por un esfuerzo umbral, cuyo valor aumenta al hacerlo el campo magnético. Por ejemplo, cuando el campo interno varía desde 2,36 a 233 kA/m, el esfuerzo necesario para obtener una velocidad de deformación de 100 s^{-1} lo hace desde 5 a 16100 Pa.

Por brevedad, no se muestran los reogramas de las demás suspensiones estudiadas, pero hemos de destacar que en todas se observó la aparición de un comportamiento plástico al aplicar el campo magnético. Además, al igual que para la suspensión estabilizada con AlSt, el esfuerzo umbral aumentaba con la intensidad del campo magnético. Ajustando la ecuación (2.3) a curvas como las mostradas en la figura 2.14 se obtuvieron los esfuerzos umbrales dinámicos para las diferentes suspensiones.

La figura 2.15 muestra, para las diferentes suspensiones estudiadas, el esfuerzo umbral dinámico normalizado por la fracción de volumen real de partículas magnéticas, en función del campo magnético interno. Es importante destacar que se realizó esta normalización porque no todas las suspensiones contenían exactamente la misma concentración de partículas de hierro (véase la caracterización magnética, punto 2.2.3). Según el modelo de Bossis y cols. (2002) existe una dependencia lineal entre el esfuerzo umbral y la fracción de volumen de sólidos magnéticos, relación que había sido encontrada experimentalmente por Kordonsky y cols. (1990) y por Rankin y cols. (1999) para fracciones de volumen de hasta el 20-30%. Así, mediante dicha normalización podremos comparar los resultados obtenidos para las diferentes suspensiones.

En la figura 2.15 se observa como para campos bajos el esfuerzo umbral es más elevado para las suspensiones estabilizadas con partículas de sílice o de arcilla. Este hecho es debido a la formación de un gel en ambas suspensiones que hace que la estructura se endurezca. Además, el hecho de que para la suspensión con partículas de arcilla los valores sean más altos, se podría explicar por el efecto combinado de la formación del gel y la presencia de heteroagregados hierro-arcilla. Hemos de indicar que dicho comportamiento tiene una desventaja importante. Como se observa, aún cuando no existe campo aplicado, se obtienen valores considerables de esfuerzo umbral, lo que restringiría el uso de este tipo de suspensiones para determinadas aplicaciones tecnológicas (por ejemplo, lubricantes semiactivos en amortiguadores).

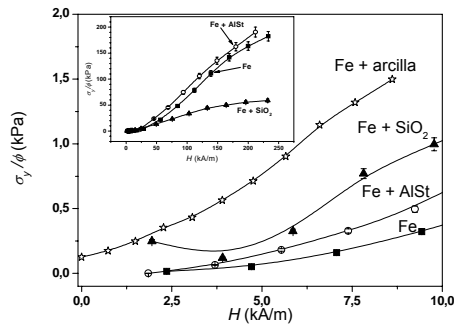


Figura 2.15. Valores del esfuerzo umbral dinámico normalizado por la fracción de volumen de partículas magnéticas en función del campo interno para las diferentes suspensiones estudiadas. La gráfica insertada muestra los valores obtenidos para campos altos.

Por otra parte, si nos fijamos en la figura insertada (Figura 2.15), podemos ver como, para campos altos, el comportamiento es justamente el inverso. La suspensión estabilizada con AlSt es la que muestra valores más grandes para el esfuerzo umbral, incluso mayores que los de la suspensión que sólo contiene hierro. En esta suspensión las partículas de hierro estarán menos agregadas y las estructuras formadas serán, por tanto, más ordenadas, aumentado las fuerzas de interacción magnética entre ellas y haciendo que se obtengan esfuerzos umbrales mayores. En cambio, en el caso de las suspensiones estabilizadas con agentes tixotrópicos (ej. partículas de sílice) obtenemos esfuerzos umbrales bastante más bajos que para el hierro. Este hecho es debido a que, tanto la formación del gel, como la presencia de agregados arcilla-hierro y hierro-hierro dificultan la estructuración inducida por el campo magnético.

Por último, vamos a analizar el valor del exponente n (Ecuación 2.4). En la tabla 2.3 se muestran los valores obtenidos realizando el ajuste a los datos de esfuerzo umbral dinámico en función del campo magnético interno de las suspensiones. Los ajustes se realizaron para todo el rango de campos (valores de H de hasta 230 kA/m) y para campos bajos (valores de H de hasta 17,8 kA/m).

Tabla 2.3. Parámetro n obtenido al ajustar la ecuación (2.4) a las curvas experimentales de esfuerzo umbral dinámico frente a campo interno para las diferentes suspensiones estudiadas.

Suspensión	n	
	$H < 18,7 \text{ kA/m}$	$H \text{ hasta } 230 \text{ kA/m}$
Fe	$2,27 \pm 0,09$	$1,28 \pm 0,08$
Fe + AlSt	$2,17 \pm 0,07$	$1,24 \pm 0,06$
Fe + Sílice	$1,99 \pm 0,25$	$0,91 \pm 0,07$
Fe + Arcilla	$1,14 \pm 0,05$	--

Como se observa en la Tabla 2.3 los valores obtenidos para campos altos están lejos del valor que predice el modelo teórico para campos bajos, $n = 2$ [Volkova y cols. (2000)]. Por el contrario, y como cabía esperar, para el caso de campos bajos los resultados se ajustan mejor a las predicciones teóricas. Las desviaciones obtenidas se explican por la existencia de otras interacciones además de la hidrodinámica y la magnética. En el siguiente apartado se hará un análisis exhaustivo de tales interacciones en la suspensión estabilizada con arcilla, puesto que es la que más desviación presenta respecto de dicho modelo.

Finalmente, en la figura 2.16 se muestra la evolución del parámetro n con el campo magnético interno. Como se puede observar, existe una clara dependencia con el campo interno: a medida que éste aumenta n se hace más pequeño. Dicha disminución es una consecuencia inmediata de que, al aumentar el campo interno, las partículas de hierro estarán cada vez más cerca de su magnetización de saturación.

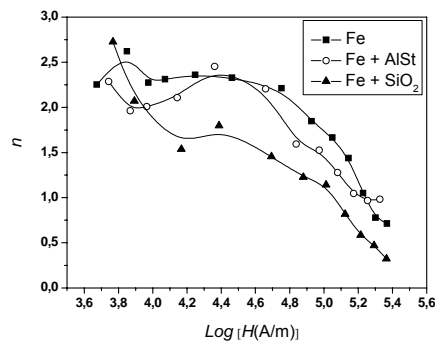


Figura 2.16. Evolución del parámetro n con el campo magnético interno para las suspensiones indicadas.

2.3.4 Interacciones coloidales en la suspensión que contenía partículas de arcilla

Expondremos en este apartado un análisis detallado de las interacciones presentes en las suspensiones hierro-arcilla.

2.3.4.1 Análisis de la viscosidad específica

Antes de analizar las interacciones coloidales presentes en la suspensión “estabilizada” con arcilla (20 g/L), vamos a exponer un breve análisis en el que tendremos en cuenta el efecto de las partículas de arcilla en la viscosidad de la suspensión magnetorreológica. El estudio se realizó con el fin de corroborar la existencia de otras interacciones, además de la magnética y la hidrodinámica.

Con tal propósito se usaron las predicciones del modelo lineal de cadenas [Martin y Anderson (1996)]. Según dicho modelo, la viscosidad específica del fluido MR, η_F , y el número de Mason, Mn , están relacionados mediante la siguiente expresión:

$$\eta_F \equiv \frac{\eta - \eta_\phi}{\phi \eta_c} = \frac{1}{5} \left(\frac{2}{3} \right)^{5/2} Mn^{-1} \quad (2.5)$$

donde η es la viscosidad aparente, η_c la viscosidad de líquido portador (queroseno en nuestro caso), η_ϕ la viscosidad de la suspensión a número de Mason infinito y ϕ la fracción de volumen de partículas magnéticas. El número de Mason se define como la razón entre las fuerzas hidrodinámicas y magnéticas [Martin y Anderson (1996)]:

$$Mn = \frac{\eta_c \dot{\gamma}}{2\mu_0 \mu_c \beta^2 H^2} \quad (2.6)$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación, β el factor de contraste magnético, μ_0 la permeabilidad del vacío y μ_c la permeabilidad relativa del líquido portador.

En la figura 2.17 se compara la predicción teórica para la viscosidad específica con los resultados experimentales obtenidos, para diferentes intensidades del campo magnético, para una suspensión que contenía un 10 vol. % de hierro y 20g/L de partículas de arcilla. Lo primero que se observa es que las curvas para los

diferentes campos no se solapan. Además, éstas están alejadas de la predicción teórica. En estudios previos, realizados con suspensiones de hierro sin ningún tipo de aditivo, ha quedado demostrado que las curvas para diferentes campos se superponen [de Vicente y cols. (2003)]. Además, en suspensiones electrorreológicas también se ha observado el mismo comportamiento [Espín y cols. (2004)].

El hecho de que las curvas de la figura 2.17 no se solapan es una prueba adicional de la existencia de otras interacciones, además de la magnética y la hidrodinámica que son las únicas consideradas en el modelo de cadenas. Para bajos números de Mason (bajas velocidades de deformación) la falta de solapamiento se debe a la ya conocida formación del gel de arcilla, que dificultará la agregación de las partículas de hierro bajo la aplicación de un campo magnético. Para altas velocidades de deformación se espera que dicha estructura gelificada se rompa y las curvas, en principio, deberían solaparse. En cambio, en la figura 2.17, a altos números de Mason (altas velocidades de deformación) no se observa dicho solapamiento. Esto es una prueba adicional de la existencia de agregados hierro-arcilla, que modificarían la formación de estructuras bajo campo magnético. Es importante destacar que, por ejemplo, para el campo magnético aplicado más pequeño (0,7 kA/m) la viscosidad específica es dos órdenes de magnitud mayor que la predicha teóricamente. Para campos más altos las desviaciones respecto del modelo son menores y las curvas se solapan ligeramente.

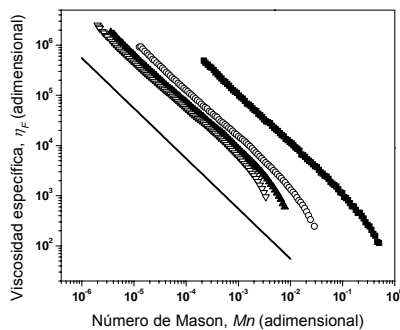


Figura 2.17. Representación de la viscosidad específica en función del número de Mason para la suspensión “estabilizada” con partículas de arcilla (20 g/L). Las diferentes curvas corresponden a los diferentes campos magnéticos estudiados: ■: 0,7 kA/m; ○: 3,1 kA/m; ▲: 5,7 kA/m; ▽: 8,6 kA/m. La línea continua representa la predicción teórica del modelo de cadenas.

2.3.4.2 Interacciones coloidales

Pasamos ahora a analizar las principales interacciones coloidales presentes en la suspensión que contiene partículas de hierro y partículas de arcilla. Debemos tener en cuenta que el líquido portador, queroseno, es un medio no-acuoso: las interacciones más importantes serán las de van der Waals entre los diferentes tipos de partículas presentes en el sistema (arcilla-arcilla, hierro-hierro y arcilla-hierro) y las interacciones magnéticas (hierro-hierro), además de las hidrodinámicas. Usaremos la siguiente notación: llamaremos fase 1 a las partículas de hierro, fase 2 a las de arcilla y fase 3 al queroseno.

La interacción de van der Waals entre dos partículas de hierro (fase 1) en queroseno (fase 3), considerando una configuración esfera-esfera viene dada por [Larson (1999), van Oss (1994)]:

$$V_{131}^{vdW}(\text{esfera-esfera}) = -\frac{A_{131}a}{12s} \quad (2.7)$$

donde A_{131} es la constante de Hamaker, a el radio de las partículas de hierro y s la distancia de separación entre sus superficies. De la misma manera se puede calcular V_{232}^{vdW} (interacción entre partículas de arcilla en queroseno), tomando para ello el valor adecuado de la constante de Hamaker. En este caso, el radio se tomaría como aquel de una esfera con un volumen igual al de las partículas de arcilla. Por último, para la interacción entre las partículas de arcilla y las de hierro se puede considerar una configuración plano-esfera, que viene dada por [van Oss (1994)]:

$$V_{132}^{vdW}(\text{plano-esfera}) = -\frac{A_{132}a}{6s} \quad (2.8)$$

Las constantes de Hamaker en las ecuaciones (2.7) y (2.8) pueden calcularse mediante las siguientes expresiones [Visser (1972)]:

$$\begin{aligned} A_{131} &= (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2; \\ A_{232} &= (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})^2; \\ A_{132} &= (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Los valores así obtenidos para las constantes de Hamaker son: A_{131} (hierro-queroseno-hierro) $\approx 10^{-19}$ J [Rosensweig (1985)], A_{232} (arcilla-queroseno-arcilla) \approx

$7,4 \times 10^{-21}$ J, y A_{132} (hierro-queroseno-arcilla) $\approx 2,75 \times 10^{-20}$ J. Los valores de A_{232} y A_{132} se calcularon a partir de los valores de las constantes de Hamaker para hidrocarburos no polares ($A_{33} \approx 4 \times 10^{-20}$ J, [van Oss (1994)]) y partículas de arcilla ($A_{22} = 8,2 \times 10^{-20}$ J, [Ramos-Tejada y cols. (2001)]).

Por otro lado, la interacción entre dos dipolos magnéticos viene dada por [Rosensweig (1985)]:

$$V^{mag} = \frac{\pi \mu_0 M^2 (2a)^3}{9 (l+2)^3} \quad (2.10)$$

donde M es la magnetización de las partículas y $l = (s/a)$. La magnetización de las partículas de hierro para los diferentes campos aplicados se obtuvo a partir de los datos mostrados en la figura 2.3.

En la figura 2.18 se muestran las energías de interacción (magnética y van der Waals) en función de la distancia de separación entre partículas. Como se puede observar, las interacciones de van der Waals son fuertes para distancias de separación cortas, viéndose así favorecida la formación de agregados hierro-hierro, hierro-arcilla y arcilla-arcilla. Teniendo en cuenta que $|V^{vdW}|_{\text{Fe-Fe}} \sim |V^{vdW}|_{\text{arcilla-Fe}} > |V^{vdW}|_{\text{arcilla-arcilla}}$ quedarían justificadas las observaciones de la figura 2.7, donde se observa que predomina la agregación hierro-hierro y hierro-arcilla.

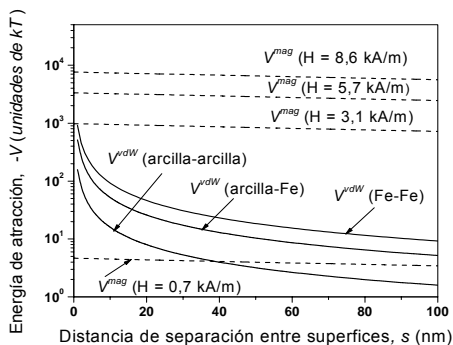


Figura 2.18. Interacciones coloidales en la suspensión hierro-arcilla en función de la distancia de separación entre las superficies de las partículas. V^{vdW} : energía de interacción de van der Waals, V^{mag} : energía de interacción magnetostática.

Fijándonos en la energía de interacción magnética podemos observar que, para un campo aplicado de 0,7 kA/m y para cortas distancias de separación, las interacciones de van der Waals son más fuertes que las magnéticas. Por el contrario, para los demás campos estudiados, la interacción magnética es siempre superior, sin importar la distancia de separación. Estos resultados explican el comportamiento observado en la figura 2.17, donde se ve que para un campo de 0,7 kA/m, la viscosidad específica está lejos de la predicha por el modelo de cadenas. En este caso, no solo las interacciones hidrodinámica y magnética son importantes, sino que la interacción de van der Waals posee también un papel relevante a la hora de determinar el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones. También es interesante recordar aquí que, en la figura 2.17, para campos cada vez más altos, las discrepancias entre los resultados experimentales y teóricos son cada vez menores: las curvas empiezan a solaparse y se acercan a los valores de η_F predichos por el modelo. Dicho comportamiento queda justificado por los resultados de la figura 2.18 donde se ve claramente un incremento de la energía de interacción magnética respecto a la de van der Waals a medida que aumenta el campo magnético. Aun así, incluso para los campos más altos, la formación de agregados hierro-arcilla hace que el comportamiento experimental de las suspensiones se aleje sustancialmente de los resultados predichos teóricamente (véase la Figura 2.17).

2.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito la preparación de suspensiones MR compuestas por un 10 vol. % de micropartículas de hierro en queroseno usando diferentes aditivos estabilizantes (agentes tixotrópicos y surfactantes). Se han estudiado los procesos de sedimentación y redispersión de las suspensiones preparadas. Además, se ha realizado un estudio magnetorreológico, y se han comparado los resultados obtenidos con predicciones teóricas. Finalmente, para el caso de uno de los aditivos utilizados (partículas de arcilla), se ha llevado a cabo un estudio detallado de las interacciones coloidales presentes en la suspensión. A continuación se enumeran las principales conclusiones obtenidas:

- Ninguno de los aditivos usados evita totalmente la sedimentación de las partículas de hierro. La altura de los sedimentos en el estado estacionario indica que el mejor estabilizante, en condiciones de reposo, son las nanopartículas de sílice. En el caso de las partículas de arcilla, al menos para las concentraciones aquí estudiadas, se puede concluir que el gel formado no es lo suficientemente denso como para evitar la sedimentación. Además, en este caso, se corroboró, mediante microscopía electrónica y técnicas de dispersión de luz, la existencia de agregados heterogéneos hierro-arcilla. Dichos agregados condicionan las propiedades de sedimentación de las suspensiones, disminuyendo la velocidad de sedimentación. La altura final de los sedimentos en las suspensiones estabilizadas con partículas de arcilla es comparable con la de las suspensiones en las que no se usa ningún tipo de aditivo. Los resultados obtenidos en el caso de suspensiones estabilizadas con AO y AlSt sugieren un bajo grado de agregación, dando lugar a la formación de sedimentos bien empaquetados. Las concentraciones óptimas de AO y AlSt a partir de las cuales no existen cambios significativos en los procesos de sedimentación son de 2,8 mM y 21 mM, respectivamente.

- Los aditivos estudiados tienen diferentes efectos en la redispersión de las suspensiones. Por un lado, usando AO, AlSt y partículas de arcilla se facilita la redispersión; en el caso de los dos primeros esto es debido a su adsorción en la superficie de las partículas de hierro, lo que evita la agregación irreversible, mientras que en el caso de las partículas de arcilla se debe probablemente a la heteroagregación hierro-arcilla. En cambio, la adición de partículas de sílice hace que sea más difícil redispersar los sedimentos formados; la re-estructuración del gel, una vez que las suspensiones dejan de someterse a cizalla, evita que las partículas de hierro ya sedimentadas puedan volver a la suspensión, endureciéndose los sedimentos cada vez que se vuelve a cizallar.

- Las suspensiones estabilizadas con agentes tixotrópicos (partículas de sílice y de arcilla) muestran un esfuerzo umbral considerablemente superior a

cero en ausencia de campo magnético aplicado, lo cual es una desventaja de cara a las posibles aplicaciones tecnológicas de estos sistemas. A campos bajos, estas suspensiones presentan esfuerzos umbrales más elevados que los obtenidos en el caso de suspensiones de hierro sin aditivos o con agentes surfactantes. Este hecho se debe al efecto de la formación del gel tixotrópico, y en el caso de las partículas de arcilla, a la acción combinada de dicho gel y a la presencia de grandes agregados hierro-arcilla.

- A campos magnéticos elevados la suspensión estabilizada con AlSt muestra el mayor esfuerzo umbral. Las partículas estabilizadas con AlSt estarán menos agregadas, pudiendo formar estructuras más sólidas bajo campo magnético aplicado. Por el contrario, los esfuerzos umbrales de las suspensiones con agentes tixotrópicos son más pequeños a campos elevados, debido al efecto de en las interacciones coloidales no magnéticas, que dificultan la estructuración en presencia de campo aplicado.
- A bajo campo, se ha encontrado una la dependencia exponencial cuadrática ($n = 2$) del esfuerzo umbral dinámico con el campo magnético aplicado predicha por el modelo teórico de Volkova y cols. (2000). Al aumentar la intensidad del campo, se ha encontrado una continua disminución del exponente n , como consecuencia de la saturación magnética de las partículas en suspensión.
- Del análisis de las interacciones coloidales en la suspensión hierro-arcilla, se deduce que para campos mayores de 3 kA/m, las interacciones magnéticas dominan frente a las de van der Waals, aunque la persistencia de heteroagregados hierro-arcilla en la suspensión pueda alterar el comportamiento de flujo de la misma.
- A la vista los resultados expuestos en este capítulo, se puede afirmar que el uso de surfactantes es más adecuado que el uso de agentes tixotrópicos para

estabilizar suspensiones MR. Los primeros evitan en mayor grado la agregación, haciendo que cada partícula actúe como un ente individual. De esta forma, la redispersibilidad y el efecto magnetorreológico de las suspensiones mejora respecto a las suspensiones sin ningún tipo de aditivo. En cambio, usando agentes tixotrópicos se forman geles y heteroagregados, que, aunque en reposo ayudan a evitar la sedimentación, hacen que las propiedades de redispersión y magnetorreológicas no sean las deseadas para las aplicaciones tecnológicas de los fluidos MR.

CAPÍTULO 3

*Líquidos iónicos como portadores para FMR. Sedimentación, redispersión y magnetorreología**

En este capítulo se analiza la sedimentación, redispersión y comportamiento magnetorreológico de fluidos MR caracterizados por tener líquidos iónicos (LI) como fase portadora. Se estudian cuatro suspensiones, obtenidas mediante combinación de dos LI (con alta y baja conductividad eléctrica, LI1 y LI2 respectivamente) con dos tipos de partículas de hierro (con y sin recubrimiento de sílice, Fe-CC y Fe-HS respectivamente). Además, se analizan fluidos MR convencionales (en los que el líquido portador es un aceite mineral), cuyos resultados se utilizan como referencia. De los experimentos de sedimentación y redispersión se puede concluir que la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2 presenta una mejor estabilidad coloidal y un menor grado de agregación. La presencia de la capa de sílice parece favorecer la formación de compuestos de coordinación en la superficie con el anión del LI2, dando lugar a una barrera estérica altamente efectiva. Posteriormente, se presentan los resultados del estudio magnetorreológico, en el que se prestó especial atención a los fenómenos de deslizamiento en paredes. Con este objeto se trabajó con un sistema de medida constituido por platos paralelos y dos tipos de superficies: lisas y rugosas. De los resultados de dichos experimentos se puede concluir que cuando se usan superficies lisas la presencia de deslizamiento da lugar a una subestimación del esfuerzo umbral estático, de la viscosidad y de los módulos viscoelásticos.

* Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en: Gómez-Ramírez A., López-López M. T., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *Smart Mater. Struct.*, **20**, 045001 (2011).

3.1 INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos (LI) son sustancias compuestas enteramente por iones que están en estado líquido a temperatura ambiente [Beyersdorff y cols. (2008), Wilkes y cols. (1992)]. Entre las características más relevantes de estos líquidos merecen mención sus despreciables presión de vapor e inflamabilidad, su alta estabilidad térmica y su biodegradabilidad [Armand y cols. (2009), Beyersdorff y cols. (2008), Keskin y cols. (2007), Seddon y cols. (2000), Slaterry y cols. (2007) y Tsukasa y cols. (2010)]. Desde el momento en que los LI fueron descubiertos ha habido un amplio interés en su estudio, debido a las características anteriormente citadas, que los convierten en fluidos de gran interés para multitud de aplicaciones tecnológicas; desde su uso en dispositivos electroquímicos (condensadores, baterías, placas solares, etc...) [Beyersdorff y cols. (2008)], lubricantes o aditivos anti-mojado [Cai y cols. (2010), Ishikawa y cols. (2010), Sullivan y cols. (2010) y Ye y cols. (2001)], hasta su aplicación como disolventes para la síntesis de nanopartículas [Lee y cols. (2010), Ott y cols. (2007), Scheeren y cols. (2006) y Tsukasa y cols. (2010)]. A pesar del interés que han despertado, y los numerosos estudios realizados, son aún necesarias investigaciones más profundas en este ámbito, puesto que muchas de las características físico-químicas de los LI aún no son suficientemente conocidas. Por ejemplo, inicialmente, y debido a su despreciable presión de vapor, los LI eran considerados disolventes no contaminantes, a pesar de que incluso hoy en día no se dispone de datos toxicológicos suficientes para hacer tales afirmaciones [Keskin y cols. (2007)]. El estudio de la interacción de los líquidos iónicos con superficies y la estructura de la doble capa eléctrica formada en la interfase líquido/sólido también requieren una atención especial [Armand y cols. (2009)]. Aunque en la actualidad se están desarrollando multitud de aplicaciones tecnológicas con LI, sus procesos de obtención hacen que el precio de los mismos aún sea elevado, por lo que hay un gran número de investigaciones centradas en la optimización de sus procesos de producción con el fin de abaratar los costes.

Recientemente, los líquidos iónicos han sido utilizados por primera vez en el campo de la magnetorreología: Guerrero-Sánchez y cols. (2007) han sido los primeros autores en usar LI como líquidos portadores en fluidos MR, obteniendo una mejora

considerable en la estabilidad de las suspensiones así preparadas. Los resultados de algunos estudios sugieren que tal mejora pueda deberse a que los propios LI actúan como agentes estabilizantes [Clavel y cols. (2006), Guerrero-Sánchez y cols. (2006)]. Los fluidos MR preparados usando LI como portadores presentan ciertas ventajas, como, por ejemplo, que podrían ser usados en sistemas en los que las condiciones de presión y temperatura fueran extremas, como por ejemplo en amortiguadores para aeronaves. Además, debido a la naturaleza no corrosiva de los LI, este nuevo tipo de fluidos MR se podría usar en dispositivos en los que la mayoría de los componentes sean de caucho como ocurre en el caso de muchos amortiguadores [Baber y cols. (2008a, 2008b), Deng y cols. (2006)]. A pesar de las ventajas aquí enumeradas, aparte de los trabajos de Guerrero y cols., no existen muchos otros artículos de investigación en los que se describa el comportamiento de fluidos MR con LI como portadores. Destacamos aquí los trabajos de [Dodbiba y cols. (2008), Guerrero-Sánchez y cols. (2009), Oliveira y cols. (2009)].

En este capítulo se analiza la sedimentación, redispersión, estado de agregación y comportamiento magnetorreológico de varias suspensiones MR preparadas usando líquidos iónicos como medios de dispersión. Los comportamientos obtenidos se compararán con los de una suspensión MR convencional, en la que un aceite mineral (AM) se usa como fase portadora. Para poder analizar los mecanismos por los que los LI llevan a la estabilización de las suspensiones se usan dos LI diferentes, de baja y alta conductividad eléctrica, y dos tipos de partículas de hierro, con y sin recubrimiento de sílice. El uso de partículas recubiertas de sílice está motivado por un trabajo previo en el que Guerrero-Sánchez y cols. (2008) encontraron un aumento de la estabilidad de fluidos MR al recubrir las partículas con dicho compuesto. Mediante medidas de los ángulos de contacto formados entre líquidos iónicos y comprimidos preparados con partículas de hierro obtendremos información sobre la afinidad de los LI por las partículas en cuestión. Para determinar el estado de agregación de las suspensiones se presentarán medidas de viscosidad, velocidad de sedimentación y redispersión, además, de resultados de observaciones microscópicas realizadas en suspensiones diluidas, en ausencia y presencia de campo magnético.

Por último, también se presentarán resultados que permitirán caracterizar el comportamiento magnetorreológico de la suspensión que presenta una mayor

estabilidad y un menor grado de agregación. Se analizará, en particular, la existencia de fenómenos de deslizamiento en paredes. Dichos fenómenos están provocados por la formación de una capa de lubricación (capa de menor viscosidad que la propia del núcleo de la suspensión) en las zonas cercanas a las superficies del sistema de medida. La formación de dicha capa afectará a la determinación de los parámetros reológicos característicos de las suspensiones en la zona de pequeños esfuerzos aplicados (bajas velocidades de deformación). El efecto de la capa de deslizamiento será más importante a medida que se disminuya el espaciado entre las superficies y se aumente la concentración de sólidos en la suspensión y el tamaño de partícula [Barnes (1995)]. Para grandes esfuerzos aplicados (grandes velocidades de deformación), por efecto de la presión local se puede perder el contacto entre la suspensión y la geometría de medida, dando lugar también a un fenómeno de deslizamiento. En nuestro caso, no hemos llegado a estudiar velocidades de deformación muy altas, por lo que sólo analizaremos el deslizamiento en la zona de bajos esfuerzos. Para evitar dicho fenómeno suele ser suficiente usar células de medida con superficies rugosas [Buscall y cols. (1993), Gregory y Mayers (1993), Isa y cols. (2007)]. En nuestro caso todo el análisis MR se presentará por duplicado, para dos geometrías de platos paralelos con las mismas dimensiones pero con superficies diferentes: lisas y rugosas. Analizaremos las diferencias en los parámetros magnetorreológicos al usar la geometría rugosa, es decir, al evitar el deslizamiento en paredes. Aunque el deslizamiento es un fenómeno conocido [Aral y Kalyon (1994), Barnes (1995), Buscall y cols. (1993), Persello y cols. (1994), Pignon y cols. (1996), Russel y Grant (2000), Walls y cols. (2003)], su análisis no es muy común en el campo de la magnetorreología, a pesar de que sus efectos pueden llegar a ser importantes: subestimación de la viscosidad de la suspensión e incluso falsa tixotropía [Buscall (2010)]. Teniendo en cuenta que las suspensiones preparadas usando LI como portadores son sistemas más estables que las suspensiones MR convencionales, las primeras se convierten en un sistema ideal para el estudio del deslizamiento en paredes.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.1 Materiales. Descripción

En este trabajo se han usado dos líquidos iónicos diferentes como fluidos portadores: etilsulfato de 1-etil-3-metil-imidazolio (LI1) y dietilfosfato de 1-etil-3-metil-imidazolio (LI2) (grado para síntesis, Merck, Alemania). La figura 3.1 muestra la estructura química de ambos, y en la tabla 3.1 se resumen algunas de sus propiedades más importantes.

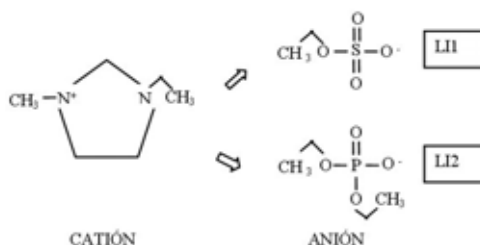


Figura 3.1. Esquema de la estructura del LI1 y LI2.

Tabla 3.1. Propiedades fisico-químicas de los LI utilizados.

	Fórmula química	Catión	Anión	Viscosidad (mPa·s)	Solubilidad en agua	Densidad (g/cm ³)	Conductividad (mS/cm)
LI1	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S	C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ₄ S ⁻	107 ± 5	Sí	1,24	3,95 ± 0,20
LI2	C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O ₄ P	C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺	C ₄ H ₁₀ O ₄ P ⁻	317 ± 16	Sí	1,14	0,66 ± 0,03

Es importante destacar que las propiedades mencionadas anteriormente se verán severamente afectadas por la presencia de impurezas, por lo que es necesario un control preciso durante la síntesis y manipulación de los LI [Seddon y cols. (2000)]. Uno de los factores que más afecta a las propiedades de los LI es su contenido en agua. Oliveira y cols. (2009) observaron un importante efecto en la estabilidad de suspensiones MR con base LI al variar el contenido de agua de los mismos. Con el fin de obtener una estimación de dicho factor, y antes de preparar las suspensiones, los LI se mantuvieron durante 4 horas a 60°C en vacío (presión absoluta de 7 kPa). Las

muestras de LI se pesaron antes y después de dicho proceso, y no se obtuvieron cambios significativos ($< 0,2 \%$). Además, para estimar la cantidad de agua que puedan absorber durante el proceso de preparación de las suspensiones, se dejaron muestras de ambos líquidos expuestas al ambiente durante 48 horas. La cantidad de agua absorbida fue de 1,7 y 2,5 % en peso para el LI1 y el LI2, respectivamente. Por tanto, se espera que durante el proceso de preparación de las suspensiones (normalmente mucho menor de 48 horas) la cantidad de agua absorbida por los LI usados sea despreciable.

Con el fin de realizar una comparación, también se prepararon suspensiones usando AM (Sigma-Aldrich, Estados Unidos) como portador (densidad y viscosidad a 20°C : $0,85 \text{ g/cm}^3$ y $39,58 \pm 0,16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, respectivamente).

Como fase sólida se usaron dos tipos diferentes de partículas de hierro, caracterizadas por tener o no un recubrimiento de sílice. Ambos tipos de partículas de hierro fueron suministrados por Basf (Alemania). La nomenclatura usada a lo largo del capítulo será Fe-CC y Fe-HS, para las partículas con y sin recubrimiento, respectivamente. En la figura 3.2 se muestra una fotografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM) de partículas de Fe-CC en la que se observa dicho recubrimiento. Se puede apreciar que, aunque el espesor de la capa de sílice no es totalmente homogéneo, toda la superficie de la partícula está recubierta.

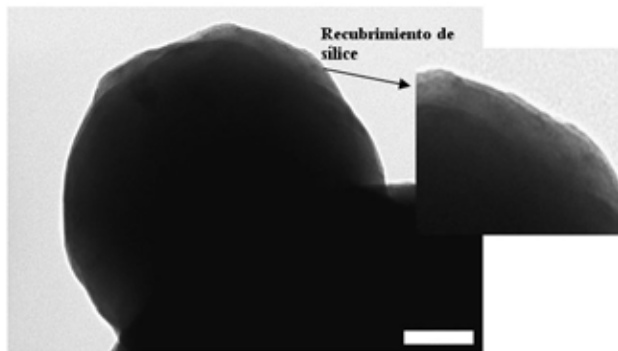


Figura 3.2. Fotografía HREM de las partículas de hierro con recubrimiento de sílice (Fe-CC). Longitud de la barra de escala: $0,1 \mu\text{m}$.

A partir del análisis de varias fotografías como la mostrada en la figura 3.2 se obtuvo el diámetro medio de ambos tipos de partículas de hierro. Para ello se midió el

diámetro de aproximadamente 200 partículas en cada caso. Los resultados obtenidos pueden observarse en la figura 3.3, donde se representa el histograma de distribución de tamaños junto con un ajuste Gaussiano. Los diámetros medios obtenidos fueron de $1,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$ y $1,0 \pm 0,7 \mu\text{m}$ para el Fe-CC y Fe-HS, respectivamente. Por último, nótese que la densidad de las partículas de Fe-CC es de $4,1 \text{ g/cm}^3$, mientras que la de Fe-HS es de $7,5 \text{ g/cm}^3$, ambos valores proporcionados por el fabricante.

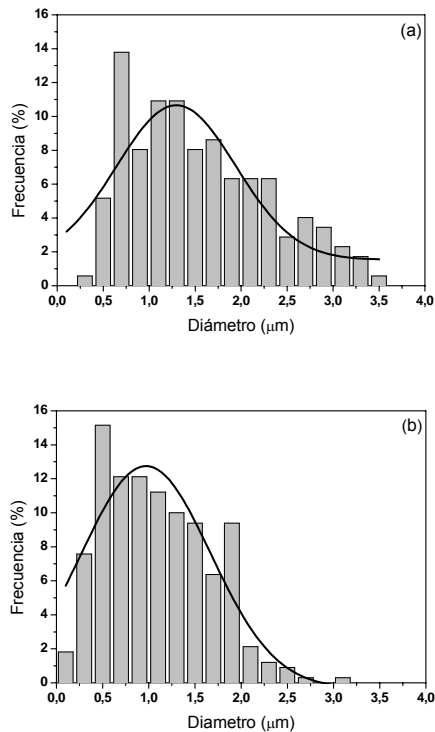


Figura 3.3. Distribución de tamaños de las partículas de hierro, (a) Fe-CC y (b) Fe-HS. La línea representa en cada caso el ajuste Gaussiano a la distribución.

3.2.2 Preparación de las suspensiones

Para el estudio de la estabilidad y la redispersión se prepararon 6 suspensiones diferentes combinando los dos tipos de hierro con los tres líquidos portadores (LI1, LI2 y AM). El contenido de hierro en todos los casos fue del 10 % vol. Todas las suspensiones fueron preparadas de forma similar: (i) inicialmente se

mezclaron las cantidades de hierro y líquido portador necesarias en botes de polietileno, homogenizándose la mezcla por agitación manual y usando un agitador mecánico durante cinco minutos; (ii) posteriormente se sumergieron las suspensiones en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos; (iii) finalmente se agitaron manualmente durante otros 5 minutos. Es interesante destacar que algunas suspensiones se homogenizaban mucho más fácilmente que otras. Por ejemplo, la suspensión que contenía Fe-CC en el LI2 era homogénea tras los dos primeros minutos de agitación manual.

Para el estudio del comportamiento magnetorreológico de las suspensiones y de los fenómenos de deslizamiento en paredes se usaron suspensiones con una concentración de sólidos del 50 % vol. Además, sólo se estudiaron suspensiones de Fe-CC en LI2 y en AM. Se eligió el LI2 porque, como veremos, al mezclarlo con el Fe-CC, es la suspensión que presenta mejores resultados de estabilidad y redispersión. El modo de preparación de estas suspensiones fue similar al caso anterior (suspensiones con un 10 % vol.), con la única diferencia de que al ser estas últimas más concentradas todo el proceso (pasos (i), (ii) y (iii)) se repitió varias veces a medida que se añadían progresivamente las partículas de hierro.

Tras la preparación, todas las suspensiones se guardaron en un desecador, con el fin de evitar la absorción de vapor de agua atmosférico.

3.2.3 Propiedades magnéticas de las partículas de hierro

El estudio de las propiedades magnéticas de las partículas de hierro se realizó usando un magnetómetro Squid Quantum Design MPMS XL (Quantum Design, Estados Unidos). La figura 3.4 muestra la curva de primera imanación (magnetización de las partículas, M , en función del campo aplicado, H) para ambos tipos de partículas de hierro (Fe-CC y Fe-HS). Como se puede observar ambos tipos de hierro presentan un comportamiento típicamente ferromagnético. Promediando los valores de magnetización en la zona de saturación se puede obtener la magnetización de saturación de las partículas, M_s . Para el caso de Fe-HS ésta era de 1587 ± 2 kA/m, mientras que para el caso del Fe-CC era de $870,9 \pm 1,4$ kA/m. La diferencia entre

ambos valores es debida a la capa de sílice de las partículas de Fe-CC, que hace que disminuya el valor de la magnetización de la muestra.

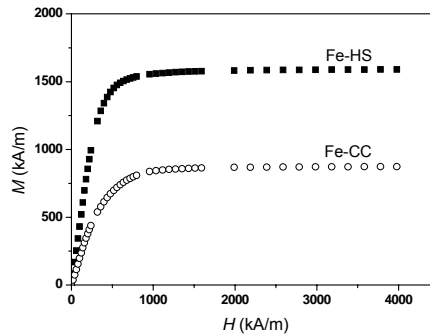


Figura 3.4. Curva de primera imanación para las partículas de hierro.

3.2.4 *Procesos de sedimentación*

Para el estudio de los procesos de sedimentación se utilizó un método óptico. Las suspensiones fueron vertidas en tubos de ensayo (120 mm de longitud y 10 mm de diámetro), y se observó la evolución temporal de la interfase sedimento/sobrenadante generada en la suspensión a medida que las partículas sedimentaban.

3.2.5 *Determinación de la viscosidad*

Para la determinación de la viscosidad de las suspensiones que contenían un 10 % vol. de partículas de hierro se usó un reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS10. La geometría empleada fue un rotor de paletas dejando un espaciado de 1 mm entre el fondo del cilindro externo y la parte inferior del rotor. Todas las medidas se realizaron a 25 °C. Inicialmente se aplicó una precizalla a 200 s⁻¹ durante 1 minuto; posteriormente, y tras un tiempo de espera de un minuto más, se aplicó una rampa lineal de esfuerzos. Durante este último paso, se obtuvieron los valores de la velocidad de deformación y de la viscosidad aparente.

3.2.6 *Redispersión de las suspensiones*

Los experimentos de redispersión también se realizaron con las suspensiones que contenían un 10 % vol. de partículas de hierro. Se usó el mismo reómetro y sistema de medida que en el caso anterior. El estudio realizado se basó, al igual que en el capítulo anterior (véase el apartado 2.2.5), en el análisis de la evolución de la velocidad de deformación con el tiempo, al aplicar un esfuerzo de cizalla constante a suspensiones que habían estado previamente en reposo durante diferentes tiempos en el sistema de medida. El protocolo seguido para realizar las medidas se describe a continuación: (i) inicialmente se homogeneizaron las suspensiones y se depositaron en el sistema de medida; (ii) se aplicó una precizalla a 200 s^{-1} durante 2 minutos; (iii) se dejaron las suspensiones en reposo durante un tiempo de espera (T); (iv) se aplicó un esfuerzo constante, y a medida que giraba el rotor, se tomaron datos de la evolución de la velocidad de deformación con el tiempo; (v) las muestras se sometieron a cizalla (200 s^{-1}) durante 3 minutos, para asegurar la completa redispersión de los sedimentos; (vi) se repitió el mismo procedimiento para diferentes tiempos de espera (T = 0, 15, 30, 60 minutos y 24 h).

3.2.7 *Medidas de ángulo de contacto*

Las medidas de ángulo de contacto se llevaron a cabo depositando gotas del líquido correspondiente sobre superficies lisas y compactas de hierro (Fe-CC y Fe-HS). Para obtener dichas superficies, se fabricaron comprimidos con las partículas de hierro sometiéndolas a una presión de 104 kp/cm^2 durante 10 minutos. Una vez que la gota era depositada sobre la superficie se tomaban fotografías usando una cámara LCD Nikon Pixelink conectada a un goniómetro Ramé-Hart 100-07-00. Para cada pareja de materiales usados se tomaron diferentes fotografías, sobre las que se midió el ángulo de contacto.

3.2.8 *Observaciones microscópicas*

Con el objetivo de encontrar diferencias en el grado de agregación de las suspensiones usando LI o AM como portadores, y en las estructuras formadas bajo campos magnéticos aplicados, se llevaron a cabo una serie de observaciones microscópicas. Debido a la opacidad de las suspensiones concentradas, antes de realizar los experimentos, éstas se diluyeron hasta un 0,75 % vol. Para dicha fracción de volumen tanto los agregados de partículas como las cadenas inducidas por el campo eran visibles usando un microscopio óptico (Nikon SMZ800, Japón) con un objetivo de 6,3 aumentos. Para realizar las observaciones se pusieron unas gotas de las suspensiones entre dos placas de vidrio, situando posteriormente éstas en el plano focal del microscopio. El campo magnético fue aplicado en dos sentidos, paralelamente y perpendicularmente al eje del microscopio; en el primer caso se usó una bobina, mientras que el segundo se utilizaron unos carretes de Helmholtz.

3.2.9 *Magnetorreología. Fenómenos de deslizamiento en paredes*

Para el análisis del comportamiento magnetorreológico de las suspensiones se utilizó un magnetorreómetro de esfuerzo controlado MCR300 Physica-Anton Paar (Austria). Se realizaron estudios de viscosimetría y de oscilometría, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado de diferente intensidad. Todas las medidas se realizaron a 25 °C. El sistema de medida utilizado tenía una geometría de platos paralelos con 20 mm de diámetro y un espaciado entre los platos de 0,35 mm. Se analizaron los efectos del fenómeno de deslizamiento en paredes en este nuevo tipo de suspensiones MR, preparadas usando LI como fluidos portadores. Las medidas fueron realizadas con suspensiones que contenían un 50 % vol. de partículas de hierro, ya que los fenómenos de deslizamiento en paredes son más notables en suspensiones concentradas [Barnes (1995)]. Con el objetivo de comprobar la existencia de deslizamiento se usaron dos geometrías diferenciadas por la textura de sus superficies: lisa o rugosa. Esta última posee exactamente las mismas características geométricas que la anterior, con la única diferencia de que tanto el plato superior como el inferior tienen superficies rugosas, siendo la profundidad de las

hendiduras de 0,5 mm. En la figura 3.5 se muestra un esquema de dicha geometría, donde se pueden apreciar las rugosidades de la superficie. Es interesante destacar que usando una geometría de platos paralelos los efectos del deslizamiento se verán acentuados por la acción de la fuerza gravitatoria [Barnes (1995)]. Aunque este efecto será más importante a medida que aumente el tiempo, Buscall y cols. (1993) demostraron que, incluso para los pequeños tiempos de medida típicos en experimentos de reología, se puede apreciar el efecto de la gravedad en la capa de deslizamiento.

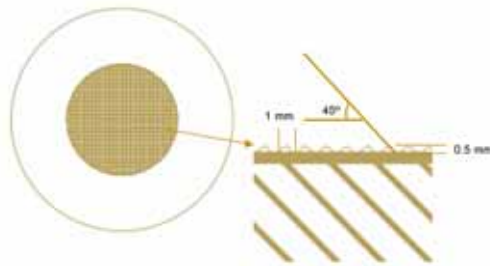


Figura 3.5. Esquema de la geometría de platos rugosos.

El estudio MR se realizó con la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2, puesto que los resultados de los experimentos de redispersión y sedimentación muestran, como veremos, que dicha suspensión presenta una mayor estabilidad coloidal y un menor grado de agregación. Para poder comparar los resultados con los de una suspensión MR convencional, también se realizó el mismo estudio para la suspensión que contenía partículas de Fe-CC en AM.

Para la aplicación del campo magnético no se usó el solenoide que tiene incorporado el magnetorreómetro, puesto que la distribución de campo que genera es altamente inhomogénea en la zona donde está alojada la suspensión [Laun y cols. (2008), López-López y cols. (2010a)]. Al trabajar con suspensiones tan concentradas (50 % vol.), los gradientes de campo magnético que se generan hacen que la suspensión sea expulsada de la región que debe ocupar a la hora de realizar las medidas. Por tanto, para llevar a cabo nuestros experimentos, usamos una bobina situada de forma que el campo magnético generado fuera suficientemente homogéneo en dicha región, es decir, con la suspensión alojada justo en su centro geométrico. El campo magnético se varió desde 0 kA/m hasta 40 kA/m.

3.2.9.1 Viscosimetría

El protocolo seguido para el análisis en estado estacionario fue el siguiente. Inicialmente, y para obtener medidas reproducibles, se aplicó una pre-cizalla a la suspensión; ésta consistía en una rampa de velocidades de deformación desde 0 hasta 100 s^{-1} de un minuto de duración. Posteriormente, se dejó la suspensión en reposo durante 30 segundos, y durante todo este tiempo se aplicó el campo magnético en aquellos casos en los que era necesario. Por último, la suspensión se sometió a rampas logarítmicas de velocidades de deformación, desde 0,01 hasta 500 s^{-1} . Se tomaron datos de esfuerzo y viscosidad cada 5 segundos durante 180 segundos. Todo este protocolo se repitió para cada uno de los campos magnéticos estudiados: 0; 7,8; 15,8; 23,9; 31,9 y 39,9 kA/m.

3.2.9.2 Oscilometría

Para el estudio en régimen oscilatorio se analizó la variación de los módulos elástico y viscoso, G' y G'' respectivamente, con la amplitud del esfuerzo aplicado y con la frecuencia de oscilación. En ambos casos el primer paso fue una pre-cizalla, variando la velocidad de deformación desde 0,1 hasta 100 s^{-1} durante un minuto. Posteriormente se dejó un tiempo de espera de 30 segundos, durante el cual se aplicó el campo magnético en aquellos casos en los que era necesario. Se estudió la variación de G' y G'' con la amplitud de esfuerzo, variándose éste desde 0,1 hasta 500 Pa y manteniendo constante la frecuencia ($f = 1 \text{ Hz}$). Se tomaron 36 puntos con un intervalo de 5 segundos entre ellos. Para el estudio de la variación con la frecuencia se aplicó un esfuerzo constante (2 Pa, perteneciente a la zona viscoelástica lineal de todas las suspensiones estudiadas) y se varió la frecuencia desde 0,25 hasta 100 Hz. De la misma forma, se tomaron un total de 36 puntos con el mismo espaciado temporal que en el caso anterior.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1 Viscosidad de las suspensiones y ángulo de contacto

La viscosidad relativa de una suspensión, η_r , se define como la viscosidad de la suspensión, η , dividida por la viscosidad del líquido portador, η_s . Según las predicciones teóricas de Batchelor, su valor vendrá determinado, para suspensiones de partículas esféricas, por la siguiente ecuación [Larson (1999)]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (3.1)$$

donde ϕ es la fracción de volumen de sólidos. La expresión 3.1 es aproximadamente válida para fracciones de volumen, $\phi \leq 0,1$. Es importante destacar que la ecuación de Batchelor sólo tiene en cuenta interacciones hidrodinámicas entre esferas rígidas. Así, cuando los datos experimentales se ajusten a la predicción teórica, podremos concluir que sólo las interacciones hidrodinámicas son importantes en nuestro sistema. Por el contrario, cuando las curvas experimentales estén lejos de las predicciones teóricas, tendremos una evidencia de que en nuestras suspensiones existen otras interacciones, además de las ya citadas hidrodinámicas. Debido a la reciente aparición de los LI, aún no están claras cuales son las interacciones dominantes cuando estos se usan como portadores en suspensiones de partículas, aunque existen algunas hipótesis. Altin y cols. (2006) sugieren que las suspensiones se pueden estabilizar por repulsión estérica y electrostática entre partículas; Guerrero y cols. (2007), en cambio, sólo consideran como relevante la repulsión estérica, al igual que Ueno y cols. (2008). Por otro lado, Khare y cols. (2010) proponen que la formación de compuestos de coordinación en la superficie de las partículas con el anión del LI puede llevar a la estabilización mediante repulsión estérica. Nosotros creemos que la repulsión electrostática no debe de ser muy relevante a la hora de estabilizar las suspensiones puesto que la carga superficial de las partículas quedará apantallada por la atmósfera iónica conductora propia de los LI.

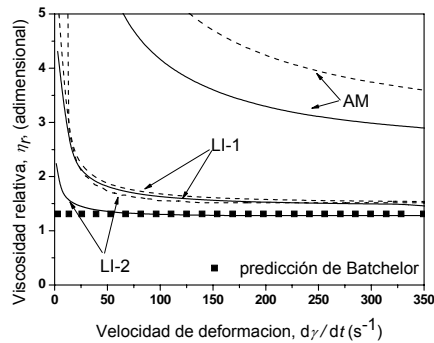


Figura 3.6. Viscosidad relativa de suspensiones con un 10 % vol. de partículas hierro. Las líneas continuas representan los datos de las suspensiones que contienen Fe-CC y las punteadas los de las que contienen Fe-HS. Los líquidos portadores correspondientes a cada curva están indicados en la gráfica. Predicción teórica de Batchelor (■).

En la figura 3.6 se muestra la viscosidad relativa de las diferentes suspensiones en función de la velocidad de deformación. Como se puede observar todas las suspensiones presentan un comportamiento fluidificante. Por otro lado, las suspensiones que contienen Fe-CC o Fe-HS en aceite mineral muestran una mayor desviación respecto de la predicción de Batchelor. Este hecho se debe a la falta de homogeneidad y a la presencia de otras interacciones, además de la hidrodinámica, que pueden dar lugar a un alto grado de agregación en estas suspensiones. Es importante destacar que cuanto mayores sean las desviaciones respecto de la fórmula de Batchelor, más floculadas estarán las suspensiones [López-López y cols. (2008a)]. En el caso del aceite mineral, este hecho queda confirmado porque durante la preparación de las correspondientes suspensiones fue realmente difícil obtener mezclas homogéneas; solo unos segundos después de la preparación ya se observaba la presencia de sobrenadante. Por el contrario, usando líquidos iónicos como portadores vemos que nos acercamos más a la predicción teórica de Batchelor. Además, en este caso no existen diferencias tan importantes entre ambos tipos de hierro. Por último, en la figura 3.6 se observa que los mejores resultados son aquellos obtenidos para la suspensión de Fe-CC en el LI2. En este caso la curva experimental se ajusta perfectamente a las predicciones teóricas para $d\gamma/dt > 50 s^{-1}$. Es importante destacar que para todos los líquidos portadores usados la viscosidad relativa está más

cerca de las predicciones teóricas cuando se usa Fe-CC que cuando se usa Fe-HS, aunque en el caso del LI1 apenas existen diferencias.

Las diferencias observadas en la figura 3.6 entre el LI1 y el LI2 deben ser justificadas teniendo en cuenta el anión que compone dichos líquidos iónicos, puesto que ambos poseen el mismo catión. Recientemente, Slattery y cols. (2007) encontraron que al aumentar el volumen del anión disminuye la conductividad del líquido iónico. El LI2 tiene una menor conductividad y un anión (dietilfosfato) más grande que el del LI1 (etilsulfato). Teniendo en cuenta el trabajo de Khare y cols. (2010), hemos de esperar que el LI2 forme una barrera estérica más ancha, como consecuencia de la formación de compuestos de coordinación en la superficie de las partículas. De esta forma quedaría justificado el bajo nivel de agregación de las suspensiones en el LI2.

Para determinar la mojabilidad de ambos líquidos iónicos sobre las partículas de hierro se llevaron a cabo medidas de ángulo de contacto. En la tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos. Estos corresponden a la media \pm desviación estándar de las diferentes medidas realizadas.

Tabla 3.2. Ángulos de contacto de los LI sobre Fe-CC y Fe-HS.

Líquido portador	Fe-CC	Fe-HS
LI1 (alta conductividad)	$40^\circ \pm 4^\circ$	$34^\circ \pm 6^\circ$
LI2 (baja conductividad)	$23,8^\circ \pm 1,7^\circ$	$33^\circ \pm 5^\circ$

Como se observa en la tabla 3.2 el ángulo de contacto más bajo es el obtenido en el caso del LI2 sobre Fe-CC, lo que implica una mejor mojabilidad del LI2 sobre la superficie de Fe-CC. En los demás casos (LI1-Fe-CC, LI1-Fe-HS y LI2-Fe-HS) la mojabilidad es peor. Por tanto, se puede concluir que la dispersión de las partículas de Fe-CC en el LI2 estará más favorecida que en el resto de los casos. De hecho, se observó que al preparar la suspensión de Fe-CC en el LI2 se conseguía la homogeneidad más fácilmente que en el resto de los casos.

3.3.2 Sedimentación de las suspensiones

La sedimentación de una partícula en el seno de un fluido depende de fuerzas gravitatorias y viscosas. Teniendo en cuenta la ley de Stokes, la velocidad límite, v_l , de una partícula en el seno de un fluido se puede escribir como:

$$v_l = \frac{2g(\rho_p - \rho_f)R^2}{9\eta} \quad (3.2)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, R el radio de la partícula, η la viscosidad del fluido y ρ_p y ρ_f las densidades de la partícula y del fluido, respectivamente. Teniendo en cuenta esta expresión se puede concluir fácilmente que al aumentar la viscosidad del portador la velocidad de sedimentación de las partículas será menor. En este trabajo hemos usado diferentes clases de partículas y líquidos portadores, por lo que para poder comparar los resultados obtenidos se hace necesario definir un tiempo normalizado, t^* , adimensional, como:

$$t^* = \frac{t(\rho_p - \rho_f)R^2g}{\eta h_0} \quad (3.3)$$

donde t se refiere al tiempo real medido en los experimentos de sedimentación y h_0 es la altura inicial de las suspensiones en los tubos de ensayo ($10,6 \pm 0,1$ cm, en todos los casos). Es importante destacar que t^* ya tiene en cuenta tanto la densidad y el tamaño de las partículas usadas, como la viscosidad del portador, por lo que usando dicho tiempo normalizado los resultados de sedimentación para las diferentes suspensiones preparadas se pueden comparar de forma significativa.

La figura 3.7 muestra la evolución de la altura normalizada (h/h_0) en función del tiempo normalizado, t^* , para las diferentes suspensiones estudiadas. Como se puede observar, en todos los casos h/h_0 disminuye con el tiempo hasta tender a una zona plana final, que se corresponde con el estado estacionario. La pendiente de cada una de las curvas dependerá del estado de agregación de las suspensiones y de la posible fricción entre partículas y/o agregados con las paredes del tubo de ensayo que contenía las suspensiones. López-López y cols. (2006) encontraron, para experimentos similares a los aquí mostrados, que la velocidad de sedimentación era considerablemente más pequeña cuando las partículas en la suspensión estaban agregadas. Según estos autores, éste hecho estaba asociado a la presencia de grandes

agregados que se extendían en el tubo de ensayo llegando a reducir dicha velocidad de sedimentación. Además, la altura final de los sedimentos en el estado estacionario nos puede servir para obtener información sobre el estado de agregación de las suspensiones: el empaquetamiento entre partículas agregadas será peor que el de partículas individuales, incrementándose en el primero de los casos la altura final del sedimento formado.

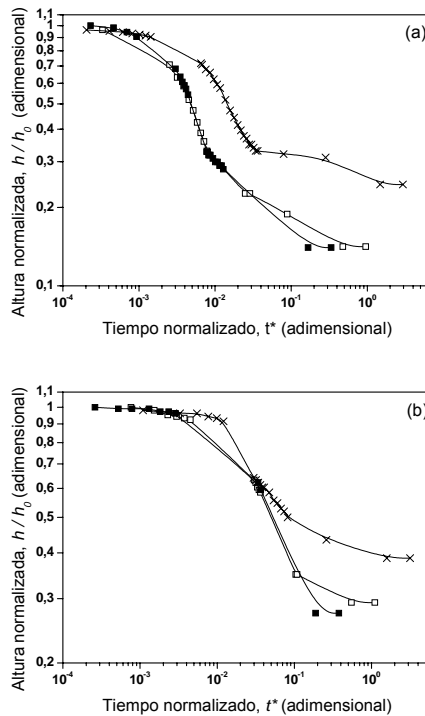


Figura 3.7. Altura normalizada de la interfase sedimento/sobrenadante en función del tiempo normalizado para suspensiones de Fe-CC (a) y Fe-HS (b). Líquidos portadores: ■: LI2; □: LI1; ×: AM.

En las figuras 3.7 (a) y (b) se observa una tendencia similar cuando se usa Fe-CC o Fe-HS. En ambos casos se obtiene una curva decreciente (que corresponde a la sedimentación de las partículas) que acaba en una zona aproximadamente plana, correspondiente al estado estacionario. Las curvas obtenidas para el LI1 y el LI2 están aproximadamente superpuestas para ambos tipos de partículas de hierro, mientras que los valores de h/h_0 obtenidos para el caso del aceite mineral muestran una velocidad

de sedimentación de las partículas más baja. Además, la altura final de los sedimentos en el estado estacionario es mayor cuando se usa AM que cuando se usan LI como portadores, lo que implica un sedimento menos compacto en el primero de los casos. De acuerdo con la discusión anterior, podemos asociar un mayor grado de agregación a las suspensiones preparadas usando AM como líquido portador.

Por último, el hecho de que no existan diferencias apreciables en la velocidad de sedimentación para aquellas suspensiones que contienen el mismo tipo de hierro y diferentes LI como portadores, sea probablemente debido a que el método usado (observación de la evolución temporal de la interfase sedimento/sobrenadante) no es lo suficientemente preciso para discernir los diferentes estados de agregación en diferentes LI. Según los resultados mostrados anteriormente en la figura 3.6 y en la tabla 3.2, para el Fe-HS disperso en el LI1 y en el LI2 se obtenían resultados similares, al igual que ocurre en el caso de la sedimentación. En cambio, para el caso de las suspensiones de Fe-CC había diferencias significativas en la viscosidad relativa y en el ángulo de contacto cuando se usaba el LI1 o el LI2.

En la figura 3.8 se muestra la evolución de la altura normalizada en función del tiempo normalizado para suspensiones preparadas con Fe-CC y Fe-HS en el LI2. Como se puede observar existen diferencias apreciables: cuando se usa Fe-CC la velocidad de sedimentación es más alta, lo que implica un menor grado de agregación. Además, la altura final del sedimento en el estado estacionario también es menor en este caso. Este hecho nos lleva a plantear la importancia del recubrimiento de sílice en la estabilidad de las suspensiones. Para completar la discusión, en la figura 3.8 se ha añadido la curva correspondiente a la suspensión de Fe-CC en AM. Cabe destacar la proximidad de dicha curva a la correspondiente a la suspensión de hierro Fe-HS en el LI2.

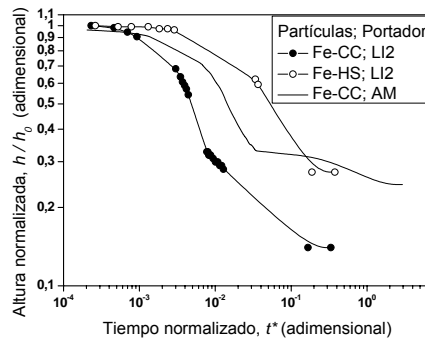


Figura 3.8. Evolución de la altura normalizada del sedimento en función del tiempo normalizado para las suspensiones indicadas.

Por último, si analizamos la altura de la interfase sedimento/sobrenadante en el estado estacionario podemos concluir que en el caso del Fe-CC, tanto en el LI1 como en el LI2, se forman sedimentos compactos: la altura final es de 1,5 cm, que comparada con la altura inicial (10,6 cm), nos da una fracción de volumen de sedimento próxima al 10 % (fracción de volumen real de partículas). Por el contrario, en el caso de las suspensiones de Fe-HS la altura final del sedimento en LI está en torno a 3 cm, lo que implica un mayor grado de agregación.

3.3.3 Redispersión de las suspensiones

En la sección experimental se describió el protocolo seguido para llevar a cabo las medidas de redispersión. En este caso no se usará ningún tiempo normalizado; el esfuerzo aplicado en cada caso es aquel necesario para producir una velocidad de deformación de 100 s^{-1} sin tiempo de espera. De esta forma, la diferente viscosidad de los portadores, tamaños de partícula y densidad no son significativos. El valor del esfuerzo requerido para cada suspensión se obtuvo a partir de las curvas mostradas en el figura 3.6. Puesto que en todos los casos la velocidad de deformación que se alcanzó no fue exactamente 100 s^{-1} , los resultados mostrados se han normalizado por el valor de la zona plana de la curva de la evolución temporal de la velocidad de deformación obtenida sin aplicar tiempo de espera.

En la figura 3.9 se muestran los resultados obtenidos para las suspensiones preparadas con Fe-CC y Fe-HS en AM. Como se observa, todas las curvas presentan una tendencia similar, caracterizada por una fuerte pendiente creciente inicial donde probablemente se romperán y redispersarán muchos de los agregados, seguida por una zona plana, la cual representa el equilibrio entre destrucción y reconstrucción de dichos agregados. A medida que aumenta el tiempo de espera, el valor de la velocidad de deformación alcanzada en la zona plana se hace más pequeño, lo que se puede asociar con la formación de sedimentos no redispersables fácilmente, en la parte inferior del sistema de medida. Tras una hora de tiempo de espera, el valor de la velocidad de deformación alcanzada disminuye a menos de la mitad, lo que implica que el movimiento del rotor está siendo impedido por la formación de sedimentos compactos.

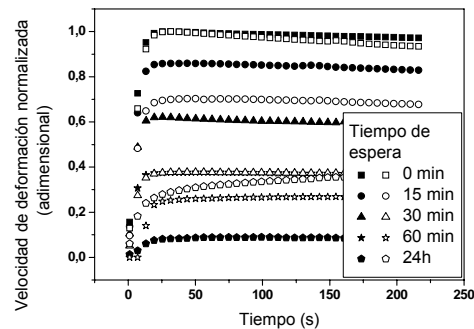


Figura 3.9. Velocidad de deformación normalizada en función del tiempo para suspensiones de Fe-HS (símbolos rellenos) y Fe-CC (símbolos huecos) en AM. Las diferentes curvas corresponden a distintos tiempos de espera aplicados, indicados en la gráfica.

Si nos fijamos en las diferencias obtenidas para ambos tipos de hierro podemos observar que:

- (i) Para tiempos de espera de una hora o menores, la suspensión de Fe-HS alcanza una velocidad de deformación normalizada mayor que la suspensión de Fe-CC. Para explicar dicho resultado hemos de tener en cuenta que las suspensiones no se encuentran en el estado estacionario: 1 hora de tiempo de espera en el caso de la figura 3.9 corresponde a un

tiempo normalizado en la figura 3.7 de $t^* = 0,014$ y $t^* = 0,012$ para las suspensiones de Fe-CC y Fe-HS, respectivamente. Para estos valores de t^* las suspensiones no han alcanzado el estado estacionario (ver figura 3.7), y habrá más partículas sedimentadas en la suspensión de Fe-CC que en la de Fe-HS ($h / h_0 = 0,6$ para el Fe-CC; $h / h_0 = 0,9$ para el Fe-HS). Teniendo en cuenta el alto grado de agregación que presentan ambas suspensiones en AM, se puede concluir que en el caso del Fe-CC el movimiento del rotor resulta impedido tanto por los sedimentos formados, como por los agregados que persisten en la suspensión. Por el contrario, en el caso de la suspensión preparada con Fe-HS la rotación debe ser impedida principalmente por los agregados presentes en la suspensión, puesto que para estos tiempos de espera no existe una separación de fases significativa.

- (ii) Para tiempos de espera mayores (24 h) podemos evaluar la rigidez de los sedimentos formados, puesto que las suspensiones estarán ya en el estado estacionario. 24 horas de tiempo de espera corresponden a, aproximadamente, $t^* = 0,26$ (Fe-HS) y $t^* = 0,28$ (Fe-CC). Como se puede observar en la figura 3.9, la suspensión que contiene Fe-CC presenta valores más altos de la velocidad de deformación normalizada (sedimentos más blandos) que la suspensión que contiene partículas de Fe-HS (sedimentos más compactos).

Resumiendo, podemos concluir que incluso usando AM como líquido portador la presencia de la capa de sílice dificulta la agregación irreversible de las partículas, facilitando la formación de sedimentos menos rígidos.

En la figura 3.10 se analiza la redispersión de las suspensiones preparadas usando el LI2 como portador. A primera vista parece que no existen diferencias significativas entre ambos tipos de hierro, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de sedimentación para tiempos cortos: para tiempos de menos de 1 hora, que se corresponde con un tiempo normalizado de $t^* = 0,0016$ (Fe-HS) y

$t^* = 0,0013$ (Fe-CC), no hay diferencias en la velocidad de sedimentación de las suspensiones.

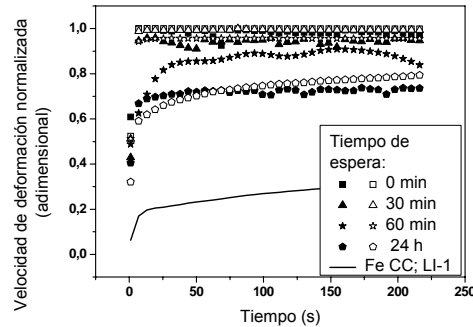


Figura 3.10. Igual que la figura 3.9 pero para suspensiones en el LI2. Para comparar se ha añadido la curva correspondiente a la suspensión de Fe-CC en el LI1, obtenida tras un tiempo de espera de 24 h.

Sin embargo, para tiempos mayores, aunque las curvas estén superpuestas en la figura 3.10, si existen diferencias apreciables en el estado de sedimentación de las suspensiones. Para un tiempo de 24 horas ($t^* = 0,0294$ para Fe-HS y $t^* = 0,02531$ para Fe-CC) la suspensión preparada con Fe-CC está prácticamente en el estado estacionario ($h/h_0 = 0,25$, figura 3.7) mientras que la preparada con Fe-HS está lejos de él ($h/h_0 = 0,64$). Puesto que el giro del rotor se dificulta más por la formación de sedimentos que por la presencia de agregación irreversible en la suspensión, la controversia inicial de coincidencia de las curvas queda justificada, ya que la suspensión de Fe-CC está en un estado de sedimentación más avanzado que la de Fe-HS. Por dicha razón, para iguales tiempos, la rotación será relativamente más difícil en el caso de la suspensión de Fe-CC, como se observa en la figura 3.10.

Por comparación hemos incluido en la figura 3.10 la curva correspondiente a la suspensión de Fe-CC en el LI1 tras 24 horas de tiempo de espera. En este caso la velocidad de deformación alcanzada es mucho menor que la obtenida en el caso de suspensiones en el LI2. Podemos concluir que la redispersión de suspensiones en el LI1 presenta un comportamiento intermedio entre aquellas en el LI2 y en AM.

3.3.4 Observaciones microscópicas

Con el objetivo de obtener información sobre el grado inicial de agregación de las suspensiones y analizar las diferencias en las estructuras formadas bajo campos magnéticos aplicados, se llevaron a cabo una serie de observaciones microscópicas. En la figura 3.11 se muestran fotografías obtenidas en ausencia de campo magnético. A continuación se señalan las principales conclusiones obtenidas de dicha figura. (i) Las suspensiones de ambos tipos de hierro en el LI2 son las más homogéneas: no se observa agregación en las figuras 3.11a y 3.11d. (ii) Las suspensiones en AM presentan un alto grado de agregación. Esto coincide perfectamente con nuestras impresiones durante la preparación de las suspensiones, puesto que cuando el LI2 se utilizaba como portador se conseguía la homogeneidad rápidamente, mientras que en el caso del AM obtener una suspensión homogénea era considerablemente más complicado. (iii) Para el LI1 se observa un comportamiento intermedio entre los observados para el LI2 y el AM, de acuerdo con los resultados de los experimentos descritos en los puntos 3.3.2 y 3.3.3.

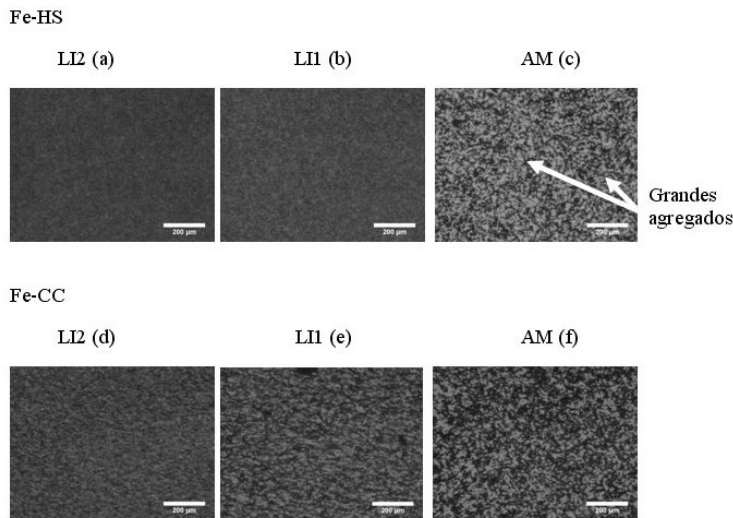


Figura 3.11. Fotografías, en ausencia de campo magnético aplicado, de suspensiones de partículas de Fe-HS (a, b, c) y Fe-CC (d, e, f) en el LI2 (a, d), LI1 (b, e) y AM (c, f). La concentración de partículas era aproximadamente $\phi = 0,75$ % vol. Longitud de la barra de escala: 200 μm .

En la figura 3.12 se muestran fotografías obtenidas bajo aplicación de un campo magnético de 13,2 mT perpendicularmente al objetivo del microscopio. Comparando las fotos para los diferentes líquidos portadores y un mismo tipo de partículas de hierro podemos observar que las cadenas más homogéneas se forman en el caso del LI2. En el caso de las suspensiones que tienen al AM como portador observamos que las cadenas que se forman no son homogéneas, y que además están formadas por grandes agregados. Por último, las suspensiones en el LI1 presentan un estado intermedio entre los dos citados anteriormente.

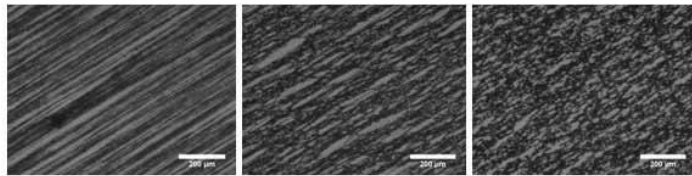
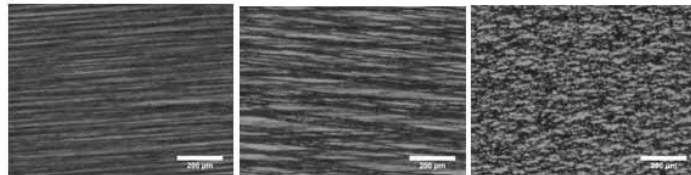
Fe-CC**LI2 (a)****LI1 (b)****AM (c)****Fe-HS****LI2 (a)****LI1 (b)****AM (c)**

Figura 3.12. Fotografías, bajo aplicación de campo magnético (13,2 mT, perpendicular al objetivo del microscopio), de suspensiones de Fe-CC y Fe-HS en LI2 (a), LI1 (b), y AM (c). La concentración de partículas era aproximadamente $\phi = 0,75$ % vol. Longitud de la barra de escala 200 μm .

Con el objetivo de obtener más información sobre las estructuras inducidas por aplicación de campo magnético, y para intentar diferenciar los patrones formados en los casos del Fe-CC y del Fe-HS, se realizaron observaciones aplicando un campo magnético de 88 mT paralelamente al objetivo del microscopio. En este caso la concentración de partículas de hierro fue $\phi = 0,02$ % vol. En la figura 3.13 se

observan los resultados obtenidos para suspensiones de Fe-CC y Fe-HS en LI2 y en AM. Dichos resultados confirman las observaciones previas: en las suspensiones preparadas usando AM como portador los agregados son más grandes, dando lugar, bajo campo magnético aplicado, a la formación de cadenas irregulares (figura 3.13b). Si comparamos la figura 3.13a para los dos tipos de hierro podemos concluir que en el caso del Fe-CC se forma una estructura más regular que en el caso del Fe-HS, lo que nos sugiere un grado de agregación más bajo en las suspensiones de Fe-CC en el LI2. Esta última observación es consistente con los resultados previos.

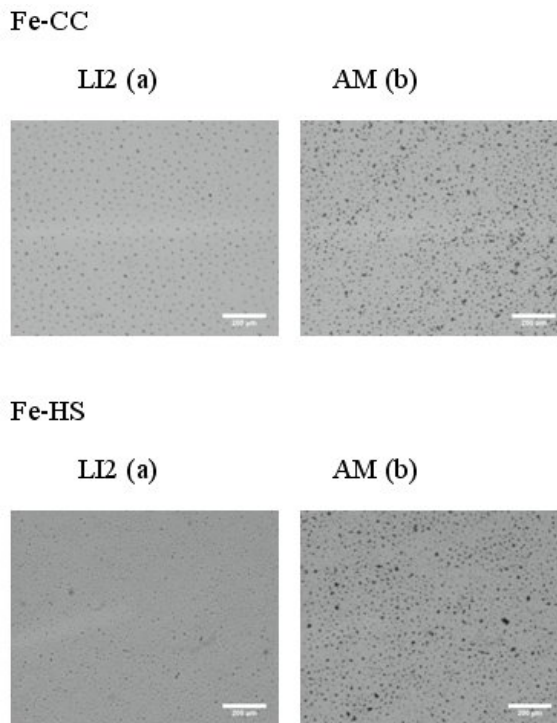


Figura 3.13. Fotografías de suspensiones de Fe-CC y Fe-HS en LI2 (a) y AM (b) obtenidas aplicando un campo magnético de 88 mT en la dirección del eje del microscopio. La concentración de partículas era en ambos casos aproximadamente $\phi = 0,02$ % vol. Longitud de la barra de escala: 200 μm .

3.3.5 *Análisis magnetorreológico en estado estacionario*

A continuación se analiza el comportamiento reológico en estado estacionario de las suspensiones. Concretamente nos centraremos en el estudio de la viscosidad y del esfuerzo umbral, dinámico y estático (véase el punto 2.3.3, Capítulo 2). Analizaremos la dependencia de estos parámetros con el campo magnético aplicado y con la textura (lisa o rugosa) de las superficies del sistema de medida empleado. El estudio se llevó a cabo con una suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2, puesto que, como se ha mostrado en los anteriores epígrafes, es la suspensión más estable y la que presenta un menor grado de agregación irreversible. Para este estudio reológico se prepararon suspensiones con un 50 % vol. de partículas de hierro, puesto que a mayor concentración de partículas los efectos del deslizamiento serán más apreciables, a pesar de que la capa de deslizamiento tenga un menor grosor [Barnes (1995)]. Para comparar, se realizaron los mismos experimentos con una suspensión que contenía la misma fracción de partículas de Fe-CC y AM como líquido portador.

En la figura 3.14 se muestran las curvas de esfuerzo de cizalla frente a velocidad de deformación para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2. La parte (a) de la figura corresponde a experimentos obtenidos usando los platos lisos, mientras que la (b) corresponde a las medidas realizadas con los platos rugosos. En cada una de las gráficas se muestran las curvas correspondientes a diferentes intensidades de campo magnético aplicado. Tanto para los platos lisos como para los rugosos la suspensión muestra un comportamiento magnetorreológico típico, caracterizado por la existencia de un esfuerzo umbral con intensidad dependiente del campo magnético aplicado. A medida que aumenta el campo magnético, las curvas se encuentran en una posición superior en la gráfica, es decir, el esfuerzo de cizalla es mayor para la misma velocidad de deformación. Un comportamiento similar se observa en la figura 3.15, que corresponde a experimentos como los de la figura 3.14 pero para la suspensión de partículas de Fe-CC en AM. En el caso de la figura 3.15 hemos de destacar que los altos valores de esfuerzo obtenidos en ausencia de campo magnético, y para ambos tipos de superficies, nos indican, una vez más, el alto grado de agregación que presentan las suspensiones en AM.

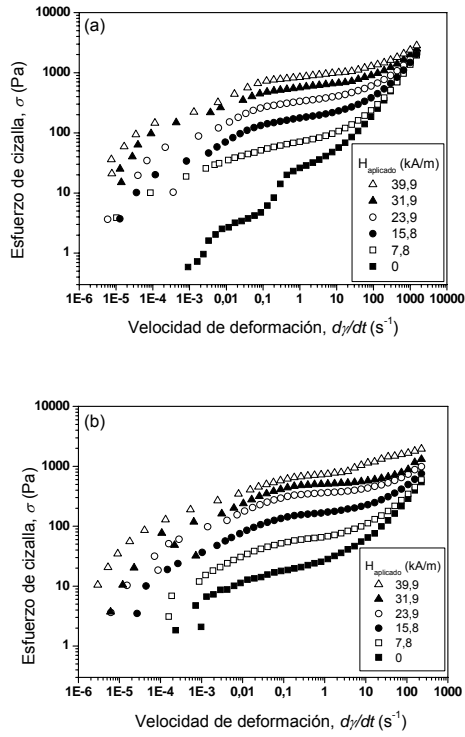


Figura 3.14. Representación del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación para una suspensión de Fe-CC en el LI2 usando (a) platos lisos y (b) platos rugosos. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes campos magnéticos aplicados, indicados en la figura. La fracción de volumen de partículas de Fe-CC era $\phi = 50\%$.

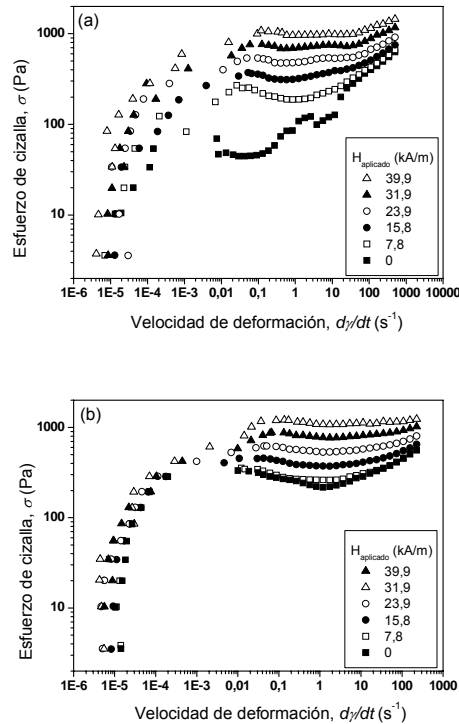


Figura 3.15. Similar a la figura 3.14 pero para una suspensión de Fe-CC en AM. La fracción de volumen de partículas de Fe-CC era $\phi = 50\%$. (a) Platos lisos, (b) platos rugosos.

Centrándonos ahora en las diferencias obtenidas al usar una geometría u otra, observamos que, a primera vista, éstas son sólo apreciables sin campo magnético aplicado. En las figuras 3.14a y 3.15a se puede ver que la curva correspondiente a campo cero presenta dos regiones casi planas, mientras que la misma curva obtenida con la geometría rugosa (figuras 3.14b y 3.15b) sólo presenta una de estas zonas planas. La aparición de la zona plana a bajas velocidades de deformación es característica del fenómeno de deslizamiento en paredes [Barnes (1995)]. Para observar más claramente la existencia de deslizamiento, en la figura 3.16 se muestra la viscosidad frente a la velocidad de deformación para cada una de las suspensiones y geometrías de medida usadas, en ausencia de campo magnético aplicado (3.16 a) y bajo aplicación de un campo de intensidad 39,9 kA/m (3.16b).

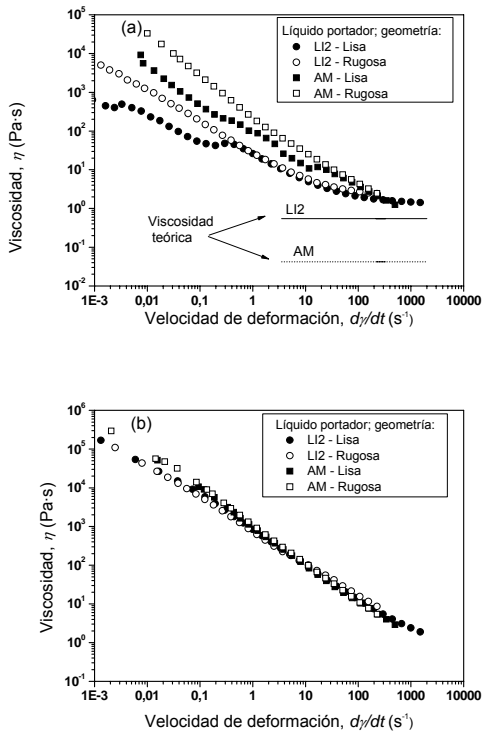


Figura 3.16. Representación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación para suspensiones de Fe-CC ($\phi = 50\%$ vol.). El líquido portador y la geometría de medida usada están indicados en las gráficas. (a) $H_{\text{aplicado}} = 0$ kA/m, (b) $H_{\text{aplicado}} = 39,9$ kA/m. Las líneas, continuas y de puntos, representan las predicciones de la ecuación de K-D (véase ecuación 3.4).

En la figura 3.16a se observa que, para bajas velocidades de deformación, las curvas obtenidas con la geometría lisa presentan valores de viscosidad más pequeños que aquellos obtenidos con la geometría rugosa. Además, las curvas obtenidas con la geometría lisa presentan cambios de curvatura, mientras que esto no ocurre si usamos la geometría rugosa. Tanto la subestimación de la viscosidad como los cambios de curvatura se deben al fenómeno de deslizamiento en paredes [Buscall y cols. (1993), Gregory y Mayers (1993)]. El deslizamiento en paredes puede ocurrir a bajas velocidades de deformación como consecuencia de la formación de una capa de lubricación cercana a la superficie del sistema de medida empleado. En la capa de lubricación la concentración de partículas (de hierro, en este caso) será más pequeña,

dando lugar a una viscosidad menor que la real en el seno de la suspensión. Este fenómeno ocurre normalmente para pequeños valores de la velocidad de deformación, antes de la zona de flujo y de la disminución de la viscosidad debida a cambios microestructurales en las suspensiones [Barnes (1995)]. Algunos autores asimilan la presencia de una primera zona cuasiplana con la existencia de un esfuerzo umbral “de deslizamiento” [Buscall y cols. (1993), Barnes (1995), Tindley (2007) Seth y cols. (2008)]. Dicho esfuerzo puede ser pequeño e incluso despreciable en el caso de sistemas coloidales estables, mientras que para sistemas con un alto grado de agregación puede llegar a ser del mismo orden de magnitud que el esfuerzo umbral real de la suspensión [Buscall (2010)]. En nuestro caso no tendremos en cuenta la existencia de dicho esfuerzo umbral de deslizamiento. En la figura 3.16b se puede observar como al aplicar un campo magnético las diferencias existentes entre las diferentes geometrías desaparecen; esto es debido a la fuerte interacción de las cadenas formadas con el plato rotor. Nótese que se miden, en estas circunstancias, fuerzas normales notables [López-López y cols. (2010a)]. Al aplicar el campo magnético, y teniendo en cuenta que estamos trabajando con suspensiones altamente concentradas, se formarán estructuras de partículas magnéticas que harán que desaparezca la anteriormente citada capa de deslizamiento. En la figura 3.16b también se observa como para un campo magnético aplicado de 39,9 kA/m la viscosidad es similar para las suspensiones en el LI2 y en AM.

En la figura 3.16a se muestran además dos líneas que corresponden a las viscosidades de las suspensiones en el LI2 y en AM según la fórmula empírica de Krieger-Dougherty [Larson (1999)]:

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (3.4)$$

donde η y η_s son las viscosidades de la suspensión y del líquido portador, respectivamente; ϕ_m es la fracción de volumen de máximo empaquetamiento, que para el caso de esferas rígidas está en torno a 0,63-0,64; y $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, que para el caso de esferas tiene un valor de 2,5 y se define como:

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\phi \eta_s} \quad (3.5)$$

Los valores de ϕ_m y $[\eta]$ fueron tabulados por Barnes [Barnes (1989)] para diferentes tipos de partículas, desde esferas hasta fibras de vidrio, encontrándose que a medida que aumenta la razón de aspecto de las partículas $[\eta]$ aumenta y ϕ_m disminuye, aunque el producto $[\eta] \cdot \phi_m$ permanece siempre en el rango 1,4-3. Como se puede observar en la figura 3.16a, la viscosidad experimental de la suspensión en el LI2 se acercan más a la predicción de Krieger-Dougherty que la correspondiente a la suspensión en AM, lo que implica un mayor grado de agregación en esta última.

A continuación estudiaremos la variación de los esfuerzos umbrales estático y dinámico con el campo magnético aplicado. El esfuerzo umbral estático se ha obtenido a partir de la representación en doble escala logarítmica del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de deformación. Se ha estimado el esfuerzo umbral estático como el esfuerzo correspondiente a la zona pseudoplana de las curvas, tanto para la geometría lisa como para la rugosa. El esfuerzo umbral dinámico se ha obtenido realizando un ajuste Bingham a las curvas mostradas en las figuras 3.14 y 3.15 (véase el Capítulo 2, punto 2.3.3, ecuación (2.3)).

La figura 3.17 muestra los esfuerzos umbrales estáticos en función del campo magnético aplicado, obtenidos tanto con la geometría lisa como con la rugosa, para las dos suspensiones estudiadas (Fe-CC en el LI2 y Fe-CC en AM). Como vemos, a medida que aumenta el campo magnético el esfuerzo umbral estático también aumenta, como se espera en un fluido MR típico; al aumentar el campo magnético las estructuras de partículas se harán cada vez más rígidas, por lo que será más difícil romperlas para dar comienzo al flujo. Comparando los resultados obtenidos para ambos tipos de suspensiones se observa que los valores del esfuerzo umbral estático son mayores para el caso de la suspensión preparada en AM que para la suspensión en el LI2. Es importante destacar los altos valores del esfuerzo umbral estático obtenidos para la suspensión de partículas de Fe-CC en AM en ausencia de campo aplicado: 326 y 44 Pa para las geometrías rugosa y lisa, respectivamente. En cambio, para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2 estos valores son de 13 y 2 Pa. Estas diferencias se deben al alto grado de agregación irreversible presente en la suspensión en AM. Aún en ausencia de campo magnético aplicado, los grandes agregados presentes en la suspensión hacen que obtengamos valores muy altos del esfuerzo umbral estático. Este resultado nos confirma las conclusiones obtenidas en

los estudios de sedimentación y redispersión y, además, está de acuerdo con las observaciones microscópicas mostradas en el epígrafe 3.3.4.

El aspecto más interesante a destacar en la figura 3.17 son las diferencias obtenidas usando platos lisos o rugosos. Como podemos observar estas diferencias son especialmente importantes a campo magnético nulo y a campos bajos (<15 kA/m). En ausencia de campo magnético la presencia de la capa de deslizamiento tiene un efecto muy importante: el esfuerzo umbral estático medido aumenta un orden de magnitud al usar la geometría rugosa (respecto a la lisa), tanto para la suspensión en AM (de 44 a 326 Pa) como para la suspensión en el LI2 (de 2 Pa a 13 Pa). En cambio, a medida que aumenta el campo magnético las diferencias obtenidas al usar ambas geometrías desaparecen progresivamente. Para campos magnéticos por encima de 15 kA/m obtenemos el mismo valor del esfuerzo umbral estático usando platos lisos y rugosos. Ello se debe a la formación de estructuras magnéticas, cada vez más rígidas, que hacen que desaparezca la capa de deslizamiento.

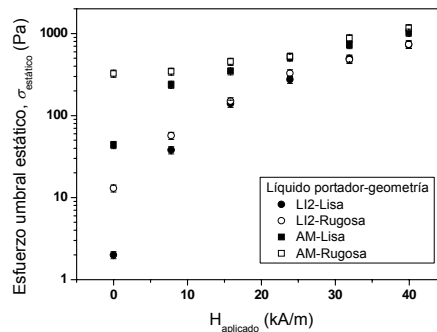


Figura 3.17. Esfuerzo umbral estático frente a la intensidad de campo magnético aplicado para suspensiones de partículas de Fe-CC ($\phi = 50\%$ vol.) en el LI2 o en AM. En la gráfica se muestran los resultados obtenidos usando diferentes superficies de medida (lisas o rugosas).

Como se ha mencionado anteriormente, también vamos a analizar la evolución del esfuerzo umbral dinámico (Bingham) con el campo aplicado. El esfuerzo umbral dinámico cuantifica el punto en el que todas las estructuras inducidas por el campo se rompen, por lo que es de esperar que no obtengamos diferencias significativas al usar platos lisos o rugosos. En la zona de flujo, y a partir de una determinada velocidad de deformación, la capa de deslizamiento

desaparecerá, de forma que una vez que se alcanza el valor del esfuerzo umbral dinámico dicha capa ya no debe existir y, por tanto, no deberíamos obtener diferencias al usar geometrías lisas o rugosas [Barnes (1995)]. En la figura 3.18 se representa el esfuerzo umbral dinámico en función del campo magnético aplicado para las dos suspensiones estudiadas y para ambos sistemas de medida. Analizando las curvas para cada una de las suspensiones por separado observamos que no existen diferencias significativas entre los valores obtenidos con las distintas geometrías, ya que con las barras de error los puntos se superponen. Este hecho queda justificado por el razonamiento previo: en la zona de flujo, a velocidades de deformación moderadas, no existe deslizamiento. Si comparamos los valores obtenidos para las dos suspensiones estudiadas observamos nuevamente que el esfuerzo umbral dinámico es mayor para el caso de la suspensión en AM, y que esta diferencia se hace menor a medida que aumenta el campo magnético. La razón es la misma que en el caso del esfuerzo umbral estático: el mayor grado de agregación en la suspensión en AM. Es importante destacar los altos valores de esfuerzos umbrales obtenidos para las suspensiones estudiadas: por ejemplo, para un campo de 39,9 kA/m tenemos valores del orden de 1000 Pa, quedando patente el interés que pueden tener las suspensiones altamente concentradas en aquellas aplicaciones en las que sea necesaria una fuerte respuesta MR.

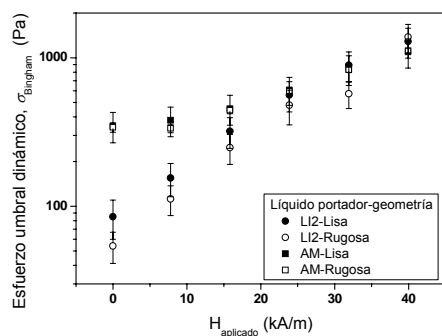


Figura 3.18. Esfuerzo umbral dinámico (Bingham) frente a la intensidad de campo magnético aplicado para suspensiones de partículas de Fe-CC en LI2 o en AM. Se muestran los resultados obtenidos usando diferentes superficies de medida (lisas y rugosas).

3.3.6 *Análisis magnetorreológico en estado oscilatorio*

Hasta ahora hemos estudiado el comportamiento magnetorreológico en estado estacionario, es decir, bajo aplicación de esfuerzos o velocidades de deformación constantes. En este apartado estudiaremos el comportamiento viscoelástico de las suspensiones. Para ello las suspensiones se someten a esfuerzos oscilatorios sinusoidales. Como se ha descrito en el apartado de materiales y métodos, se varían tanto la amplitud del esfuerzo como la frecuencia y se miden los valores del módulo elástico o de almacenamiento, G' , y del módulo viscoso o de pérdidas G'' . El primero de ellos, G' , está relacionado con la potencia elástica promedio acumulada en el sistema, mientras que el segundo, G'' está relacionado con la potencia viscosa disipada por el sistema [Barnes y cols. (1989)].

En las figuras 3.19 y 3.20 se muestran los valores obtenidos de G' y G'' en función de la amplitud del esfuerzo de cizalla (para una frecuencia de 1 Hz) para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2. En cada figura se muestran los resultados obtenidos con platos lisos y rugosos. Las diferentes curvas se corresponden con los campos magnéticos aplicados, desde 0 hasta 39,9 kA/m. Podemos observar que tanto G' como G'' muestran un comportamiento típico, independientemente del tipo de superficie de medida empleada: a bajas amplitudes de esfuerzo existe una zona plana que podemos identificar con la zona viscoelástica lineal (ZVL), seguida por una brusca caída que coincide con el comienzo de la zona viscoelástica no-lineal. El esfuerzo para el cual se produce el cambio abrupto en la pendiente se denomina esfuerzo crítico, y lo denotaremos mediante σ_c . El esfuerzo crítico se define como aquel para el cual se rompen las estructuras tridimensionales existentes en la suspensión. En las figuras 3.19 y 3.20 observamos como a medida que aumenta el campo magnético aplicado, G' y G'' también lo hacen: las estructuras inducidas por el campo magnético serán cada vez más fuertes, haciendo que la suspensión tenga una respuesta viscoelástica más intensa. Es importante destacar que, para todos los campos aplicados, el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso, lo que implica una

respuesta más elástica que viscosa del sistema. A pesar del comportamiento elástico dominante, los valores obtenidos para el módulo viscoso no son en absoluto despreciables. Existen diferentes teorías para explicar el aumento del módulo de pérdidas con la intensidad del campo magnético. Por ejemplo, según McLeish y cols. (1991) las cadenas de partículas que no alcanzan una longitud igual al espaciado existente entre los platos son las responsables del comportamiento viscoso de las suspensiones; al aplicar el campo magnético habrá cadenas que sólo estén unidas a uno de los platos de medida, quedando libres por uno de sus extremos, lo que daría lugar a un aumento de la respuesta viscosa del sistema. Por otro lado, Klingenberg (1993) propuso que el aumento del módulo elástico se debe a un movimiento no afín de las partículas dentro de una misma estructura que se extiende a lo largo de todo el gap. Al igual que ocurre con G' y G'' , el esfuerzo crítico también es mayor a medida que aumenta el campo aplicado. Las estructuras magnéticas formadas serán más rígidas a mayor campo, como consecuencia de una mayor energía de interacción magnética entre las partículas.

Se obtuvieron resultados similares a los mostrados en las figuras 3.19 y 3.20 para la suspensión de Fe-CC en AM, aunque no se muestran aquí por brevedad.

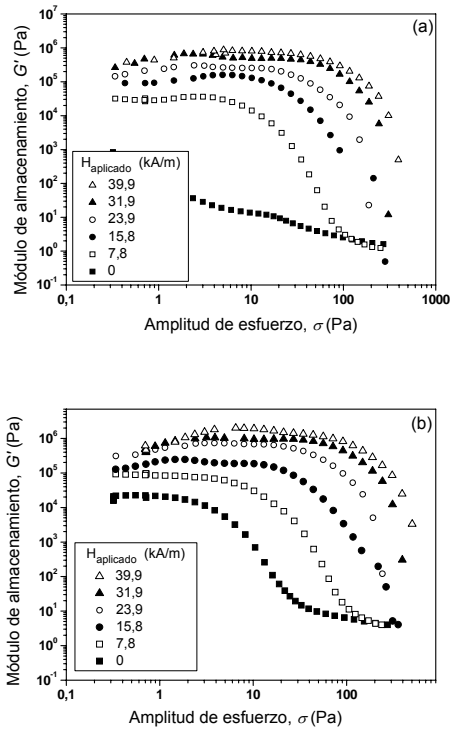


Figura 3.19. Módulo de almacenamiento, G' , en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal aplicado (frecuencia 1 Hz) para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2. (a) Medidas realizadas con la geometría lisa; (b) medidas realizadas con la geometría rugosa. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes campos magnéticos aplicados, indicados en la figura.

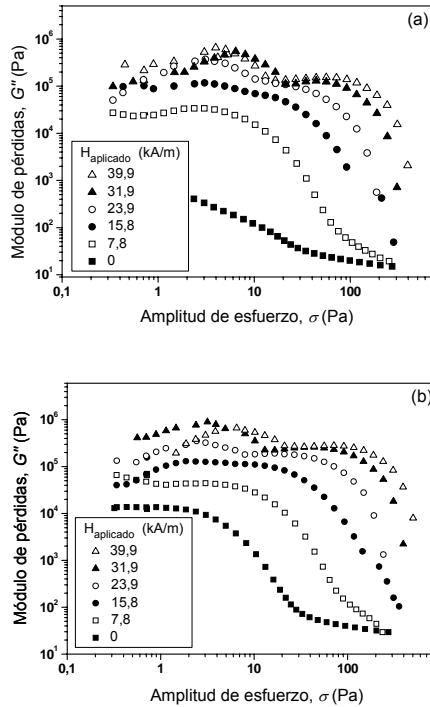


Figura 3.20. Módulo de pérdidas, G'' , en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal aplicado (frecuencia 1 Hz), para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2. (a) Geometría lisa, (b) geometría rugosa. Las diferentes curvas corresponden a los diferentes campos magnéticos aplicados.

Con objeto de analizar mejor el efecto de la rugosidad de la geometría usada, en la figura 3.21 se muestran los valores de G' en función de la amplitud del esfuerzo aplicado para todas las suspensiones y geometrías estudiadas, sin campo aplicado (figura 3.21a) y bajo un campo magnético aplicado de intensidad 39,9 kA/m (figura 3.21b). Como se puede observar, en ausencia de campo magnético, los valores de G' obtenidos en la ZVL son apreciablemente mayores cuando se usa la geometría rugosa; esta diferencia puede llegar a ser incluso superior a un orden de magnitud (por ejemplo, en ausencia de campo magnético el valor de G' en la ZVL para la suspensión en AM, usando la geometría rugosa es de 730 KPa, mientras que si usamos la lisa es de 30 KPa). Esto se debe, como ya señalamos en los experimentos de viscosimetría, a que usando la geometría rugosa evitamos los efectos de la lubricación debidos a la capa de deslizamiento. En cambio, en presencia de campo

magnético aplicado, las diferencias entre las medidas obtenidas con ambas geometrías se minimizan, debido a la desaparición de la capa de deslizamiento y a una mayor interacción de las estructuras inducidas por el campo en la suspensión con el sistema de medida. Resultados similares, no mostrados aquí por brevedad, se obtienen para G'' .

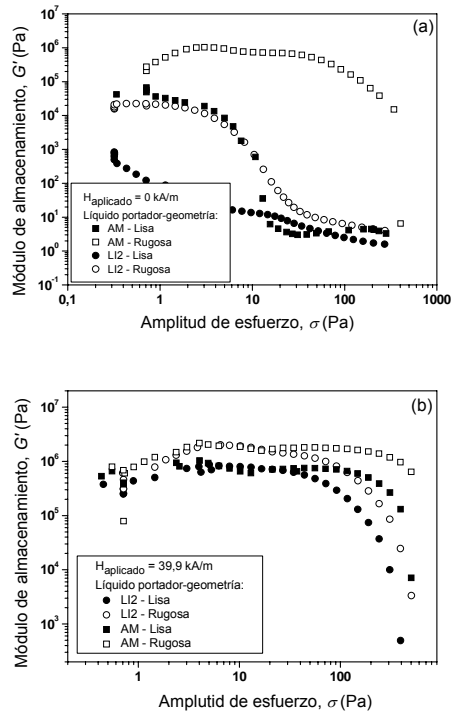


Figura 3.21. Representación del módulo de almacenamiento, G' , en función de la amplitud del esfuerzo sinusoidal aplicado (frecuencia 1 Hz). La geometría utilizada y el líquido portador usado en las suspensiones medidas están indicados en la gráfica. Intensidad del campo magnético aplicado: (a) $H_{\text{aplicado}} = 0$ kA/m; (b) $H_{\text{aplicado}} = 39,9$ kA/m.

A continuación analizaremos en más detalle el efecto del campo magnético aplicado. En la figura 3.22 se muestran los valores de G' y G'' correspondientes a la ZVL en función de la intensidad del campo magnético aplicado. Como se puede observar, en el caso de las suspensiones en el LI2 tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdidas presentan una tendencia creciente a medida que lo hace la intensidad del campo, como consecuencia del aumento de la rigidez de la suspensión

al endurecerse las estructuras magnéticas inducidas por el campo. Por otro lado, en el caso de la suspensión en AM las tendencias de G' y G'' son menos claras. Esto se debe, en parte, a los altos valores de G' y G'' en ausencia de campo, prueba una vez más del alto estado de agregación que presenta dicha suspensión. Por último, hemos de destacar que una vez más se hace evidente la presencia de deslizamiento: en ausencia de campo magnético aplicado los valores de G' y G'' son mucho mayores cuando usamos la geometría rugosa. Asimismo, las diferencias obtenidas con ambas geometrías se hacen más pequeñas al aumentar la intensidad del campo magnético. Comparando ambas partes de la figura 3.22, (a) y (b), se puede observar que los valores de G' son mayores que los de G'' , lo que implica una respuesta elástica dominante en las suspensiones.

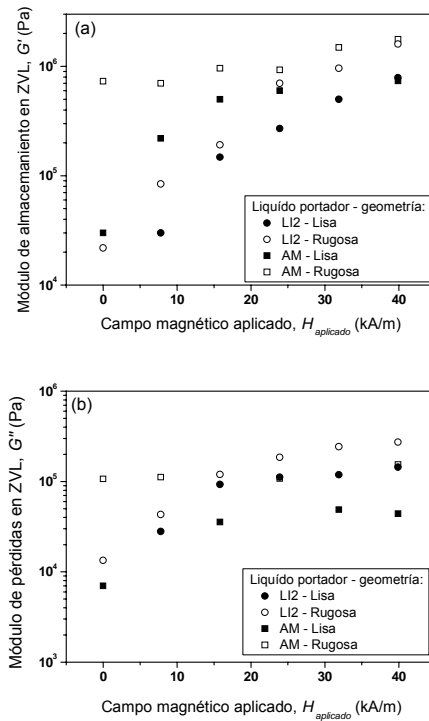


Figura 3.22. Representación del módulo de almacenamiento, G' , (a), y del módulo de pérdidas, G'' , (b), correspondientes a la ZVL, en función del campo magnético aplicado (datos obtenidos a partir de curvas como las de las figuras 3.19 y 3.20). Las diferentes curvas se corresponden con las geometrías de medida y líquidos portadores indicados en la gráfica.

Por otro lado, la figura 3.23 muestra la variación del esfuerzo crítico, σ_c , con el campo aplicado. Como era de esperar, σ_c aumenta a medida que lo hace el campo magnético aplicado. Para cada una de las suspensiones estudiadas, los valores obtenidos usando las diferentes geometrías son similares, excepto en ausencia de campo magnético, donde el deslizamiento tendrá un efecto más importante. En este caso ($H_{\text{aplicado}} = 0$ kA/m) el esfuerzo crítico obtenido es mayor cuando se usa la geometría rugosa. Vemos como usando la geometría lisa se puede llegar a subestimar σ_c considerablemente: para el caso de la suspensión preparada en AM la diferencia llega a ser de más de un orden de magnitud. A medida que aumenta el campo, las diferencias obtenidas entre ambas geometrías se hacen despreciables. Hemos de destacar que los valores de σ_c obtenidos para la suspensión en AM son considerablemente mayores que los de la suspensión en el LI2 para todo el rango de campos magnéticos estudiados.

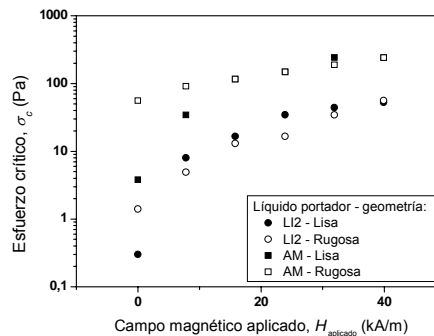


Figura 3.23. Representación del esfuerzo crítico, σ_c , en función del campo magnético aplicado. σ_c se ha obtenido a partir de curvas como las de las figuras 3.19 y 3.20. Las diferentes curvas se corresponden con las geometrías de medida y líquidos portadores indicados en la gráfica.

Otro de los aspectos analizados en el presente capítulo es la variación de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia del esfuerzo oscilante. En la mayoría de los fluidos MR, la dependencia de G' y G'' con la frecuencia sigue un comportamiento tipo Maxwell: el módulo de almacenamiento aumenta monótonamente con la frecuencia, encontrándose una zona plana final a altas frecuencias, mientras que el módulo de pérdidas

presenta un máximo a frecuencias intermedias. Para fluidos electrorreológicos algunos autores han encontrado que el módulo de almacenamiento es independiente de la frecuencia para grandes campos eléctricos aplicados [Jordan y cols. (1992), Parthasarathy y cols. (1994), Parthasarathy y Klingenberg (1996)] y, al menos, un orden de magnitud mayor que el módulo de pérdidas. En la figura 3.24 se muestran los valores del módulo de almacenamiento de la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2 en función de la frecuencia de oscilación para una amplitud del esfuerzo de 2 Pa (ZVL) y para diferentes campos magnéticos aplicados. Como se puede observar, tanto para la geometría lisa como para la rugosa, existe un aumento de G' con la frecuencia sin llegarse a obtener la zona plana final citada anteriormente. Para los campos más altos el aumento en G' es más ligero que el obtenido en ausencia de campo, o para bajos campos. También se obtuvieron los valores del módulo de pérdidas, que no se muestran por brevedad; solo mencionar que se presenta una tendencia similar a la mostrada en la figura 3.24 para G' . El aumento de G'' con la frecuencia es, no obstante, menos notable que el de G' . En ninguno de los casos estudiados hemos observado el citado máximo de G'' a frecuencias intermedias. Además, los valores de G'' son menores que los de G' , para todos los experimentos realizados, lo que nos indica, una vez más, el dominio de la respuesta elástica en la suspensión bajo la aplicación de campos magnéticos.

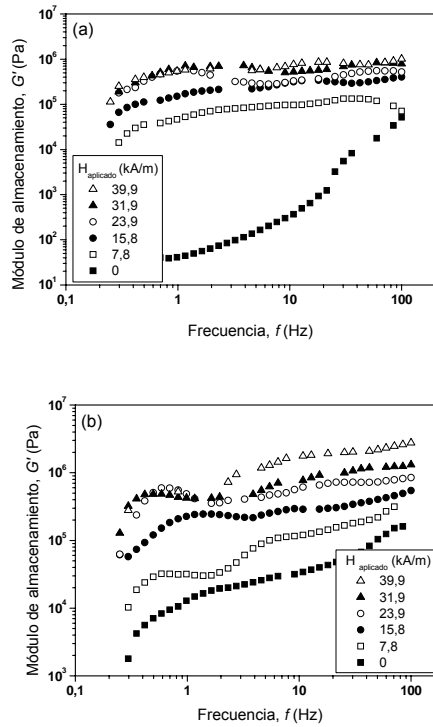


Figura 3.24. Representación del módulo de almacenamiento, G' , en función de la frecuencia de oscilación, en experimentos de oscilometría (amplitud de esfuerzo de 2 Pa), para la suspensión de partículas de Fe-CC en el LI2. (a) Geometría lisa; (b) geometría rugosa. La intensidad del campo magnético aplicado está indicada en la figura.

Finalmente, si analizamos las diferencias entre las medidas obtenidas con ambas geometrías, observamos que éstas son especialmente notables en ausencia de campo magnético aplicado. En la figura 3.25 mostramos los valores del módulo de almacenamiento en función de la frecuencia para las dos suspensiones estudiadas y para ambos sistema de medida empleados, tanto en ausencia (figura 3.25a) como en presencia de campo magnético aplicado (figura 3.25b). Lo más destacable es que, para las dos suspensiones estudiadas, usando la geometría rugosa el módulo de almacenamiento obtenido es siempre mas elevado, tanto si existe campo magnético aplicado como si no. Ello nos indica, una vez más que, al determinar el módulo de almacenamiento en función de la frecuencia, se

subestima su valor cuando se usa la geometría lisa como consecuencia del deslizamiento en paredes. Para el módulo de pérdidas se obtiene el mismo comportamiento, aunque las gráficas no se muestran por brevedad.

Terminaremos comparando los oscilogramas obtenidos en las suspensiones con LI o con AM. En ausencia de campo magnético aplicado (figura 3.25a), para la suspensión en el LI2, se observa como las diferencias entre las curvas correspondientes a la geometría lisa y rugosa llegan a ser incluso de 2 órdenes de magnitud en algunas frecuencias. En el caso de la suspensión en AM estas diferencias son menores, aproximadamente de un orden de magnitud. Debido al alto grado de agregación de esta suspensión, los valores de G' obtenidos en ausencia de campo son considerablemente mayores que los obtenidos para la suspensión en el LI2. En la figura 3.25b se observa como al aplicar el campo magnético todas las curvas se acercan, debido a la desaparición de la capa de lubricación, al igual que ocurría en las medidas de viscosimetría y en los barridos de amplitud de esfuerzo oscilatorio. Resultados similares se encontraron para el módulo de pérdidas.

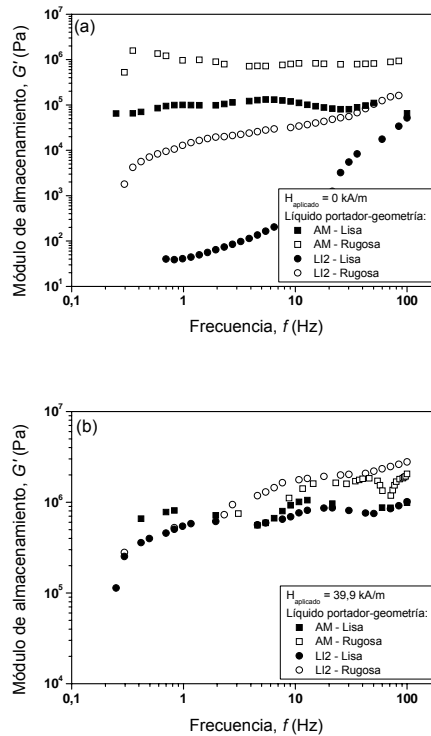


Figura 3.25. Representación del módulo de almacenamiento, G' , en función de la frecuencia de oscilación en experimentos de oscilometría (amplitud de esfuerzo de 2 Pa), para suspensiones de partículas de Fe-CC en los líquidos portadores indicados. Las geometrías de medida se indican en la gráfica. (a) $H_{aplicado} = 0$ kA/m; (b) $H_{aplicado} = 39,9$ kA/m.

3.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se han analizado los procesos de sedimentación y redispersión, el estado de agregación y el comportamiento magnetorreológico de suspensiones de partículas micrométricas de hierro en líquidos iónicos. Se han usado dos líquidos iónicos diferentes (con alta (LI1) y baja conductividad eléctrica (LI2)) y dos tipos de partículas de hierro (con y sin recubrimiento de sílice). Se ha estudiado el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones en estado estacionario y oscilatorio, y se han analizado los efectos del fenómeno de deslizamiento en paredes. Para ello se han usado dos geometrías de medida de platos paralelos con dos tipos de superficies: lisas y rugosas. Todos los resultados obtenidos han sido comparados con

los correspondientes a una suspensión magnetorreológica convencional, en la que el líquido portador era un aceite mineral (AM). Las principales conclusiones que se derivan del trabajo realizado son:

- De las medidas de viscosidad y ángulo de contacto y de los experimentos de sedimentación y redispersión se puede concluir que el uso de líquidos iónicos como portadores mejora la estabilidad y la redispersión de suspensiones concentradas de partículas de hierro. Concretamente, cuando el portador es el líquido iónico de baja conductividad (LI2), las suspensiones son más estables y los sedimentos formados se redispersan mejor que usando otros líquidos portadores (LI1, AM). La suspensión que contiene partículas recubiertas de sílice (Fe-CC) en el LI2 muestra la mayor estabilidad coloidal.

- De las observaciones microscópicas se puede deducir que la suspensión de Fe-CC en el LI2 es la que tiene un menor grado de agregación en ausencia de campo magnético aplicado. En presencia de campo magnético dicha suspensión muestra estructuras de partículas más ordenadas que aquellas formadas cuando se usan partículas de Fe-HS u otro tipo de líquido portador (AM, LI1).

- Las suspensiones de partículas de Fe-CC en AM y en el LI2 tienen un comportamiento MR típico, caracterizado por un esfuerzo umbral que aumenta a medida que se incrementa la intensidad del campo magnético aplicado. Además, podemos concluir que la suspensión de Fe-CC en AM está altamente agregada en ausencia de campo magnético aplicado, puesto que presenta un alto valor del esfuerzo umbral estático en estas condiciones. En cambio, la suspensión de Fe-CC en el LI2 presenta, en ausencia de campo magnético aplicado, valores del esfuerzo umbral estático cercanos a cero. A medida que aumenta el campo magnético las diferencias entre los esfuerzos umbrales desarrollados por ambas suspensiones se hacen más pequeñas. Comparando los resultados obtenidos trabajando con superficies de medida lisas y rugosas se deduce que existe

deslizamiento cuando se utilizan superficies lisas, y que éste tiene un importante efecto sobre las propiedades reológicas medidas. Para campos bajos o nulos, el esfuerzo umbral estático medido es aproximadamente un orden de magnitud menor cuando las medidas se realizan con la geometría lisa en lugar de la rugosa. Al aumentar la intensidad del campo magnético aplicado las diferencias entre las medidas obtenidas con ambos tipos de superficies desaparecen progresivamente, puesto que la formación de estructuras inducidas por el campo magnético hace que desaparezca la capa de deslizamiento. Por el contrario, hemos de destacar que, para las dos suspensiones estudiadas, no existen diferencias en el esfuerzo umbral dinámico al usar geometrías lisas o rugosas. De los datos de viscosidad se concluye que usando superficies lisas se subestima la viscosidad en ausencia de campo o a campos bajos. A medida que aumenta el campo aplicado las diferencias desaparecen.

- Mediante el análisis reológico realizado en régimen oscilatorio se confirma una vez más el alto grado de agregación irreversible de la suspensión en AM, ya que los valores de G' y G'' obtenidos en ausencia de campo magnético son demasiado altos. Tanto para la suspensión en AM como para la suspensión en el LI2, los módulos viscoelásticos presentan un comportamiento típico de fluidos MR. Sus dependencias con la amplitud del esfuerzo consisten en una región plana inicial (zona viscoelástica lineal, ZVL) seguida de una fuerte caída, que indica el principio de la zona viscoelástica no-lineal. Teniendo en cuenta el análisis realizado con las diferentes superficies de medida se puede concluir que el uso de superficies lisas lleva a una subestimación de los valores de G' y G'' en la ZVL. Esta subestimación se hace más pequeña a medida que se incrementa la intensidad del campo aplicado. Finalmente, hemos de destacar que existe una subestimación del esfuerzo crítico en ausencia de campo magnético aplicado cuando se usa la geometría lisa.

- Respecto del análisis de los módulos viscoelásticos en función de la frecuencia cabe destacar que, para la suspensión en el LI2, tanto el módulo de almacenamiento como el de pérdidas aumentan a medida que lo hace la frecuencia, aunque dicho aumento es menos notable para el módulo de pérdidas. Los valores de G' y G'' también aumentan a medida que incrementamos la intensidad del campo magnético aplicado. En cambio, para la suspensión en AM los módulos viscoelásticos permanecen aproximadamente constantes a medida que se varía la frecuencia. Además, para esta suspensión, las diferencias entre las curvas obtenidas bajo diferentes campos magnéticos aplicados son mínimas, con curvas que están prácticamente superpuestas. Esto se debe probablemente al alto grado de agregación inicial de la suspensión en AM. Por último, hemos de destacar que, al usar la geometría lisa, la existencia de deslizamiento hace que se subestime el valor de los módulos viscoelásticos, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético aplicado.

CAPÍTULO 4

*Magnetorreología de suspensiones de microfibras magnéticas**

En este capítulo se analiza el comportamiento MR de suspensiones de microfibras magnéticas. Los resultados se comparan con los de una suspensión MR convencional, compuesta por micropartículas con forma esférica. Para explicar las curvas de flujo obtenidas experimentalmente, se propone un modelo teórico microestructural basado en la formación de agregados cilíndricos de partículas que se extienden entre las superficies del sistema de medida. Este modelo considera la existencia de fuerzas hidrodinámicas y magnéticas, y sus momentos sobre cada uno de los agregados. Experimentalmente, para bajos números de Mason (Mn), las curvas de flujo tienen una fuerte pendiente creciente inicial, que se corresponde con la inclinación y estiramiento de los agregados. Para Mn mayores (agregados no confinados) las suspensiones muestran un comportamiento tipo Bingham. Por otra parte, el esfuerzo umbral es aproximadamente tres veces mayor para las suspensiones de microfibras que para las de microesferas. Para los campos magnéticos aplicados, la mayor susceptibilidad magnética de los agregados formados por microfibras con respecto a los de microesferas es, según el modelo teórico propuesto, la causa de dicho aumento. Por último, se comparan las predicciones teóricas para las curvas de flujo y el esfuerzo umbral obtenido experimentalmente.

* Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en: Gómez-Ramírez A., Kuzhir P., López-López M. T., Bossis G., Meunier A. y Durán J. D. G., *J. Rheol.*, **55**, 43 (2011).

4.1 INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas las aplicaciones de las partículas magnéticas se han extendido a diferentes campos, entre los que cabe destacar su uso como portadores para fármacos [Durán y cols. (2008a)], en sistemas de almacenamiento de información [Ross y cols. (2001)] o en la fabricación de biomateriales [Gupta y cols. (2008)]. Para el correcto desarrollo de la mayoría de las aplicaciones tecnológicas de tales partículas es necesario tener un control preciso sobre su tamaño, su grado de monodispersión, y su comportamiento ferro- o supermagnético. Existe en la actualidad un creciente interés en la preparación y el estudio de partículas magnéticas con formas anisótropas, especialmente con forma fibrilar, debido, en parte, al hecho de que su anisotropía permite controlar su orientación mediante campos magnéticos [Wang (2008), Wilhelm y cols. (2005)]. Además, en el campo de la magnetorreología, las fibras magnéticas ya representan una de las mejores opciones [López-López y cols. (2007)]. En los últimos años han sido varios los trabajos publicados en los que se muestra un aumento del esfuerzo umbral [Bell y cols. (2008), Bell y cols. (2010), de Vicente y cols. (2009), Gómez-Ramírez y cols. (2009), López-López y cols. (2007), López-López y cols. (2009)] y una disminución de la velocidad de sedimentación [Bell y cols. (2007), Ngatu y cols. (2008)] al usar microfibras magnéticas en lugar de microesferas como fase sólida en suspensiones MR. Dicho fenómeno podría deberse a la mayor fricción entre las superficies de las microfibras, lo que conllevaría esfuerzos umbrales mayores [Kuzhir y cols. (2009), López-López y cols. (2009)].

Puesto que las propiedades físicas de los fluidos MR dependen de la forma y del tamaño de las partículas magnéticas que los constituyen, en este capítulo nos centraremos en el efecto de la forma de las partículas sobre las propiedades reológicas de suspensiones MR. Se estudiarán suspensiones compuestas por micropartículas con forma esférica y fibrilar. Además, presentamos un modelo teórico microestructural para la predicción de las propiedades reológicas, en estado estacionario, de las suspensiones compuestas por microfibras. Para el desarrollo del nuevo modelo teórico tendremos en cuenta otros modelos anteriores. Por ejemplo, Kuzhir y cols. (2009), para explicar el aumento del esfuerzo umbral debido a la fricción entre fibras,

consideraron que en la zona de preflujo existe un régimen cuasiestático de la deformación. Dichos autores obtuvieron teóricamente las curvas de esfuerzo frente a deformación para diferentes tipos de microestructuras e identificaron los valores de esfuerzo umbral con los del esfuerzo obtenido a una deformación crítica, para la cual se produce la ruptura de una estructura dada. De Vicente y cols. (2009) propusieron otro modelo teórico para el cálculo del esfuerzo umbral estático y del módulo de almacenamiento. Estos autores consideraron desplazamientos afines de las fibras bajo deformación, y calcularon el esfuerzo umbral a partir de las fuerzas dipolares magnéticas que existen entre las microfibras y que deben ser superadas para conseguir la separación de las mismas. Aunque ambas teorías predicen adecuadamente los valores del esfuerzo umbral estático a alto valor de campo magnético, no permiten reproducir correctamente la forma de las curvas de flujo, es decir, el comportamiento de las suspensiones una vez que se ha superado el esfuerzo umbral. En relación con esto es destacable el hecho de que el efecto de la velocidad de deformación sobre las propiedades reológicas de las suspensiones de microfibras siempre ha sido modelado usando un régimen de flujo tipo Bingham, sin considerar el régimen intermedio de bajas velocidades de deformación en el que existe una disipación viscosa alrededor de los agregados antes de su primera ruptura.

En este capítulo se investiga el comportamiento en régimen de flujo de suspensiones de microfibras magnéticas. El objetivo del estudio llevado a cabo es analizar el efecto de la velocidad de deformación sobre la microestructura y el comportamiento reológico de las suspensiones de microfibras en presencia de campo magnético aplicado. Para ello se obtuvieron las curvas de flujo de suspensiones, semidiluidas y concentradas, de microfibras de cobalto, estabilizadas con estearato de aluminio. Las medidas se realizaron aumentando y disminuyendo posteriormente el esfuerzo aplicado, con el fin de estudiar la posible histéresis que puedan presentar las suspensiones como consecuencia de la fricción entre fibras. Para explicar los resultados experimentales obtenidos se ha desarrollado un modelo teórico. Dicho modelo supone que, al igual que ocurre en el caso de los fluidos MR convencionales, bajo campo aplicado y debido a la atracción magnética entre fibras, éstas forman agregados de forma alargada. El tamaño y la orientación de dichos agregados vendrán definidos respectivamente por los equilibrios entre las fuerzas y momentos

magnéticos e hidrodinámicos que actúan sobre dichos agregados [Martin y Anderson (1996)]. Para campos magnéticos altos, el modelo teórico debería tener en cuenta la fricción entre las fibras dentro de los agregados, puesto que ésta puede hacer que aumente la oposición al flujo de la suspensión. Sin embargo, por simplicidad en el modelo, y al trabajar con campos de baja intensidad, no se ha tenido en cuenta dicha fricción. A lo largo del capítulo se justificará esta hipótesis, para las condiciones experimentales que se dan a altos números de Mason. Otra de las características diferenciadoras más importantes del modelo teórico presentado es que se ha tenido en cuenta el efecto del confinamiento de los agregados por las superficies del sistema de medida.

El capítulo se estructura de la siguiente forma: en primer lugar se describen los materiales y métodos experimentales utilizados. A continuación se exponen los fundamentos del modelo teórico desarrollado y, posteriormente, se discuten los resultados experimentales. Por último, al final del capítulo, se adapta el modelo teórico a suspensiones MR convencionales (compuestas por micropartículas de forma esférica) y se realiza una comparación entre los resultados obtenidos para suspensiones de microesferas y de microfibras.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Materiales

Las microfibras de cobalto necesarias para la preparación de las suspensiones fueron obtenidas mediante un proceso de síntesis en poliol [Fiévet (2000)]. En concreto, la reducción de los iones de cobalto tuvo lugar en una mezcla de polioles (50% de etilenglicol y 50% de dietilenglicol) en ebullición, en presencia de un campo magnético aplicado. Tanto el proceso de síntesis como la caracterización morfológica y magnética de las partículas se describen detalladamente en López-López y cols. (2007). En la figura 4.1 se muestra una fotografía SEM de las partículas donde se puede observar su morfología. Como se puede apreciar las partículas presentan una forma fibrilar, con longitud y diámetro $2l = 37 \pm 3 \mu\text{m}$ y $2a = 4,9 \pm 1,0 \mu\text{m}$, respectivamente. Así, la razón $l / a = 7,6 \pm 2,1$. También se sintetizaron partículas

esféricas de cobalto, mediante un procedimiento similar, en ausencia de campo magnético aplicado, y con un diámetro medio $1,34 \pm 0,40 \mu\text{m}$. En la figura 4.2 se muestra la curva de magnetización de las microfibras y las microesferas. Estas curvas muestran que no existen diferencias significativas entre las propiedades magnéticas de las fibras y las esferas.

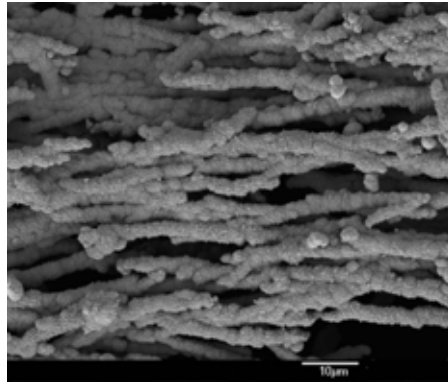


Figura 4.1. Fotografía SEM de las microfibras de cobalto sintetizadas. Longitud de la barra $10\mu\text{m}$.

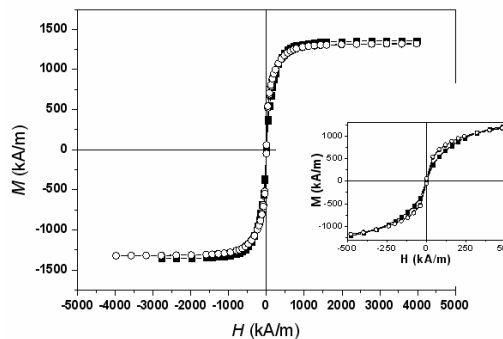


Figura 4.2. Ciclo de histéresis magnética de las microfibras (○) y microesferas (■).

Como medio de dispersión para la preparación de las suspensiones se usó un aceite de silicona de viscosidad (a $25\text{ }^\circ\text{C}$) $\eta_0 = 0,479 \pm 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Rhodorsil ®; VWR International). Para estabilizar las suspensiones se utilizó estearato de aluminio, AlSt (grado técnico, Sigma-Aldrich), como surfactante.

4.2.2 Preparación de las suspensiones

Se prepararon suspensiones con un 5 % y con un 10 % vol. de microfibras de cobalto, y también una suspensión con un 5 % vol. en el caso de las microesferas. En todos los casos, la concentración de AlSt usada fue de 0,007 gramos por cada gramo de cobalto. La preparación de las suspensiones se llevó a cabo como se describe a continuación: (i) inicialmente se mezclaron las cantidades necesarias de agente estabilizante y aceite de silicona en botes de polietileno; (ii) posteriormente se añadieron las cantidades necesarias de micropartículas de cobalto; (iii) las mezclas se agitaron manualmente y sumergidas en un baño de ultrasonidos; (iv) el paso anterior se repitió varias veces hasta que las muestras quedaron completamente homogeneizadas; (v) por último, para asegurar la adsorción del AlSt en la superficie de las partículas, las suspensiones se mantuvieron bajo agitación mecánica (50 rpm) durante 24 h a 25 °C.

4.2.3 Magnetorreología

Para estudiar las propiedades MR de las suspensiones se usó un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS150 (Alemania) con una geometría de platos paralelos. El diámetro de los platos usados era de 35 mm y la separación entre ellos de 0,2 mm. Con un solenoide especialmente diseñado para este reómetro se aplicaron campos magnéticos cuya intensidad se varió en el rango 0 - 30,6 kA/m. El campo magnético se aplicó en dirección perpendicular a los platos del reómetro. Todos los experimentos se realizaron a 20 °C. Antes de realizar cada una de las medidas, las suspensiones se homogeneizaron mediante agitación mecánica y un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Al inicio de cada experimento las suspensiones se sometieron a una precizalla a 50 s^{-1} durante 1 minuto. Inmediatamente después, se aplicó el campo magnético necesario en cada caso, y se dejó un tiempo de espera, sin cizallar, de 1 minuto de duración. Posteriormente, las suspensiones se sometieron a un ciclo de esfuerzos: primero se aplicó una rampa creciente de esfuerzos, desde 0,1 Pa hasta un valor máximo que dependía en cada caso de la intensidad del campo magnético aplicado. Después, se aplicó una rampa de esfuerzos en sentido decreciente. En cada

caso se midió la velocidad de deformación resultante. Tanto al aumentar el esfuerzo como al disminuirlo, el tiempo durante el que cada esfuerzo estuvo aplicado fue suficientemente prolongado como para que la suspensión alcanzara el estado estacionario, lo que significa que las fluctuaciones en la velocidad de deformación en ningún caso excedieran el 5 % de su valor medio.

4.3 MODELO TEÓRICO

4.3.1 Modelo microestructural

Supongamos que tenemos una suspensión MR compuesta por microfibras, situada entre dos planos infinitos con un perfil de velocidad dado por $v_y = \dot{\gamma}z$, como se muestra en la figura 4.3a. Además, supongamos que existe un campo magnético de intensidad H_0 aplicado perpendicularmente a los planos que confinan la suspensión.

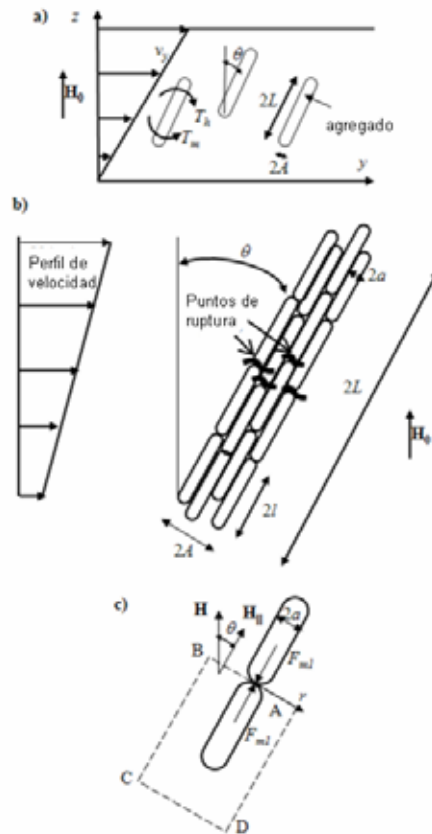


Figura 4.3. Modelo geométrico para la suspensión de microfibras. (a) Esquema bajo condiciones de flujo. (b) Esquema de uno de los agregados formados en la suspensión. Al aplicar un campo magnético, las fibras se unen formando agregados, que se desplazan con el flujo sin rotar. La orientación de cada uno de ellos está definida por el equilibrio entre los momentos magnético e hidrodinámico que actúan sobre él, T_m y T_h respectivamente. Cuando existan fuerzas de tensión hidrodinámica suficientemente grandes, los agregados se romperán cerca de su sección central, estando su relación de aspecto, L/A , definida por el equilibrio entre las fuerzas hidrodinámicas y magnéticas. En la parte (c) de la figura se muestra un esquema del contacto que existe entre dos fibras. F_{m1} representa la fuerza entre las dos fibras, y se calcula integrando el tensor de Maxwell en el contorno ABCD.

Se establecen las siguientes suposiciones:

- (1) Las fibras tienen forma cilíndrica, con longitud $2l$ y radio a . En presencia de campo magnético se atraen entre sí formando agregados de

forma alargada, que estarán compuestos por cadenas de fibras (figura 4.3a). Inicialmente vamos a suponer que dichos agregados tienen longitud $2L$ y radio A . Además, supondremos que las fibras en los agregados se sitúan paralelamente entre sí y que, por tanto, están perfectamente empaquetadas, como se observa en la figura 4.3b. La fracción de volumen interna en tales agregados se puede estimar como $\Phi_a = \pi^2 / 12$ [Bideau y cols. (1983)].

- (2) Bajo condiciones de flujo los agregados tienden a orientarse en la dirección del flujo, mientras que, con campo magnético aplicado los agregados tenderán a orientarse en la dirección de éste (figura 4.3). Vamos a suponer que los agregados se mueven de forma afín con el flujo, sin rotar (la validez de esta hipótesis será comprobada al final de esta sección). De esta forma podemos suponer que las fibras se situarán en el plano y-z inclinadas un determinado ángulo θ , respecto de la dirección del campo (eje z). Dicho ángulo, θ , estará definido por el balance entre los momentos de las fuerzas hidrodinámica y magnetostática. Dicho balance sólo será válido cuando las cadenas de fibras estén en el plano y-z. Esta suposición es consistente con la teoría de Okagawa y cols. (1974), quienes mostraron que bajo condiciones de flujo estacionario, elipsoides polarizados eléctricamente se sitúan en el plano formado por el vector velocidad y el vector campo eléctrico.
- (3) Las fuerzas magnéticas tienden a hacer que los agregados crezcan, mientras que el flujo tiende a romperlos. La longitud de los agregados estará definida por el balance entre las fuerzas hidrodinámicas y magnéticas sobre los agregados (figura 4.3b). Esta hipótesis ha sido previamente usada en varias teorías para predecir el comportamiento reológico de fluidos MR compuestos por partículas esféricas [Kuzhir y cols. (2003), Martin y Anderson (1996), Shulman y Kordonsky (1982), Volkova (1998)].

- (4) Las colisiones, contactos y fuerzas hidrodinámicas entre fibras no se tienen en cuenta. Estrictamente, esta afirmación es sólo válida para suspensiones diluidas, que en el caso de suspensiones de fibras se traduce en una fracción de volumen, $\Phi < (A/L)^2$. Según la teoría aquí desarrollada, la razón A/L varía con la velocidad de deformación en el rango, $0,02 < A/L < 0,13$ para el campo magnético aplicado más alto, $H_0 = 30,6$ kA/m, por lo que, $0,004 < (A/L)^2 < 0,017$. Por tanto, para las suspensiones aquí estudiadas, que contienen un 5% y un 10% vol. de fibras, estaríamos en un régimen semidiluido, $(A/L)^2 \ll \Phi \ll A/L$, e incluso concentrado $\Phi > A/L$. Sin embargo, las teorías de Batchelor (1971) y Shaqfeh and Frederikson (1990) muestran que las interacciones hidrodinámicas entre fibras no-Brownianas no tienen una contribución muy significativa sobre la viscosidad de suspensiones semidiluidas. Por tanto, las expresiones derivadas bajo esta suposición se pueden aplicar en dicho régimen (semidiluido) sin introducir errores importantes. Además, debido a la alineación de las fibras en la dirección del campo magnético, las colisiones y contactos entre las mismas serán menos probables que si hubiese una distribución isótropa. De esta forma podemos considerar que la teoría para suspensiones de fibras diluidas puede llegar a ser una buena aproximación para suspensiones más concentradas, aunque, más adelante, mostraremos que dicha aproximación deja de ser válida para suspensiones con una concentración del 10% vol. de fibras.
- (5) Las interacciones magnéticas se calculan mediante la teoría de Maxwell-Garnet [Berthier (1993), Maxwell-Garnett (1904)]. De acuerdo con esta teoría, los agregados están inmersos en un medio, bajo un campo magnético de intensidad, promediada para toda la suspensión, H . Para cada uno de los agregados se tiene en cuenta que los agregados más cercanos crearán un campo local, H_L , que puede ser mayor que el campo H , y que tendrá un efecto importante en las interacciones magnéticas de corto alcance. El campo local, H_L , magnetiza los agregados en tal

medida que la dependencia de su momento magnético, m , es mayor con H_L que con H . El momento de las fuerzas magnéticas que actúa sobre cada uno de los agregados se define como el producto vectorial del momento magnético del agregado y el campo medio: $\mathbf{T}_m = \mathbf{m} \times \mathbf{H}$. Usando la teoría de Maxwell-Granet, se obtiene la siguiente expresión para el momento de las fuerzas magnéticas (véase apéndice A):

$$T_m = \Phi_a \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \mu_0 H^2 \sin \theta \cos \theta V_a \quad (4.1)$$

donde Φ es la fracción de volumen de las fibras en la suspensión, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m es la permeabilidad magnética del vacío, $V_a = 2\pi A^2 L$ es el volumen de los agregados y χ_f es la susceptibilidad magnética de una fibra. Puesto que las fibras usadas son de un material magnético no lineal (cobalto), su susceptibilidad magnética será una función del campo magnético dentro de las mismas (H_f). Por otro lado, los campos H , H_L y H_f son funciones del campo magnético externo H_0 , del ángulo de orientación de las fibras, θ , y de la fracción de volumen de fibras en la suspensión. Los cálculos de todos estos parámetros se resumen en el apéndice A.

- (6) Al momento de las fuerzas magnéticas se opone el momento de las fuerzas hidrodinámicas que, usando la teoría de cuerpos delgados de Batchelor (1970) para régimen semidiluido, se puede expresar como:

$$T_h = \frac{8\pi L^3 f^\perp}{3 \ln(2L/A)} \eta_0 \dot{\gamma} \cos^2 \theta \quad (4.2)$$

donde η_0 es la viscosidad del líquido portador, $f^\perp = (1 + 0,64\varepsilon)/(1 - 0,5\varepsilon)$ un coeficiente adimensional y $\varepsilon = \ln^{-1}(2L/A)$.

- (7) Bajo flujo, las fuerzas de tensión hidrodinámica harán que los agregados se rompan por su punto más débil. Dicho punto estará localizado en la sección central de los agregados, puesto que es donde las tensiones hidrodinámicas serán máximas (figura 4.3b). La fuerza de tensión

hidrodinámica que actúa en ese punto del agregado, y que tiende a romperlo por su punto medio se puede expresar como:

$$F_h = \frac{\pi L^2 f_2^{\parallel}}{\ln(2L/A)} \eta_0 \dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta \quad (4.3)$$

siendo $f_2^{\parallel} = (1 + 0.5\varepsilon)/(1 - 1.5\varepsilon)$.

- (8) La ruptura del agregado se produce debido a la ruptura de los enlaces entre numerosas fibras vecinas (figura 4.3b). Es decir, la fuerza de cohesión de cada uno de los agregados es la suma de las fuerzas magnéticas que actúan entre las microfibras en contacto. Inicialmente vamos a calcular la fuerza de atracción entre dos fibras que están en contacto, para ello usaremos la teoría desarrollada por Ginder y cols. [Bossis y cols. (2002), Ginder y Davis (1994); Ginder y cols. (1996)]. Vamos a considerar dos fibras que están en contacto por sus extremos, y vamos a suponer que las fibras vecinas se sustituyen por un medio en el que existe una componente longitudinal del campo magnético que viene dada por $H_{\parallel} = H \cos \theta$. Si consideramos que las fibras son esfero-cilindros y que la parte más cercana al punto de contacto está saturada $M_S \gg H$, siguiendo la teoría de Ginder podemos obtener la distribución de campo magnético, H_g , en el espacio entre las fibras, y a partir de ella, podremos calcular la fuerza magnética entre las fibras. Para ello hemos de integrar el tensor de esfuerzos de Maxwell sobre el contorno cerrado ABCD que se muestra en la figura 4.3(c). Finalmente se obtiene:

$$\begin{aligned} F_{m1} &= 2\pi \int_0^a \frac{\mu_0}{2} (H_{g\parallel}(r)^2 - H_{\parallel}^2) r dr = \\ &= 2\pi \mu_0 M_S H a^2 \cos^2 \theta + O(\mu_0 H^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

donde r es la coordenada esférica radial (Figura 4.3(c)) y $H_{g\parallel} = H_g \cos \theta$ es la componente del campo magnético H_g paralela al eje de las fibras. $O(\mu_0 H^2)$ se corresponde con los términos de orden $\mu_0 H^2$ y superiores. Despreciando estos términos, la fuerza de atracción entre dos fibras en contacto por sus extremos es la misma que entre dos partículas esféricas [Bossis y cols. (2002)]. Este hecho se debe a que, para partículas con

altas permeabilidades magnéticas, la intensidad del campo magnético en el espacio entre las partículas, H_g , depende más de la forma de las partículas en las proximidades de la zona de contacto que de la forma global de las partículas. Por tanto, la fuerza total de cohesión será simplemente el producto de F_{m1} por el número de contactos entre fibras que se rompen como consecuencia de la acción de las fuerzas hidrodinámicas: $F_m = N \cdot F_{m1}$. Podemos estimar el número de contactos, N , como $N \approx (A/a)^2 \Phi_a$, de forma que finalmente podremos expresar la fuerza magnética de cohesión de un agregado como:

$$F_m \approx 2\pi\Phi_a\mu_0M_SHA^2 \cos^2 \theta \quad (4.5)$$

Igualando las fuerzas hidrodinámica y magnética y sus momentos (ecuaciones (4.1) y (4.2); (4.3) y (4.4)) se obtiene simultáneamente tanto la razón de aspecto, L/A , de los agregados como su ángulo de orientación, θ

$$\tan^2 \theta = \frac{8M_S}{3H} \frac{2 + \chi_f(1 - \Phi)}{\chi_f^2(1 - \Phi)} \frac{f^\perp}{f_2^\parallel} \quad (4.6)$$

$$\frac{(L/A)^2}{\ln(2L/A)} = \Phi_a \frac{\mu_0 H^{3/2} M_S^{1/2}}{\eta_0 \dot{\gamma}} \left(\frac{3}{2} \frac{\chi_f^2(1 - \Phi)}{2 + \chi_f(1 - \Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

A partir del balance entre las fuerzas de tensión hidrodinámica y magnética, la ecuación (4.7) nos permite obtener la longitud de los agregados. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que dicho equilibrio no es estrictamente cierto en condiciones dinámicas, donde los agregados estarán continuamente rompiéndose y volviéndose a formar. Durante un determinado periodo de tiempo (que dependerá de la velocidad de agregación/desagregación) podrían existir en la suspensión agregados más grandes o más pequeños que los que predice la ecuación (4.7). Nosotros supondremos que todos los agregados tienen la misma longitud, dada por la ecuación (4.7). A medida que aumenta la velocidad de deformación los agregados se harán cada vez más pequeños, hasta que se alcanza una velocidad de deformación crítica, para la que los últimos agregados presentes en la suspensión desaparecen, quedando sólo las microfibras, con una razón de aspecto fija l/a . En este caso la orientación de

las fibras viene dada por el balance entre los momentos de las fuerzas hidrodinámica y magnética (ecuaciones (4.1) y (4.2)), y se puede expresar como:

$$\tan \theta = \frac{4}{3} \frac{(l/a)^2}{\ln(2l/a)} \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\mu_0 H^2} \frac{2 + \chi_f (1 - \Phi)}{\chi_f^2 (1 - \Phi)} f^\perp \quad (4.8)$$

Como se observa en la ecuación (4.7), la longitud de los agregados depende de la razón $\eta_0 \dot{\gamma} / \mu_0 H^{3/2} M_s^{1/2}$, es decir, del cociente entre las fuerzas hidrodinámicas y magnéticas, que se conoce con el nombre de número de Mason. La transición desde un estado de agregación a un estado en el que sólo existen microfibras aisladas ocurre a un número de Manson crítico, que puede obtenerse reemplazando en la ecuación (4.7) L por la mitad de la longitud de las fibras, l .

$$\begin{aligned} Mn_{cl} &\equiv \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\mu_0 H^{3/2} M_s^{1/2}} = \\ &= \Phi_a \frac{\ln(2l/a)}{(l/a)^2} \left(\frac{3}{2} \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (4.9)$$

A continuación vamos a calcular el esfuerzo con el que responde la suspensión cuando se somete a una deformación. La expresión más general para el tensor de esfuerzos de una suspensión de partículas no esféricas sometidas únicamente a un momento de fuerzas externas fue dada por Pokrovskiy (1978). Si suponemos que los agregados formados por las microfibras son partículas con elevada razón de aspecto, el tensor de esfuerzos tomará la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \tau_{ik} &= -p \delta_{ik} + 2\eta_0 \gamma_{ik} + \\ &+ \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \left\{ 4\gamma_{ik} + \alpha \left[\langle e_i e_k e_l e_m \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ik} \langle e_l e_m \rangle \right] \gamma_{lm} \right\} + \\ &+ \frac{\Phi}{\Phi_a V_a} \left\{ \frac{1}{2} \left[\langle e_i e_l T_{ik} \rangle + \langle e_k e_l T_{li} \rangle \right] - \frac{1}{2} \langle T_{ik} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde p es la presión, δ_{ik} es el elemento ik de la delta de Kronecker, $\gamma_{ik} = 1/2(\partial v_i / \partial x_k + \partial v_k / \partial x_i)$ es el elemento ik del tensor derivada de deformación, α es el coeficiente adimensional de rozamiento [Batchelor (1970); Kim and Karrila (1991)]: $\alpha = \frac{2}{3} \frac{(L/A)^2}{\ln(2L/A)} f_1^\parallel$, siendo $f_1^\parallel = (1 + 0.64\varepsilon)/(1 - 1.5\varepsilon)$. T_{ik} es elemento ik del

tensor de momento de las fuerzas magnéticas que actúan sobre los agregados; e_i es la proyección del vector unidad \mathbf{e} sobre el eje i -ésimo; el vector \mathbf{e} es colineal con el eje

longitudinal de simetría de los agregados y tiene las siguientes componentes en el sistema cartesiano (x, y, z) : $\mathbf{e} = (0, \text{sen } \theta, \text{cos } \theta)$. El factor Φ/Φ_a hace referencia a la fracción de volumen de agregados porosos, teniendo cada uno una fracción de volumen interna, Φ_a . Los símbolos “ $\langle \rangle$ ” hacen referencia al promedio para diferentes orientaciones de los agregados. En nuestro caso hemos supuesto que todos los agregados tienen la misma orientación, por lo que no será necesario realizar dicho promedio. Aplicando esta última ecuación (4.10) a un flujo simple como el mostrado en la figura 4.3a, y teniendo en cuenta que la velocidad de deformación viene dada por $\dot{\gamma} = dv_y/dz$ obtenemos la siguiente expresión para el esfuerzo (componente yz del tensor de esfuerzos):

$$\begin{aligned} \tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \dot{\gamma} \left\{ 2 + \frac{2}{3} \frac{(L/A)^2}{\ln(2L/A)} f_1^{\parallel} \text{sen}^2 \theta \text{cos}^2 \theta \right\} + \\ + \frac{\Phi}{\Phi_a V_a} T_m \text{cos}^2 \theta \end{aligned} \quad (4.11)$$

Si ahora sustituimos el valor del momento de las fuerzas magnéticas obtenido según la ecuación (4.1) y usamos la ecuación (4.7) para sustituir la razón de aspecto de los agregados, obtendremos la expresión final para el esfuerzo de la suspensión en el estado de agregación (ecuación (4.12)). Si, además, sustituimos en la ecuación (4.11) el valor de L por la mitad de la longitud de las fibras, l , y A por el radio de las fibras, a , obtendremos el esfuerzo de la suspensión una vez que todos los agregados han sido destruidos (esfuerzo umbral dinámico) (ecuación 4.13):

$$\begin{aligned} \tau = \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 + 2 \frac{\Phi}{\Phi_a} \right) + \Phi \mu_0 H^2 \left\{ \left(\frac{2M_s}{3H} \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \frac{(f_1^{\parallel})^2}{f^{\perp} f_2^{\parallel}} \right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \text{cos}^2 \theta + \right. \\ \left. + \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \text{sen} \theta \text{cos}^3 \theta \right\}, \quad Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \Phi \eta_0 \dot{\gamma} \left\{ 2 + \frac{2}{3} \frac{(l/a)^2}{\ln(2l/a)} f_1^{\parallel} \text{sen}^2 \theta \text{cos}^2 \theta \right\} \\ + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \text{sen} \theta \text{cos}^3 \theta, \quad Mn > Mn_{c1} \end{aligned} \quad (4.13)$$

En la ecuación (4.12), Mn_{c2} es el máximo valor del número de Mason para el que todos los agregados se extienden ocupando el espacio entre las superficies del

sistema de medida. Mn_{c2} se obtiene sustituyendo en la ecuación (4.9) el valor de la longitud de las fibras por la distancia de separación de las superficies del sistema de medida (véase apartado 4.3.2). La ecuación (4.12) se corresponde con el estado en el que las fibras están agregadas, por lo que el valor del ángulo que define la orientación de los agregados, θ , se obtiene a partir de la ecuación (4.6). En cambio, la ecuación (4.13) se corresponde con el estado de altas velocidades de deformación, en el que ya no existe agregación, por lo que, en este caso, el ángulo de orientación de las fibras, θ , se debe obtener a partir de la ecuación (4.8). Es importante tener en cuenta que cuando la velocidad de deformación es nula el esfuerzo dado por la ecuación (4.12) no se anulará, y la suspensión de fibras se comportará, por tanto, como un fluido Bingham: $\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}$ con una viscosidad plástica de: $\eta = \eta_0(1 + 2\Phi/\Phi_a)$ y un esfuerzo umbral que se corresponderá con los dos últimos términos de la ecuación (4.12):

$$\tau_y = \Phi\mu_0 H^2 \left\{ \left(\frac{2M_s}{3H} \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \text{sen} \theta \cos^3 \theta \right\} \quad (4.14)$$

El segundo término de la ecuación (4.14) se obtiene simplemente derivando la energía magnética frente a la deformación [Bossis y cols. (1997)]. En cambio, el primer término es más sutil, puesto que viene dado por la fractura de los agregados, cuando la fuerza hidrodinámica supera a la magnética. El factor $(f_1^{\parallel})^2 / (f^{\perp} f_2^{\parallel})$ se ha omitido, puesto que cuando la velocidad de deformación tiende a cero los agregados se harían infinitamente largos, y cada factor numérico $f_1^{\parallel}, f_2^{\parallel}, f^{\perp}$ tendería a la unidad, de acuerdo con la teoría de Barchelor (1970).

Es interesante destacar que el esfuerzo umbral obtenido es proporcional a la fracción de volumen de fibras, Φ , y al término $\mu_0 H^2$, al igual que ocurre en el caso de fluidos MR convencionales constituidos por partículas esféricas. Además, a medida que disminuye la velocidad de deformación la longitud de los agregados aumenta aproximadamente como $\dot{\gamma}^{-1/2}$, tendiendo a infinito cuando la velocidad de deformación es nula. En realidad, la longitud de los agregados formados está limitada por las superficies del sistema de medida, de forma que dichos agregados podrán interactuar con éstas y tendrán una longitud finita. Así, las ecuaciones (4.6), (4.7) y

(4.12) sólo deberían aplicarse para aquellas velocidades de deformación para las que se cumpla que los agregados no estén extendidos a lo largo de todo el espacio entre las superficies del sistema de medida (números de Mason mayores de Mn_{c2}) puesto que, en caso contrario, tendríamos que tener en cuenta la interacción de las cadenas con dicho sistema.

Hemos de tener en cuenta que todos los resultados mostrados hasta ahora se han obtenido suponiendo que no existe rotación de los agregados. Esta suposición es únicamente válida cuando las velocidades de deformación son muy bajas o cuando el campo magnético es lo suficientemente fuerte para mantener fija la orientación de los agregados. Usando algunos resultados del trabajo de Okagawa y cols. (1974) podemos estimar, para el estado en el que no existe agregación, el número de Mason crítico para el cual las fibras empezarían a rotar:

$$Mn_{rotation} \approx \frac{3 \ln(2l/a)}{8(l/a)f^\perp} \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \left(\frac{H}{M_s} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

Para las velocidades de deformación y los campos magnéticos que se han usado en el presente estudio el número de Mason tiene un valor inferior a $Mn_{rotation}$, excepto cuando no existe campo magnético aplicado. De esta forma podemos concluir que la suposición inicial de no-rotación queda justificada.

Por último, hemos de destacar que el modelo estructural que acabamos de presentar se puede aplicar al caso en el que los agregados formados sean cadenas lineales de partículas, en lugar de agregados como los descritos en la figura 4.3. En ese caso, el comportamiento reológico de la suspensión también vendría descrito por las ecuaciones (4.6)-(4.15), con la única diferencia de que la fracción de volumen de partículas en los agregados sería igual a 1, $\Phi_a = 1$. Además, habría que sustituir el radio de los agregados, A , por el de las fibras, a .

4.3.2 Suspensiones confinadas. Efecto de las paredes

De acuerdo con la ecuación (4.7), para bajas velocidades de deformación y grandes campos magnéticos (números de Mason inferiores a Mn_{c2}) los agregados teóricamente podrían llegar a ser más grandes que el espacio entre las superficies del sistema de medida. Sin embargo, como se muestra en la figura 4.4, en la realidad los

agregados no pueden ser infinitamente largos, puesto que están situados entre dos superficies separadas por una determinada distancia, b . Cuando la suspensión esté confinada, tanto la orientación de los agregados como el esfuerzo desarrollado serán diferentes de los calculados cuando no exista tal limitación. En este epígrafe se obtendrán los valores de tales parámetros, teniendo en cuenta el efecto de las paredes del sistema de medida.

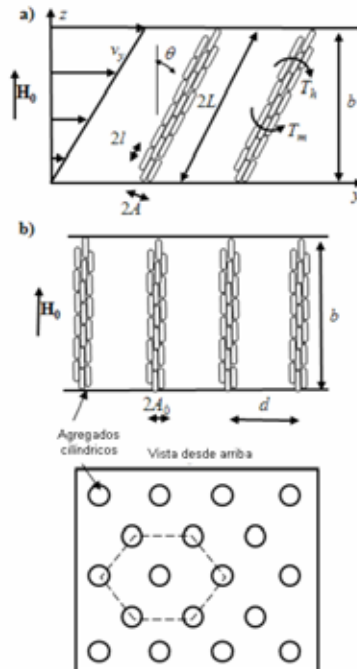


Figura 4.4. Esquema de los agregados confinados entre las paredes del sistema de medida. (a) En condiciones de flujo. La longitud de los agregados, $2L$, está limitada por el espacio entre las superficies del sistema de medida, b . Se desprecia el rozamiento entre los agregados y las paredes del sistema de medida: los agregados se deslizan sobre ellas. (b) En condiciones de reposo. Se supone que se forma una red hexagonal de columnas cilíndricas de microfibras. Se puede obtener el radio de los agregados, A_0 , minimizando la energía de la suspensión.

Al analizar el efecto del confinamiento, lo primero que hemos de tener en cuenta es que los agregados pueden experimentar dos tipos de interacciones con las paredes del sistema de medida: fricción sólida e interacción hidrodinámica. En nuestros experimentos, con campo magnético aplicado, no observamos que el esfuerzo umbral estático de las suspensiones de microfibras tuviese un valor

significativo, es decir, las suspensiones comenzaban a fluir para bajos esfuerzos aplicados, incluso aunque su viscosidad fuese muy alta. Este hecho nos hace pensar que la fuerza de rozamiento entre las paredes y los agregados podría ser muy pequeña. Por otro lado, las interacciones hidrodinámicas serán consecuencia de las fuerzas de lubricación entre los extremos de los agregados y las paredes. En primera aproximación, despreciaremos ambas interacciones y sólo tendremos en cuenta el efecto del espacio limitado debido al confinamiento de los agregados. Debido a las fuerzas de tensión hidrodinámica, bajo flujo, los agregados se inclinarán y podrán deformarse (estirarse), aunque el rozamiento entre las diferentes partículas que componen los agregados dificultará la extensión de los mismos. Si comparamos las fuerzas hidrodinámicas (ecuación (4.3)) con las de fricción, que pueden ser aproximadas por: $\xi T_m / L$ [Kuzhir y cols. (2009)], podremos estimar el orden de magnitud del número de Mason crítico por debajo del cual los agregados no serán extensibles:

$$Mn_{extensión} \propto \xi \frac{\ln(2L/A)}{(L/A)^2} \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \left(\frac{H}{M_s} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

donde el coeficiente de fricción sólida entre fibras se puede estimar como, $\xi \sim 0.3$. Según nuestras estimaciones $Mn_{extensión} \ll Mn_{c2}$, por lo que los agregados serán extensibles en todo el rango $Mn_{extensión} < Mn < Mn_{c2}$. Teniendo en cuenta que $Mn_{extensión}$ es pequeño, podemos asumir, sin perder precisión, que los agregados serán extensibles para cualquier número de Mason menor que Mn_{c2} . Cuando los agregados se inclinen un ángulo θ respecto de la dirección del campo magnético aplicado, estos se encontrarán estirados, y continuarán en contacto con la pared deslizándose sobre ella (recordemos que hemos despreciado las fuerzas de rozamiento entre las paredes y los extremos de los agregados) de forma que su longitud vendrá dada por:

$$L = b/2\cos\theta \quad (4.17)$$

siendo b la distancia de confinamiento.

Al igual que en el caso de suspensiones no confinadas, el ángulo de orientación de los agregados se obtiene a partir del cociente entre el momento de las fuerzas magnéticas (ecuación (4.1)) y el de las hidrodinámicas (ecuación (4.2)). Sin embargo, nótese que el radio de los agregados, A , aparece en la expresión obtenida

para el cálculo de dicho ángulo. Como dicho radio es desconocido, hemos de realizar una estimación, y para ello hemos de tener en cuenta los aspectos que se detallan a continuación.

Consideremos que la suspensión de fibras está en equilibrio estático, es decir, que la suspensión está sometida a la presencia de un campo magnético externo perpendicular a los platos del sistema de medida y que no existe flujo. Si además suponemos que no existe rozamiento ni entre las paredes del sistema de medida y los extremos de los agregados, ni entre las fibras, la suspensión adoptará una estructura que minimice su energía. Dicha estructura, como se puede observar en la figura 4.4b, estaría formada por una serie de densos agregados de fibras que se ordenarían formando estructuras cilíndricas entre las dos superficies del sistema de medida, y que darían lugar a una separación de fases. Para el caso de fluidos MR convencionales (partículas esféricas como fase sólida) existen tanto teorías como demostraciones experimentales de la existencia de dicha separación de fases [Grasselli y cols. (1994), Skjeltorp (1985), Wang y cols. (1994)]. Siguiendo este razonamiento, si minimizamos la energía de la suspensión podremos obtener el radio de los agregados en reposo, A_0 , en función del campo magnético aplicado y de las propiedades magnéticas de las fibras. Dicho cálculo se detalla en el apéndice B, donde se calcula A_0 siguiendo la teoría de Grasselli y cols. (1994). Para obtener el valor de A , hemos de tener en cuenta que cuando la suspensión se somete a flujo, para pequeños números de Mason (pequeñas velocidades de deformación), los agregados se deslizarán sobre las paredes del sistema de medida sin rozamiento y se inclinarán un ángulo θ respecto de su posición inicial. Si suponemos que el volumen de los agregados se conserva durante la inclinación hasta la ruptura por fuerzas de tensión hidrodinámica, tendremos que: $\pi A^2(2L) = \pi A_0^2 b$. Este último resultado, junto con la ecuación (4.17) nos permite expresar el radio de los agregados como:

$$A = A_0 \cos^{1/2} \theta \quad (4.18)$$

El esfuerzo en la suspensión en el caso de agregados confinados vendrá definido de forma similar a como se hizo en la ecuación (4.11). Igualando la longitud de los agregados confinados (ecuación (4.17)) a la de los agregados libres (ecuación (4.7)) se obtiene el número de Mason crítico para el que existe una transición entre el estado confinado y el estado en el que los agregados están libres. A continuación se

resumen las expresiones matemáticas obtenidas para el ángulo de orientación, razón de aspecto, esfuerzo y número de Mason crítico en el caso de agregados confinados:

$$\tan \theta = \frac{1}{\Phi_a} \frac{4}{3} \frac{\left[\frac{b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta)}{\ln[b/(A_0 \cos^{3/2} \theta)]} \right]^2}{\eta_0 \dot{\gamma}} \frac{2 + \chi_f(1 - \Phi)}{\mu_0 H^2} \frac{f^\perp}{\chi_f^2(1 - \Phi)} \quad (4.19)$$

$$L/A = b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta) \quad (4.20)$$

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \dot{\gamma} \left\{ 2 + \frac{2}{3} \frac{\left[\frac{b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta)}{\ln[b/(A_0 \cos^{3/2} \theta)]} \right]^2}{f_1^\parallel} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right\} +$$

$$+ \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2(1 - \Phi)}{2 + \chi_f(1 - \Phi)} \sin \theta \cos^3 \theta, \quad Mn < Mn_{c2} \quad (4.21)$$

$$Mn_{c2} = \Phi_a \frac{\ln[b/(A_0 \cos^{3/2} \theta)]}{\left[\frac{b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta)}{\ln[b/(A_0 \cos^{3/2} \theta)]} \right]^2} \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\chi_f^2(1 - \Phi)}{2 + \chi_f(1 - \Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \quad (4.22)$$

Por último, vemos como a partir de las ecuaciones (4.6)-(4.9), (4.12), (4.13) y (4.19)-(4.22) queda totalmente definida tanto la microestructura como el comportamiento reológico de una suspensión de fibras magnéticas en los tres estados considerados: estado de agregación con agregados confinados ($Mn < Mn_{c2}$), estado de agregación con agregados libres ($Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$) y estado desagregado ($Mn > Mn_{c1}$).

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Orientación de los agregados y razón de aspecto

El modelo teórico desarrollado en el apartado anterior nos proporciona los valores de la orientación y la razón de aspecto de los agregados, así como el esfuerzo macroscópico en función de la velocidad de deformación.

En la figura 4.5 se muestra la dependencia teórica del ángulo de orientación de los agregados con respecto a la velocidad de deformación para diferentes campos magnéticos aplicados. Como se puede observar, cada curva presenta tres regiones diferentes, que se corresponden con los tres estados de agregación estudiados. En los

puntos de transición de un estado a otro, la pendiente de las curvas cambia abruptamente.

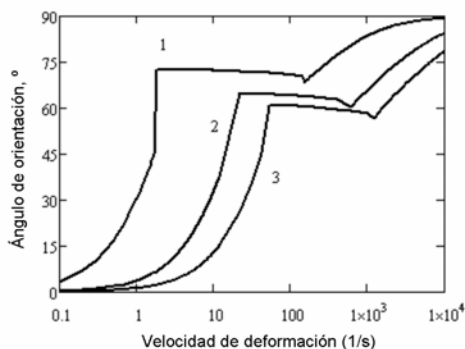


Figura 4.5. Ángulo de orientación de los agregados en función de la velocidad de deformación para diferentes intensidades del campo magnético aplicado. Curva 1: $H_0 = 6,11$ kA/m, curva 2: $H_0 = 18,3$ kA/m, y curva 3: $H_0 = 30,6$ kA/m.

En la figura se puede observar que, cuando la velocidad de deformación tiende a cero, también lo hace el ángulo de orientación de los agregados, lo que significa que estos se orientan en la dirección del campo magnético. Cuando aumenta la velocidad de deformación desde cero hacia el primer punto crítico (números de Mason $Mn < Mn_{c2}$), el ángulo de orientación de los agregados aumenta rápidamente desde cero hasta 60-70°. Esta parte de la curva se corresponde con el estado en el que los agregados están confinados; cuando los agregados están ocupando todo el espacio existente entre las superficies del sistema de medida (figura 4.4a) el ángulo de orientación de los agregados aumenta debido a la inclinación que estos sufren por el flujo. Para valores superiores a esta primera velocidad de deformación crítica (número de Mason crítico Mn_{c2}), los agregados empiezan a romperse como consecuencia de las fuerzas de tensión hidrodinámica. Este estado, que se corresponde con el estado de agregados libres (no limitados por las paredes del sistema de medida), $Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$, viene representado por la zona plana intermedia que presentan las curvas de la figura 4.5, donde el ángulo de orientación de los agregados es prácticamente independiente de la velocidad de deformación. Nótese que el ángulo de

orientación de los agregados es una función creciente de la velocidad de deformación y de la longitud de los agregados, $2L$, a saber, $\tan \theta \propto L^2 \dot{\gamma}$. Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (4.7) la longitud de los agregados disminuye con la velocidad de deformación, $L^2 \propto 1/\dot{\gamma}$, por lo que el ángulo de orientación debería ser independiente de la velocidad de deformación. En realidad, lo que ocurre es que la velocidad de deformación no aparece directamente en la ecuación (4.6), sino que está implícita en los factores f^\perp y f_2^\parallel , que son funciones no lineales de la longitud de los agregados, $2L$, la cual depende, a su vez, de la velocidad de deformación (ecuación (4.7)). Finalmente, cuando se supera el segundo valor crítico (números de Mason, $Mn > Mn_{c1}$) ya no existen agregados en la suspensión, quedando únicamente fibras aisladas (estado desagregado). En este caso, de acuerdo con la ecuación (4.8), el ángulo de orientación de las fibras aumenta con la velocidad de deformación. Para altas velocidades de deformación (grandes números de Mason) las fuerzas hidrodinámicas son muy superiores a las magnéticas, de forma que las fibras tienden a orientarse en la dirección del flujo, alcanzando un ángulo de orientación próximo a 90° . Por último, hemos de tener en cuenta que para una velocidad de deformación dada, a medida que aumentamos el campo magnético disminuye el ángulo de orientación. Esto es consistente con el hecho de que la alineación de las fibras es más fuerte a medida que se aumenta la intensidad del campo magnético aplicado.

En la figura 4.6 se representa la dependencia con la velocidad de deformación de la razón de aspecto de los agregados normalizada por la razón de aspecto de las fibras, $(L/A)/(l/a)$.

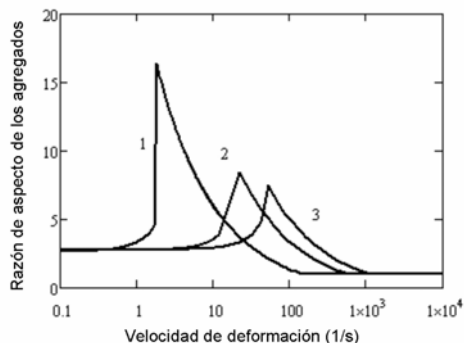


Figura 4.6. Razón de aspecto de los agregados (normalizada por la razón de aspecto de las fibras) en función de la velocidad de deformación. Las diferentes curvas se corresponden con diferentes intensidades del campo magnético aplicado. Curva 1: $H_0 = 6,11$ kA/m, curva 2: $H_0 = 18,3$ kA/m, y curva 3: $H_0 = 30,6$ kA/m.

Al igual que en la figura 4.5, en la figura 4.6 también se distinguen tres regiones bien diferenciadas. La zona en la que los agregados están confinados se corresponde con la parte en la que las curvas $(L/A)/(l/a) = f(\dot{\gamma})$ aumentan notablemente. Debido a la extensión que sufren los agregados cuando la suspensión se somete a flujo se produce un aumento de la razón de aspecto de los mismos con la velocidad de deformación (en este estado suponemos que los agregados todavía ocupan todo el espacio existente entre los platos del sistema de medida). Por otro lado, cuando la velocidad de deformación tiende a cero, los agregados se orientarán de forma perpendicular a las paredes del sistema de medida, y su razón de aspecto tenderá a un valor constante, que vendrá dado por la distancia de separación de las paredes dividida entre el diámetro de los agregados, $b / (2A_0)$. La dependencia de dicho valor con el campo magnético está implícita en A_0 (véase el apéndice B), aunque hemos de destacar que es prácticamente despreciable. Para números de Mason en el intervalo $Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$, los agregados ya no ocupan todo el espacio entre las paredes, y su razón de aspecto disminuye a medida que aumenta la velocidad de deformación, aproximadamente a razón de $\dot{\gamma}^{-1/2}$. Para números de Mason aún mayores, $Mn > Mn_{c1}$, la suspensión alcanza un estado en el que ya no existen agregados. Las curvas para diferentes campos magnéticos se superponen: $(L/A)/(l/a) = 1$, que corresponde a fibras aisladas con razón de aspecto l/a . Por

último, en la región de agregados confinados ($Mn < Mn_{c2}$) de la figura 4.6 también se puede observar como al aumentar la intensidad del campo magnético la razón de aspecto de los agregados disminuye. Este hecho se debe a que, para los campos magnéticos más altos, los agregados están sometidos a fuertes momentos de fuerzas magnéticas que harán que se reduzca el ángulo de inclinación de los mismos. Así, la longitud de los agregados, limitada por el espacio entre las superficies del sistema de medida, será igual a $2L = b / \cos\theta$, y también disminuirá a medida que aumente la intensidad del campo magnético. Por el contrario, en el caso de agregados libres ($Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$), la razón de aspecto aumenta con la intensidad de campo magnético. En este caso, la longitud de los agregados vendrá dada por el balance entre las fuerzas hidrodinámica y magnética. Para campos magnéticos más intensos, las fuerzas de interacción magnética entre las partículas serán mayores, y por tanto, los agregados resistirán mejor las fuerzas de tensión hidrodinámica, lo que hará que su razón de aspecto aumente a medida que lo hace la intensidad del campo magnético aplicado.

4.4.2 *Curvas de flujo: comparación de resultados experimentales y teóricos*

En este apartado se comparan las curvas experimentales obtenidas con las predicciones teóricas. Antes de llevar a cabo dicha comparación hemos de hacer una puntualización sobre el sistema de medida: cuando se usa una geometría de platos paralelos el esfuerzo que mide el reómetro no es el real desarrollado por la suspensión, sino un esfuerzo aparente que está relacionado con el momento de fricción que experimenta el plato rotor. La relación entre el esfuerzo umbral aparente, τ_a , y el real, τ , viene dada por la fórmula de Money [Macosko, (1994)]:

$$\tau_a = \frac{4}{\dot{\gamma}_R^3} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \dot{\gamma}^2 \tau d\dot{\gamma} \quad (4.23)$$

donde $\dot{\gamma}_R$ es la velocidad de deformación en la circunferencia externa del sistema de medida ($r = R$).

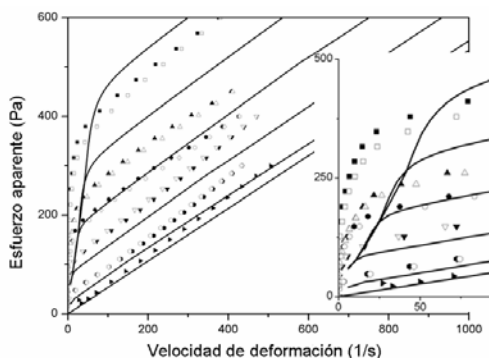


Figura 4.7. Curvas de flujo para suspensiones que contienen un 5 % vol. de fibras. Las líneas se corresponden con la teoría; los símbolos con los datos experimentales. Los símbolos cerrados y abiertos se corresponden con rampas de aumento y disminución del esfuerzo, respectivamente. Tanto para las curvas experimentales como para las teóricas el campo magnético aumenta en dirección ascendente: 0; 6,1; 12,2; 18,3; 24,4 y 30,6 kA/m. La figura insertada muestra las mismas curvas para bajas velocidades de deformación.

En la figura 4.7 se muestran las curvas de flujo (esfuerzo aparente en función de la velocidad de deformación) para suspensiones que contienen un 5 % vol. de fibras en presencia de diferentes campos magnéticos aplicados. Como se puede observar en dicha gráfica, tanto las curvas experimentales como las teóricas presentan dos regiones lineales bien definidas, siendo la pendiente de la primera región más abrupta que la de la segunda, para todo el intervalo de campos estudiados.

La primera región (la de pendiente más abrupta) se corresponde con el estado en el que los agregados están confinados, es decir, los agregados ocupan todo el espacio entre los platos del sistema de medida y su razón de aspecto es alta. En esta región los agregados presentarán una alta resistencia hidráulica al flujo, lo que puede explicar el hecho de que las curvas sean tan abruptas (altas viscosidades aparentes para bajas velocidades de deformación). A partir de las ecuaciones (4.19) y (4.21) se puede obtener la pendiente inicial de la curva. Despreciando los términos de orden $\sin^2(\theta)$ en la ecuación (4.21), para bajas velocidades de deformación la pendiente se puede expresar como:

$$(\tau/\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \eta_0 \left\{ 1 + \frac{\Phi}{\Phi_a} \left(2 + \frac{4}{3} \frac{[b/(2A_0)]^2}{\ln[b/A_0]} f^\perp \right) \right\} \quad (4.24)$$

Para pequeñas velocidades de deformación las pendientes de todas las curvas teóricas son similares y, aunque dicha pendiente no depende de la intensidad del campo magnético aplicado, sí lo hace de la razón de aspecto inicial de los agregados, $b / (2A_0)$. Para la suspensión que contiene un 5 % vol. de fibras la pendiente inicial que predice la ecuación (4.24) es de $13\eta_0$, valor que es 12 veces mayor que la pendiente final obtenida a altas velocidades de deformación. En la gráfica insertada en la figura 4.7 se puede observar que el modelo teórico desarrollado subestima la pendiente inicial de las curvas de flujo. Este hecho probablemente se deba a que hemos desestimado las interacciones hidrodinámicas entre los agregados y las paredes del sistema de medida. Otro aspecto importante que hemos de tener en cuenta son los bajos valores experimentales obtenidos para los esfuerzos umbrales estáticos (esfuerzo para el cual da comienzo el flujo), que son, al menos, un orden de magnitud menores que los esfuerzos umbrales dinámicos. El hecho de que estos valores sean tan pequeños no se puede atribuir al modo de medida, puesto que los experimentos se realizaron en modo de esfuerzo controlado, de forma que el esfuerzo umbral estático se pudiese determinar fácilmente. En cambio, la falta de adhesión entre los agregados y los platos del reómetro (fabricados con titanio, con rugosidades de un tamaño aproximado de $1 \mu\text{m}$) sí podría explicar dicho fenómeno. Al cizallar la suspensión los agregados se deslizarían sobre el plato rotor, al ser la fuerza de rozamiento muy pequeña, por lo que su contribución final al esfuerzo sería casi despreciable. Si suponemos que no existe fricción alguna, el esfuerzo obtenido cuando la velocidad de deformación es nula también debe ser nulo. De hecho, en el límite de bajas velocidades de deformación, los agregados están perfectamente alineados con el campo magnético ($\theta = 0$), de forma que el momento de las fuerzas magnéticas aplicado sobre cada agregado es nulo, y por tanto, el esfuerzo también lo será.

En la figura 4.7 la parte de la curva que muestra la transición entre las dos pendientes se corresponde con la transición entre el estado de agregados confinados y el estado de agregados libres, que ocurre para un número de Mason Mn_{c2} (ecuación (4.22)). Para explicar la forma de dicha curva en esta región es importante tener en cuenta que la velocidad de deformación en un sistema de medida de platos paralelos no es constante, sino que aumenta linealmente desde el centro hasta la circunferencia exterior de los platos ($r = R$), donde se alcanza la velocidad de deformación máxima,

$\dot{\gamma}_R$. Así, dependiendo de la posición radial que los agregados ocupen en el sistema de medida se pueden encontrar en un estado de agregación confinado o no-confinado (agregados libres). La transición entre ambos regímenes ocurrirá progresivamente a medida que $\dot{\gamma}_R$ vaya aumentando. De esta forma se puede explicar la forma arqueada que presentan las curvas de flujo para la transición entre los dos estados citados anteriormente. Es importante notar que, en el caso de que la velocidad de deformación fuese constante en todo el espacio entre platos, la transición entre los dos regímenes sería más abrupta.

En la figura 4.7 también se puede observar que para velocidades de deformación mayores de 50 s^{-1} tanto las curvas experimentales como las teóricas son lineales, y además, paralelas unas a otras. Este comportamiento es el descrito por el modelo de Bingham ($\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}$). Es destacable la buena correspondencia que existe entre las curvas experimentales y las teóricas para estas velocidades de deformación ($> 50 \text{ s}^{-1}$). El modelo teórico desarrollado en este capítulo predice correctamente el comportamiento Bingham que presenta la suspensión. En nuestra teoría el esfuerzo umbral obtenido, τ_y , tiene dos contribuciones: hidrodinámica y magnética (véase la ecuación 4.14). La parte hidrodinámica es proporcional a $(L/A)^2\eta\dot{\gamma}$, en cambio la parte magnética no depende de la velocidad de deformación. Si tenemos en cuenta, como señalamos anteriormente, que la longitud de los agregados es inversamente proporcional a $\dot{\gamma}^{1/2}$, entonces, la dependencia de la parte hidrodinámica con $\dot{\gamma}$ se anula y se puede concluir que este esfuerzo no depende de la velocidad de deformación. Por tanto, podemos identificar el esfuerzo umbral calculado teóricamente con el esfuerzo umbral dinámico. Además, es importante señalar que, tanto en las curvas experimentales como en las teóricas, no se puede distinguir entre los estados de agregados libres y de fibras aisladas. La transición entre estos dos estados ocurre a altas velocidades de deformación (número de Mason: Mn_{c1}), cuando el campo magnético no juega un papel significativo en el valor del esfuerzo obtenido. Para estas velocidades de deformación, tanto los agregados libres como las fibras estarán prácticamente orientados en la dirección del flujo. De acuerdo con las ecuaciones (4.11) y (4.12), la pendiente de las curvas que corresponde a cada uno de esos dos estados será $\eta_0(1 + 2\Phi/\Phi_a)$ y $\eta_0(1 + 2\Phi)$, respectivamente.

Finalmente, hemos de señalar la pequeña histéresis que muestran las curvas de flujo, y que estaría justificada por el rozamiento entre las fibras. No obstante, la histéresis obtenida es muy pequeña, lo que podría significar que las fuerzas hidrodinámicas dominan sobre las de fricción sólida, al menos para régimen semidiluido ($\Phi < 0,05$) y números de Mason $Mn > 0,01$.

En la figura 4.8 se muestran las curvas de flujo para la suspensión más concentrada, $\Phi = 0,1$. Nótese que los resultados teóricos no se muestran para el régimen de agregados confiados y, por tanto, las curvas correspondientes no empiezan en el origen. Para obtener el esfuerzo umbral dinámico las curvas experimentales han sido extendidas hasta el eje de ordenadas, identificando la ordenada en el origen con el esfuerzo umbral dinámico. En la figura se observa que la viscosidad plástica (la pendiente de las curvas) es mucho mayor en el caso de las curvas experimentales que en el de las teóricas. Dicha subestimación de la viscosidad puede ser debida a que en el modelo teórico hemos despreciado las interacciones hidrodinámicas entre los agregados. Comparando las expresiones analíticas de Batchelor (1971) para suspensiones diluidas con las de Shaqfeh y Fredrickson (1990) para suspensiones semi-diluidas, donde se tiene en cuenta el apantallamiento hidrodinámico, se puede concluir que las interacciones hidrodinámicas entre agregados no son despreciables cuando la concentración de fibras alcanza valores cercanos al 5 % vol. Aún así, este hecho no explicaría las grandes discrepancias observadas entre nuestros datos teóricos y experimentales. Para intentar explicar dichas diferencias hemos de tener en cuenta las colisiones entre agregados y, especialmente, la energía disipada debida a las fuerzas de lubricación [Férec y cols. (2009), Lindström y Uesaka (2007), Djalili-Moghadam y Toll (1995), Petrich y Koch (1998), Schmid y Klingenberg (2000), Servais y cols. (1999), Toll y Manson (1994)]. Como trabajo futuro queda pendiente la incorporación de dichas interacciones en el modelo teórico para suspensiones concentradas de fibras.

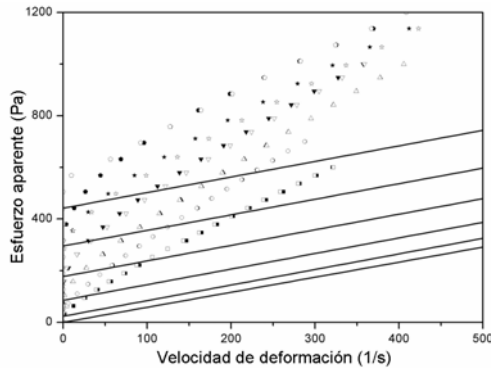


Figura 4.8. Curvas de flujo para una suspensión con un 10 % vol. de fibras magnéticas. Las líneas se corresponden con la teoría; los símbolos con los datos experimentales. Los símbolos cerrados y abiertos se corresponden con rampas de aumento y disminución del esfuerzo, respectivamente. Tanto para las curvas experimentales como para las teóricas el campo magnético aumenta en dirección ascendente: 0; 6,1; 12,2; 18,3; 24,4 y 30,6 kA / m.

Es interesante destacar que para la suspensión más concentrada ($\Phi = 0,1$), no se observa histéresis en las curvas de flujo (véase la figura 4.8). Este hecho parece significar que el efecto de la fricción sólida entre las fibras podría ser muy bajo comparado con las fuerzas de fricción viscosa y con el efecto del momento de las fuerzas magnéticas, para números de Mason $Mn > 0,01$.

En la figura 4.9 se muestra el esfuerzo umbral dinámico en función del campo magnético para suspensiones con un 10 % vol. de fibras. Como se puede observar, incluso en ausencia de campo magnético aplicado la suspensión desarrolla un esfuerzo umbral dinámico elevado; su valor es aproximadamente el 10 % del obtenido con un campo magnético aplicado de 30,6 kA/m. Puesto que la suspensión contiene un 10 % vol. de fibras, la fricción sólida entre las mismas puede ser la responsable de tal comportamiento a bajas velocidades de deformación. Hemos de destacar que, aunque la fricción sólida sea importante a bajas velocidades de deformación, esto no implica que tengamos que obtener curvas con una histéresis señalada. A bajas velocidades de deformación, se esperan fuerzas viscosas pequeñas si las comparamos con las fuerzas de fricción que pueden dar lugar al esfuerzo umbral. En cambio, a altas velocidades de deformación, las fuerzas de fricción

viscosa serán las dominantes y harán que desaparezcan los contactos sólido-sólido entre los agregados, por lo que las curvas de flujo mostrarán una buena reversibilidad.

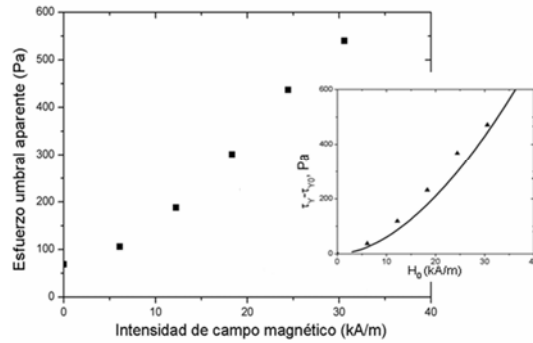


Figura 4.9. Esfuerzo umbral aparente en función del campo magnético para la suspensión con un 10 % vol. de fibras. En la gráfica insertada se observa el incremento de esfuerzo umbral respecto al valor a campo cero. Los puntos se corresponden con datos experimentales, mientras que la línea muestra las predicciones teóricas.

Según el modelo teórico presentado, el esfuerzo umbral en ausencia de campo magnético debería ser cero, puesto que no hemos tenido en cuenta ningún tipo de fuerza de rozamiento o fricción. Para caracterizar mejor el efecto del campo magnético, normalmente se define el incremento de esfuerzos umbrales, $\tau_Y - \tau_{Y0}$, donde τ_{Y0} es el esfuerzo umbral en ausencia de campo magnético. Usando dicho incremento podremos comparar nuestros resultados experimentales con los teóricos. Lo primero que hemos de hacer es obtener el esfuerzo umbral aparente, $(\tau_Y)_a$, a partir del esfuerzo umbral teórico (ecuación (4.14)). Para ello sustituyendo en la fórmula de Mooney (ecuación 4.23) $\tau = \tau_Y$ obtendremos que, $(\tau_Y)_a = 4/3 \tau_Y$. En la gráfica insertada en la figura 4.9 se muestran los valores experimentales de $\tau_Y - \tau_{Y0}$, junto con las predicciones teóricas. Como se observa, existe una buena correspondencia. Por el contrario, como ya apuntamos anteriormente, nuestro modelo no es adecuado para predecir la viscosidad plástica (pendiente de las curvas de flujo) de suspensiones concentradas.

4.4.3 Comparación del esfuerzo umbral obtenido en suspensiones MR compuestas por microesferas o microfibras

En este apartado se compara el comportamiento MR de suspensiones que tienen como fase sólida microesferas o microfibras de cobalto. Ambas suspensiones contenían un 5 % vol. de micropartículas. En la figura 4.10 se muestra el esfuerzo umbral dinámico (aparente) en función del campo magnético para las dos suspensiones estudiadas. Como se puede observar, el esfuerzo umbral dinámico de la suspensión de microfibras es aproximadamente tres veces mayor que el de la suspensión de microesferas. Las diferencias obtenidas entre ambas suspensiones no pueden ser explicadas en función a las propiedades magnéticas del material (Co), puesto que ambos tipos de partículas muestran una magnetización similar; además, al tratarse de micropartículas, el movimiento Browniano es despreciable y tampoco explicaría tales diferencias [López-López y cols. (2007)].

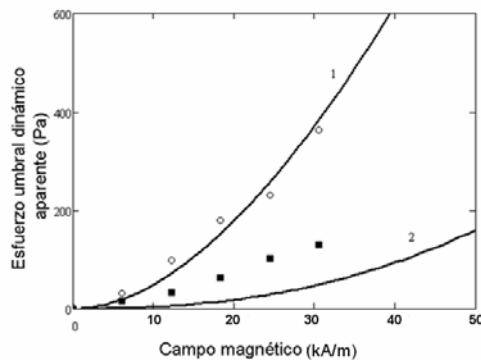


Figura 4.10. Esfuerzo umbral aparente en función del campo magnético para suspensiones de microesferas y microfibras de cobalto. En ambos casos la concentración de partículas es 5 % vol. Los círculos representan los resultados experimentales obtenidos para la suspensión de fibras; los cuadrados se corresponden con los de la suspensión de microesferas [López-López y cols. (2009)]. La línea -1- representa las predicciones del modelo teórico desarrollado para la suspensión de fibras, y la línea -2- las predicciones para la suspensión de esferas.

Para explicar las diferencias que se observan en la figura 4.10 entre los resultados experimentales para fibras y esferas, podemos adaptar el modelo microestructural que hemos desarrollado para las suspensiones de microfibras al caso de suspensiones de partículas esféricas. De esta forma obtenemos la siguiente

expresión para el esfuerzo umbral dinámico de una suspensión MR compuesta por partículas esféricas:

$$\tau_Y = \frac{\Phi}{\Phi_a} \mu_0 H^2 \left\{ \left(\frac{2M_S \chi_a^2 (1-\Phi/\Phi_a) \Phi_a}{3H \ 2 + \chi_a (1-\Phi/\Phi_a)} \right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\chi_a^2 (1-\Phi/\Phi_a)}{2 + \chi_a (1-\Phi/\Phi_a)} \text{sen} \theta \cos^3 \theta \right\} \quad (4.25)$$

donde hemos de recordar que el esfuerzo umbral dinámico aparente está relacionado con el real a través de $(\tau_Y)_a = 4/3 \tau_Y$. Además, el ángulo θ viene dado por:

$$\tan^2 \theta = \Phi_a \frac{8M_S}{3H} \frac{2 + \chi_a (1-\Phi/\Phi_a)}{\chi_a^2 (1-\Phi/\Phi_a)} \quad (4.26)$$

En la ecuación (4.26) χ_a es la susceptibilidad magnética de un agregado cilíndrico compuesto por partículas esféricas y $H = H_0 / \mu$ es la intensidad del campo magnético en el interior de la suspensión. En el apéndice A, se han definido, usando la teoría de Maxwell-Garnet, tanto la susceptibilidad, χ_a , como la permeabilidad magnética, μ , de una suspensión de partículas esféricas.

En la figura 4.10 se observa que nuestra teoría confirma los resultados experimentales: el esfuerzo umbral de una suspensión MR de partículas esféricas es menor que el de una suspensión MR de fibras. Una posible razón por la cual los esfuerzos umbrales en la suspensión de microfibras son mayores que los de una suspensión de microesferas es la fricción sólida entre partículas, más acusada en el caso de las fibras, lo que haría que los esfuerzos obtenidos sean mayores [Kuzhir y cols. (2009)]. De forma alternativa, y basándonos en el modelo teórico que hemos desarrollado (en el que suponemos que inicialmente todas las fibras están alineadas con el campo aplicado por pequeño que éste sea) podemos buscar otra explicación al aumento del esfuerzo umbral en el caso de las suspensiones de microfibras. Ésta se halla en las propiedades magnéticas de los diferentes tipos de agregados de partículas. La magnetización de un agregado de partículas, M_a , varía linealmente con la magnetización de las partículas que lo componen, M_p , que a su vez es proporcional al campo magnético dentro de cada una de ellas H_p : $M_a = \Phi_a M_p = \Phi_a \chi_p H_p$, donde χ_p es la susceptibilidad magnética de las partículas. Según el modelo microestructural desarrollado, en los agregados todas las partículas están completamente empaquetadas,

de forma que cuando los agregados estén perfectamente alineados con el campo magnético, el campo interno es menor en el caso de partículas esféricas que en el caso de partículas con forma fibrilar (el factor de desmagnetización es cero para una fibra con una alta razón de aspecto que esté perfectamente alineada en la dirección del campo aplicado [Jiles (1991)]), por lo que la magnetización y la susceptibilidad magnética de los agregados compuestos por partículas esféricas será menor que la de los agregados compuestos por fibras. Como el esfuerzo umbral es una función creciente de la susceptibilidad magnética de los agregados, el razonamiento anterior explica que dicho esfuerzo umbral sea mayor en el caso de la suspensión preparada con microfibras.

Por último, en la figura 4.10 se observa que la teoría predice razonablemente bien el comportamiento de la suspensión de microfibras, aunque subestima el valor del esfuerzo umbral dinámico para la suspensión de partículas esféricas. La subestimación de la susceptibilidad magnética de los agregados de partículas esféricas podría explicar dicho fenómeno. De Vicente y cols. (2002) mostraron este hecho comparando, en elastómeros, la permeabilidad magnética que estos presentaban cuando tenían una distribución isotrópica de partículas o una estructura en forma de cadenas.

4.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado, experimental y teóricamente, el comportamiento MR en estado estacionario de suspensiones de microfibras magnéticas de cobalto bajo diferentes campos magnéticos aplicados. Las microfibras magnéticas se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito por López-López y cols. (2007), y se han estudiado suspensiones con diferentes concentraciones de partículas (5 % y 10 % vol.) estabilizadas con AlSt. Además, hemos comparado los resultados obtenidos con los de un FMR convencional. El modelo teórico propuesto está basado en el hecho de que en las suspensiones, bajo la aplicación de campos magnéticos, se forman agregados de partículas con forma cilíndrica. Se supone que, para un mismo valor del campo magnético, dichos agregados pueden estar en tres estados diferentes, dependiendo de la velocidad de deformación aplicada: (i) estado

de agregados confinados por las paredes del sistema de medida, (ii) estado de agregados libres (no confinados) y, (iii) estado desagregado. A continuación se exponen las principales conclusiones que se desprenden del trabajo realizado:

- El modelo teórico desarrollado se basa en la suposición de que cuando se aplica un campo magnético a una suspensión de fibras magnéticas se forman agregados con forma cilíndrica. A partir del equilibrio mecánico entre las fuerzas y los momentos que actúan sobre dichos agregados se ha calculado la orientación y la razón de aspecto de los mismos. Adaptando la teoría de cuerpos delgados a suspensiones con momentos de fuerzas externas se han obtenido las propiedades reológicas de las suspensiones. Además, se han considerado tres estados diferentes de agregación, en función del número de Mason: (i) agregados confinados por las paredes del sistema de medida, para $Mn < Mn_{c2}$; (ii) agregados libres, para $Mn_{c2} < Mn < Mn_{c1}$; y (iii) estado desagregado, para $Mn > Mn_{c1}$. Dicho modelo predice las curvas de flujo de las suspensiones sin necesidad de usar ningún tipo de parámetro de ajuste. Además, con objeto de explicar las diferencias obtenidas en el esfuerzo umbral dinámico para suspensiones de microesferas y microfibras, hemos extendido el modelo teórico desarrollado al caso de agregados cilíndricos formados por micropartículas esféricas.
- Comparando las curvas de flujo experimentales con las obtenidas teóricamente, se puede concluir que existe una buena correspondencia para la suspensión que contiene un 5 % vol. de microfibras. Sin embargo, para el caso de la suspensión más concentrada (10 % vol. de microfibras), la teoría subestima su comportamiento plástico. Este hecho puede atribuirse a que en la teoría desarrollada no se han tenido en cuenta las interacciones hidrodinámicas entre fibras o entre agregados y fibras. Nótese además que por primera vez en magnetorreología hemos conseguido explicar la forma inicial arqueada de las curvas de flujo. Para ello, simplemente hemos

tenido que considerar el confinamiento de los agregados entre las paredes del sistema de medida.

- El esfuerzo umbral estático obtenido en las curvas experimentales es insignificante. La falta de rozamiento entre los agregados de microfibras y los platos del reómetro podría explicar dicho comportamiento. Teóricamente, considerando un régimen en el que los agregados de fibras se deslizan sobre los platos del reómetro, se encuentra un comportamiento similar al experimental, con un valor inicial de la viscosidad muy alto (finito) seguido por una transición hacia un comportamiento Bingham para números de Mason $Mn > Mn_{c2}$.
- En el régimen de Bingham los agregados ya no están confinados y la pendiente de la curva de flujo es, al menos, un orden de magnitud más baja que la pendiente inicial. Además, el esfuerzo umbral dinámico obtenido es una función creciente de la intensidad del campo magnético aplicado.
- El esfuerzo umbral dinámico obtenido para las suspensiones de microfibras es aproximadamente tres veces superior al de suspensiones MR convencionales (compuestas por micropartículas con forma esférica). Esta diferencia, que hemos observado para el caso de campos magnéticos no muy elevados ($H_0 < 30$ kA/m), se podría tratar de explicar considerando el aumento de la fricción sólida al usar partículas con forma fibrilar en lugar de esférica. Sin embargo, según Kuzhir y cols. (2009) estas fuerzas de fricción son proporcionales a la intensidad del campo magnético, por lo que para los campos magnéticos aquí estudiados debe existir otro motivo que explique el aumento en el esfuerzo umbral. Según el modelo microestructural desarrollado, para campos menores de 30 kA/m, la susceptibilidad magnética debe ser el factor relevante: la teoría muestra un aumento de la susceptibilidad magnética de los agregados de fibras respecto a los compuestos por partículas esféricas, y consecuentemente, predice el fuerte aumento del esfuerzo umbral de las

suspensiones de microfibras respecto a las de microesferas. Aunque, desafortunadamente, sólo predice semicuantitativamente los resultados experimentales obtenidos para la suspensión de partículas esféricas. Por último, hemos de señalar una vez más que esta situación es diferente a la que encontraron López-López y cols. (2009) para campos magnéticos aplicados más elevados ($H_0 \approx 100$ kA/m). En este caso, las diferencias obtenidas se pueden explicar teniendo en cuenta las fuerzas de rozamiento entre las fibras, que se ha despreciado en el modelo teórico propuesto en el presente capítulo, puesto que, para campos magnéticos débiles su influencia en el esfuerzo umbral será pequeña [Kuzhir y cols. (2009)].

APÉNDICE A: PERMEABILIDAD MAGNÉTICA DE LAS SUSPENSIONES. MOMENTO DE LAS FUERZAS MAGNÉTICAS SOBRE LOS AGREGADOS DE PARTÍCULAS.

Kuzhir y cols. (2009) mostraron como calcular la susceptibilidad magnética de una suspensión de fibras que contenía grandes agregados (columnas de fibras). Para realizar dicho cálculo se han de determinar simultáneamente tanto los campos magnéticos dentro de la suspensión, H , y de las fibras, H_f , como las componentes de la permeabilidad magnética relativa de la suspensión a lo largo del eje mayor y del eje menor de los agregados, μ_{\parallel} y μ_{\perp} . A continuación se muestra el sistema de ecuaciones que define dichas magnitudes:

$$H = \frac{H_0}{\mu_{\parallel} \cos^2 \theta + \mu_{\perp} \sin^2 \theta} \quad (4.A1)$$

$$\mu_{\parallel} = 1 + \chi_{\parallel} = 1 + \Phi \chi_f \quad (4.A2)$$

$$\mu_{\perp} = 1 + \chi_{\perp} = \frac{2 + \chi_f(1 + \Phi)}{2 + \chi_f(1 - \Phi)} \quad (4.A3)$$

$$\chi_f = \frac{\chi_i M_s}{M_s + \chi_i H_f} \quad (4.A4)$$

$$H_f = H \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{[1 + (\chi_f/2)(1 - \Phi)]^2}} \quad (4.A5)$$

Como se muestra en la ecuación (4.A4) la susceptibilidad magnética de las fibras depende de su campo magnético interno, y dicha dependencia sigue la ley de Fröhlich-Kennelly [Jiles (1991)]. La susceptibilidad magnética de las microfibras sintetizadas era $\chi_i = 70$ y la magnetización de saturación $M_s = 1366$ kA/m [López-López y cols. (2009)].

Para el caso de una suspensión de partículas esféricas, las anteriores ecuaciones quedarían como:

$$\mu_{\parallel} = 1 + \chi_{\parallel} = 1 + \frac{\Phi}{\Phi_a} \chi_a \quad (4.A6)$$

$$\mu_{\perp} = 1 + \chi_{\perp} = \frac{2 + \chi_a(1 + \Phi/\Phi_a)}{2 + \chi_a(1 - \Phi/\Phi_a)} \quad (4.A7)$$

$$\chi_a = \frac{3\Phi_a\beta}{1-\Phi_a\beta} \quad (4.A8)$$

donde $\beta = \chi_p / (\chi_p + 3)$, y siendo χ_p la susceptibilidad magnética de los agregados de partículas esféricas. En el rango de campos magnéticos que hemos estudiado en este trabajo, la susceptibilidad magnética de las partículas de cobalto es mucho mayor que 1. Por tanto, el factor β tendrá un valor cercano a la unidad, y entonces podremos expresar la susceptibilidad de los agregados de partículas esféricas como:

$$\chi_a \approx 3\Phi_a / (1 - \Phi_a). \quad (4.A9)$$

La expresión (4.A9) nos permite calcular la permeabilidad magnética de las partículas esféricas sin que sea necesario calcular el campo magnético en el interior de las mismas.

A continuación vamos a obtener la expresión matemática que describe el momento de las fuerzas magnéticas que actúa sobre un agregado compuesto por microfibras. La expresión general para cualquier momento de fuerzas magnéticas viene dada por:

$$T_m = m_{a\perp} H_{\parallel} - m_{a\parallel} H_{\perp}, \quad (4.A10)$$

donde $m_{a\perp}$ y $m_{a\parallel}$ son las componentes del momento magnético del agregado en dirección perpendicular y paralela a su eje de revolución. H_{\perp} y H_{\parallel} son las correspondientes componentes del campo magnético, H , dentro de la suspensión. La componente del momento magnético de los agregados se puede expresar como: $(m_a)_i = \mu_0 (M_a)_i V_a = \mu_0 (\chi_a)_{ik} (H_a)_k V_a$, donde M_a , H_a y $(\chi_a)_{ik}$ son, respectivamente, la magnetización, el campo interno y el elemento ik tensor de susceptibilidad magnética del agregado ($i, k = \parallel, \perp$). El campo magnético dentro de los agregados, H_a , se puede obtener usando la teoría de Maxwell Garnett [Berthier (1993)]. De acuerdo con dicha teoría, los agregados vecinos modificarán el campo magnético alrededor de un agregado dado, de forma que el campo magnético local resultante en los alrededores de dicho agregado, H_L , será mayor que el campo magnético, H , en la suspensión. Por tanto, el campo magnético dentro de un agregado, H_a , se puede calcular como el campo dentro de un cilindro magnético infinito sujeto a un campo magnético externo uniforme que será igual al campo local:

$$(H_a)_i + N_{ik} (\chi_a)_{ik} (H_a)_{kl} = (H_L)_i = H_i + N_{ik} \chi_{kl} H_l \quad (4.A11)$$

En la ecuación (4.A11) N_{ik} es el tensor de factores de demagnetización de los agregados. Tomando el agregado como referencia, sus componentes diagonales serán $N_{\parallel} = 0$ a lo largo del eje principal del agregado y $N_{\perp} = 1/2$ perpendicularmente a este eje del agregado; χ_{kl} es el tensor de susceptibilidad magnética de la suspensión, y sus componentes χ_{\parallel} y χ_{\perp} vienen definidas por las ecuaciones (4.A2) y (4.A3). Las componentes $\chi_{a\parallel}$ y $\chi_{a\perp}$ del tensor de susceptibilidad de los agregados también obedecen a las ecuaciones (4.A2) y (4.A3), aunque en este caso tendríamos que sustituir la fracción de volumen de partículas sólidas en la suspensión, Φ , por la fracción de volumen de partículas en los agregados, Φ_a . Las correspondientes componentes de la intensidad del campo magnético dentro de la suspensión de microfibras serán: $H_{\parallel} = H \cos \theta$ y $H_{\perp} = -H \operatorname{sen} \theta$. Llevando a cabo las sustituciones necesarias, a partir de la ecuación (4.A11) podemos obtener la siguiente expresión para las componentes de la intensidad del campo magnético dentro de los agregados, H_a :

$$H_{a\parallel} = H_{\parallel} = H \cos \theta \quad (4.A12)$$

$$H_{a\perp} = \frac{1 + (1/2)\chi_{\perp}}{1 + (1/2)\chi_{a\perp}} H_{\perp} = -\frac{2 + \chi_f(1 - \Phi_a)}{2 + \chi_f(1 - \Phi)} H \operatorname{sen} \theta \quad (4.A13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.A12) y (4.A13) en la expresión (4.A10) se obtiene la ecuación final (ecuación (4.1)) para el momento de las fuerzas magnéticas que actúa sobre un agregado compuesto por fibras.

Para el caso de un agregado compuesto por partículas esféricas, el momento de las fuerzas magnéticas se puede expresar como:

$$T_m = \frac{\chi_a^2(1 - \Phi/\Phi_a)}{2 + \chi_a(1 - \Phi/\Phi_a)} \mu_0 H^2 V_a \operatorname{sen} \theta \cos \theta, \quad (4.A14)$$

donde χ_a (susceptibilidad magnética del agregado) viene dada por la fórmula (4.A9).

APÉNDICE B: RADIO DE LOS AGREGADOS CILÍNDRICOS

Cuando se aplica un campo magnético a una suspensión de fibras magnéticas situada en un sistema de medida de platos paralelos, en la suspensión se experimenta una separación de fases. Al igual que ocurre en el caso de partículas esféricas, supondremos que bajo la acción del campo magnético, en la suspensión de microfibras se forman columnas cilíndricas de radio A_0 , formando una red hexagonal, como se muestra en la figura 4.4b. Teniendo en cuenta consideraciones geométricas, la distancia entre columnas, d , se puede expresar como: $d = A_0 \sqrt{2\Phi_a / (3\Phi)}$. En equilibrio, suponiendo que no existe rozamiento entre las fibras, la energía libre de la suspensión debe ser mínima. Por tanto, minimizando la energía libre podremos obtener el radio de los agregados en función del campo magnético aplicado, de la fracción de volumen de partículas sólidas y de la distancia de separación entre los platos. De acuerdo con Grasselli y cols. (1994), la energía libre por unidad de volumen para una suspensión MR no Browniana viene dada por:

$$\frac{F}{V} = -\frac{\Phi}{2\Phi_a} \mu_0 H_0^2 \frac{\chi_{a\parallel}}{1 + \chi_{a\parallel} N_{\parallel}} \frac{1 - N_{\sigma}}{1 + N_r (1 - N_{\sigma})} \quad (4.B1)$$

donde $\chi_{a\parallel} = \Phi_a \chi_f$ es la componente de la susceptibilidad magnética del agregado paralela al eje del mismo, N_{\parallel} es el factor de desmagnetización de los agregados cilíndricos a lo largo de su eje principal, y N_{σ} y N_r son dos factores numéricos que tienen en cuenta la energía superficial de los agregados y la repulsión dipolar entre ellos, respectivamente. Las expresiones para N_{\parallel} y N_r son las mismas que en el caso de partículas esféricas:

$$N_{\parallel} = \frac{1 - c^2}{2c} \left[\ln \frac{1 + c}{1 - c} - 2c \right] \quad (4.B2)$$

$$N_r = \frac{\chi_{a\parallel}}{1 + N_{\parallel} \chi_{a\parallel}} \frac{\Phi}{\Phi_a} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{d}{b}\right)^2} - \frac{d}{b} \right] \quad (4.B3)$$

donde $c = \sqrt{1 - (A_0/b)^2}$ es la excentricidad del agregado. El factor N_{σ} está relacionado con el hecho de que las partículas magnéticas en el interior de los agregados están

sometidas a interacciones magnéticas más fuertes que las partículas que están en la superficie lateral de los mismos. Dicho factor se define como:

$$N_{\sigma} = \frac{m_a - m_a'}{m_a} \quad (4.B4)$$

donde m_a' y m_a son los momentos magnéticos del agregado calculados teniendo en cuenta y sin hacerlo que las partículas situadas en la superficie de dicho agregado tienen distintas propiedades magnéticas a las del interior del agregado. El incremento $m_a - m_a'$ se puede obtener multiplicando el número de fibras en la capa superficial del agregado, n , por la diferencia en los momentos magnéticos de las fibras situadas dentro del agregado, m_f^V , y en la capa superficial, m_f^{σ} . Así, el factor N_{σ} se puede expresar en función de las magnetizaciones de las fibras como:

$$N_{\sigma} = \frac{n(m_f^V - m_f^{\sigma})}{m_a} = \frac{n(M_f^V - M_f^{\sigma})V_f}{M_a V_a} \quad (4.B5)$$

donde $V_f = 2\pi a^2 l$ y $V_a = \pi A_0^2 b$ son el volumen de las fibras y de los agregados, respectivamente. Las magnetizaciones de las fibras, M_f^V y M_f^{σ} se pueden expresar en función de sus respectivos campos magnéticos locales, H_L^V y H_L^{σ} . Se puede suponer que la diferencia entre los campos magnéticos locales es la mitad del campo desmagnetizante de la cavidad de Lorentz: $H_L^V - H_L^{\sigma} = (1/2)N_f M_a$. En esta ecuación, N_f es el factor de desmagnetización de las fibras, que viene definido por la ecuación (4.B2), en la que hemos de sustituir la excentricidad del agregado por la de las fibras, $c_f = \sqrt{1 - (a/l)^2}$. El número de fibras en la capa superficial se puede estimar como $n = S_a / 4al$ (donde $S_a = 2\pi A_0 b$ es el área lateral del agregado). Llevando a cabo las correspondientes sustituciones en la ecuación (4.B5), el factor N_{σ} se puede expresar como:

$$N_{\sigma} = \frac{\pi}{2} \frac{\chi_f N_f}{1 + \chi_f N_f} \frac{a}{A_0} \quad (4.B6)$$

La minimización de la energía libre (ecuación 4.B1) respecto del radio de los agregados vendrá dada por la siguiente ecuación: $\partial F / \partial A_0 = 0$. Resolviendo numéricamente dicha ecuación se obtiene el radio de los agregados. Para el rango de campos magnéticos estudiados en este trabajo, la dependencia de $L/A = b / (2A_0)$ con

el campo magnético es casi nula, por lo que podemos suponer que L/A tiene un valor aproximado de 20.

CAPÍTULO 5

*Magnetorreología de suspensiones de nanofibras magnéticas**

En este capítulo, inicialmente se describe el procedimiento de síntesis empleado para la obtención de nanopartículas de cobalto-níquel con forma fibrilar y esférica. Posteriormente, se determinan las propiedades morfológicas de ambos tipos de nanopartículas, y se analizan su estructura cristalina, superficie específica y composición química. Se estudian experimentalmente las propiedades magnéticas de las nanofibras y nanoesferas, y se analiza, mediante simulación por elementos finitos, el efecto que tiene sobre la magnetización la orientación relativa de las nanofibras respecto al campo magnético aplicado. Los resultados obtenidos muestran que existe un efecto importante del campo desmagnetizante cuando el eje de revolución de las nanofibras no está alineado con el campo magnético aplicado, de forma que la magnetización de las fibras puede disminuir notablemente respecto a la que tendrían si estuviesen alineadas en la dirección del campo. Por último, se estudia el comportamiento magnetorreológico (MR) de suspensiones preparadas usando ambos tipos de nanopartículas y diferentes surfactantes (ácido oleico, estearato de aluminio y fosfatidilcolina). Las suspensiones de nanofibras estabilizadas con fosfatidilcolina muestran un menor grado de agregación, mientras que para las de nanoesferas no existen diferencias significativas al usar diferentes surfactantes. El análisis reológico muestra que el efecto MR es mayor en las suspensiones que tienen nanofibras como fase dispersa, probablemente debido al efecto de la fricción sólida entre la superficie de dichas nanopartículas.

* Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en: Gómez-Ramírez A., López-López M. T., Durán J. D. G. y González-Caballero F., *Soft Matter*, **5**, 3888 (2009) y López-López M. T., Gómez-Ramírez A., Iglesias G. R., Durán J. D. G. y González-Caballero F., *Adsorption*, **16**, 215 (2010).

5.1 INTRODUCCIÓN

Como se demostró en el capítulo anterior, la morfología de las partículas tiene un importante efecto sobre el esfuerzo umbral de las suspensiones: usando micropartículas alargadas en lugar de esféricas el esfuerzo umbral puede ser 2-3 veces superior [Gómez-Ramírez y cols. (2011), López-López y cols. (2009)]. Desafortunadamente, las fibras usadas hasta ahora tienen un tamaño demasiado grande para aplicaciones en las que la abrasión es un problema importante [Ochonski y cols. (2005)], o en aquellas en las que las inestabilidades térmicas [Ross (2001)] o la existencia de canales de flujo demasiado estrechos sean factores limitantes [Durán y cols. (2008a), Ochonski y cols. (2005)]. En este capítulo nos centraremos también en el efecto de la forma sobre las propiedades reológicas, pero para suspensiones de nanopartículas (a diferencia del capítulo anterior en que se estudiaron suspensiones de micropartículas).

Las limitaciones citadas anteriormente podrían superarse mediante el método propuesto por Ung y cols. (2005) para la síntesis de partículas magnéticas fibrilares con un diámetro medio de 8 nm y longitudes que varían entre 100-500 nm. Dichas partículas serían apropiadas para todas las aplicaciones mencionadas anteriormente. Además, debido a su tamaño nanométrico, estas partículas serían también adecuadas para caracterizar sistemas biológicos. Por ejemplo, para medir la viscoelasticidad del citoplasma celular [Wilhelm y cols. (2005)].

En nuestro caso, y siguiendo el procedimiento de síntesis citado anteriormente, hemos sintetizado nanopartículas de cobalto-níquel con formas tanto fibrilar como esférica. Además, hemos caracterizado las partículas obtenidas, analizando su morfología, composición química, estructura cristalina y propiedades magnéticas. Finalmente, hemos utilizado dichas partículas (nanofibras y nanoesferas) para preparar suspensiones MR, ensayándose el uso de diferentes agentes estabilizantes (ácido oleico, estearato de aluminio y fosfatidilcolina). El objetivo final es comparar las propiedades MR de suspensiones que contienen nanopartículas fibrilares con las de suspensiones que contienen nanoesferas como fase sólida. Además del potencial interés tecnológico que tienen las suspensiones de nanofibras magnéticas, existe también un interés fundamental, relacionado con fenómenos tales como: interacciones

magnéticas entre fibras, fricción entre sus superficies y movimiento Browniano, que sin duda jugarán un papel determinante en el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones. Es conveniente destacar que, aunque en los últimos años se han publicado varios trabajos en los que se describen las propiedades magnetorreológicas de suspensiones de partículas anisótropas, el efecto de la forma de las partículas en las interacciones magnéticas y su influencia en el comportamiento magnético de las suspensiones es todavía un tema de investigación de notable actualidad [Ott y cols. (2009)].

5.2 MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1 Materiales. Descripción

Para la síntesis de las nanopartículas se utilizaron acetato de cobalto tetrahidratado (Acros, pureza 97%) y acetato de níquel tetrahidratado (Acros, pureza 99%). Además, como agentes nucleantes se usaron tricloruro de rutenio (Fluka, purísimo) y tetracloroplatinato de potasio (Sigma Aldrich, pureza del 98%), para la síntesis de las nanofibras y las nanoesferas, respectivamente. Como disolventes para el proceso de síntesis se usaron 1,2-propanodiol (Across, pureza del 99%) y etilenglicol (Scharlau, grado reactivo), que además actúan como agentes reductores de los iones metálicos. Para controlar la forma de las partículas se utilizó hidróxido sódico (Scharlau, grado reactivo).

Para la preparación de las suspensiones se empleó aceite mineral de viscosidad, a 25°C, $39,58 \pm 0,16$ mPa·s (Fluka). Como agentes dispersantes para la estabilización de las suspensiones se usaron estearato de aluminio (AlSt, Sigma-Aldrich, grado técnico), ácido oleico (AO, Sigma-Aldrich, grado técnico, 99%) y L- α -fosfatidilcolina (PDC, Sigma-Aldrich, BioChemika).

5.2.2 Síntesis de las nanofibras y las nanoesferas

El procedimiento de síntesis empleado para obtener las partículas nanométricas utilizadas en el presente trabajo se basa en un proceso de reducción de

cationes de Co(II) y Ni(II) en una disolución en poliol [Fiévet (2000), Fiévet y cols. (1989), Sun y cols. (2003), Sun y cols. (2005), Tonneguzo y cols. (1998), Viau y cols (1996)]. Recientemente, este método ha sido extendido a la síntesis de micro- y nanofibras de materiales magnéticos [López-López y cols. (2007), Soumare y cols. (2008), Ung y cols. (2005)]. En nuestro trabajo se ha usado el proceso de reducción en poliol para obtener dos tipos de partículas metálicas de cobalto-níquel (CoNi): nanoesferas con un diámetro aproximado de 25 nm, y nanofibras con una longitud y diámetro, también aproximados, de 60 nm y 7 nm, respectivamente.

Básicamente, este proceso de síntesis consiste en la precipitación de partículas metálicas (CoNi) al calentar hasta ebullición una disolución de acetatos de Co(II) y Ni(II) en un poliol, 1,2-propanodiol en el caso que nos ocupa. La disolución también contiene NaOH y el agente nucleante correspondiente a cada caso (RuCl_3 o K_2PtCl_4 para nanofibras o nanoesferas, respectivamente). En esta reacción el poliol actúa como disolvente y como agente reductor. A temperaturas más bajas que la de ebullición tiene lugar la precipitación, en presencia de hidróxido sódico, de una fase sólida que contiene distintos compuestos de Co(II) y Ni(II). La reacción de reducción de los compuestos existentes en dicha fase sólida controla el crecimiento de las partículas metálicas y, por tanto, su morfología. La reacción tiene lugar según el siguiente esquema [Fiévet (2000)]:



donde M representa Co o Ni.

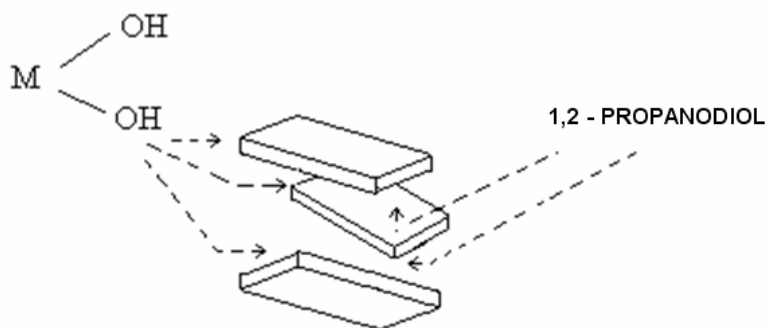


Figura 5.1. Modelo estructural de la fase sólida sin reducir.

En la Figura 5.1 se muestra un modelo de la estructura de la fase intermedia que precipita antes de la reacción de reducción: se forman nanopartículas laminares de hidróxidos $M(OH)_2$ en cuya superficie existen compuestos de coordinación de tipo alcóxido $(R-O)_2M$, puesto que el poliol actúa en esta fase como agente complejante.

Las condiciones óptimas para la obtención de nanopartículas de CoNi son:

(a) Nucleación heterogénea. Para que las partículas sean de tamaño nanométrico (diámetro menor de 100 nm) deben producirse en la disolución una gran número de partículas diminutas que actúen como semillas para el posterior crecimiento de las partículas. Para favorecer que la nucleación y el crecimiento de las partículas se produzcan en dos etapas diferenciadas, los núcleos deben aparecer antes de que los iones Co^{2+} y Ni^{2+} comiencen a reducirse. Esto se consigue, para el caso de las nanofibras, añadiendo a la disolución inicial una sal de Ru(III) que posee un potencial de oxidación mucho menor (se reduce antes) que los cationes de cobalto y níquel. De este modo, primero (a temperatura menor que la de ebullición de la disolución en poliol) se producen partículas de Ru metálico, sobre las que posteriormente (al alcanzar la ebullición) irán creciendo los cristales de CoNi. De forma análoga, en la síntesis de nanoesferas aparecen partículas de platino como agente nucleante.

(b) Regulación de la concentración de NaOH. Dependiendo de la concentración de hidróxido sódico se pueden conseguir nanopartículas con distinta forma. Ung y cols. (2005) han demostrado que cuando la concentración de NaOH se varía en el rango 0,05-0,20 mol/L se pueden obtener varios tipos partículas: (i) partículas de forma fibrilar que crecen radialmente sobre una nanopartícula de rutenio, y (ii) nanopartículas de forma esferoidal o laminar.

5.2.2.1 Síntesis de las nanofibras

El método experimental seguido para la obtención de las nanofibras consta de los siguientes pasos:

(i) Preparación de disoluciones. Se prepararon tres disoluciones:

1. En 50 mL de 1,2-propanodiol se disolvieron 4g de mezcla de acetatos de cobalto y níquel tetrahidratados en la proporción adecuada para obtener partículas de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, es decir: 3,2 g de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0,8 g de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Se disolvieron 1,2 g de NaOH en 100 mL de 1,2-propanodiol.

3. Se disolvieron 0,1 g de RuCl_3 en 50 mL de 1,2-propanodiol.

(ii) Estas disoluciones se mezclaron en un matraz de 500 mL y se calentaron hasta ebullición (170 °C), con agitación mecánica durante todo el proceso.

(iii) Tras 30 minutos a dicha temperatura la reducción ya había tenido lugar, por lo que transcurrido ese tiempo se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Durante el tiempo de reacción los productos volátiles resultantes de la oxidación del poliol se evaporan, mientras que el poliol se mantuvo en reflujo.

(iv) La separación de las partículas precipitadas de CoNi del disolvente se llevó a cabo mediante centrifugación. Posteriormente, las partículas se redispersaron, primero en etanol y posteriormente en acetona, sometiendo las muestras resultantes a procesos de centrifugación/redispersión hasta obtener un sobrenadante transparente. Finalmente se secó el precipitado a 40 °C y se almacenó en atmósfera inerte de nitrógeno.

5.2.2.2 Síntesis de las nanoesferas

Las nanoesferas de CoNi se sintetizaron por un procedimiento similar al descrito anteriormente para las nanofibras, con la única diferencia de que, en este caso, las concentraciones de los reactivos, el agente nucleante y el tiempo durante el que la mezcla final permaneció en ebullición fueron diferentes. A continuación se detallan las disoluciones preparadas para la síntesis de las nanoesferas:

1. En 100 mL de 1,2-propanodiol se disolvieron 4,8 g de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1,02 g de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Se disolvieron 2,05 g de NaOH en 100 mL de 1,2-propanodiol.

3. Se disolvieron 8,5 mg de K_2PtCl_4 en 5mL de etilenglicol.

Las tres disoluciones se mezclaron en un matraz de 500 mL y fueron llevadas a ebullición bajo agitación mecánica constante. La mezcla se mantuvo en ebullición durante 2 horas, y después, se enfrió hasta temperatura ambiente. La forma de separar las nanoesferas del disolvente fue similar a la descrita en el apartado anterior para las nanofibras.

5.2.3 *Tamaño de las partículas y superficie específica*

El tamaño medio de las nanofibras y de las nanoesferas se estimó a partir de fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HREM) usando un dispositivo Philips CM20 TEM-STEM (Philips, Holanda). Para ello se midieron las dimensiones de 400 partículas aproximadamente.

La superficie específica de ambos tipos de nanopartículas se determinó mediante adsorción de N₂ por el método BET multipunto con un dispositivo Quantasorb Jr. (Quantachrome, USA). Esencialmente, el método consiste en adsorber (fisisorción) nitrógeno gaseoso y posteriormente provocar su desorción. El dispositivo Quantasorb permite medir la cantidad de nitrógeno desorbido. Como la molécula de nitrógeno ocupa un área superficial de 12,6 Å², se puede medir el área total por unidad de masa de sólido adsorbente.

5.2.4 *Composición química y estructura cristalina*

La estructura cristalina de las nanopartículas se determinó mediante difracción de rayos X. Las medidas se realizaron a 25°C con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance (Bruker, Alemania) para una longitud de onda de 1,5406 Å. Se realizó un barrido en 2θ desde 3° a 80°, en pasos de 0,02°. El tiempo empleado en cada paso fue de 16 s.

También se realizó un microanálisis mediante dispersión de energía de Rayos X con un dispositivo EDX Genesis (EDAX, Estados Unidos) diseñado especialmente para estudiar la composición química de muestras en un área muy reducida (del orden de 1 nm²) y hasta una profundidad máxima de aproximadamente 10 nm.

5.2.5 Caracterización magnética de las nanopartículas

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas (nanoesferas y nanofibras) se usó un magnetómetro Squid Quantum Design MPMXL Evercool (Quantum Design, USA). Con dicho instrumento se obtuvo la magnetización (M) de muestras que contenían partículas comprimidas en función del campo magnético aplicado (H) a una temperatura de 25 °C.

5.2.6 Preparación de las suspensiones

Para la preparación de las suspensiones se emplearon ambos tipos de nanopartículas sintetizadas (nanofibras y nanoesferas). Para cada tipo de partículas se probaron agentes estabilizantes diferentes: AlSt, AO y PDC. Los dos primeros son surfactantes que se utilizan habitualmente para evitar la agregación entre partículas magnéticas dispersas en portadores oleosos. Según Tadmor y cols. (2000) el AO actúa más eficazmente que el AlSt para estabilizar ferrofluidos. Por el contrario, las sales de ácidos grasos saturados (por ejemplo, AlSt), parecen más adecuadas para estabilizar fluidos magnetorreológicos [Durán y cols. (2006)]. Por último, el uso de PDC como surfactante está motivado por las numerosas aplicaciones que tiene en la industria alimentaria como aditivo dispersante. Las concentraciones de AlSt y AO usadas están tomadas de acuerdo con los datos de los trabajos realizados por Durán y cols. (2008b) y López-López y cols. (2006). En cambio, la concentración de PDC usada corresponde a la necesaria para cubrir totalmente la superficie de una partícula coloidal: 2×10^{18} mol/m² [Rosensweig (1985)].

El método de preparación de las suspensiones se describe a continuación: (i) inicialmente se preparó una mezcla de aceite mineral y el agente estabilizante correspondiente en cada caso; (ii) posteriormente se homogeneizó la mezcla mediante agitación mecánica y ultrasonidos; (iii) a la mezcla de aceite mineral y agente estabilizante se le añadieron progresivamente las cantidades requeridas de nanopartículas de CoNi. Para homogeneizar las mezclas resultantes, éstas se sometieron a agitación con un agitador mecánico (vortex mixer) durante 2 minutos, y

se sumergieron en un baño ultrasónico durante otros 2 minutos. Este proceso se repitió varias veces hasta obtener unas suspensiones homogéneas; (iv) finalmente, las suspensiones se mantuvieron bajo agitación mecánica a 50 rpm durante 24 h con el objetivo de completar la adsorción del agente estabilizante en la superficie de las partículas.

En la tabla 5.1 se dan las concentraciones de nanopartículas y surfactantes empleadas en cada una de las suspensiones preparadas.

Tabla 5.1. Concentraciones de partículas de CoNi y surfactantes en las suspensiones preparadas.

Nombre de la suspensión	Nanopartículas empleadas	Fracción de volumen de nanopartículas (%)	Surfactante	Concentración de surfactante (g/L)
F1	Nanofibras	1,7	AO	212
F2	Nanofibras	5	AlSt	35
F3	Nanofibras	5	PDC	54
S1	Nanoesferas	10	AO	19
S2	Nanoesferas	5	AlSt	4,8
S3	Nanoesferas	5	PDC	7,2

Como se puede apreciar en la tabla 5.1 ninguna de las tres suspensiones de nanofibras tiene una fracción de volumen de sólidos superior al 5 %. La razón es la dificultad para preparar suspensiones homogéneas con mayor contenido de nanopartículas fibrilares, puesto que presentan un bajo grado de empaquetamiento (sobre el empaquetamiento de las fibras véase [Pabst y cols. (2006)]).

5.2.7 *Magnetorreología*

Para analizar el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones se realizaron medidas en estado estacionario y en régimen oscilatorio. Todas las medidas se llevaron a cabo usando un magnetorreómetro de esfuerzo controlado MCR 300 (Physica-Anton Paar, Austria), con un sistema de medida de platos paralelos, fijando una distancia entre el plato rotor y la superficie en reposo de 0,35 mm. Todos los experimentos se realizaron a una temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C. Para asegurar la obtención de resultados reproducibles, antes de realizar las medidas todas las suspensiones se homogeneizaron usando un agitador mecánico.

5.2.7.1 Medidas en estado estacionario

Previamente al desarrollo de las medidas en estado estacionario se llevó a cabo una pre-cizalla durante 30 s a una velocidad de deformación de 100 s^{-1} . Posteriormente, tras un tiempo de espera de 30 segundos con el rotor en reposo, se fue aumentando la velocidad de deformación en escalones, desde 0 hasta 500 s^{-1} . Cada valor de la velocidad de deformación se mantuvo constante durante un intervalo de 10 s al cabo del cual se midió la viscosidad (η) y el correspondiente esfuerzo de cizalla (σ). En las medidas obtenidas bajo aplicación de un campo magnético, éste se aplicó al inicio del tiempo de espera y se mantuvo constante durante toda la rampa de velocidades de deformación. Los valores de intensidad del campo magnético aplicado se variaron entre 0,16 y 282 kA/m.

5.2.7.2 Medidas en régimen oscilatorio

En las medidas en régimen oscilatorio se estudió la evolución de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') con la amplitud del esfuerzo aplicado. Previamente al desarrollo de las medidas se aplicó una pre-cizalla y un tiempo de espera, usando los mismos parámetros que en el caso anterior (apartado 5.2.7.1). Posteriormente, se sometieron las muestras a esfuerzos de cizalla sinusoidales con frecuencia 1 Hz y amplitud (σ_0) variable entre 0,1 y 2000 Pa. Se tomaron 50 datos en total, con un intervalo de 10 segundos entre cada dos consecutivos. De forma análoga a los experimentos en estado estacionario, se aplicaron campos magnéticos en el intervalo $H = 0,16 - 282 \text{ kA/m}$ desde el comienzo del tiempo de espera y hasta el final de las medidas.

5.3 **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

5.3.1 **Morfología de las partículas**

En la figura 5.2 se muestran fotografías HREM de las nanoesferas y nanofibras obtenidas a partir de los procesos de síntesis descritos en el apartado 5.2.2. Como se puede observar, las nanoesferas son monodispersas, mientras que en el caso

de las fibras existe una distribución de tamaños más amplia. También es importante señalar que la forma de las nanofibras no es exactamente cilíndrica: como se observa en la figura 5.2b, existe un ensanchamiento cónico en los extremos. Según Ung y cols. (2005) la forma cónica de los extremos es consecuencia de la cinética de la reacción de reducción: al final de ésta, el crecimiento de las partículas es más lento, ya que las concentraciones de Co(II) y Ni(II) son menores (porque se ha producido la reducción de la mayor parte de los iones). Esto hace que la razón molar $[\text{OH}^-] / [\text{Co}+\text{Ni}]$ aumente considerablemente. Por tanto, los extremos de las nanopartículas se forman en condiciones de baja sobresaturación. En dichas condiciones, se favorece el crecimiento de las partículas en dirección perpendicular a su eje de revolución, mientras que al inicio de la reacción (elevada sobresaturación) el crecimiento es más favorable a lo largo de su eje de revolución, que coincide con el eje c de su estructura hexagonal (véanse los resultados de difracción de rayos-X).

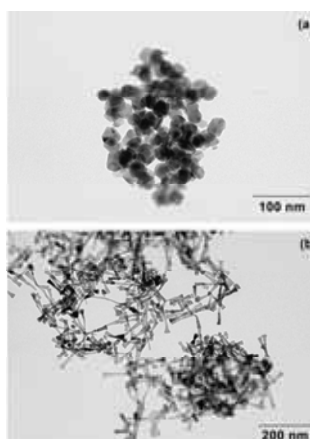


Figura 5.2. Fotografías HREM de las partículas de CoNi. (a) Nanoesferas; (b) nanofibras.

Las dimensiones medias de las nanopartículas se estimaron midiendo unas 400 partículas sobre fotografías como las mostradas en la figura 5.2. Para las nanoesferas se obtuvo un diámetro medio de 24 ± 3 nm, y en el caso de las nanofibras, la longitud media obtenida fue de 56 ± 15 nm, y el diámetro de $6,6 \pm 1,1$ nm. Es importante destacar la alta razón de aspecto que presentan las nanofibras: longitud/diámetro > 8 . En las figuras 5.3 y 5.4 se muestran los histogramas de

distribución de tamaños de las nanofibras y nanoesferas, respectivamente. Nótese que a pesar de la diferente forma que presentan ambos tipos de partículas su volumen es del mismo orden de magnitud; una nanofibra presenta un volumen medio de 1915 nm^3 , mientras que en el caso de las nanoesferas este valor es de 7238 nm^3 .

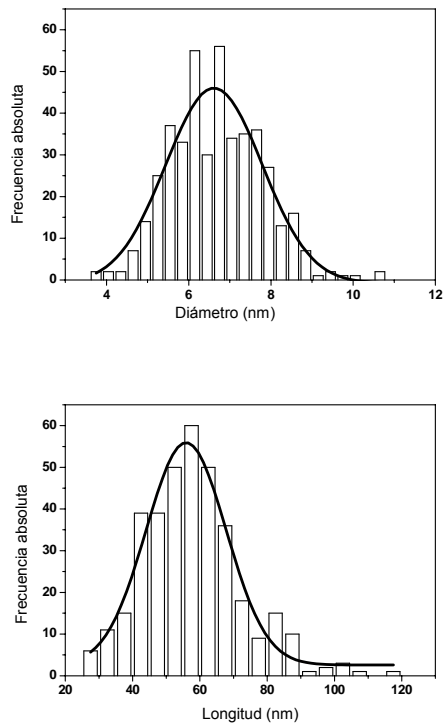


Figura 5.3. Histograma de distribución de tamaños de las nanofibras. (a) Diámetro; (b) longitud. Las líneas continuas representan ajustes Gaussianos a las distribuciones.

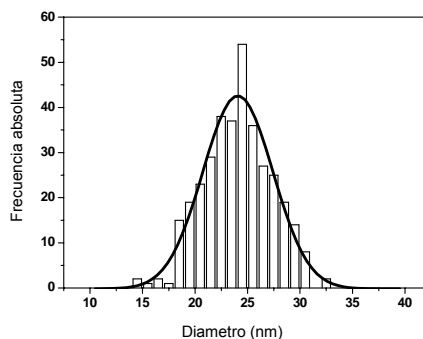


Figura 5.4. Histograma de distribución de diámetros de las nanoesferas. La línea continua representa un ajuste Gaussiano a la distribución.

La superficie específica de las partículas fue obtenida mediante adsorción de nitrógeno (método BET). Los valores obtenidos fueron de $89 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$ y $12 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ para las nanofibras y nanoesferas, respectivamente. Si las partículas fuesen totalmente lisas, su superficie específica sería de $72 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ para las nanofibras, y $28 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ para las nanoesferas. Así, se puede concluir que aunque ambos tipos de nanopartículas se hayan formado por agregación de nanocristales, no poseen una porosidad muy elevada.

5.3.2 Composición química y estructura cristalina

Como se expuso en el apartado de métodos experimentales, las nanopartículas fueron sometidas a un análisis mediante EDX. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.5. Hemos de destacar que en ambos casos se observa un pico característico del carbono. Además, también se observan otros picos correspondientes al cobre y al oro para las nanoesferas y nanofibras, respectivamente. La razón por la que aparecen estos picos es que durante la preparación de las muestras para su análisis de EDX se usaron dichos elementos: carbono y cobre en el caso de las nanoesferas, y carbono y oro en el de las nanofibras. En ambas muestras se puede apreciar un pequeño pico correspondiente al oxígeno, probablemente debido a la capa de óxido superficial de las partículas y a la presencia de fase sólida intermedia (Ni-óxido/hidróxido) sin reducir (véanse más adelante los resultados obtenidos mediante el análisis de rayos X). El pico correspondiente al rutenio que aparece en el análisis de

las nanofibras se debe a la presencia de pequeñas cantidades de este material, que fue usando como agente nucleante.

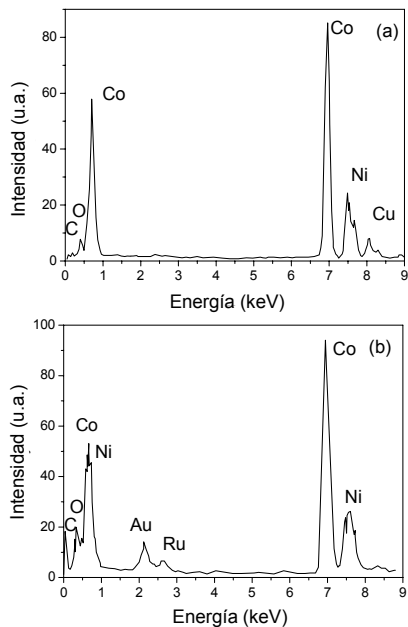


Figura 5.5. Espectro EDX de las partículas sintetizadas. (a) Nanoesferas, (b) nanofibras.

Aparte de los picos mencionados anteriormente, todos los demás son característicos del cobalto y del níquel, metales que componen ambos tipos de nanopartículas. Por último, a partir del análisis de EDX se pueden obtener las concentraciones molares relativas de cobalto y níquel. Los valores obtenidos fueron de 4,25 para las nanoesferas y 2,45 para las nanofibras. Despreciando las concentraciones de agente nucleante y óxidos superficiales, la composición química de las muestras se puede expresar como: $\text{Co}_{81}\text{Ni}_{19}$ y $\text{Co}_{71}\text{Ni}_{29}$ para las nanoesferas y nanofibras, respectivamente.

En la figura 5.6 se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos X para las nanofibras. En el caso de las nanoesferas se obtuvieron resultados similares. Como se puede observar, los dos elementos que más contribución tienen en el espectro son el cobalto y el níquel, aunque también aparecen picos correspondientes a sus óxidos e incluso al compuesto $4\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiOOH}$. La presencia

de dicho compuesto es una evidencia de que no todos los iones de Ni (II) fueron reducidos durante el proceso de síntesis.

El cobalto presenta una estructura hexagonal, mientras que el níquel tiene una estructura cúbica centrada en las caras. Los óxidos de ambos metales tienen una estructura cúbica, y el compuesto $4\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NiOOH}$ hexagonal.

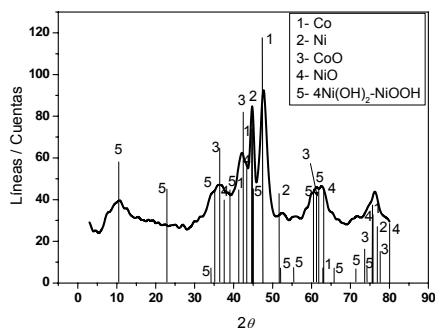


Figura 5.6. Análisis de difracción de rayos X para las nanofibras de CoNi. Las líneas verticales corresponden a las líneas de referencia de los compuestos indicados.

5.3.3 Caracterización magnética

Para llevar a cabo las medidas de magnetometría, se introdujeron las cantidades adecuadas de nanopartículas en las cápsulas del magnetómetro, diseñadas para tal fin. Habitualmente, para evitar su vibración durante las medidas, las muestras en polvo se someten a una fuerte compresión mecánica, usando el propio tapón de las cápsulas. En el caso de las nanofibras nos limitamos a fijar el tapón junto a la superficie superior del polvo, sin ejercer fuerza de compresión, puesto que ello podría haber dado lugar a fracturas en las mismas, alterando las propiedades magnéticas del polvo. La fracción de volumen de nanofibras en aire en dicha cápsula era, según nuestras estimaciones, de aproximadamente el 13%. Así, a la hora de analizar los resultados hemos de tener en cuenta que, debido a su alta anisotropía, las nanofibras no están totalmente compactadas en la cápsula del magnetómetro. Este hecho juega un papel muy importante, puesto que la orientación relativa de las fibras respecto del campo magnético tiene un notable efecto en el campo desmagnetizante y, por tanto, en el campo interno que determina el estado de magnetización de las nanofibras

[O’Handley (2000)]. Para el caso de las esferas, la compresión era mucho mejor, y además no existen efectos de orientación, debido a la isotropía de una esfera.

Para entender más fácilmente las curvas de magnetización obtenidas, que serán mostradas posteriormente, se realizó una simulación mediante elementos finitos (FEM) de la magnetización de una suspensión de fibras. Se supuso una “suspensión” de nanofibras en aire (un aerosol) con la misma concentración que la de la cápsula del magnetómetro (13 % vol.), sometida a la acción de diferentes campos magnéticos aplicados (desde 1 hasta 100 mT). Por simplicidad, se tomó una geometría plana y se supuso que todas las nanofibras estaban alineadas. Se calculó la inducción magnética, B , en el interior de las nanofibras y en la zona cercana a éstas para dos casos extremos: campo aplicado paralela o perpendicularmente al eje de revolución de las nanofibras. En la figura 5.7 se observa la distribución de la inducción magnética en la suspensión bajo aplicación de un campo de 50 mT tanto perpendicular como paralelamente al eje de revolución de las nanofibras (partes (a) y (b), respectivamente).

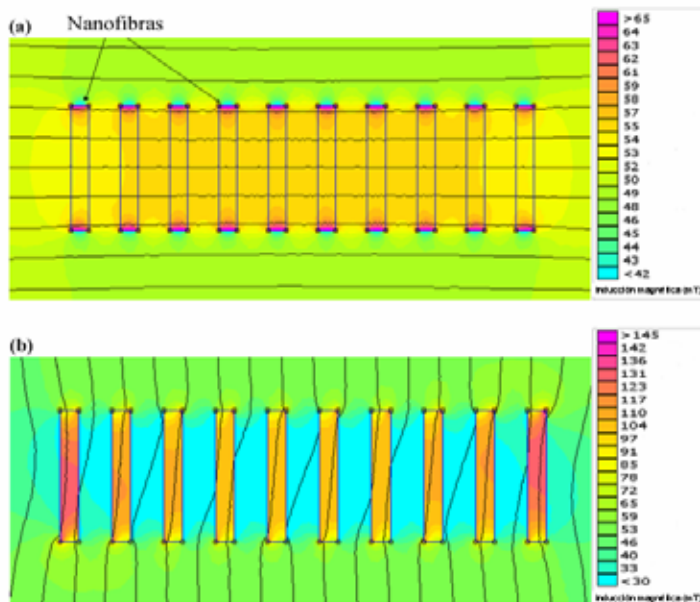


Figura 5.7. Distribución de la inducción magnética (B en mT) bajo aplicación de un campo de 50 mT, perpendicular (a) y paralelamente (b) al eje de revolución de las nanofibras.

Como se puede observar cualitativamente en la figura 5.7, la inducción magnética dentro de las fibras es mayor cuando el campo está aplicado paralelamente a su eje de revolución. El programa de simulación mediante elementos finitos utilizado (FEMM) nos permite calcular la inducción magnética media en el volumen ocupado por las nanofibras, según la siguiente expresión:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{V_{\text{Fibras}}} \iint (B_x^2 + B_y^2)^{1/2} dx dy \quad (5.1)$$

A partir de varias simulaciones como la mostrada en la figura 5.7 y de la ecuación (5.1), calculamos la inducción media en el interior de las fibras para diferentes campos magnéticos aplicados. La figura 5.8 muestra los resultados obtenidos. En dicha figura se puede observar que, para el mismo campo aplicado, la inducción magnética en el interior de las fibras, y por tanto su magnetización, es mayor cuando el campo tiene la misma dirección que el eje de revolución de las fibras. Así, podemos concluir que cuando las fibras estén alineadas con el campo éstas tendrán una magnetización mayor, y por tanto, el campo desmagnetizante será más pequeño que cuando las fibras estén orientadas perpendicularmente al campo.

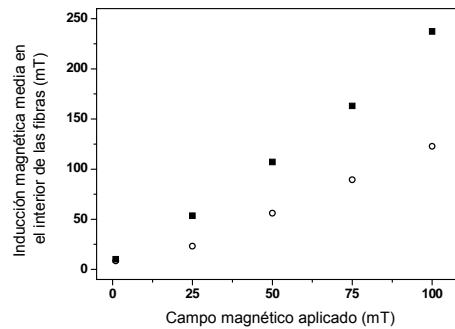


Figura 5.8. Inducción magnética media en el interior de las nanofibras en función del campo magnético aplicado. ■: Campo aplicado paralelamente al eje de revolución de las fibras; ○: campo aplicado perpendicularmente al eje de revolución de las fibras.

A partir de medidas experimentales obtuvimos la curva de primera imanación y el ciclo de histéresis de las nanopartículas (en aire). Las medidas se realizaron varias veces, con el objetivo de verificar su reproducibilidad. Estas medidas nos proporcionan el momento magnético (m) de las suspensiones de partículas en aire,

en función del campo magnético aplicado (H). Posteriormente, multiplicando el momento magnético por la masa de las partículas y dividiéndolo por su densidad se calcula la magnetización (M). Es importante tener en cuenta que, por tanto, no obtendremos los valores correspondientes a un bloque del material puro, sino a un aerosol comprimido en el que las partículas no están perfectamente empaquetadas. Así, en el caso de las nanofibras, la forma de la curva de magnetización dependerá de la orientación de las mismas, puesto que ésta tendrá un importante efecto en el campo desmagnetizante. Por tanto, en el caso de las nanofibras únicamente el valor de la magnetización de saturación (M_s) será independiente de la orientación de éstas.

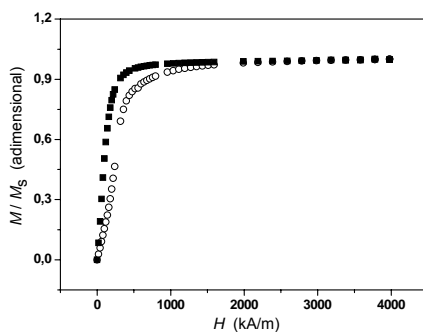


Figura 5.9. Curva de primera imanación. ■: nanoesferas; ○: nanofibras.

En la figura 5.9 se muestra la curva de primera imanación de ambos tipos de nanopartículas. La magnetización de saturación para las nanoesferas y nanofibras es de $742,5 \pm 0,8$ kA/m y 626 ± 2 kA/m, respectivamente. El alto valor obtenido en el caso de las nanoesferas está en concordancia con su alto contenido en cobalto (ver análisis EDX, punto 5.3.2). La magnetización de saturación de las nanofibras es considerablemente inferior a la obtenida por Ung y cols. (2005) para nanopartículas preparadas usando el mismo método (890 kA/m). La diferencia entre ambos valores se puede atribuir al menor contenido de cobalto presente en nuestras nanofibras (< 80%) y a la presencia de una capa de óxido no magnético. El hecho más destacable en la figura 5.9 es que la magnetización normalizada (M / M_s) a campos medios y bajos es menor para las nanofibras que para las nanoesferas. Probablemente, esto sea debido a la acción del campo desmagnetizante, que es considerablemente mayor en el caso de las nanofibras. A partir de los datos mostrados en la figura 5.9 se puede calcular la

susceptibilidad magnética inicial de cada una de las suspensiones de nanopartículas en aire, para ello se han ajustado los datos de dicha figura a la ecuación de Fröhlich-Kennelly [Jiles (1991)]:

$$M = \frac{\chi_i M_s H}{M_s + \chi_i H} \quad (5.2)$$

Los valores de la susceptibilidad inicial obtenidos, $9,2 \pm 0,6$ y $2,7 \pm 0,2$ para las nanoesferas y nanofibras respectivamente, evidencian de nuevo la mayor importancia del campo demagnetizante en el caso de las nanofibras.

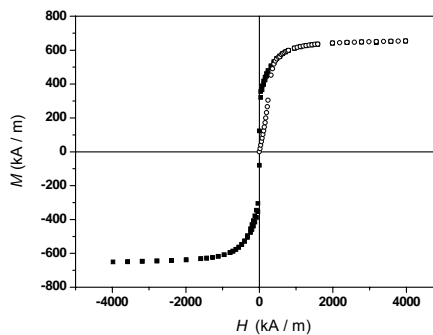


Figura 5.10. Curva de primera imanación (○) y ciclo de histéresis (■) para las nanofibras de CoNi.

Para observar más claramente el efecto de la orientación de las nanofibras en la magnetización de las suspensiones, en la figura 5.10 se muestran la curva de primera imanación y el ciclo de histéresis de tales nanopartículas. La observación más relevante (y nada habitual) es que la curva de primera imanación no está dentro del ciclo de histéresis, como debe ser el caso para un material ferri- o ferromagnético. Para explicar este hecho hemos de tener en cuenta el procedimiento experimental llevado a cabo para obtener el ciclo de histéresis de las nanofibras: primero se aplicó el campo magnético más alto (+4000 kA/m), y se fue disminuyendo progresivamente hasta llegar al campo más bajo (-4000 kA/m); después se aumentó el campo hasta llegar al valor inicial. En cambio, para obtener la curva de primera imanación el campo se aumentó progresivamente desde 0 kA/m hasta el máximo. De esta forma, para el mismo campo aplicado, la orientación de las fibras sería diferente en las medidas del ciclo de histéresis y en las de la curva de primera imanación. A modo de ejemplo, supongamos que inicialmente tenemos un aerosol de nanofibras (13 % vol.)

en el que las nanopartículas están orientadas isotrópicamente. Si medimos su curva de primera imanación, esperamos un alto campo desmagnetizante, de forma que el campo interno, que determina el estado de magnetización de las fibras, será menor que si las fibras estuviesen orientadas en la dirección del campo. A medida que el campo aumenta, las fibras empezarán a orientarse y el campo desmagnetizante será relativamente más pequeño, aunque, normalmente, debido a los contactos mecánicos entre las nanofibras, no todas ellas podrán alinearse en la dirección del campo aplicado. Por el contrario, si tomamos el mismo aerosol y medimos su ciclo de histéresis, al inicio del experimento tendremos aplicado el campo más alto y la muestra estará, en la medida de lo posible, con las fibras ya orientadas en la dirección del campo, y así seguirán durante el resto del experimento. Por este motivo, el campo desmagnetizante será más pequeño que el correspondiente al caso de la curva de primera imanación. Como consecuencia, para un campo aplicado dado, el campo interno y la magnetización dentro de las nanofibras serán mayores en las medidas del ciclo de histéresis que en las de la curva de primera imanación. De esta forma se explica que la curva de primera imanación no esté dentro del ciclo de histéresis.

5.3.4 Comportamiento magnetorreológico de las suspensiones

El estudio del comportamiento MR de suspensiones de fibras magnéticas ha sido objeto de estudio en los últimos años. En dichas suspensiones se combinan los comportamientos típicos de fluidos MR con los de suspensiones de fibras no magnéticas. En este epígrafe analizaremos el comportamiento MR de suspensiones preparadas usando como fase sólida las nanofibras y nanoesferas de CoNi y como líquido portador aceite mineral. Se prepararon varias suspensiones usando diferentes agentes estabilizantes (AO, AlSt y PDC). Recuérdese que las fracciones de volumen de partículas usadas en cada una de las suspensiones se muestran en la tabla 5.1.

5.3.4.1 Estado estacionario

En las medidas en estado estacionario se sometieron las suspensiones a rampas de velocidad de deformación y para cada valor de ésta se midieron los valores de la viscosidad y del esfuerzo correspondientes. Así, se obtuvieron los reogramas (esfuerzo vs. velocidad de deformación) de cada una de las suspensiones estudiadas. Aunque dichos reogramas no se muestran aquí por brevedad, cabe destacar que en todos ellos se observaba un comportamiento plástico tipo Bingham. Tanto para las suspensiones de nanoesferas como para las de nanofibras, los valores del esfuerzo y de la viscosidad para una velocidad de deformación dada eran mayores a medida que se aumentaba la intensidad del campo magnético aplicado, lo que representa un comportamiento típico de fluido MR. Una consecuencia de dicho efecto se puede observar en la figura 5.11, donde se muestran los valores del esfuerzo umbral dinámico en función del campo magnético aplicado para las suspensiones de nanofibras y nanoesferas. Los valores de esfuerzo umbral obtenidos para las suspensiones de nanoesferas con un 5 % vol. de sólidos son similares a los obtenidos por López-López y cols. (2010b) para suspensiones de partículas esféricas de cobalto de 60 nm de diámetro y una concentración de partículas similar.

Fijándonos en la figura 5.11a podemos comparar el efecto de los diferentes surfactantes en las propiedades MR de las suspensiones de nanoesferas. Como se puede observar, los valores del esfuerzo umbral dinámico son similares para las suspensiones estabilizadas con PDC y AlSt; en cambio, los obtenidos cuando se usa AO son mayores, aunque esta diferencia se debe sin duda a la diferencia de concentración entre la suspensión estabilizada con AO y las otras (véase tabla 5.1), puesto que el esfuerzo umbral aumenta linealmente con la concentración de partículas sólidas hasta concentraciones del orden del 30 % vol. [Bossis y cols. (2002)].

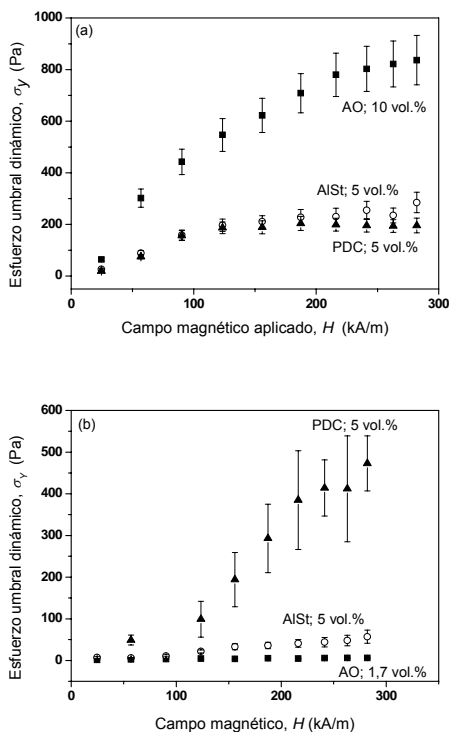


Figura 5.11. Esfuerzo umbral dinámico en función del campo magnético aplicado para suspensiones de nanopartículas de CoNi en aceite mineral. (a) Nanoesferas; (b) nanofibras. Los surfactantes usados y las fracciones de volumen de partículas están indicadas en la gráfica.

Por otro lado, en la figura 5.11b se puede observar como, para el caso de las nanofibras, el surfactante usado tiene un efecto muy importante sobre los valores de esfuerzo umbral. Durante la fase de preparación de las suspensiones observamos que, si no se usaba ningún surfactante, era imposible homogeneizar las suspensiones de nanofibras. Usando AO y AlSt las concentraciones máximas que nos permitían obtener una suspensión macroscópicamente homogénea fueron 1,7 y 5 % vol respectivamente. Al usar PDC las suspensiones alcanzaban la homogeneidad más rápidamente, y la viscosidad en ausencia de campo era mucho menor que para el resto de suspensiones estudiadas. Esto sugiere que la dispersión de las nanofibras es bastante mejor cuando se usa PDC como surfactante, en lugar de AO o AlSt. Así, se

puede concluir que los altos valores de esfuerzo umbral obtenidos cuando se usa PDC como surfactante son debidos a que las partículas están mejor dispersas en este caso. Por otro lado, las diferencias observadas entre las suspensiones que contienen AO y AlSt son probablemente debidas a las diferentes concentraciones de nanopartículas. En la figura 5.11b se observa claramente que usando estos dos últimos surfactantes, la respuesta MR es mucho menor, algo que probablemente se deba al pobre estado de dispersión de estas suspensiones, lo que dificultará, sin duda, la formación de estructuras inducidas por el campo. En cambio, al usar PDC, las nanofibras estarán más desagregadas y, como consecuencia, más libres para formar estructuras inducidas por campos magnéticos, dando lugar a un esfuerzo umbral mayor. Teniendo en cuenta esta discusión, se puede concluir que cuando se usa AO o AlSt como surfactante las suspensiones de nanofibras no son suficientemente homogéneas, presentando un alto grado de agregación. Por tanto, de aquí en adelante, sólo consideraremos las suspensiones estabilizadas con PDC (tanto las de nanofibras como las de nanoesferas).

A continuación nos centraremos en la comparación entre los esfuerzos umbrales obtenidos para las suspensiones de nanofibras y nanoesferas. Puesto que sus propiedades magnéticas son sustancialmente diferentes (véase la figura 5.9) y los valores del esfuerzo umbral dependen de la interacción magnética entre las partículas, parece razonable escalar el esfuerzo umbral por el cuadrado de la magnetización de las suspensiones, M , para cada campo magnético aplicado. Nótese que la interacción dipolar magnética entre dos partículas esféricas viene dada por [Rosensweig (1985)]:

$$E_{dd} = \frac{\pi\mu_0 M^2 d^3}{9(l+2)^3} \quad (5.3)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, d el diámetro de las partículas y $l = 2s/d$, siendo s la distancia de separación entre las superficies de las dos partículas.

Con el objeto de analizar el efecto de la forma de las nanopartículas sobre el esfuerzo umbral, en la figura 5.12 se muestran los valores de dicho esfuerzo umbral escalado por el cuadrado de la magnetización, en función del campo magnético aplicado, tanto para las suspensiones de nanoesferas como para las de nanofibras, estabilizadas ambas con PDC.

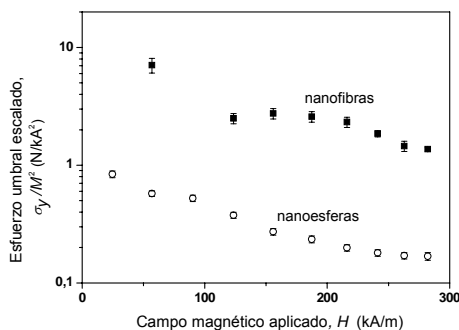


Figura 5.12. Esfuerzo umbral escalado por el cuadrado de la magnetización, en función del campo magnético aplicado, para suspensiones que contienen un 5 % de nanopartículas en aceite mineral.

Como se puede observar en la figura 5.12, el esfuerzo umbral escalado es mucho mayor (1 orden de magnitud aproximadamente) para las suspensiones de nanofibras que para las de nanoesferas. Este resultado está cualitativamente de acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo anterior y con los mostrados por otros autores tales como Bell y cols. (2008), López-López y cols. (2007), y López-López y cols. (2009) para suspensiones de microfibras magnéticas, y con los de Kuzhir y cols. (2008) para cadenas rígidas de partículas esféricas. De acuerdo con López-López y cols. (2009), la razón de esta mayor respuesta MR de las suspensiones de fibras magnéticas se encuentra probablemente en la existencia de fricción sólida entre fibras. Recientemente se ha publicado un modelo teórico [Kuzhir y cols. (2009)] que explica semicualitativamente dicho comportamiento en el caso de microfibras magnéticas. Sin embargo, la cuestión más importante no es el que existan diferencias en los valores del esfuerzo umbral desarrollados por suspensiones de nanoesferas y de nanofibras, sino el hecho de que cuando se realiza esta misma comparación usando micropartículas, las diferencias obtenidas en los esfuerzos umbrales son menores. En el capítulo anterior se demostró que al usar microfibras en lugar de microesferas como fase sólida en suspensiones MR el esfuerzo umbral era 2-3 veces mayor. En cambio, cuando se usan nanopartículas esta diferencia es de un orden de magnitud, como se observa en la figura 5.12. Inicialmente podríamos pensar que el movimiento Browniano podría ser el responsable de esta divergencia en el comportamiento de suspensiones de micro y nanopartículas. En el caso de las micropartículas se podría

despreciar el movimiento Browniano. Sin embargo, esto no se puede hacer en suspensiones de nanopartículas. En este último caso, es lógico pensar que dicho movimiento podría afectar a la estructuración inducida en las suspensiones por aplicación de un campo magnético. Concretamente, la formación de estructuras de partículas y, por tanto, la intensidad del efecto MR, depende de la razón entre la energía magnética, E_m , y la debida al movimiento Browniano E_{Br} . Para el caso de dipolos magnéticos, dicha razón viene dada por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{\pi\mu_0\mu_f\beta^2V_pH^2}{2kT} \quad (5.4)$$

donde V_p es el volumen de las partículas magnéticas, μ_f la permeabilidad relativa del líquido portador, β el factor de contraste magnético, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Para partículas ferromagnéticas dispersas en un portador no magnético se puede suponer que $\beta \approx 1$. Así, a temperatura ambiente y para un campo de 10 kA/m, obtenemos valores de λ de 0,1 y 0,3 para nanofibras y nanoesferas, respectivamente. Para un campo de 100 kA/m, estos valores serán de 10 para las nanofibras, y 30 para las nanoesferas. Así, para suspensiones de nanopartículas, vemos como los efectos Brownianos no son despreciables, especialmente a bajos campos. Sin embargo, de acuerdo con estos cálculos, el movimiento Browniano afectará más a la suspensión de nanofibras que a la de nanoesferas, y por tanto, no se pueden explicar en base a este fenómeno los resultados de la figura 5.12. No disponemos actualmente de una explicación clara para la mayor respuesta MR (en términos comparativos respecto a las de esferas) de las suspensiones de nanofibras respecto a las de microfibras. Una posible explicación teórica podría basarse en el importante efecto que tendrían la forma y el tamaño de las partículas en el tamaño de los agregados, ya que la energía superficial de estos dependerá tanto de la forma como del tamaño de las partículas localizadas en su superficie. La densidad de energía magnética en los agregados inducidos por el campo depende del tamaño de los mismos, de forma que el esfuerzo de cizalla podría ser calculado como la derivada de la densidad de energía magnética respecto de la deformación, y así, se podrían obtener los datos del esfuerzo umbral. Dicha teoría ha sido ya desarrollada para el caso de nanopartículas esféricas (ferrofluidos convencionales) [Zubarev e Iskakova (2006)] pero no para el de nanofibras.

5.3.4.2 Oscilometría

A continuación se presentan algunos resultados de experimentos reológicos en régimen oscilatorio. Es importante destacar que no existen demasiados estudios en los que se analice el comportamiento en régimen oscilatorio de suspensiones MR compuestas por nano o microfibras [Kanu y Shaw (1998), de Vicente y cols. (2009)]. También hemos de mencionar que existen algunos resultados de reología en modo oscilatorio de tracción/compresión de suspensiones de cadenas rígidas de esferas [Kuzhir y cols. (2008)], y que recientemente también se han desarrollado estudios similares para elastómeros constituidos por alambres de hierro [Song y cols. (2009)].

En la figura 5.13 se representan los valores del módulo de almacenamiento, G' , en función de la amplitud del esfuerzo oscilatorio aplicado (frecuencia 1 Hz) para diferentes campos magnéticos aplicados y para ambas suspensiones (nanofibras y nanoesferas). En dicha figura se observa que tanto la suspensión de nanoesferas como la de nanofibras presentan un comportamiento similar. Las curvas presentan una zona plana inicial para esfuerzos bajos y medios, que corresponde a la llamada región viscoelástica lineal. Al acabar dicha zona, existe una abrupta caída, que marca el inicio de la región viscoelástica no lineal y que está seguida por una segunda región plana. Para ambas suspensiones, la aplicación de un campo magnético implica un aumento del módulo elástico, G' , y del esfuerzo a partir del cual empieza la zona viscoelástica no lineal. A altos campos magnéticos aplicados se observa como las curvas tienden a la saturación. Para el módulo de pérdidas, G'' , se obtuvieron resultados similares, pero no los mostraremos aquí por brevedad. Las tendencias obtenidas para ambos módulos son las características de suspensiones MR: un aumento en la intensidad del campo magnético aplicado da lugar a una mayor rigidez en las estructuras magnéticas inducidas, y consecuentemente, a una respuesta viscoelástica mayor y a una ampliación de la región viscoelástica lineal, como se observa en la figura 5.13.

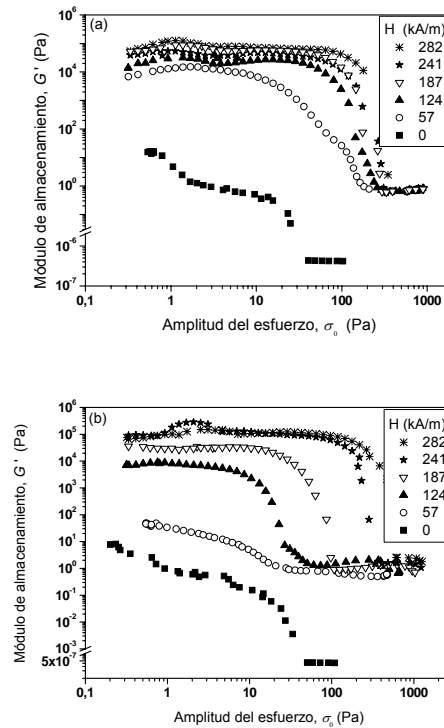


Figura 5.13. Representación del módulo de almacenamiento, G' , en función de la amplitud del esfuerzo oscilatorio (frecuencia 1 Hz) para suspensiones que contenían un 5 % vol. de nanopartículas de CoNi. (a) Nanoesferas; (b) nanofibras. Las diferentes curvas corresponden a diferentes campos magnéticos aplicados, indicados en las gráficas.

Para comparar cuantitativamente la respuesta viscoelástica de ambas suspensiones se obtuvieron los valores de los módulos viscoelásticos correspondientes a la región viscoelástica lineal. Para cada campo magnético aplicado se obtuvieron los promedios de G' y G'' en dicha región. Igual que hicimos con las medidas de viscosimetría, para aislar el efecto de la forma, hemos de normalizar los resultados por el cuadrado de la magnetización de las suspensiones. De esta forma, en la figura 5.14 se muestran los valores de G' y G'' escalados por M^2 en función del campo magnético aplicado para la suspensiones de nanofibras y nanoesferas. La primera observación es que para ambas suspensiones el módulo elástico escalado (G'/M^2) es mayor que el módulo viscoso escalado (G''/M^2), es

decir, la respuesta elástica de las suspensiones es más importante que su respuesta viscosa. Por otro lado, al igual que ocurría con el esfuerzo umbral dinámico, ambos módulos viscoelásticos son mayores para la suspensión de nanofibras que para la de nanoesferas. La razón que explica dicho comportamiento es probablemente, al igual que en el caso del esfuerzo umbral, la existencia de fricción sólida entre nanofibras, aunque está por desarrollar un modelo teórico que lo explique.

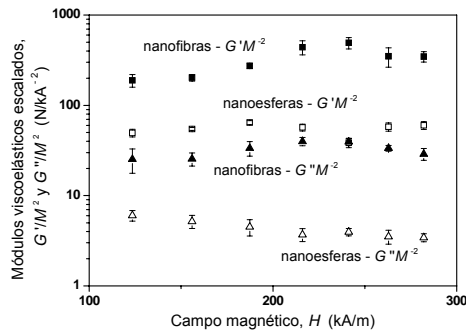


Figura 5.14. Módulos de almacenamiento y de pérdidas escalados por el cuadrado de la magnetización de las suspensiones, en función del campo magnético aplicado para suspensiones que contenían un 5 % vol. de partículas de CoNi.

5.4 CONCLUSIONES

En este capítulo, en primer lugar se ha descrito el procedimiento utilizado para la síntesis de nanopartículas de CoNi con dos formas diferentes: esférica y fibrilar. Posteriormente, se han analizado las propiedades de las nanopartículas sintetizadas: se ha estudiado su composición química y estructura cristalina y se han caracterizado sus propiedades magnéticas y morfológicas. Por último, se han estudiado las propiedades MR en estado estacionario y oscilatorio de suspensiones MR que contenían como fase sólida las partículas sintetizadas. Se han utilizado diferentes surfactantes como agentes estabilizantes de las suspensiones MR preparadas. A continuación se exponen las principales conclusiones que se desprenden del trabajo realizado:

- Es posible obtener nanofibras de CoNi mediante procedimientos de reducción en poliol de iones metálicos, sin necesidad de aplicar campos

magnéticos durante la síntesis para favorecer el crecimiento de las partículas en una dirección preferente. La forma de las partículas fibrilares obtenidas es aproximadamente cilíndrica, con un diámetro de $6,6 \pm 1,1$ nm y una longitud de 56 ± 15 nm, es decir, su razón de aspecto es mayor de 8. También hemos sintetizado nanoesferas de diámetro 24 ± 3 nm. La composición química de las partículas es $\text{Co}_{81}\text{Ni}_{19}$ y $\text{Co}_{71}\text{Ni}_{29}$ para las nanoesferas y nanofibras, respectivamente.

- Hemos caracterizado las propiedades magnéticas de ambos tipos de partículas. A partir de la curva de primera imanación de las nanofibras y nanoesferas, se puede concluir que la magnetización (normalizada por el valor de saturación) es menor en el caso de las partículas anisótropas, para campos magnéticos aplicados de intensidad media y baja. La fuerte influencia que tiene la orientación de las nanofibras en el campo desmagnetizante, y como consecuencia en el campo interno que determina el estado de magnetización de las nanofibras permite explicar dicho fenómeno. Mediante simulación por elementos finitos hemos probado que cuando las nanofibras no están alineadas con el campo magnético aplicado, el campo desmagnetizante es mayor, y por tanto la magnetización de las nanofibras es más pequeña.
- Hemos preparado diferentes suspensiones en aceite mineral, tanto de nanofibras como de nanoesferas, usando varios agentes estabilizantes: ácido oleico, estearato de aluminio y fosfatidilcolina. En el caso de las nanopartículas esféricas no existen diferencias importantes al usar los distintos surfactantes. Por el contrario, en el caso de las nanofibras, las suspensiones muestran una mayor homogeneidad cuando se usa fosfatidilcolina como surfactante. El análisis MR muestra que cuando se usa dicho agente estabilizante el esfuerzo umbral desarrollado es mayor, lo que sugiere un menor grado de agregación irreversible y una mejor dispersión de las nanofibras estabilizadas con fosfatidilcolina.

- Además, se puede concluir que al usar nanofibras en lugar de nanoesferas el efecto MR es mayor. Las magnitudes magnetorreológicas características, tales como el esfuerzo umbral y los módulos viscoelásticos, son mayores para las suspensiones de nanopartículas fibrilares. En el capítulo anterior se encontraron resultados similares para el caso de micropartículas (esféricas y fibrilares). Sin embargo, las diferencias en el esfuerzo umbral al usar nanofibras en lugar de nanoesferas son de hasta un orden de magnitud, mientras que en el caso de micropartículas, el esfuerzo umbral es sólo 2-3 veces mayor al usar microfibras en lugar de microesferas. Aún no disponemos de una explicación para esta diferencia de comportamiento entre micropartículas y nanopartículas, aunque en este trabajo hemos probado que el movimiento Browniano no puede ser el responsable.

- Debido al reducido tamaño de las nanofibras sintetizadas, los fenómenos de sedimentación en las suspensiones que contienen dichas partículas se reducen considerablemente. Durante todo el tiempo que duró el análisis MR no se observó ningún tipo de separación de fases en las suspensiones de nanofibras estabilizadas con fosfatidilcolina.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo ha sido la preparación de nuevos FMR estables y con efecto MR de intensidad elevada. Para ello se ha analizado la influencia de cada uno de sus componentes (agentes estabilizantes, líquido portador, y partículas magnéticas) en los fenómenos de sedimentación y redispersión, y en el efecto magnetorreológico desarrollado por los FMR en presencia de campo magnético aplicado externo. Con este objetivo se han estudiado varios tipos de FMR, que se enumeran a continuación: (i) suspensiones de partículas esféricas de hierro en medio oleoso estabilizadas mediante el uso de diferentes tipos de aditivos (agentes tixotrópicos y surfactantes); (ii) suspensiones de partículas de hierro en las que el medio de dispersión es un líquido iónico; y finalmente, (iii) suspensiones que contienen como fase dispersa partículas magnéticas con forma fibrilar.

Las conclusiones más relevantes derivadas del trabajo realizado se resumen a continuación:

- Ninguno de los aditivos usados con el objeto de estabilizar las suspensiones de micropartículas esféricas de hierro en medio oleoso (surfactantes: ácido oleico y estearato de aluminio; agentes tixotrópicos: nanopartículas de sílice y micropartículas de arcilla) evita totalmente la existencia de separación de fases en los FMR y la consiguiente formación de sedimentos. Sin embargo, los agentes surfactantes y las micropartículas de arcilla facilitan la redispersión de los sedimentos formados, debido a la formación de barreras estéricas y de agregados hierro-arcilla, respectivamente, que evitan la agregación irreversible entre partículas de hierro. En cambio, las

nanopartículas de sílice hacen que dichos sedimentos sean más difíciles de redispersar, puesto que el gel de sílice formado dificulta que las partículas de hierro puedan volver a redispersarse tras haber sedimentado.

- Del análisis magnetorreológico de las suspensiones citadas anteriormente se puede concluir que la suspensión estabilizada con estearato de aluminio es la que muestra un mayor esfuerzo umbral. Las suspensiones estabilizadas con agentes tixotrópicos presentan esfuerzo umbral incluso en ausencia de campo magnético aplicado, lo que es una desventaja de cara a las posibles aplicaciones tecnológicas de los FMR.

- El uso de líquidos iónicos como portadores mejora la estabilidad y la redispersión de suspensiones semi-concentradas (10% vol.) de partículas de hierro sin necesidad de añadir ningún agente surfactante. Se han analizado cuatro suspensiones diferentes, combinando dos líquidos iónicos diferentes (con alta y baja conductividad eléctrica) con dos tipos de partículas micrométricas de hierro (con y sin recubrimiento de sílice). Además, con el objeto de comparar los resultados obtenidos con los de FMR convencionales, se prepararon suspensiones de ambos tipos de partículas de hierro en aceite mineral. Del estudio realizado se puede concluir que la suspensión que presenta un menor grado de agregación, una mayor estabilidad y una mejor redispersibilidad de los sedimentos formados es la que contiene como fase sólida partículas de hierro recubiertas de sílice y como medio de dispersión el líquido iónico de baja conductividad. La formación de compuestos de coordinación en la superficie de las partículas con el anión de dicho líquido iónico podría ser el fenómeno responsable de que se alcance una mayor estabilidad coloidal. La barrera estérica formada por el anión del líquido iónico de baja conductividad será más efectiva, puesto que existe una relación de proporcionalidad inversa entre la conductividad de los líquidos iónicos y el tamaño del anión. Además, la presencia de la capa de sílice en la superficie de las partículas dificulta la agregación entre las mismas, incluso en medio oleoso.

- Se ha estudiado el comportamiento MR en estado estacionario y oscilatorio de una suspensión altamente concentrada (50 % vol.) de partículas de hierro recubiertas de sílice en el líquido iónico de baja conductividad, demostrándose que tiene un comportamiento MR típico. Se ha analizado la existencia del fenómeno de deslizamiento en paredes, usando para ello dos tipos de superficies de medida, lisas y rugosas. Se ha comprobado que dicho fenómeno tiene un importante efecto en la determinación de los parámetros magnetorreológicos característicos de un FMR: el deslizamiento en paredes da lugar a una subestimación de la viscosidad, del esfuerzo umbral estático, del esfuerzo crítico y de los módulos de almacenamiento y de pérdidas en la zona viscoelástica lineal. En cambio, no existen diferencias en el esfuerzo umbral dinámico al usar geometrías lisas o rugosas.
- Mediante un método de reducción de iones metálicos en un poliol se han sintetizado micropartículas de cobalto con forma fibrilar y esférica. Dichas partículas han sido usadas para preparar FMR con base aceite mineral, estabilizados con estearato de aluminio. Del análisis del comportamiento magnetorreológico de dichas suspensiones se puede concluir que cuando se usan micropartículas con forma fibrilar el esfuerzo umbral obtenido es aproximadamente tres veces superior al que mostraría una suspensión con la misma concentración volumétrica de partículas con forma esférica.
- Se ha desarrollado un modelo teórico microestructural que predice adecuadamente la forma de las curvas de flujo para suspensiones semi-diluidas de microfibras magnetizables. El modelo se basa en la suposición de que, bajo campo magnético aplicado, se forman agregados cilíndricos de microfibras que pueden estar o no confinados entre las paredes del sistema de medida. A partir del equilibrio entre las fuerzas hidrodinámica y magnética y sus respectivos momentos se obtienen los parámetros que definen el comportamiento magnetorreológico de las suspensiones. Nótese que el modelo teórico presentado reproduce por primera vez la forma

arqueada del comienzo de las curvas de flujo de suspensiones MR, sin más que considerar el confinamiento de las mismas entre las paredes del sistema de medida.

- Según el modelo teórico, el aumento en el esfuerzo umbral de las suspensiones MR de microfibras respecto a las de microesferas puede explicarse teniendo en cuenta el aumento de la susceptibilidad magnética de los agregados de microfibras respecto a los de microesferas. Otra posible explicación sería la mayor fricción sólida entre partículas en el caso de las microfibras. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que la fricción sólida será un efecto dominante a altas intensidades del campo magnético aplicado. Para los campos magnéticos estudiados en el caso de suspensiones de micropartículas (baja intensidad, 0 - 50 kA/m) la fricción entre fibras no será lo suficientemente importante como para explicar el citado aumento del esfuerzo umbral. Nótese por último, que a campos magnéticos con una intensidad intermedia se espera que la combinación de ambos factores (fricción entre fibras y aumento de la susceptibilidad magnética de los agregados) sea la responsable del aumento del esfuerzo umbral en las suspensiones de partículas con formas anisótropas.
- Se han sintetizado nanopartículas de una aleación de cobalto y níquel con forma esférica y fibrilar, en este último caso sin necesidad de aplicar campos magnéticos durante el proceso de síntesis. Del estudio de las propiedades magnéticas de ambos tipos de nanopartículas se puede concluir que, para campos medios y bajos, la magnetización de las partículas con forma fibrilar es menor que la de las partículas con forma esférica. Esto se debe a que una nanopartícula con forma fibrilar que no esté alineada con el campo magnético aplicado presentará un alto campo desmagnetizante, y por tanto, su campo interno (que determinará su estado de magnetización) será menor. La fuerte influencia de la orientación de las nanofibras en el campo desmagnetizante ha sido corroborada mediante una simulación por elementos finitos, que nos ha permitido calcular el valor medio de la

inducción magnética en el volumen de las nanopartículas fibrilares. Por último, se ha conseguido obtener suspensiones estables y homogéneas, compuestas por ambos tipos de nanopartículas; en el caso particular de las suspensiones de nanofibras, se ha demostrado que la fosfatidilcolina es el surfactante (de entre tres: ácido oleico, estearato de aluminio y fosfatidilcolina) que proporciona una mayor estabilidad coloidal.

- El estudio magnetorreológico de suspensiones de nanofibras y nanoesferas nos indica que el esfuerzo umbral que desarrolla una suspensión de nanofibras puede llegar a ser un orden de magnitud superior al que desarrolla una suspensión de nanoesferas. Se ha demostrado que el movimiento Browniano no puede ser el responsable de dicho comportamiento. Al contrario de lo que ocurría en las suspensiones MR compuestas por micropartículas, en este caso, las fuerzas de fricción sí podrían explicar las diferencias observadas, puesto que el estudio ha sido realizado para campos magnéticos aplicados de elevada intensidad (hasta 300 kA/m). Los módulos viscoelásticos también son mayores para la suspensión compuesta por nanofibras.

Por último, a modo de resumen hemos de indicar que las conclusiones fundamentales de este trabajo se pueden resumir en dos afirmaciones. La primera es que el uso de líquidos iónicos como medio de dispersión para fluidos magnetorreológicos dificulta la agregación irreversible entre las partículas y, por tanto, favorece la estabilidad coloidal. La segunda es que el uso de partículas con forma anisótropa (tanto de tamaño nanométrico como micrométrico), para la preparación de fluidos magnetorreológicos, permite intensificar el efecto magnetorreológico.

CHAPTER 7

Summary and conclusions

This chapter is included with the objective of obtaining the “Doctor Europeus” mention. In it, a summary of the work developed in this thesis and the main conclusions drawn from it are presented. The structure of this chapter is as follows: at the beginning an introduction about magnetorheological (MR) fluids is presented. In this introduction the most relevant problems of MR fluids and the directions in which research should advance to promote their potential technological applications are mentioned. Furthermore, the main objectives of this thesis work are enumerated. After the introduction, different sections containing the central aspects developed in this thesis are exposed. Finally, the most important conclusions of this thesis work are summarized. Note that part of the thesis content has already been published: (i) “*Effect of particle aggregation on the magnetic and magnetorheological properties of magnetic suspensions*” López-López M.T. *et al.*, *Journal of Rheology*, **52**, 901 (2008); (ii) “*Preparation and characterization of iron-based magnetorheological fluids stabilized by addition of organoclay particles*” López-López M.T. *et al.*, *Langmuir*, **24**, 7076 (2008); (iii) “*Influence of particle shape on the magnetic and magnetorheological properties of nanoparticle suspensions*” Gómez-Ramírez *et al.*, *Soft Matter*, **5**, 3888 (2009); (iv) “*Assessment of surfactant adsorption in oilbased magnetic colloids*” López-López M.T. *et al.*, *Adsorption*, **16**, 215 (2010); (v) “*Stability of magnetorheological fluids in ionic liquids*” Gómez-Ramírez *et al.*, *Smart Materials and Structures*, **20**, 045001 (2011); (vi) “*Steady shear flow of magnetic fiber suspensions: Theory and comparison with experiments*” Gómez-Ramírez *et al.*, *Journal of Rheology*, **55**, 43 (2011).

7.1 INTRODUCTION

MR fluids are suspensions of magnetizable microparticles dispersed in a carrier liquid. Their most relevant characteristic is that their rheological properties can be controlled by means of applied magnetic fields [Ginder (1996), Phulé and Ginder (1998a)]. Under magnetic field application, the magnetic interaction between particles provokes the formation of field-induced particle structures, which oppose to the flow. As a consequence, MR fluids present a viscoplastic behavior in the presence of applied field. This behavior is known as MR effect, usually characterized by the field-dependent yield stress developed by the suspensions. [Bossis *et al.* (2002)]. This property confers MR fluids an extensive number of technological applications in electronics devices [Ross (2001)], biomedicine [Pankhurst *et al.* (2003), Tartaj *et al.* (2003)], drug delivery systems [Durán *et al.* (2008a)], and shock absorbers [Wereley (2009), Carlson (2000)] among others. In spite of these facts, and the intense research efforts paid to MR fluids, they present some problems that have not yet been solved; e. g. the lost of the MR effect as a consequence of the irreversible particle aggregation and the consequent sedimentation. Present research is focused, among other subjects, in the development of new highly stable MR fluids with a remarkable MR effect.

The objectives of this thesis are focused on finding new highly stable MR fluids. With this aim, we have analyzed the role of each of the components of a MR fluid: additives, carrier liquid, and magnetic particles. Firstly, we report the effects of using different additives on the sedimentation, redispersion and MR behavior of suspensions containing spherical iron particles in an oil carrier. After, we analyze the effect of two kinds of carrier liquids: ionic liquids (IL) and mineral oil. We compared the stability of MR fluids prepared in both kinds of carriers for particles with different surface properties. For the most stable IL-based MR fluid, a MR analysis is also carried out, paying special attention to wall slip phenomena [Barnes (1995)]. Finally, the effect of particle shape on the MR effect is studied for both MR suspensions of microparticles and MR suspensions of nanoparticles. For this, the rheological behavior of suspensions containing magnetic micro- or nanofibers is studied and compared with that obtained for suspensions of spherical particles. In the case of

microfibers a theoretical model that predicts the MR behavior of the suspensions is developed.

7.2 MR FLUIDS STABILIZED BY ADDITION OF SURFACTANTS OR THICKENING AGENTS

As it is said in the introduction, the stabilization of MR fluids against aggregation and settling of their constitutive magnetic particles is still an irresolute hindrance for most practical applications [Bossis *et al.* (2002), Guerrero *et al.* (2007)]. One of the options to improve the colloidal stability and redispersibility of MR fluids, and simultaneously enhance the MR effect, is the addition of surfactants or thickening agents in the dispersion media [de Vicente *et al.* (2003), López-López *et al.* (2006, 2008b, 2008c), van Ewijk *et al.* (1999)].

In this paragraph different suspensions of micrometer-sized iron particles dispersed in kerosene and stabilized using surfactants and thickening agents are studied. Oleic acid (OA) and aluminum stearate (AlSt) were used as surfactants, while silica nanoparticles and clay microparticles were used as thickening agents. It is expected that OA and AlSt were adsorbed on particle surfaces, avoiding the irreversible particle aggregation, and therefore, making easier the redispersion of the sediment formed as particle settled. On the contrary, thixotropic agents stabilize the suspensions by forming gel networks which avoid particle settling. The study carried out includes an analysis of the sedimentation processes and redispersibility in the suspensions, as well as a magnetorheological study.

7.2.1 Suspension preparation

The iron particles used to prepare the suspensions were supplied by Basf (Germany). These particles are spherical with a diameter of 930 ± 330 nm. Silica nanoparticles used in our work are also spherical with an average diameter of 7 nm. Clay microparticles have a platelet form, with a mean diameter (diameter of the disk with the same surface area) of $D = 8.0 \pm 3.3$ μm , and an edge length $L = 120 \pm 60$ nm. All the suspensions prepared contained the same liquid carrier (kerosene, viscosity at

25°C: 2.10 mPas) and 10 % vol. of iron powder. The concentration of the surfactants and thickening agents were varied as follow: OA, from 0 to 310 mM; AlSt, from 0 to 940 mM; silica and clay particles, from 0 to 40 g/L.

To prepare the suspensions, proper amounts of the stabilizing agent and kerosene were firstly, poured in a polyethylene container. The mixtures were stirred for 5 minutes with the help of a mechanical mixer and a Branson sonifier. Afterwards, proper amounts of iron powder were added to the mixtures and the resulting dispersions were mechanically stirred for several minutes using a vortex mixer and hand stirring. After, the samples were immersed in a Branson sonifier to ensure the required final homogeneity. In the case of suspensions stabilized with surfactants, the samples were kept under mechanical stirring during 24 h to ensure the adsorption of the surfactant on particle surface. It is important to note that, in the case of suspensions stabilized with silica nanoparticles, the procedure was different. All the components were poured in the container at the same time and, then, the sample was stirred up to reaching the desired homogeneity.

7.2.2 Sedimentation of the suspensions

The study of the sedimentation behavior of the suspensions was carried out by monitoring the evolution with time of the sediment–supernatant interface (h). For this purpose, a cylindrical glass tube (12 cm height; 9 mL volume) was filled with the suspension and the evolution recorded with a video camera.

Figure 1 shows the height of the sediment–supernatant interface, h , normalized by the initial height of the suspension, h_0 in the stationary state as a function of OA concentration. As it can be observed, in absence of OA, the ratio h/h_0 is very high, 55% compared with the iron volume fraction 10%. This can be explained by considering that, in absence of OA, aggregation is favoured by magnetic attraction, which results from the remnant magnetization of the iron particles, and van der Waals interaction [Phulé *et al.* (1999)]. Thus, large flocculi are formed and span the test tube and, as a consequence, the friction with the walls hinders their gravitational settling. On the contrary, when surfactants are used as stabilizers, the formation of big aggregates is hindered, and then iron particles settle individually and quicker, forming

a more packed sediment. When the OA concentration is increased above 2.8 mmol/L, h/h_0 is maintained practically constant (around 20%) whatever the quantity of surfactant added (up to 940 mmol/L). A similar curve was obtained in the case of suspensions stabilized with AlSt, but it is not shown here for brevity. Therefore, from results such as those shown in figure 1 we can state that the optimum OA and AlSt concentrations to stabilize the suspensions are 3.1 mM/L and 21 mM, respectively, and that any further surfactant addition does not produce any significant improvement in the stability against particle aggregation.

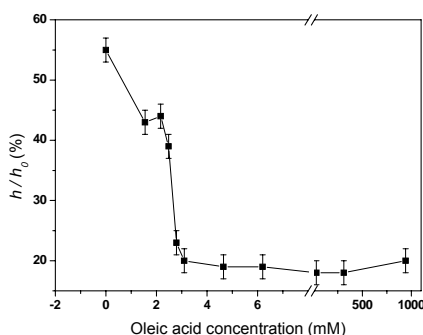


Figure 1. Sediment height, h , relative to the initial suspension height, h_0 , in iron/kerosene suspensions with 10% volume fraction of solids, as a function of oleic acid concentration. All data points were obtained after 10 days sedimentation.

Let us move now to the analysis of the effect of thickening agents in the sedimentation process. The formation of a thixotropic silica gel in oil carriers, by interparticle hydrogen bonding, is a well-known phenomenon that can help to prevent particle settling in colloidal systems [Bossis *et al.* (2002)]. Figure 2 shows the relative sediment height in the stationary state as a function of the silica concentration in suspension. As expected, when silica concentration increases, the gel formed is thicker and thus the settling process is reduced, although a very high silica concentration is required to completely hinder the iron settling.

Figure 3 shows the height of the sediment–supernatant interface normalized by the initial height of the suspension as a function of time for suspensions stabilized using different amount of clay microparticles. As observed, this magnitude initially decreases sharply with time and then a pseudoplateau is reached at large time. This

trend indicates that the clay/iron particles settle down and that the stationary state is reached after approximately 1000 min. Since clay/iron particles settle down no matter clay concentration, it must be concluded that the clay gel is not strong enough to entirely prevent settling of high-density particles. The fact that in the stationary state the relative height of the sediment is too large (approx. 50 %) to consider that this sediment consists of well-packed particles (notice that iron concentration is only 10 vol.%), indicates that large particle flocs must be present at the beginning of the experiment ($t = 0$) [López-López *et al.* (2005b, 2006)]. These flocs must consist of portions of clay gel with entrapped iron particles. Concerning the effect of clay concentration on the sedimentation behavior, it is clear from figure 3 that the settling rate decreases as the clay concentration increases. Moreover, the relative height in the stationary state is also higher when the clay concentration increases. Both phenomena can be explained by considering that the clay/iron flocs are bigger at higher clay concentration. Bigger flocs settle down more slowly due to friction with the walls of the test tube and, in the stationary state, the relative height is higher since the packing capacity is smaller.

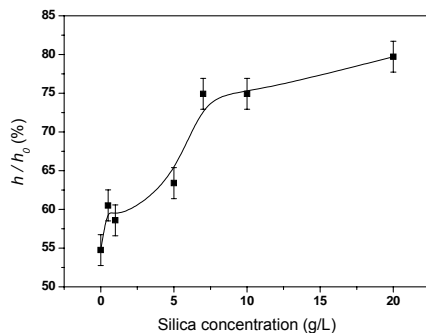


Figure 2. Sediment height, h , relative to the initial suspension height, h_0 , in iron/kerosene suspensions with 10% volume fraction of solids, as a function of silica concentration. All data points were obtained after 10 days sedimentation.

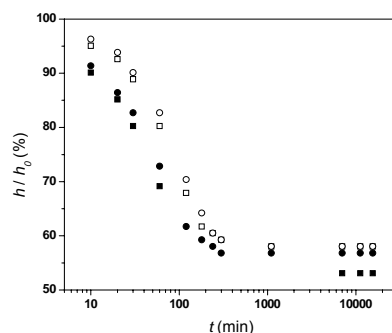


Figure 3. Relative height (h/h_0) of the sediment–supernatant interface as a function of time, for suspensions of iron microparticles (10 % vol.) stabilized with different amounts of clay: ■: 10 g/L; ●: 20 g/L; ○: 30 g/L; □: 40 g/L.

To check the hypothesis concerning iron-clay adhesion forming flocs, SEM pictures of particles extracted from a suspension containing 40 g/L of clay and 10 % vol. of iron were taken. In figure 4 the presence of several big clay(core)-iron(shell) heteroaggregates, as well as free iron particles (not adhered to the clay surfaces), can be observed. In addition, the iron particles seem to form homoaggregates. It is expected that both types of aggregation (clay-iron, iron-iron) will be strongly favored by the van der Waals interactions.

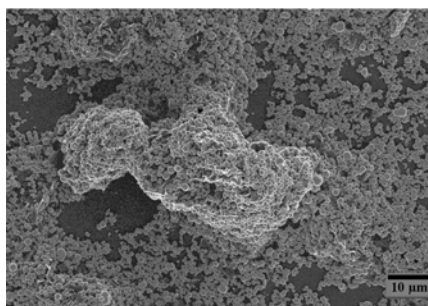


Figure 4. SEM picture of particles extracted from a suspension containing 10 % vol. of iron particles and 40 g/L of clay in kerosene.

7.2.3 Redispersion of the suspensions

The redispersibility of the suspensions was tested through rheological experiments at 25 °C. For this purpose, a Bohlin CS10 controlled stress rheometer (UK) was used. The measuring system geometry was a vane-in-cup set (Bohlin V-25; vane diameter/height: 1.4 cm/3.0 cm; cup diameter/height: 1.5 cm/4.7 cm). All the experiments were run allowing a gap of 1 mm between the bottom of the vane and that of the cup. Thus, as the vane rotates the sediment has to be partially redispersed. Experiments were performed as follows:

(i) The suspension was shaken by hand, then immersed in an ultrasonic bath, and finally shaken by hand again, in order to destroy any flocculi and to homogenize it. Immediately afterwards, the sample was placed in the vane-in-cup measuring system. This first step ensured the same initial conditions in the suspensions and, therefore, allowed obtaining the required reproducibility of the rheological measurements.

(ii) A waiting time of 30 s was allowed.

(iii) A constant shear stress, high enough to provoke a noticeable rotation of the vane (shear rate larger than 1 s^{-1}), was applied and the corresponding shear rate was measured as a function of time for a few minutes.

(iv) Straight afterwards, a waiting time ($T = 15$ minutes) was allowed and the sample was again sheared at the same stress applied in step (iii). If such shear stress value did not provoke a noticeable rotation of the vane, the shear stress was increased in 1 Pa, and so forth.

(v) The previous step was repeated at increasing waiting times ($T = 30, 45, 60, 90, 120$ minutes). The corresponding shear rate, under constant shear stress applied, was measured as a function of time after each of these steps.

In order to be able to analyze correctly the effect of adding different additives, figure 5 shows the result of redispersion experiments for a suspension that only contained iron particles (10 % vol.) dispersed in kerosene. As observed, the shear stress required to produce a noticeable rotation of the vane increases with the time elapsed after placing the sample in the measuring system (7 Pa after 0.5 minutes, 9 Pa after 15 minutes and 11 Pa after 30 minutes). This tendency was attributed previously to the irreversible aggregation between iron particles and their progressive

settling, which leads to the formation of very compact sediments that hinder the rotation of the vane and make the redispersion very difficult [López-López *et al.* (2006)]. In this figure the curves show three regions. As an example, we could analyze the curve for $\sigma = 9$ Pa and $T = 15$ min. The increase in shear rate at low shearing time ($t < 10$ s) can be attributed to the destruction of large flocculi and the subsequent redispersion. After that, in the shearing time interval 10 - 50 s, a plateau is reached in which the dominant phenomenon is the breakage of the flocculi at the same rate that they are rebuilt. Finally, a sharp drop in shear rate is observed for time longer than $t \approx 60$ s. In this region, the gravitational settling of iron aggregates seems to be the main process and, as a consequence, the increasing stiffness of the sediment practically avoids the movement of the rotor. Note that it could be possible to attribute this behavior to alternative processes, for example, a shear-induced change in the aggregates morphology, which may result in an increasingly viscous suspension. Or even, an increase in apparent viscosity due to the centrifugal forces, which may push the particles outward. Nevertheless, at the end of the experiments the existence of sediments in the bottom cup was clearly observed, and thus the assumption of a thickening provoked by iron settling seems to be the more reasonable explanation.

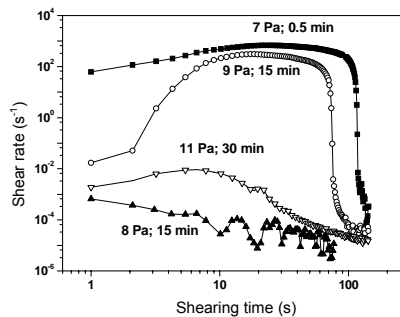


Figure 5. Shear rate as a function of shearing time for a suspension containing 10% iron volume fraction. Data were obtained for different values of the shear stress (σ , Pa), and at different times after placing the sample in the measuring system (T , min).

Figure 6 shows the results obtained from redispersion experiments in the case of suspensions stabilized by addition of OA (2.8 mM) or AlSt (21 mM) (figure 6a), or clay microparticles (10 and 40 g/L) (figure 6b). A first proof of the

improvement in the redispersibility of the suspensions when additives are used is the values of the shear stress needed to reach significant shear rate values. 1 Pa (in the case of OA and AlSt) and 4 Pa (in the case of clay microparticles) are enough to provoke shear rate values of the same order of magnitude than those obtained in the bare iron suspension for shear stress values between 7 and 11 Pa (see figure 5). Secondly, it is clear from figure 6 that even in the presence of additives a thickening process is happening (see the decrease in shear rate as the waiting time elapses from 0.5 to 30 minutes). This is a consequence of the progressive iron settling, which increases the height of the sediment. In the case of the suspension stabilized by clay microparticles (figure 6b) there are two differences with respect to the case of bare particles (figure 5) that we must point out. The first one is the disappearance of the drop in shear rate at large shearing time. This must be due to an increase in the relative amount of iron entrapped in the clay-iron aggregates, which will imply a lowering of the sedimentation rate under shearing. The second difference is the fact that the gap between the curves obtained at different waiting time steps is smaller for the suspension containing 40 g/L of clay than for the suspension containing 10 g/L of clay. This is due to the formation of a stronger clay gel that hinders sedimentation at rest almost completely during the relative short time involved in these experiments (30 min).

Because of brevity, it is not worth showing the curves obtained for suspensions stabilized by silica particles. These curves show that silica nanoparticles make difficult the redispersion of the suspensions: the gel formed avoids that particles come back to the suspension bulk once they have settled.

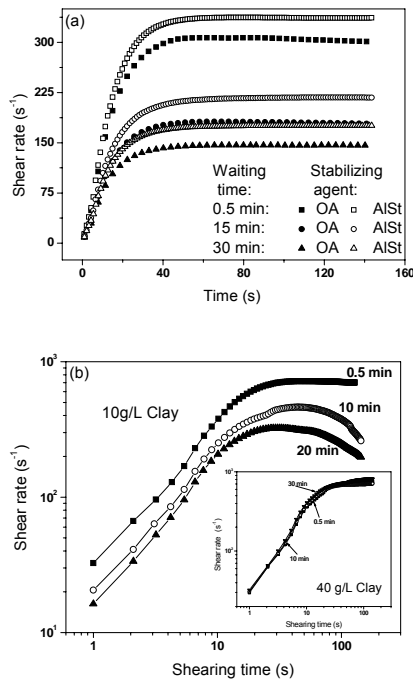


Figure 6. Shear rate as a function of the shearing time for suspensions containing 10 % vol. of iron microparticles and the following additives: (a) OA or AlSt, and (b) clay particles (10g/L and 40 g/L). Data were obtained at a constant stress of 1 Pa for suspensions stabilized with OA or AlSt, and at 4 Pa for suspensions stabilized with clay particles. The waiting times after placing the sample in the measuring system are indicated in the graph.

7.2.4 Magnetorheology

The magnetorheological properties of the suspensions were studied by means of a controlled stress magnetorheometer (MCR 300 Physica-Anton Paar, Austria). All the experiments were carried out at 25 °C. The measuring system geometry was a 20 mm diameter parallel-plate set for a gap width of 0.35 mm. To ensure reproducible results, before measurements were performed, the suspensions were pre-sheared for 30 s at a large shear rate. Afterwards, a magnetic field was applied during 30 s waiting time with no rate applied. Finally, the suspensions were subjected to a shear rate ramp (from 0 to 500 s^{-1}) and the corresponding shear stress was measured in the presence of the same magnetic field that was applied during the waiting time. The

applied magnetic field was varied in the range 0 – 282 kA/m. The study was carried out for a suspension containing only iron (10 % vol.) and for suspensions, with the same volume fraction of iron (10 % vol.), but stabilized using the following additives: AlSt (21 mM), silica nanoparticles (40 g/L) and clay microparticles (20 g/L).

As results of the magnetorheological experiments, the flow curves (shear stress vs. shear rate) of the suspensions were obtained. We do not show such curves here for brevity, but it is important to mention that all the suspensions presented a typical MR behavior. Upon a magnetic field applied it was necessary a stress (yield stress) to provoke the flow of the suspensions. Furthermore this yield stress increased as the magnetic field was raised. The dynamic yield stress was obtained from flow curves, by fitting the experimental data to a Bingham model [Barnes (1989)]: $\sigma = \sigma_y + \eta\dot{\gamma}$, where σ is the shear stress, η is the plastic viscosity, σ_y is the yield stress and $\dot{\gamma}$ is the shear rate.

Figure 7 shows the values of the dynamic yield stress normalized by the volume fraction of solids as a function of the internal magnetic field in the suspensions. The normalization is quite important, since Bossis *et al.* (2002) stated that there is a linear dependence between the yield stress and the solid volume fraction, ϕ , for solid concentration smaller than 20 % vol. Such dependence was experimentally corroborated by Kordonsky *et al.* (1990) and by Rankin *et al.* (1999). Although the procedure is not shown here, it is important to note that the internal field and the actual solid volume fraction of each suspension were obtained from the magnetization curves of the suspensions. The values obtained for the actual iron concentration were: 8.6 ± 0.1 , 10.5 ± 0.1 and 9.54 ± 0.09 for suspensions stabilized with silica nanoparticles, AlSt and clay microparticles respectively.

In figure 7 it is shown the dependence of the normalized yield stress with the field at both low and high (inset graph) magnetic field intensity. At low field, the most relevant fact is that suspensions stabilized using thickening agents show a yield stress higher than suspensions stabilized with surfactants, probably due to the effect of the thixotropic gel formed. Even, in absence of magnetic field, the suspensions stabilized with clay or silica particles show a yield stress, which is a disadvantage for the potential technological applications of such suspensions. On the contrary, at high field, the yield stress developed by suspensions stabilized with AlSt is the highest one.

In this case, the degree of irreversible particle aggregation of the suspension in the absence of field is lower, as we have proved in the previous sections, and, as a consequence, the structures formed under magnetic field applied will be more ordered. On the other hand, the presence of the thixotropic silica gel or the iron-clay hetero-aggregates makes difficult the formation of magnetic structures under field applied.

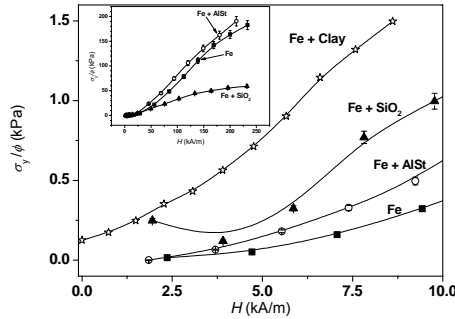


Figure 7. Normalized yield stress as a function of the internal magnetic field in the suspensions. The inset graph shows the values obtained at high magnetic field.

7.2.5 Viscosity of the suspension stabilized by clay microparticles

Before analyzing the colloidal interactions presented in the clay suspension, which will help us to understand the formation of hetero-aggregates and the magnetorheology results, we can analyze the effect of clay microparticles on the viscosity of the MR suspension. With this aim the chain model of magnetorheology [Bossis *et al.* (2002), Martin and Anderson (1996)] will be used. This model is based on the formation of a cubic network of infinite chains of spherical particles aligned in the direction of the field. These chains are supposed to deform affinely with the strain: the chain-chain interaction is neglected. Only magnetostatic and hydrodynamic interactions are considered. The model predicts the following relationship between the dimensionless field-specific viscosity, η_F , and the Mason number, Mn [Martin and Anderson (1996)]:

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

η being the apparent viscosity, η_c the carrier viscosity, η_ϕ the suspension viscosity at infinite Mn and ϕ the volume fraction of magnetic particles. The Mason number is defined as the ratio between hydrodynamic and magnetostatic forces:

$$Mn = \frac{8\eta_c \dot{\gamma}}{\mu_0 \mu_c \beta^2 H^2} \quad (2)$$

$\dot{\gamma}$ being the shear rate and β the magnetic contrast factor. μ_0 and μ_c are the permeability of vacuum and the relative permeability of the carrier, respectively.

The experimental dependence of the field-specific viscosity on the Mason number for a suspension containing 10 % vol. of iron and 20 g/L of clay is shown in figure 8. The theoretical prediction according to equation 1 is also plotted. As observed, the curves for the different magnetic fields do not superimpose. Furthermore, they all are far from the theoretical prediction. It is worth mentioning that for suspensions of iron particles without additives, it was previously found that the curves for different magnetic fields overlap [de Vicente *et al.* (2003)]. The failure of the overlap observed in figure 8 is a proof of the fact that in clay-iron suspensions hydrodynamic and magnetostatic interactions are not the only important ones. Clay particles form a gel that disrupts the field-induced iron aggregation. At high shear rate this gel is broken, but even at the highest Mason numbers the curves in figure 8 do not overlap. Then, this fact can be only due to the clay-iron adhesion, which must disturb the field-induced iron aggregation. This is, therefore, an indirect confirmation of the mentioned clay-iron adhesion. Note that for the weakest field (0.7 kA/m) the field-specific viscosity at a given Mn is more than two orders of magnitude larger than that predicted by the chain model. On the other hand, for stronger magnetic fields (3.1 kA/m – 8.6 kA/m) the curves in figure 8 tend to overlap and the deviation of the field-specific viscosity with respect to the theoretical prediction decreases.

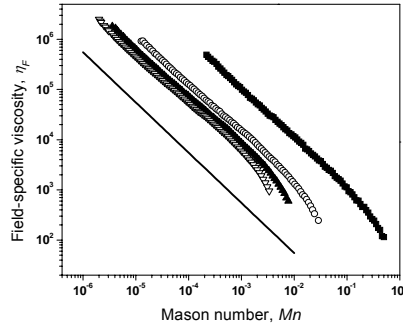


Figure 8. Field-specific viscosity as a function of Mason number, obtained from steady state experiments, for a suspension containing 10 vol.% of iron and 20 g/L of clay. Internal magnetic field strength: ■: 0.7 kA/m; ○: 3.1 kA/m; ▲: 5.7 kA/m; ▽: 8.6 kA/m. The solid line corresponds to the prediction of the chain model (equation 1).

7.2.6 Colloidal interactions in the suspensions stabilized by clay microparticles

In order to explain the experimental results obtained for the suspension stabilized with clay microparticles, it is useful to compare the intensity of the colloidal interactions between the particles dispersed in kerosene. The main interactions in these non-aqueous suspensions are the van der Waals attractions between the different particles (iron-iron, iron-clay, clay-clay) and the magnetostatic iron-iron attractions. Briefly, to estimate the interaction energies, the following equations must be considered:

Van der Waals interactions. The energy of interaction between two iron particles (phase 1) immersed in kerosene (phase 3), considering a sphere-sphere configuration, can be estimated by [Larson (1999), van Oss (1994)]:

$$V_{131}^{vdW} (\text{sphere-sphere}) = -\frac{A_{131}a}{12s} \quad (3)$$

where A_{131} is the Hamaker constant, a the radius of the iron particles, and s the surface-to-surface separation distance. Similarly, the van der Waals interaction energy between clay particles (phase 2), V_{232}^{vdW} , can be calculated using equation 3, taking the corresponding value of the Hamaker constant A_{232} . The radius a is taken as the radius

of the equivalent sphere with a volume equal to that of the clay particles (see clay dimensions in section A.1.) ($a = 1.062 \mu\text{m}$).

The clay-iron van der Waals interaction energy, considering a plate(clay)-sphere(iron) configuration, will be given by [van Oss (1994)]:

$$V_{132}^{vdW}(\text{plate-sphere}) = -\frac{A_{132} a}{6s} \quad (4)$$

The Hamaker constants in equations 3-4 can be calculated by [Visser (1972)]:

$$\begin{aligned} A_{131} &= (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2; \\ A_{232} &= (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})^2; \\ A_{132} &= (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \end{aligned} \quad (5)$$

The following values of the Hamaker constant are considered to calculate the van der Waals interactions: A_{131} (iron-kerosene-iron) = 10^{-19} J [Rosensweig (1985)], A_{232} (clay-kerosene-clay) = 7.4×10^{-21} J, and A_{132} (iron-kerosene-clay) = 2.75×10^{-20} J. The constants A_{232} and A_{132} are calculated taking into account the values of the Hamaker constant for non-polar hydrocarbons ($A_{33} \approx 4 \times 10^{-20}$ J) and clay particles ($A_{22} = 8.2 \times 10^{-20}$) given by van Oss (1994) and Ramos-Tejada *et al.* (2001), respectively.

Magnetostatic interactions. The dipole-dipole interaction energy between two magnetic particles is given by [Rosensweig (1985)]:

$$V^{mag} = -\frac{\pi \mu_0 M^2 d^3}{9 (l+2)^3} \quad (6)$$

where d is the diameter of the particles, M is the magnetization of the particles, and $l = (2s/d)$. The magnetization of the iron particles, for the field strengths applied in the magnetorheological experiments, is estimated by fitting a linear regression line to the iron microparticles magnetization curve in the interval $H = 0 - 50$ kA/m.

The interaction energies (in kT units, k Boltzmann constant, T absolute temperature) are plotted in figure 9 as a function of the surface-to-surface distance (equations 3-6). This diagram shows a strong short-range van der Waals attraction between the particles in suspension, which would justify the formation of iron-iron and clay-clay homoaggregates, and also clay-iron heteroaggregates. In fact, SEM picture in figure 4 shows the presence of both iron-iron and clay-iron aggregates.

According to the diagram in figure 9, these two types of aggregates are energetically more favored since: $|V^{vdW}|_{\text{Fe-Fe}} \sim |V^{vdW}|_{\text{clay-Fe}} > |V^{vdW}|_{\text{clay-clay}}$. The formation of big flocs consisting of coagulated particles, would explain the yield stress developed by the suspensions in the absence of magnetic field.

Let us now focus on the intensity of the long-range magnetic interactions shown in figure 9. For the weakest field applied in the rheological experiments ($H = 0.7$ kA/m), at short distances between particles the magnetic interaction is smaller than the van der Waals interactions. On the contrary, for stronger applied fields (3.1 kA/m – 8.6 kA/m), $|V^{mag}| > |V^{vdW}|$ at any separation distance between particles, which would explain the different flow behaviors shown in figure 8. Hence, the values of the field-specific viscosity for $H = 0.7$ kA/m (see figure 8) are the most deviated from those predicted by the chain model because, obviously, not only the hydrodynamic and magnetostatic forces determine the flow in this MR fluid, as the model assumes. On the other hand, as the field strength increases ($H \geq 3.1$ kA/m), the enormous increase of the magnetostatic interactions explains the tendency of the experimental data in figure 8 to overlap, and also the observed shift of the field-specific viscosity towards the values predicted by the chain model. Nevertheless, even for the highest applied field, the experimental values of η_F are one order of magnitude larger than the values predicted theoretically. The persistence of clay-iron aggregates, which would disturb the normal flow of the suspension, could explain this discrepancy.

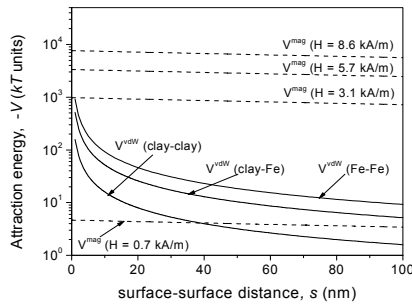


Figure 9. Colloidal interactions between particles in iron-clay suspensions as a function of the surface-to-surface separation distance. V^{vdW} : van der Waals potential energy between clay-clay, clay-iron, or iron-iron particles. V^{mag} : magnetostatic energy between iron particles at the indicated magnetic field strengths.

7.3 IONIC LIQUIDS AS CARRIERS FOR MR FLUIDS

In this paragraph we summarize the effect of using ionic liquids (IL) as carrier for MR fluids. IL are substances composed entirely of ions, generally non-centrosymmetric organic cations with complex anions, which are in the liquid state at room temperature [Bayersdorff *et al.* (2008), Wilkes and Zaworotko (1992)]. Between the most relevant characteristics of IL are found their negligible vapor pressure, thermal stability, biodegradability and non-flammability [Armand *et al.* (2009), Bayersdorff *et al.* (2008), Keskin *et al.* (2007), Seddon *et al.* (2000), Slattery *et al.* (2007), Tsukasa *et al.* (2010)]. These properties make IL suitable for many technological applications [Bayersdorff *et al.* (2008), Ishikawa *et al.* (2010), Lee *et al.* (2010), Lunstroot *et al.* (2009), Scheeren *et al.* (2006), Tsukasa *et al.* (2010)]. Recently, the use of IL has been extended to the field of magnetorheological fluids [Guerrero-Sánchez *et al.* (2007)]. In this work Guerrero-Sánchez *et al.* reported an improvement in the stability of MR fluids when IL were employed as carrier liquids. It is suggested that the IL carrier plays the role of a stabilizing agent, since no other stabilizers (surfactants or polymers) were added [Clavel *et al.* (2006), Guerrero-Sánchez *et al.* (2006)].

In the present thesis work, the stability and redispersibility of MR fluids prepared using different IL as carrier liquids are analyzed and compared with these properties for conventional (oil-based) MR fluids. Information about the wettability of the metal particles (used as solid phase) by IL is obtained from contact angle measurements. Furthermore, the aggregation state of the suspensions is inferred from different experiments that involved measurements of viscosity, sedimentation velocity, microscopic observations and redispersion of the suspensions. Finally, the MR behavior of this new kind of fluids is studied for highly concentrated iron suspensions (50 % vol.). Steady state and oscillatory measurements were performed. In both cases, the MR experiments were focused on the study of the wall slip phenomenon [Barnes (1985)]. For this purpose a plate-plate measure system with two types of surfaces (smooth and rough) was used.

7.3.1 *Materials and suspension preparation*

Two commercial imidazolium-based ionic liquids were used as carriers: 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate (IL1) and 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate (IL2). The properties of this kind of liquids are determined by the nature of the constituting ions (cations and anions). As an example, their water solubility depends on the length of the alkane chain [Seddon *et al.* (2000)], the cation structure has an important effect in the melting point [Beyersdorff *et al.* (2008)], and several physical properties (viscosity, density, conductivity) strongly depend on the volume of the constitutive ions [Slattery *et al.* (2007)]. The conductivity of the IL employed was 3.95 and 0.66 mS/cm for IL1 and IL2, respectively. Mineral oil (density and viscosity at 20°C: 0.85 g/cm³ and 39.58 ± 0.16 mPa·s, respectively) was also used as carrier. Mineral oil (MO) is a typical carrier employed in MR fluids and, in this work, it is used for comparison with IL-based MR-fluids. As solid phase two kinds of iron particles were used, characterized by either having (Fe-CC) or not having (Fe-HS) a silica coating. The mean diameter of the particles is 1.4 ± 0.6 μm and 1.0 ± 0.7 μm for Fe-CC and Fe-HS respectively.

Six different suspensions were prepared by combination of both kinds of iron powders (Fe-CC and Fe-HS) with the three carriers selected (IL1, IL2, MO). The solid volume fraction was 10 % vol. in all cases. To prepare the suspensions, proper amounts of the powders were poured into the carrier and the resulting mixture was homogenized by hand stirring, by using a vortex mixer, and by an ultrasonic bath, up to reaching the desired homogeneity. It is important to take in account that some suspensions were homogenized more easily than others; for example, the suspension of Fe-CC in IL2 was completely homogeneous after only 2 minutes of mixing by hand.

At this point it is interesting to note that IL-based suspensions must be manipulated and kept with special care, since IL tend to absorb water from atmosphere [Seddon *et al.* (2000), Oliveira *et al.* (2009)]. To avoid water absorption, all the suspensions were kept in a desiccator.

7.3.2 Viscosity of the suspensions and contact angle experiments

The viscosity of the suspensions and carrier liquids was measured using a Bohlin CS10 controlled stress rheometer. The geometry employed was a vane in cup set, with a gap of 1mm between the bottom of the vane and the cup. Measurements were performed at 25 °C. Firstly, a preshear of 200 s⁻¹ was applied during 1 minute, followed by a waiting time of another minute, to ensure the same initial conditions; afterwards, a linear ramp of stresses was applied and the instantaneous viscosity and shear rate were measured.

Figure 10 shows the values of the relative viscosity, η_r (suspension viscosity divided by carrier viscosity), for the different suspensions, and the theoretical prediction of Batchelor's equation [Larson (1999)]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c} = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2 \quad (7)$$

Note that Batchelor's equation holds good for suspensions with a solid volume fraction $\phi \leq 0.1$. This equation takes into account only the effect of two-body hydrodynamic interactions between rigid spheres. Thus, when a good fit between the experimental results and Batchelor's prediction is obtained, it is expected that only the hydrodynamic interactions are important in the suspensions. On the contrary, when a good fit is not obtained, it could be deduced that there are other significant interactions. It is not clear which are the dominant interparticle interactions when IL are used as carriers. Altin *et al.* (2006) suggested that bare particles dispersed in IL could be stabilized by electrostatic and steric repulsion. Nevertheless, Guerrero *et al.* (2007) considered that only the steric repulsion could be relevant with this aim, in agreement with Ueno *et al.* (2008). In this last paper, it is suggested that the electrostatic repulsion is inefficient in IL because of the high ionic atmosphere, which screens the particle surface charge. On the other hand, Khare *et al.* (2010) proposed that the formation of surface coordinative compounds between particle surface and IL anions could lead to the stabilization of the particles.

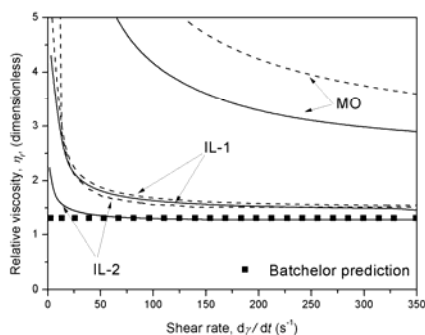


Figure 10. Relative viscosity of suspensions containing a solid volume fraction $\phi = 10$ % vol. Solid lines correspond to Fe-CC suspensions, and dash lines to Fe-HS suspensions. The carriers used are indicated in the graph. The theoretical prediction of equation (7) is included (■).

In a recent work [López-López *et al.* (2008a)], it is stated that in MR suspensions a larger deviation with respect to Batchelor formula is associated with a higher particle aggregation degree in the suspensions. As it is clearly seen in figure 10, suspensions of either Fe-HS or Fe-CC in mineral oil show the largest deviations with respect to Batchelor prediction. The lack of homogeneity and the presence of other than two-body hydrodynamic interactions in these suspensions, which results in a high particle aggregation degree, could explain such behavior. When IL1 was used as carrier, the relative viscosity of the suspensions was closer to the theoretical predictions. Finally, suspensions in IL2 show the best results; for the suspension containing Fe-CC in IL2 the relative viscosity fits almost perfectly to Batchelor prediction at large shear rate. It is noticeable that, for all the carrier liquids employed, the relative viscosity for suspensions of Fe-CC is closer to the Batchelor prediction than that obtained for suspensions of Fe-HS, pointing out that the silica layer plays a significant role for obtaining less aggregated suspensions.

Differences found between suspensions in IL1 and IL2 are likely due to the different volume of the anions of these liquids. In a recent work [Slattery *et al.* (2007)], it was reported that the conductivity of IL diminishes as the volume of the anion increases. As IL1 conductivity is larger than IL2 conductivity, the volume of the anion of IL2 is larger than that of IL1. Thus, as suggested by Khare *et al.* (2010), it is expected that the anions of IL2 are able to form a thicker steric barrier than the

anions of IL1, via formation of surface complexes, which would justify that suspensions in IL2 are more stable.

To discriminate the wettability of the solid surface by IL, contact angle measurements were carried out by settling drops of IL on the iron surfaces. Compact and homogeneous pellets of iron were obtained by compressing iron powders under 104 kpcm^{-2} during 10 min. Pictures of the liquid drops were captured by means of a Nikon Pixelink LCD camera connected to a Ramé-Hart 100-07-00 goniometer. The results show that the lowest contact angle was obtained for droplets of IL2 on Fe-CC pellets ($23.8 \pm 1.7^\circ$), which means that in this case the best wettability is reached. On the contrary, in the other cases, the contact angles measured (IL1-Fe-CC: $40 \pm 4^\circ$; IL1-Fe-HS: $34 \pm 6^\circ$, and IL2-Fe-HS: $33 \pm 5^\circ$) show that the wettability of the solid particles is worse than for Fe-CC in IL2.

7.3.3 Sedimentation of the suspensions

Sedimentation experiments were carried out in the same way that it was described in the section 7.A.2. In this case, we have worked with different carrier liquids and iron powders. Consequently, it was necessary to scale the sedimentation results. Following the Stokes' law a normalized time t^* was defined as follows:

$$t^* = \frac{t(\rho_p - \rho_f)R^2 g}{\eta h_0} \quad (8)$$

In expression 8 t is referred to the time elapsed in the experiment, h_0 is the initial height of the suspension in the test tubes, g is the gravitational acceleration, R is the ratio of iron particles, and ρ_p and ρ_f are the density of the particles and the carrier liquids, respectively. Using this normalized time the sedimentation behavior of different particles in different carrier liquids can be safely compared.

Figure 11 shows the evolution of the normalized height (h / h_0 , being h the height of the sediment-supernatant interface) as a function of the normalized time t^* . As can be seen, h / h_0 decreases with time towards a final plateau, which corresponds to the stationary state. The slopes of these curves depend on the aggregation state of the suspensions and on the possible friction between particles and/or aggregates with the walls of the tube (the settling rate was considerably reduced when the particles in

the suspensions were aggregated due to the friction with the walls [López-López *et al.* (2006)]). Furthermore, the final stationary height of the sediment-supernatant interface can also be used for inferring on the aggregation state of the suspensions: the packing of aggregates is worse than that of individual particles, thus increasing the final height of the sediment.

In figures 11a and 11b, it can be observed that the tendencies are similar when Fe-CC or Fe-HS were used. The curves obtained for IL1 and IL2 are approximately superimposed for both kinds of iron particles, while the value of h / h_0 obtained for mineral oil decreases at a lower rate. In addition, the height of the sediment is higher in MO than in IL, which means that the sediment in the stationary state is less compact. According to the previous discussion, this could be associated to a higher degree of aggregation in MO-based suspensions.

From results in figure 11, it could be concluded that there is not any appreciable difference on the settling rate of suspensions of the same kind of powder in the different IL. Probably, this method based on monitoring the sediment/supernatant interface is not sensible enough for obtaining precise information on the different states of aggregation that take place in the different IL.

If we compare now the curves obtained for both kinds of iron powders in IL2, we can realize that when Fe-CC is used the sedimentation rate is higher, which means a lower state of aggregation in this suspension. Besides, the final sediment height is lower when silica-coated iron powders are used as solid phase. Therefore, the silica coating of Fe-CC particles seems to play an important role in the stability of the suspensions. Furthermore, taking into account the sediment height in the stationary state, we can prove this fact more clearly. For the case of Fe-CC in IL1 or IL2 it can be affirmed that well compacted sediments were formed: the final height was 1.5 cm, which compared with the initial height (10.6 cm), gives a sediment volume fraction close to 10 %, (the actual particle volume fraction). On the contrary, for suspensions of Fe-HS the final sediment height in IL was around 3 cm, which means a more aggregated state.

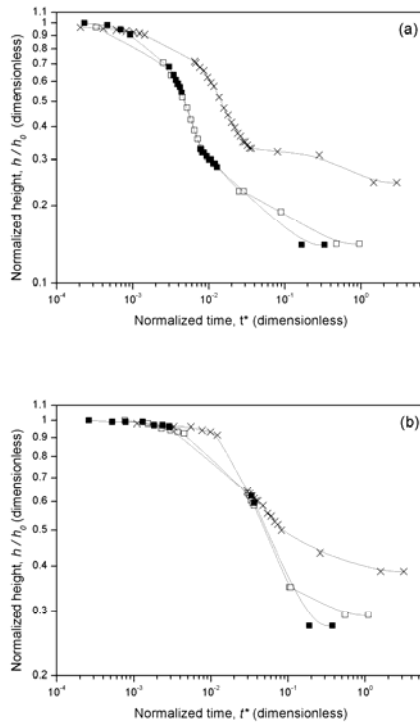


Figure 11. Normalized sediment height as a function of the normalized time for suspensions containing Fe-CC (a) and Fe-HS (b). Carrier: ■; IL2; □; IL1; ×: MO.

7.3.4 Redispersion experiments

Redispersion experiments were performed with the same rheometer and geometry that is described in section 7.A.3. The protocol followed here was quite similar to that. The measurements were carried out as follows: (i) the suspension was placed in the measuring cell; (ii) a preshear of 200 s^{-1} was applied during 2 min; (iii) a waiting time (T) was elapsed; (iv) a constant stress was applied and, as the vane rotated, the time evolution of the shear rate was monitored, which gave information about the stiffness of the sediment; (v) at the end of each measurement, a preshear of 200 s^{-1} was applied during 3 min to ensure the complete redispersion of the sediment; (vi) the same procedure was repeated for different waiting times ($T = 0, 15, 30, 60$ min, and 24 h).

It is important to note that no normalization time will be used in this section, since the stress applied in each case was that required for reaching a shear rate of approximately 100 s^{-1} at zero waiting time. Then, the effects of viscosity, particle size and density were already taking into account by this stress. Shear rate results have been normalized by the plateau shear rate value at zero waiting time.

Figure 12 shows the results obtained for suspensions of Fe-HS and Fe-CC in mineral oil. As observed, all the curves present a similar trend, characterized by an initial sharp increase, where most of the aggregates are likely broken and redispersed, followed by a plateau, which represents the equilibrium between destruction and reconstruction of such aggregates. As the waiting time increases, the normalized shear rate in the plateau becomes smaller in value, which could be associated to the formation of sediments in the bottom of the cup. After an hour of waiting time, the normalized shear rate reached is less than a half of the initial value. This means that the rotation of the vane is considerably hindered by the settled aggregates. It is important to point out here that the sharp drop observed at the end of the curves in figure 5 (section 7.A) it is not observed for suspensions prepared with MO. It could be a consequence of the higher viscosity of MO.

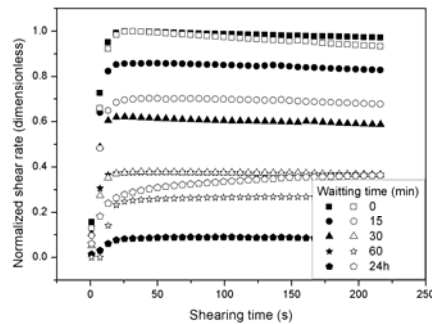


Figure 12. Normalized shear rate (shear rate divided by the plateau shear rate value at zero waiting time) as a function of the shearing time for suspensions of Fe-HS (full symbols) and Fe-CC (open symbols) in MO, and for the indicated waiting times.

Let us now center our attention on the comparison between the suspensions of both kinds of iron powders dispersed in MO:

(i) For waiting times of one hour or shorter, the suspension of Fe-HS reached higher normalized shear rates than the Fe-CC suspension. To explain this result we must recall that the suspensions were not in the stationary state: one hour of waiting time in figure 12 corresponds to a normalized time in figure 11 of $t^* = 0.014$ and $t^* = 0.012$ for suspensions of Fe-CC and Fe-HS in MO, respectively. For these t^* values, it is clear that the suspensions were not in the stationary state (see figure 11), although there were more particles settled in the Fe-CC suspension than in the Fe-HS one ($h/h_0 = 0.6$ for Fe-CC; $h/h_0 = 0.9$ for Fe-HS). Thus, taking into account that both suspensions in MO present a high aggregation degree, it could be concluded that in the case of Fe-CC the vane rotation was hindered by the presence of both the sediment and the irreversible aggregates remaining in suspension. On the other hand, in the case of the Fe-HS sample, the shearing must be mainly hindered by the aggregated particles present in suspension, since there did not exist a significant phase separation.

(ii) In the case of suspensions in the stationary state (24 hours of waiting time) most of the particles were in the sediment, and, thus, the hardness of the sediment will be evaluated. As can be seen in figure 12, the suspension of Fe-CC particles developed a higher normalized shear rate (softer sediment) than the suspension of Fe-HS particles (harder sediment). Thus, even in the MO-based suspensions the silica coating hinders in some extent the irreversible aggregation of the particles, easing the formation of soft sediments.

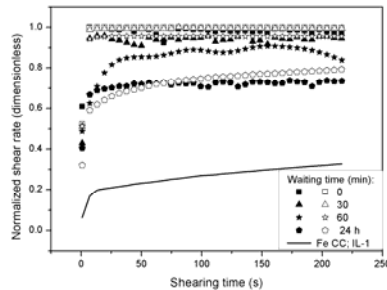


Figure 13. Normalized shear rate as a function of the shearing time for suspensions of Fe-HS (full symbols) and Fe-CC (open symbols) in IL2, for the indicated waiting times. The curve corresponding to the suspension containing Fe-CC in IL1 at 24 h waiting time is included for comparison.

Let us now analyze the redispersibility for the suspensions of both iron powders in IL2 (figure 13). At short waiting time (shorter than 1 hour, which corresponds to a normalized time of $t^* = 0.0016$ (Fe-HS) and $t^* = 0.0013$ (Fe-CC)) there were not important differences in the sedimentation rate, which agrees well with the results of the sedimentation measurements. Besides, for a waiting time of 24 h ($t^* = 0.02531$ for Fe-CC, and $t^* = 0.0294$ for Fe-HS in figure 11) the curves of figure 13 are also practically superimposed. However, in this last case there were appreciable differences in the sedimentation state: while the suspension of Fe-CC was close to the stationary state ($h/h_0 = 0.25$), the suspension of Fe-HS was far from it ($h/h_0 = 0.64$). Then, since the rotation of the vane is likely more hindered by the presence of the sediment than by the presence of irreversible aggregates in suspension, the apparent controversy is just explained because the Fe-CC suspension was in a more advanced settling state than the Fe-HS one. For that reason, for equal shearing times, the vane rotation must be relatively more hindered in the suspensions of Fe-CC, which explains the results observed in figure 13.

As a final point, in figure 13 the curve for Fe-CC in IL1, at 24 h waiting time, is included. From this it could be concluded that the redispersibility of the suspensions in IL1 presents an intermediate behavior between those observed for suspensions in IL2 and in MO.

7.3.5 Microscopic observations

In order to analyze the degree of aggregation of the suspensions, and the differences in the magnetic field-induced structures, microscopic observations were carried out by means of a Nikon SMZ800 microscope (Japan), with an objective of 6 \times , in presence of an applied magnetic field. To carry out the observations the MR suspensions were diluted and placed between two glass slides.

In figure 14, we can observe the structures formed under a magnetic field of 13.2 mT applied perpendicularly to the microscopy objective axis. If we compared the pictures obtained using different carriers and the same kind of particles, it can be observed that the most homogeneous chain structures were formed for the case of IL2. For suspensions in MO, a non-homogeneous pattern was obtained, characterized

by the presence of big aggregates forming entangled chains. The suspensions in IL1 presents an intermediate behavior between these described above. The facility to form ordered magnetic structures depends on the aggregation degree of the suspensions, so, it can be concluded that suspensions in IL2 are the most homogeneous. This is something expected; when suspensions in IL2 were prepared the homogeneity was reached very easily, whereas it was difficult to homogenize the suspensions in MO.

With the objective of discriminating between the chaining patterns of Fe-CC and Fe-HS, observations with a magnetic field of 88 mT applied parallel to the microscopy objective axis were also carried out. Figure 15 shows the results obtained for suspensions of Fe-CC and Fe-HS in IL2 and MO. These pictures confirm the previous statement: there are thicker aggregates in MO suspensions, which hinder the formation of regular field-induced structures (figure15b). On the other hand, by comparison of figure 15a for both kinds of iron powders, it can be observed that for Fe-CC the chain distribution appears more regular than in the case of Fe-HS. This fact suggests a lower aggregation degree in the suspension of Fe-CC in IL2 carrier, which is consistent with the results obtained in the previous sections.

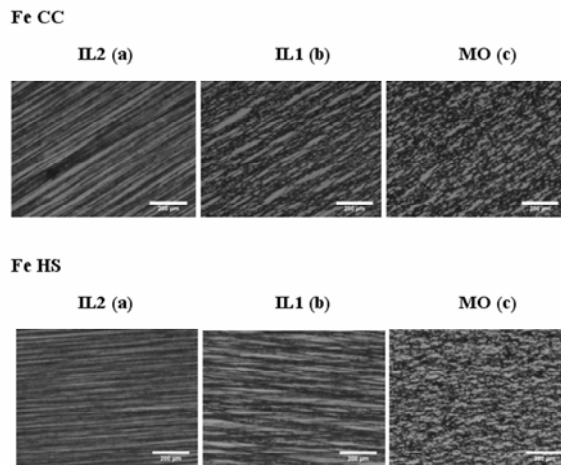


Figure 14. Microscopic pictures upon magnetic field application (13.2 mT, perpendicular to the microscope axis) for suspensions of Fe-CC and Fe-HS in IL2 (a), IL1 (b), and MO (c). Particle concentration was approximately $\phi = 0.75$ vol %. Bar length: 200 μm .

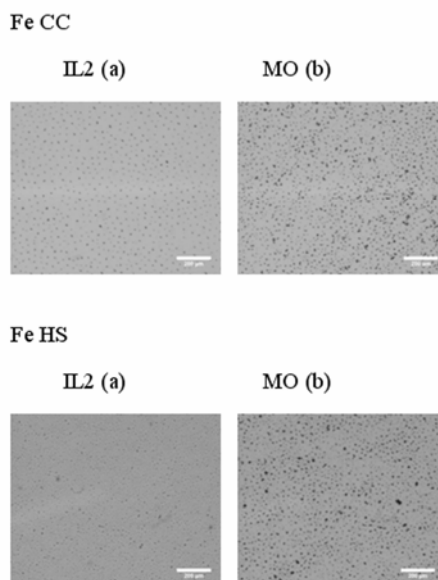


Figure 15. Microscopic pictures, upon vertical magnetic field application, of suspensions of Fe-CC and Fe-HS in IL2 (a) and MO (b). Particle volume fraction $\phi = 0.02$ vol %. Bar length: 200 μm .

7.3.6 Magnetorheological analysis and wall slip phenomena

To carry out the MR analysis a controlled stress magnetorheometer (MCR300 Physica-Anton Paar) was used. The measuring system employed was a plate-plate geometry with a gap of 0.35 mm. All the measurements were performed at 25°C. Both, steady state and oscillatory experiments were carried out. Before each measurement, the suspension was subjected to a shear rate ramp from 0 to 100 s^{-1} during a minute. After that the suspension was kept at rest during 30 s. At the beginning of this waiting time we applied the magnetic field in those cases in which it was necessary. The magnetic field applied was varied in the range 0-39.9 kA/m. In the case of steady state measurements, a logarithmic shear rate ramp, from 0 to 500 s^{-1} , was applied and the corresponding viscosity and shear stress were measured. For the oscillatory study, we applied an oscillatory stress with amplitude in the range 0.1-500 Pa, and a frequency of 1 Hz. The evolution of the viscoelastic moduli was obtained as a function of the stress amplitude. The MR analysis was performed for suspensions containing 50 % vol. of Fe-CC particles dispersed in LI2 or MO. IL2 was chosen as a

carrier liquid because, as already proved, the suspensions in IL2 present the highest stability and the lowest aggregation degree. MO suspension is also studied in order to compare the results with those obtained for a conventional MR suspension.

We focus here on the study of wall slip phenomena. Wall slip occurs because of the displacement of the disperse phase away from the solid boundaries, leaving a lower-viscosity layer of liquid [Barnes (1995), Buscall (2010)]. Wall slip may alter the determination of the rheological parameters, and thus, the knowledge of their effects is quite important in order to characterize correctly the rheological behavior of MR fluids. The use of measuring systems with rough surfaces is the best option to avoid wall slip effects [Buscall *et al.* (1993), Gregory and Mayer (1993), Isa *et al.* (2007)]. In this work, measuring plates with two kinds of surfaces, smooth and rough, were used to carry out the MR experiments.

According to the results obtained both kinds of suspensions (Fe-CC in MO and Fe-CC in IL2) presented a typical MR behavior: the yield stress increased with the intensity of the applied magnetic field. Flow curves are not shown here for brevity.

In order to analyze the effect of wall slip on the rheological parameters, in figure 16 we show the viscosity of both kinds of suspensions as a function of the shear rate in the absence (figure 16a) and in the presence (figure 16b) of a magnetic field applied. The different curves shown in the graph correspond to different suspensions and measuring systems (smooth or rough surfaces). As we can observe in figure 16a, for both suspensions studied (Fe-CC in MO and Fe-CC in IL2) the obtained viscosity was higher when it was measured by means of plates with rough surfaces than when plates with smooth surfaces were used. This viscosity underestimation (using smooth surfaces) is a consequence of the existence of wall slip. The viscosity measured is lower than its actual value due to the lower particle concentration at the lubricant layer (with respect to the suspension bulk). This effect happens at low shear rate values, before the flow of the suspensions and before the decrease of the viscosity due to microstructural changes in the suspensions [Barnes (1995)].

In figure 16b we can observe that, under magnetic field application, the differences between the viscosity curves obtained for different suspensions and

measuring surfaces disappear, and all the curves overlap. When a moderate magnetic field is applied (approximately 40 kA/m) the lubricant layer disappears due to the formation of magnetic field-induced particles structures in the suspensions. The interaction between such particles structures and the plates of the measuring system is considerably high. This is the reason because, when a magnetic field is applied, approximately the same results are obtained using the smooth or rough surfaces.

Moreover, in figure 16a we have added two lines corresponding to the theoretical prediction for the viscosity of the suspensions following the Krieger-Dougherty (K-D) equation [Larson (1999)]:

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (9)$$

where ϕ_m is the maximum packing solid volume fraction (for hard spheres: 0.63-0.64) and $[\eta]$ the intrinsic viscosity (2.5 for spheres) [Barnes (1989)]. As we can observe (figure 16a), the experimental viscosity obtained for the suspension in IL2 is closer to the theoretical prediction than that of the suspension in MO. This fact is in agreement with the previously discussed higher aggregation degree of the latter suspension.

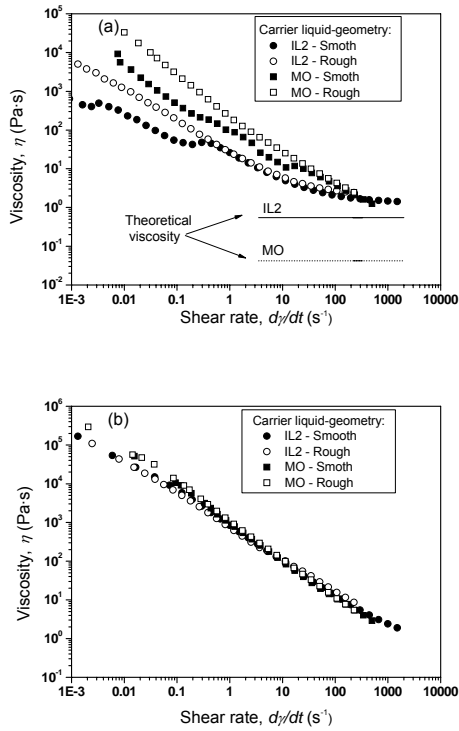


Figure 16. Viscosity as a function of the shear rate for suspensions of Fe-CC ($\phi = 50$ % vol.). The carrier liquids and the geometries used are indicated in the graph. (a) $H_{\text{applied}} = 0$ kA/m, (b) $H_{\text{applied}} = 39.9$ kA/m. The lines represent the K-D prediction (see equation 9).

Let us now analyze the effect of wall slip on the static and dynamic yield stresses. The values of the static yield stress were obtained from double-logarithmic plots of the flow curves; the values of the dynamic yield stress were obtained by fitting to the flow curves the Bingham model. Figure 17 shows the values of the static yield stress as a function of the magnetic field for both kinds of measuring surfaces, and for the two suspensions studied (Fe-CC in IL2 and Fe-CC in MO).

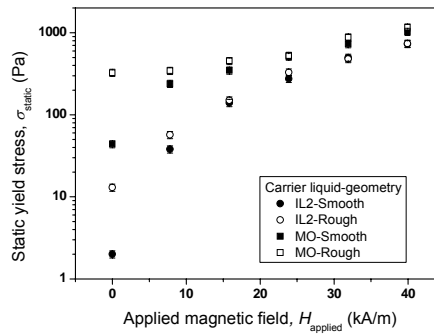


Figure 17. Static yield stress as a function of the magnetic field intensity for suspensions containing Fe-CC particles ($\phi = 50$ % vol.). The carrier liquids and the geometries used are indicated in the graph.

The most interesting aspects in figure 17 are the differences obtained when rough plates were used instead of smooth plates. As it can be observed, such differences are more important in the absence of the field or at low magnetic fields (<15 kA/m). For example, in the absence of magnetic field, when rough surfaces were used, the obtained static yield stress increases (with respect to that obtained when smooth surfaces were used) from 44 to 326 Pa and from 2 to 12 Pa for the suspensions in MO and IL2, respectively. In these cases, the lubricant layer had a notable effect. The lower particle concentration in the lubricant layer provoked an underestimation of the static yield stress, when measurements were performed using smooth surfaces. Furthermore, when the magnetic field intensity increased such differences disappeared progressively, due to the formation of magnetic structures that eliminated the lubricant layer. Finally, in figure 17 we can observe that, even in the absence of applied magnetic field, the suspension in MO developed a high static yield stress. This is another proof of the high aggregation degree of this suspension.

Data of the dynamic yield stress are not shown here for brevity. Nevertheless, we must point out that the most relevant feature was the fact that there were not differences between the curves obtained using different measuring surfaces (smooth and rough). This is quite logical, since the dynamic yield stress represents the point at which all the structures induced by the magnetic field are broken. When the suspension flows, it is expected that the lubricant layer does not exist, and thus there will not be differences between both kinds of geometries [Barnes (1995)].

The MR behavior of the suspensions in oscillatory regimen is also studied. To be precise, the evolution of the viscoelastic moduli with the amplitude of the oscillatory stress is analyzed here. The study was performed in the absence and in the presence of applied magnetic field, and for both kinds of suspensions (Fe-CC in MO and Fe-CC in IL2) and measuring surfaces (smooth and rough). The dependence of the storage (G') and loss (G'') moduli with the amplitude of the stress are not shown because of brevity, but we must remark that the behavior obtained in all the cases was typical of a viscoelastic fluid. The viscoelastic moduli present an initial plateau, which corresponds to the viscoelastic linear region (VLR) followed by a sharp decrease, that represents the beginning of the non-linear viscoelastic region. The characteristic stress at which this change happens, because of the rupture of the three-dimensional structures present in the suspension, is named critical stress, and here will be denoted by σ_c . As the magnetic field was increased, the magnetic structures induced in the suspensions were stronger. As a consequence, the critical stress and the values of G' and G'' increased too. It is also interesting to note that the storage modulus was always higher than loss modulus, which means that the suspensions had a dominant elastic response. Nevertheless, it is important to take in account that the viscous response of the suspensions was not negligible. There are different theories for explaining the increase of the loss modulus with the magnetic field in MR fluids. McLeish *et al.* (1991) proposed that the chains of particles that are not in contact with the two plates of the measuring system are responsible for the high viscous response of the suspensions. On the other hand, Klingenberg (1993) proposed that such behavior is a consequence of the non-affine movement of the particles inside the magnetic structures.

Figure 18 shows the values of G' obtained for each suspension (Fe-CC in MO and Fe-CC in IL2) and measuring surfaces (smooth and rough) as a function of the oscillatory stress amplitude, in the absence (figure 18a) and the presence (figure 18b) of applied magnetic field. As we can observe, in the absence of field, the values of G' obtained using the rough surfaces are higher than those obtained using smooth surfaces. In the VLR, for the suspension in MO the mean value of G' is around 730 kPa when rough surfaces are used, while this value is of approximately 30 kPa when smooth surfaces are used. When a magnetic field is applied (figure 18b) the

differences between both kinds of surfaces tend to minimize. The reasons that explain this behavior are the same that we exposed in the case of steady state measurement: in the absence of magnetic field the existence of a lubricant layer provoked that the viscoelastic moduli were underestimated; in the presence of field such difference disappeared progressively as a consequence of the elimination of the lubricant layer. Similar results were obtained for the loss modulus, G'' , but there are not shown here for brevity.

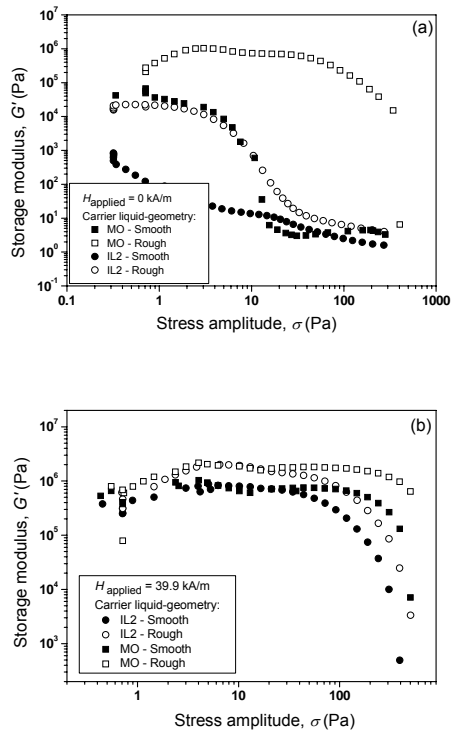


Figure 18. Storage modulus, G' , as a function of the oscillatory stress amplitude (frequency 1 Hz) for suspensions of Fe-CC particles ($\phi = 50$ % vol.). The carrier liquids and measuring surfaces used are indicated in the graph. Intensity of the magnetic field applied: (a) $H_{\text{applied}} = 0$ kA/m; (b) $H_{\text{applied}} = 39.9$ kA/m.

In order to get a better picture of the effects of wall slip, we can analyze the averaged values of the viscoelastic moduli in the VLR as a function of the intensity of the applied magnetic field, for both kinds of measuring surfaces and suspensions studied. Figure 19 shows such plot for the case of the storage modulus. In this figure

we can observe that, for the suspension in IL2, G' (with rough and smooth geometries) increases as the magnetic field is raised, due to the hardening of the magnetic structures. On the contrary, in the case of suspensions in MO the increase is not so clear, due to the high aggregation degree of this suspension. In figure 19 we can also observe the effect of wall slip. At low field, the averaged values of G' are higher when the rough geometry is used. As it was the case for the static yield stress, as the magnetic field increases such differences disappear. For brevity, we do not show here the curves for the loss modulus, but the same behavior than for the storage modulus was obtained.

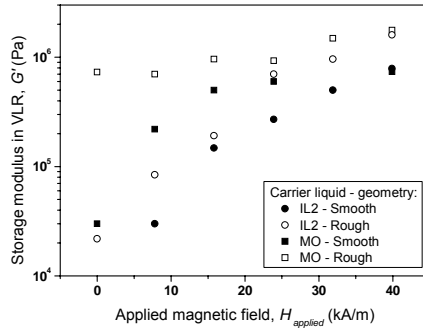


Figure 19. Storage modulus (average in the VLR), G' , as a function of the magnetic field for suspensions of Fe-CC particles ($\phi = 50$ % vol.). The carrier liquids and geometries employed to carry out the measurements are indicated in the graph.

To finish with the MR analysis, in figure 20 we show a plot of the critical stress as a function of the applied magnetic field for both kind of suspensions and measuring surfaces. In this case, we can observe that, as it was also the case of the static yield stress, the values obtained with the rough surfaces are higher than those obtained with of smooth surfaces. The same explanation given before stands here. Using smooth surfaces the critical stress is underestimated. For the suspension in MO in the absence of field, the critical stress is more than one order of magnitude higher when rough surfaces are used instead of smooth ones. Apart from this, only two other features are relevant in figure 20. The first one is that the curves tend to minimize their differences as the magnetic field increases (the lubricant layer progressively disappears); the second one is that the critical stress values obtained in the case of the

suspensions in MO are higher than those corresponding to the suspensions in IL2, something that is also due to the high degree of aggregation of the former suspension.

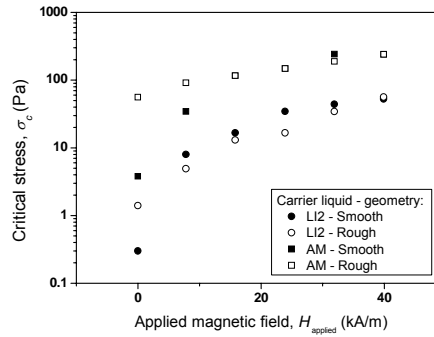


Figure 20. Critical stress, σ_c , as a function of the applied magnetic field for suspensions of Fe-CC particles ($\phi = 50$ % vol.). The different curves correspond to the carrier liquids and measuring surfaces indicated in the graph.

7.4 MAGNETORHEOLOGY OF MICROFIBER SUSPENSIONS

In the last decade there has been an increasing interest in the preparation and study of magnetic particles with anisotropic shape. This fact is mainly due to the possibility of controlling the particle orientation under applied magnetic field [Wang (2008), Wilhelm *et al.* (2005)] which can extend the applications of this kind of particles to different fields, especially to the biomedical braches [Pankhurst *et al.* (2003), Tartaj *et al.* (2003)]. In magnetorheology, several works have recently been published in which it is reported an enhancement of the yield stress and a decrease of the sedimentation rate when microfibers are used instead of microspheres as solid phase in MR suspensions [Bell *et al.* (2007), (2008), Bell *et al.*. (2010), de Vicente *et al.* (2009), López-López *et al.* (2007), López-López *et al.* (2009), Ngatu *et al.* (2008)]. The enhancement of the yield stress has been explained in terms of a higher solid friction in the case of fibers [Kuzhir *et al.* (2009)].

In this paragraph we study the MR behavior of semi-diluted and concentrated suspensions constituted by microfibers or microspheres of cobalt. In

addition we develop a theoretical microstructural model, which predicts the magnetorheological behavior (flow curves) of the microfiber suspension.

7.4.1 Materials and suspension preparation

The suspensions used in this work are constituted by cobalt microfibers or microspheres dispersed in silicone oil (dynamic viscosity at 25 °C is $\eta_0 = 0.479$ Pa·s). Both kinds of particles were obtained by the polyol method [Fiévet (2000)], which, in our case, consisted of the reduction of the cobalt ions by means of a mixture of polyol liquids (50% of ethylene glycol and 50% of diethylene glycol). The synthesis process and the magnetic and morphological characterization of the fibers are described in detail in López-López *et al.* (2007). The length and diameter of the fibers were $2l=37 \pm 3$ μm and $2a=4.9 \pm 1.0$ μm , respectively. So the mean fiber aspect ratio was $l/a=7.6$. The microspheres had a mean diameter of 1.34 ± 0.40 μm

In the present work, suspensions containing two different volume fractions of cobalt particles (5% and 10%) were prepared by dispersing appropriate amounts of cobalt fibers or spheres in the silicone oil used as carrier liquid. Aluminum stearate was used as surfactant to avoid particle irreversible aggregation. The concentration of aluminum stearate was 0.007 g per g of cobalt and the procedure followed in order to coat the particles with aluminum stearate is the same that was described in the section 7.2.1.

7.4.2 Magnetorheological analysis

The magnetorheological properties of the suspensions were measured using a Haake RS150 controlled stress rheometer in a plate-plate geometry, with the plate diameter being 35 mm and the gap between plates $b = 0.2$ mm. A homogeneous magnetic field of intensity H_0 , ranging from 0 to 30.6 kA/m, was applied perpendicularly to the rheometer plates. The temperature was adjusted to 20°C. Before the measurements, all the samples were subjected to mechanical and ultrasonic stirring during 5 minutes in order to ensure the required homogeneity. At the beginning of each experiment a pre-shear at shear rate 50 s^{-1} was applied during 1

min. After that, the magnetic field was applied and the sample was kept at rest during 1 min. Then, a stress cycle was applied to the suspension: first, a growing stepwise stress ramp was applied from 0.1 Pa to some maximum value depending on the magnetic field intensity; then, the same procedure was repeated but decreasing the stress. The shear rate was measured at each step. The measurements at increasing and decreasing shear stress were carried out in order to check the possible hysteresis of the flow curves, which could be a manifestation of the solid friction between fibers.

7.4.3 Theory: microstructural model

To develop the theoretical model, let us firstly consider a simple shear flow of the fiber suspension between two infinite planes, with a linear velocity profile $v_y = \dot{\gamma}z$, like depicted in figure 21. An external magnetic field of intensity \mathbf{H}_0 is applied perpendicularly to the planes.

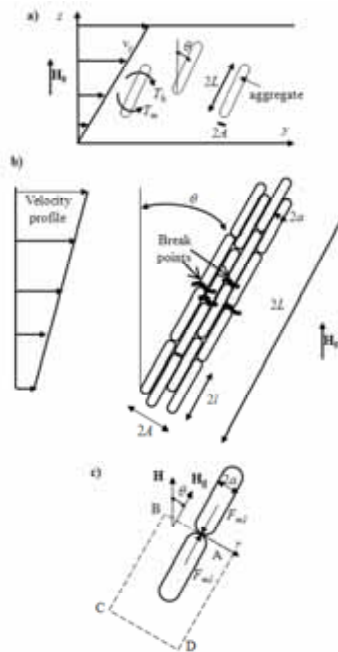


Figure 21. Problem geometry for the microstructural model of the fiber suspension. (a) Scheme of the shear flow under a magnetic field applied, (b) zoomed view of an aggregate, (c) A sketch of the contact between two fibers inside an aggregate.

In order to find a rheological law of the fiber suspension under magnetic field, we introduce the following assumptions:

- (1) The fibers have a cylindrical shape and are characterized by a half-length l and a radius a . In the presence of field the fibers attract to each other and form elongated aggregates composed of numerous chains of fibers (figure 21a) which have a cylindrical shape with half-length L and radius A . In the aggregates, the fibers are all aligned parallel to each other and form a closely packed bundle of cylindrical particles (figure 21b). The internal volume fraction of such aggregates can be estimated as $\Phi_a = \pi^2/12$ [Bideau *et al.* (1983)].
- (2) The shear flow tends to orient these aggregates with the flow and the magnetic field tends to align them transversely to the flow. Aggregates are oriented at a certain angle, θ , in the y - z -plane with respect to the field direction (z -axis). This angle is defined by the balance of the hydrodynamic and magnetic torques. Such balance is only possible when the chains of fibers lie in y - z -plane.
- (3) The magnetic field induces the growth of the aggregates and the shear flow tends to break them. So, the aggregate length is defined by the balance between the hydrodynamic tensile force and the magnetic attractive force, both exerted on the aggregate (figure 21b).
- (4) At this stage, we will not take into account collisions, contacts and hydrodynamic interactions between aggregates. Strictly speaking, this assumption is verified for diluted fiber suspensions with a volume fraction, $\Phi < (A/L)^2$. We shall see that the dilute limit approximation no longer works for a 10 % vol. fiber concentration.
- (5) The magnetic interactions between aggregates are taken into account through the Maxwell-Garnet mean field theory [Maxwell-Garnet (1904); Berthier (1993)]. Using the Maxwell-Garnet theory we arrive to the following expression for the absolute value of the magnetic torque:

$$T_m = \Phi_a \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \mu_0 H^2 \sin \theta \cos \theta \cdot V_a \quad (10)$$

here, $\mu_0=4\pi 10^{-7}$ H/m is the magnetic permeability of vacuum, $V_a=2\pi \cdot A^2 L$ is the aggregate volume, χ_f is the magnetic susceptibility of a single fiber and H is the mean magnetic field averaged over the whole suspension. In experiments, fibers of a nonlinear magnetic material were used, so the fiber magnetic susceptibility is supposed to be a function of the magnetic field inside the fiber H_f .

- (6) The magnetic torque acting on the aggregate is balanced by the hydrodynamic torque, which is found using the slender body theory of Batchelor (1970) for the dilute regime:

$$T_h = \frac{8\pi L^3 f^\perp}{3\ln(2L/A)} \eta_0 \dot{\gamma} \cos^2 \theta \quad (11)$$

with η_0 being the solvent viscosity of the fiber suspension, $f^\perp = (1 + 0.64\varepsilon)/(1 - 0.5\varepsilon)$ a non-dimensional coefficient, and $\varepsilon = \ln^{-1}(2L/A)$.

- (7) Under shear, the aggregates are subjected to tensile hydrodynamic forces, which break them in their weakest point (where hydrodynamic tensile forces are maximal: central transverse section, see figure 21b). The following expression is derived for the hydrodynamic tensile force acting on a half of the aggregate and tending to break it in the middle point:

$$F_h = \frac{\pi L^2 f_2^\parallel}{\ln(2L/A)} \eta_0 \dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta \quad (12)$$

with $f_2^\parallel = (1 + 0.5\varepsilon)/(1 - 1.5\varepsilon)$.

- (8) The breakage of the aggregate corresponds to the rupture of numerous bonds between neighboring fibers (figure 21b). Therefore, the maximal cohesive force of the aggregate is simply the sum of the magnetic forces acting between each contacting fiber, F_{ml} . To calculate the attraction force between two contacting fiber we have used the approach of Ginder and coworkers [Ginder and Davis (1994); Ginder *et al.* (1996); Bossis *et al.* (2002)]. Taking into account that the total cohesive magnetic force is simply the product of the force F_{ml} and the number, N , of interfiber contacts, and neglecting terms of order $\mu_0 H^2$, the final expression for the magnetic force reads:

$$F_m \approx 2\pi \Phi_a \mu_0 M_s H A^2 \cos^2 \theta \quad (13)$$

where M_s is the saturation magnetization of the fibers.

The orientation angle of the aggregates, θ , and their aspect ratio, L/A , are found simultaneously from the equality of the hydrodynamic and magnetic torques (equations (10) and (11)) and of the hydrodynamic and magnetic forces (equations (12) and (13)):

$$\tan^2 \theta = \frac{8M_s}{3H} \frac{2 + \chi_f(1-\Phi)}{\chi_f^2(1-\Phi)} \frac{f^\perp}{f_2^\parallel} \quad (14)$$

$$\frac{(L/A)^2}{\ln(2L/A)} = \Phi_a \frac{\mu_0 H^{3/2} M_s^{1/2}}{\eta_0 \dot{\gamma}} \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \quad (15)$$

When the shear rate grows the aggregates become shorter. At some critical shear rate, the last doublets of fibers disappear and the suspension contains only isolated fibers with a fixed aspect ratio, l/a . In this case, the fibers' orientation is defined only by the torque balance:

$$\tan \theta = \frac{4}{3} \frac{(l/a)^2}{\ln(2l/a)} \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\mu_0 H^2} \frac{2 + \chi_f(1-\Phi)}{\chi_f^2(1-\Phi)} f^\perp \quad (16)$$

The transition between the aggregated state and the non-aggregated one (isolated fibers) happens at a critical Mason number obtained by replacing L by the fiber length, l , in equation (15);

$$Mn_{c1} \equiv \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\mu_0 H^{3/2} M_s^{1/2}} = \Phi_a \frac{\ln(2l/a)}{(l/a)^2} \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\chi_f^2(1-\Phi)}{2 + \chi_f(1-\Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \quad (17)$$

We shall now calculate the shear stress in our suspension. The most general expression for the stress tensor in a suspension of non-spherical force-free particles subject to an external torque was given by Pokrovskiy (1978). If we assimilate our chains of fibers with high-aspect ratio particles, and take into account the flow conditions of our system, we get the final expression for the shear stress for the aggregated state of the suspension (equation (18)). And in the case of the disaggregated state ($L = l$ and $A = a$) we obtain the equation 19:

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 + 2 \frac{\Phi}{\Phi_a} \right) + \Phi \mu_0 H^2 \left\{ \left(\frac{2M_s}{3H} \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \frac{(f_1^{\parallel})^2}{f^{\perp} f_2^{\parallel}} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \sin \theta \cos^3 \theta \right\}, \quad Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1} \quad (18)$$

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \Phi \eta_0 \dot{\gamma} \left\{ 2 + \frac{2}{3} \frac{(l/a)^2}{\ln(2l/a)} f_1^{\parallel} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right\} + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \sin \theta \cos^3 \theta, \quad Mn > Mn_{c1} \quad (19)$$

where $f_1^{\parallel} = (1 + 0.64\varepsilon)/(1 - 1.5\varepsilon)$ and $\varepsilon = \ln^{-1}(2L/A)$. Mn_{c2} is the highest Mason number for which the aggregates span the gap of the measuring cell and is obtained by replacing in equation (17) the length of a fiber by the maximum length authorized by the presence of the walls as we shall see in the next section. Note that at zero shear rate, the shear stress given by equation 18 does not vanish and, thus, the fiber suspension behaves approximately as a Bingham fluid. The yield stress appears to be proportional to the fiber volume fraction, Φ , and to the term $\mu_0 H^2$. Note also that with the decrease of the shear rate, the aggregate length increases roughly as $\dot{\gamma}^{-1/2}$ and becomes infinite at zero shear rate. In reality, the chains are bounded by the channel walls, so they have a finite length and can interact with the walls. Thus, equation 14, 15 and 18 should be applied only in the domain of shear rates wherein the chains do not span the gap between the planes, and do not interact with them, that is to say for Mason numbers larger than Mn_{c2} .

All these results were derived under the assumption of non-rotating aggregates. Using the results obtained by Okagawa *et al.* (1974) we can calculate a critical Mason number corresponding to the onset of rotation ($Mn_{rotation}$). We do not show here the calculus, but for the ranges of shear rates and magnetic fields used in our experiments, the Mason number remains below the critical value $Mn_{rotation}$, except at zero magnetic field. So the assumption of non-rotation is justified.

7.4.4 Wall effects

In this section we adapt the microstructural model to the case of aggregates confined by the measuring system gap width, b (figure 22). We will neglect the solid friction of the aggregates with the walls of the shear cell and the hydrodynamic interactions with them, so that the only wall effect will consist of the confinement of the aggregates by the walls.

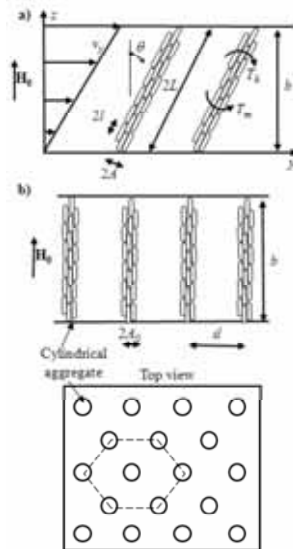


Figure 22. (a) Shear flow with confined aggregates. (b) Formation of a hexagonal array of cylindrical columns of fibers at rest (zero shear rate).

When the aggregates are inclined by the shear flow, they could be stretched by hydrodynamic tensile forces, while the solid friction between fibers inside aggregates could hinder such extension. When they are inclined at an angle θ relative to the magnetic field direction, they are stretched and continue to touch the walls but slide over them without friction (figure 22), such that their length is defined by $L = b/2\cos\theta$ where θ depends on the aggregate radius. To calculate the aggregate radius we consider that at zero applied shear stress there is static equilibrium state and we neglect the solid friction between fibers. If we assume that the aggregate volume remains constant under deformation, we finally obtain: $A = A_0 \cos^{1/2}\theta$, where A_0 is the radius of the aggregate at rest. So, taking in account these considerations, the

orientation angle, aspect ratio, suspension shear stress and critical Mason number (corresponding to the transition between the states of confined and free aggregates) are summarized for the state of confined aggregates:

$$\tan \theta = \frac{1}{\Phi_a} \frac{4}{3} \frac{\left[\frac{b}{2A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]^2}{\ln \left[\frac{b}{A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]} \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\mu_0 H^2} \frac{2 + \chi_f (1 - \Phi)}{\chi_f^2 (1 - \Phi)} f^\perp \quad (20)$$

$$L/A = b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \tau = \eta_0 \dot{\gamma} + \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \dot{\gamma} \left\{ 2 + \frac{2}{3} \frac{\left[\frac{b}{2A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]^2}{\ln \left[\frac{b}{A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]} f_1^\parallel \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right\} + \\ + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \sin \theta \cos^3 \theta, \quad Mn < Mn_{c2} \end{aligned} \quad (22)$$

$$Mn_{c2} = \Phi_a \frac{\ln \left[\frac{b}{A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]}{\left[\frac{b}{2A_0 \cos^{3/2} \theta} \right]^2} \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \frac{1}{f^\perp f_2^\parallel} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Equations 14-17, 18, 19, 20-23 define completely the microstructure and rheology of the magnetic fiber suspensions at the three states considered above: aggregated state with confined aggregates ($Mn < Mn_{c2}$), aggregated states with free aggregates ($Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$) and disaggregated state ($Mn > Mn_{c1}$).

7.4.5 Aggregate orientation and aspect ratio

The theoretical dependence of the aggregate orientation angle and the relative aspect ratio of the aggregates (L/A) / (l/a) is shown in figure 23 for different values of the external magnetic field. As can be seen in this figure, each curve has three distinct sections. At zero shear rate the orientation angle tends to zero and the relative aspect ratio to a constant value $b/2A_0$; the aggregates are aligned with the magnetic field. When the shear rate increases from zero to the first critical point (Mason number $Mn < Mn_{c2}$), the orientation angle and the relative aspect ratio increase quite rapidly as a consequence of the extension of the aggregates when they are inclined by the shear flow. Above the first critical shear rate, the aggregates no longer resist to the tensile hydrodynamic forces and are progressively broken by the increasing shear rate. This corresponds to the state of free aggregates (aggregates not

limited by the rheometer plates), at Mason numbers, $Mn_{c2} \leq Mn \leq Mn_{c1}$. For this regime the orientation angle of the aggregates depends only weakly on the shear rate, and remains approximately constant, while the relative aspect ratio decreases. Finally, when the shear rate overcomes the second critical value ($Mn > Mn_{c1}$), all the aggregates are destroyed and the suspension consists of isolated fibers (relative aspect ratio equals to 1). The fiber orientation angle increases with the shear rate accordingly to equation 16. Notice that, at a fixed shear rate, the orientation angle is a decreasing function of the magnetic field: higher magnetic field induces a stronger alignment of the fibers in the field direction. In the region of confined aggregates, the relative aspect ratio follows the same tendency as the orientation angle; it decreases as a consequence of the decrease of the orientation angle. On the contrary in the free aggregates region, the aspect ratio increase with the magnetic field: at higher magnetic fields the cohesive magnetic forces between particles are stronger and the aggregates resist better to the tensile hydrodynamic forces.

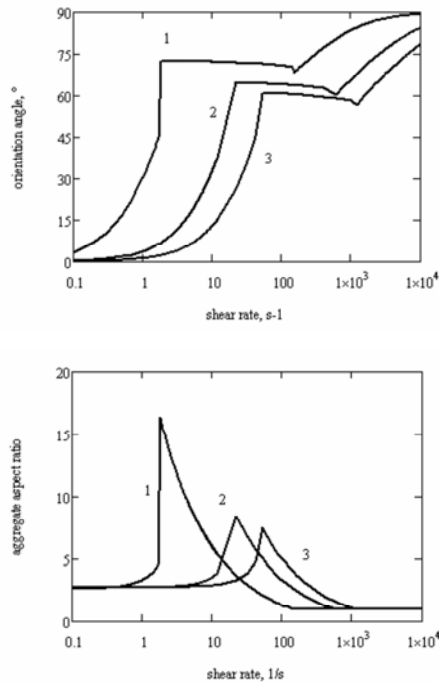


Figure 23. Orientation angle (top) and relative aspect ratio (bottom) of the aggregates as a function of the shear rate. Curves 1, 2 and 3 correspond, respectively, to $H_0 = 6.11, 18.3$ and 30.6 kA/m.

7.4.6 Flow curves: comparison theory - experiment for fibers

To compare the experimental flow curves with the theoretical ones, it is important to remark that, in plate-plate experimental geometry, the measured shear stress is not the real stress developed, but an apparent shear stress, which is related to the real shear stress, τ , by the Mooney formula [Macosco (1994)]. This formula was used to calculate the apparent theoretical shear stress from our model. The theoretical and experimental dependencies of the apparent shear stress on the shear rate are shown in figure 24 for the fiber suspension containing 5 % vol. of cobalt particles.

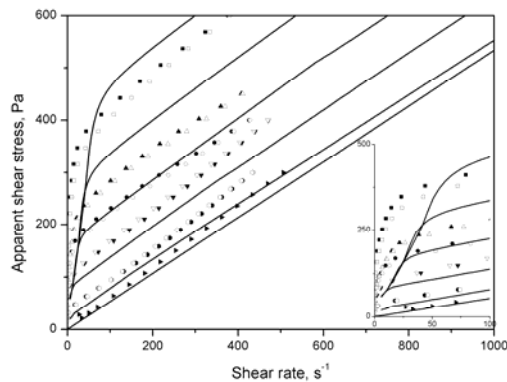


Figure 24. Flow curves for a fiber suspension (5 % vol.). Lines correspond to the theory; the symbols correspond to experimental data. Full and open symbols stand respectively for increasing and decreasing shear stress. Magnetic fields of intensity H_0 , from bottom to top: 0, 6.11, 12.2, 18.3, 24.4 and 30.6 kA/m. The inset shows the same flow curves at low shear rates.

In figure 24, for both theoretical and experimental curves, we observe three regions. The first one corresponds with the state of confined aggregates, which offer a high hydraulic resistance to the flow. This could explain the steepness of this part of the curves, corresponding to a high apparent viscosity at low shear rates. As we can see in the inset of figure 24, our theoretical model underestimates the initial slope of the flow curve. This is probably because we have neglected the hydrodynamic interactions between the aggregates and the walls. Another important point is that, in experiments, we observed a relatively small static yield stress which could be understood by a poor adhesion of the aggregates to the rheometer plates. Secondly,

the rounded part of the flow curves corresponds to the transition between the regime of confined aggregates to that of free aggregates, which happens at Mason number Mn_{c2} . Note that the shear rate in the rheometer gap increases linearly with the radial distance from zero on the disk axis to a maximal value, $\dot{\gamma}_R$ at the disk edge. So, depending on the radial position in the gap, the zone of confined aggregates can coexist with the zone of free aggregates, and the transition between both regimes happens smoothly with increasing the shear rate $\dot{\gamma}_R$, which explains the rounded shape of the transition zone. Finally, at $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$, we observe a reasonable quantitative correspondence between the theoretical and the experimental flow curves: the Bingham behavior observed experimentally is well predicted by the theory. In our theory, the stress τ_Y contains the hydrodynamic part, which is proportional to $(L/A)^2 \eta \dot{\gamma}$ and the magnetic part, which does not depend on $\dot{\gamma}$. As the aggregate length appears to be inversely proportional to $\dot{\gamma}^{1/2}$, thus, the hydrodynamic part of the stress τ_Y and, consequently, the stress τ_Y itself do not depend on the shear rate. So, in our model, this stress is identified with the dynamic yield stress. Note that, in both the theoretical and the experimental flow curves, the regime of isolated fibers is not distinguished from the regime of free aggregates, the transition happens at relatively high shear rates when the magnetic field does not play any significant role on the shear stress.

Note finally, that the experimental flow curves have a small hysteresis, which could come from the solid friction between fibers. Nevertheless, the smallness of this hysteresis likely means that the hydrodynamic forces dominate over the forces of solid friction, at least, for semi-dilute suspensions ($\Phi < 0.05$) and at Mason numbers $Mn > 0.01$.

In the case of the concentrated suspension ($\Phi = 0.1$), although the corresponding graph is not shown here, it is interesting to point out that the theoretical prediction of the suspension plastic viscosity is by far smaller than the experimental results. This probably happens because of the existence of strong hydrodynamic interactions between the aggregates, which were not taken into account in our theory. Consequently, in concentrated fiber suspensions, collisions between aggregates and,

especially, energy dissipation due to lubrication forces should be considered when modeling the MR behavior.

7.4.7 Comparison between spheres and fibers

Let us now compare the MR properties of suspensions fibers with those of suspensions of spheres, at the same volume fraction 5 % vol. Figure 25 shows the dependencies of the apparent dynamic yield stress on the magnetic field intensity for both kinds of suspensions. In experiments, the dynamic yield stress of the suspension of fibers appears to be about three times higher than that of the suspension of spheres. Note that the magnetization of both spherical and fiber-like cobalt particles is similar so, the difference in the yield stress cannot be explained by different magnetic properties. In order to explain such discrepancy, we can adapt the microstructural model to suspensions of spherical particles. In this way, we obtain the following expression for the dynamic yield stress and orientation angle of the aggregates in suspensions of spherical particles:

$$\tau_Y = \frac{\Phi}{\Phi_a} \mu_0 H^2 \left\{ \left(\frac{2M_s \chi_a^2 (1 - \Phi/\Phi_a) \Phi_a}{3H \ 2 + \chi_a (1 - \Phi/\Phi_a)} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{\chi_a^2 (1 - \Phi/\Phi_a)}{2 + \chi_a (1 - \Phi/\Phi_a)} \sin \theta \cos^3 \theta \right\} \quad (24)$$

$$\tan^2 \theta = \Phi_a \frac{8M_s}{3H} \frac{2 + \chi_a (1 - \Phi/\Phi_a)}{\chi_a^2 (1 - \Phi/\Phi_a)} \quad (25)$$

where χ_a is the magnetic susceptibility of a cylindrical aggregate of spherical particles, and $H=H_0/\mu$ is the magnetic field intensity inside the MR suspension sandwiched between the rheometer plates.

As we can observe in figure 25 our theory confirms that the yield stress of the suspension of spherical particles is lower than that of the fiber suspension. The difference in the yield stress of both suspensions can be explained as follows. The magnetization M_a of a particle aggregate varies linearly with the magnetization M_p of a separate particle, and the latter is proportional to the magnetic field intensity H_p inside the particle: $M_a = \Phi_a M_p = \Phi_a \chi_p H_p$, where χ_p is the particle magnetic susceptibility. Because of the particle shape, the magnetic field H_p appears to be lower

inside the spherical particles than inside the fiber-like particles, so the magnetization and the magnetic susceptibility of the aggregates composed of spherical particles are a few times lower than those of the aggregates of fibers. Since the yield stress is a growing function of the aggregate magnetic susceptibility, it appears to be larger for the fiber suspension.

Furthermore, in figure 25 it is observed that our theory predicts the dynamic yield stress for the fiber suspension reasonably well, but it underestimates the dynamic yield stress for the suspension of spherical particles. This could be due to the underestimation of the magnetic susceptibility of the aggregates of spherical particles.

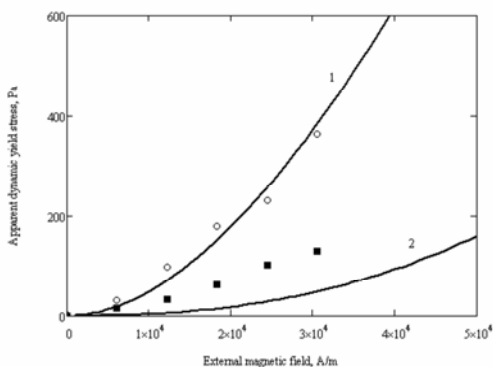


Figure 25. Apparent yield stress for suspensions of cobalt particles as a function of the intensity of the external magnetic field, H_0 . The solid volume fraction is 5% in both cases. Circles – experiments for the suspension of cobalt fibers; squares – experiments for the suspension of spherical particles; 1 – theory for the fiber suspension; 2 – theory for the suspension of spherical particles.

7.5 MAGNETIC AND MAGNETORHEOLOGICAL PROPERTIES OF NANOFIBER SUSPENSIONS

In the previous section we have shown that magnetic fibers are a good alternative as solid phase in MR fluids, since a higher yield stress is obtained. Up to now, several works have been reported on this field [Bell *et al.* (2008), de Vicente *et al.* (2009), López-López *et al.* (2007, 2009)]. Unfortunately, the fibers used in these previous works (and also in the previous section of this thesis) are too large (lengths in the 5-

100 μm range) for applications where abrasion is an important problem [Ochonski (2005)] or thermal instability could be a limiting factor [Ross (2001)] or there are narrow flow channels [Durán *et al.* (2008a), Ochonski (2005)].

In this section we describe the synthesis and characterization of magnetic nanofibers and nanospheres. As we will see an interesting effect of nanofibers orientation on the magnetic properties of the powders of particles is found. The synthesized nanoparticles are used to prepare MR suspensions, and an enhancement of the MR effect is found when nanofibers are used instead of nanospheres. Such enhancement is considerably higher than that reported in the previous section for the case of microparticles.

7.5.1 Particle synthesis and characterization

Particles used to carry out this work, both nanofibers and nanospheres, were obtained by the polyol process [Toneguzzo *et al.* (1998), Ung *et al.* (2005)]. This consists of the reduction of cobalt and nickel ions in a polyol medium (1, 2-propanediol). The size of the particles is controlled by using an appropriate nucleating agent; in the case of nanofibers ruthenium was used, while platinum was employed for nanospheres. The shape of the particles was controlled by the concentration of NaOH in the medium. After the reaction took place, the black metal powder was taken by centrifugation and washed several times with ethanol and acetone, and then dried at 40 °C.

Figure 26 shows a high resolution transmission electron microscopy (HREM) picture of the particles synthesized. As we can observe the powders prepared by reduction of ions in polyol consisted of either nanospheres or nanofibers. The size distribution of both kinds of powders was obtained from several pictures like those shown in figure 26, by measuring the dimensions of approximately 400 particles. The nanospheres had a mean diameter of 24 ± 3 nm, while for nanofibers the width and length were 6.6 ± 1.1 nm and 56 ± 15 nm, respectively. Note the high aspect ratio of nanofibers, which was higher than 8.

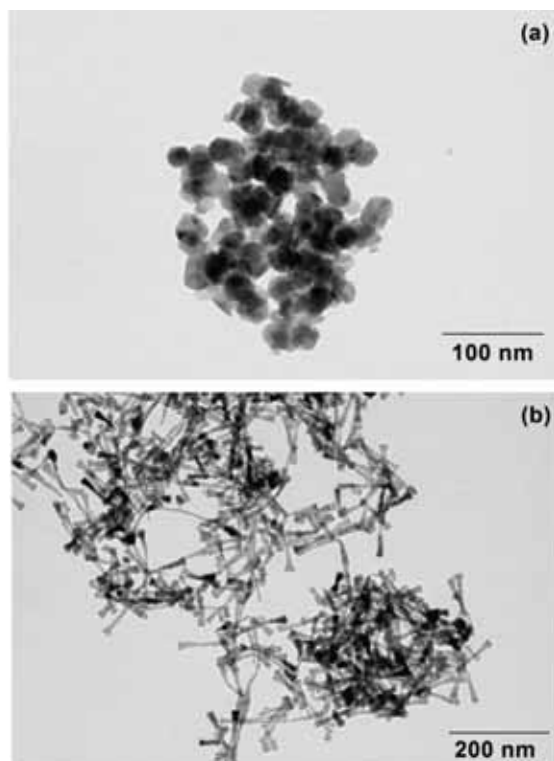


Figure 26. HREM picture of the synthesized nanoparticles. (a) nanospheres, (b) nanofibers.

Furthermore, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction were used to characterize the particles. As a result of these experiments it could be concluded that the chemical composition was $\text{Co}_{81}\text{Ni}_{19}$ for nanospheres and $\text{Co}_{71}\text{Ni}_{29}$ for nanofibers. In both cases cobalt presents a hexagonal structure, while nickel structure is face-centered cubic. The specific surface area of both kinds of particles was also determined by means of N_2 adsorption using the BET isotherm. A value of $89 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained for the fibers. In the case of nanospheres, $12 \pm 4 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained.

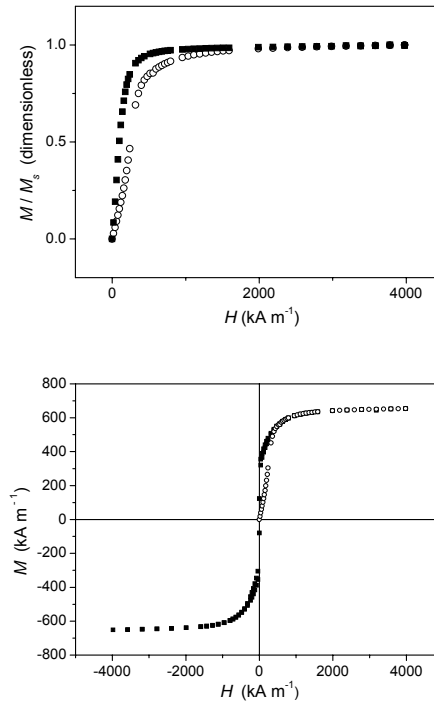


Figure 27. (a) First magnetization curve normalized by the saturation magnetization M_s ■: nanospheres; ○: nanofibers. (b) Hysteresis loop (■) and first magnetization curve (○) for nanofibers.

The characterization of the particles was completed with their magnetic behavior. The first magnetization curve and the hysteresis loop were measured for powders of nanofibers and nanospheres by means of a Squid Quantum Design Magnetometer. Figure 27 shows the first magnetization curve normalized by the saturation magnetization for both kind of particles (figure 27a) and the first magnetization curve and hysteresis cycle for nanofibers (figure 27b). From curves like those shown in figure 27 the saturation magnetization (M_s) and the initial susceptibility (χ_i) were calculated. For nanofibers the values obtained were $M_s = 626 \pm 2 \text{ kA/m}$, $\chi_i = 2.7 \pm 0.2$, while for nanospheres: $M_s = 742.5 \pm 0.8 \text{ kA/m}$, $\chi_i = 9.2 \pm 0.6$. Nevertheless, the most important fact is reflected in figure 27a. The values of M/M_s are considerably lower for nanofibers than for nanospheres at low and medium field. Also, in figure 27b, for nanofibers we can observe that the first magnetization curve does not fall inside of the hysteresis loop. To explain such results we have to

take into account the way in which the measurement were done. For magnetometry measurements, appropriate amounts of the powders were poured in capsules and manually compressed with a plug to avoid sample vibration during the measurements. In the case of nanofibers, mechanical compression was rejected to avoid their fracture, which would affect their magnetic properties. Note that due to the high shape anisotropy of the nanofibers compression was rather poor: solid volume fraction in the nanofibers-in-air suspension was estimated to be around 13 % (by means of geometrical criterions). This was not the case for spheres, since compression was much better. The fact that compression was so poor for nanofibers is of extreme importance since their orientation relative to the field may have a strong effect on the demagnetizing field and, therefore, on the internal field that determines the state of magnetization of the samples [O'Handley (2000)]. To check this, a finite element method (FEM) simulation was performed using FEMM software package. We considered a fibers-in-air suspension with a solid volume concentration of 13 %, similar to that estimated for the magnetometry measurements. The average magnetic induction in the fiber volume was calculated for magnetic fields applied either parallel or perpendicular to the revolution axis of the fibers. Figure 28 shows the results obtained when a magnetic field of 50 mT was applied. As we can observe, when the magnetic field is parallel to the revolution axis of the fibers, the magnetic induction in the fiber volume is higher than when it is applied perpendicularly. Then, it could be concluded that fiber orientation plays an important role, since the demagnetization field is higher when the magnetic field is not applied in the parallel direction to their axis. Such simulation explains the results obtained in the experimental measurements. For nanofibers, when the field was initially applied most of them were misaligned with the field, and consequently their demagnetization field was considerably high, thus their magnetization considerably reduced. As the field was progressively increased, some of the fibers could align with it, but not all of them, justifying a lower magnetic induction in the fibers volume than for spheres at low and medium field (as observed in figure 26a). This mechanism also explains that the first magnetization curve of nanofibers is not inside its hysteresis loop (figure 26b): experimental measures of the magnetization loop began at the highest field and, consequently, most of fibers were immediately oriented with it. During the rest of the measure the

demagnetization field was lower than that induced in the measurements of the first magnetization curve, which were done by applying an increasing ramp of fields.

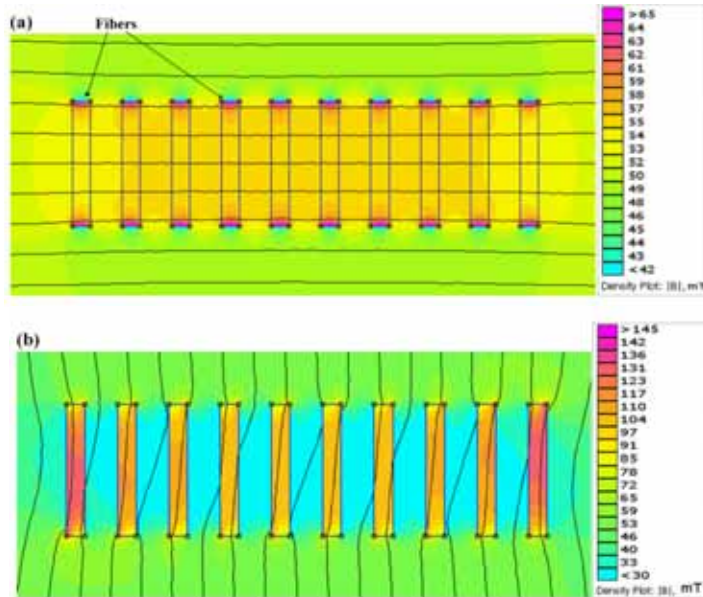


Figure 28. FEM simulation. Distribution of magnetic induction when the magnetic field was applied perpendicular (a) and parallel (b) to the axis of fibers.

The fact explained above can be seen more clearly if the volume average of the magnetic induction in the fibers is calculated from pictures like those shown in figure 28. In figure 29 the average of the magnetic induction in the fiber volume, calculated by FEM simulation, is plotted as a function of the applied magnetic induction. From this figure it is clear that for the same applied field, magnetic induction in the fiber volume, and therefore magnetization, is in average higher when the field is applied in the direction of the fiber axis. Thus, it can be concluded that for the same applied field intensity, fibers become more magnetized when their axes are in the field direction, since in this case the demagnetizing field is smaller.

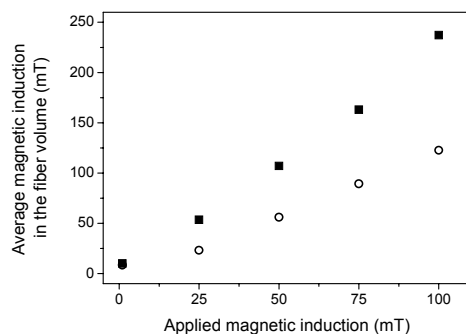


Figure 29. Average magnetic induction in the fiber volume as a function of the applied magnetic induction. ■: field applied parallel to the fiber axis; ○: field applied perpendicular to the fiber axis.

7.5.2 Suspension preparation

Both kinds of particles described above were used to prepare magnetorheological fluids. For this purpose, a commercial mineral oil was used as carrier liquid and three different surfactants were tested: aluminium stearate (AlSt), oleic acid (OA) and 1- α -phosphatidylcholine (PDC). All the suspensions prepared contained 5 % vol. of solids. The concentrations of AlSt and OA were in agreement with the data reported by Durán *et al.* (2008b) and López-López *et al.* (2006), respectively. The concentration of PDC corresponded to 100 % coverage of colloidal particles: 2×10^{18} mol/m² [Rosensweig (1985)]. Suspensions were prepared by first dissolving proper amounts of the stabilizing agents in mineral oil; after the CoNi powders were progressively added and the suspensions were subjected to consecutive cycles of mechanical stirring and sonication, up to the desired homogeneity was reached. Finally, the suspensions were kept at 25 °C under continuous mechanical stirring (50 rpm) for 24 h to allow the complete adsorption of the surfactants. All three surfactants made possible the preparation of homogeneous suspensions of nanospherical particles. On the other hand, homogeneous suspensions containing 5 % vol. of nanofibers were obtained only when PDC was used. A likely explanation for this observation is the fact that PDC provides a larger steric barrier than the other two surfactants. Consequently, only the suspensions (both sphere and fiber ones) stabilized with PDC will be considered here.

7.5.3 Magnetorheological characterization

In order to study the magnetorheological response of the suspensions a controlled-stress magnetorheometer (MCR300, Physica-Anton Paar) was used. Steady-state and dynamic measurements were carried out. The system geometry was a plate-plate set of diameter 20 mm with a gap of 0.35 mm, and the temperature was set at 25°C in all cases. All the suspensions were mechanically stirred before placing them in the magnetorheometer. In order to ensure the same conditions during the measurements, a pre-shear (30 s with a shear rate of 100 s⁻¹) was applied and a waiting time (30 s with no rate) allowed before measuring. During the waiting time a magnetic field, in the range 0-282 kAm⁻¹, was applied. In the case of steady state measurements, a ramp of shear rates was applied (from 0 to 500 s⁻¹). For oscillatory measurements, the amplitude of the stress was varied in the range 0.1-2000 Pa; the frequency was of 1Hz in these experiments. From these experiments the viscosity, yield stress and viscoelastic moduli were obtained as a function of the applied magnetic field.

From the flow curves, not shown here, it can be concluded that both, suspensions of nanofibers and suspensions of nanospheres present a typical MR behavior: the yield stress increases with the magnetic field. For oscillatory measurement the evolution of the storage (G') and loss (G'') moduli were typical too: a pseudoplateau, which could be associated to the viscoelastic linear region (VLR), was observed at low shear amplitude, followed by a sharp drop at higher amplitudes. When the magnetic field was increased, the values of G' and G'' (in the VLR) increased too.

In order to focus on the differences in the MR behavior due to particle shape, it seems reasonable to normalize the results by the square of the magnetization of the suspensions, since nanofibers and nanospheres present different magnetic properties (see figure 27). Figure 30 shows the scaled yield stress as a function of the applied field. From this figure it could be concluded that the yield stress of nanofiber suspensions is much higher (approximately 1 order of magnitude) than that of nanosphere suspensions, probably due to the existence of solid friction between fibers. This result qualitatively agrees with our previous results for suspensions of

microfibers, and with those reported by Bell *et al.* (2008) and López-López *et al.* (2007, 2009) for magnetic microfibers, and also with that reported by Kuzhir *et al.* (2008) for rigid chains of magnetic spheres. The reason for this enhancement of the yield stress at high applied fields when fibers are used instead of spheres may be, according to López-López *et al.* (2007, 2009), the existence of field-dependent solid friction between fibers. A theoretical model based on this hypothesis that semiquantitatively explains this behavior, was recently reported [Kuzhir *et al.* (2009)]. Nevertheless, the question that arises from data in figure 30 is why the enhancement of the yield stress for nanofiber suspensions (as compared with that for nanosphere suspensions) is stronger than that reported for microparticle suspensions in the last section (7.4 Magnetorheology of microfiber suspensions).

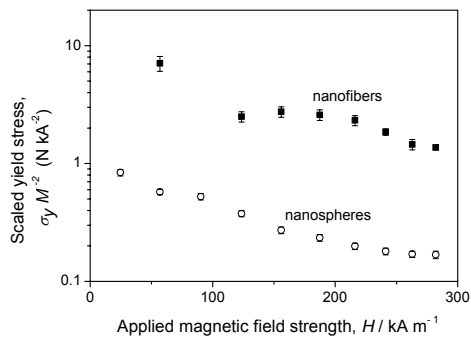


Figure 30. Scaled yield stress as a function of the applied magnetic field for nanofiber and nanosphere suspensions, containing 5 % vol. of solid volume fraction.

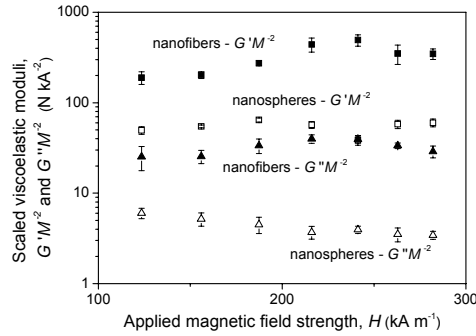


Figure 31. Scaled storage and loss moduli as a function of the applied magnetic field for nanofiber and nanosphere suspensions, containing 5 % vol. of solid volume fraction.

In figure 31 the scaled storage and loss moduli corresponding to the VLR are shown. A similar conclusion to that of figure 30 is obtained: there is an important enhancement of these moduli when nanofibers are used instead of nanospheres. Both elastic and viscous responses are stronger for nanofibers suspensions.

It could be reasonable to think that Brownian motion is responsible for the difference in behavior between suspensions of nanoparticles and suspensions of microparticles. Let us check this hypothesis. The formation of field-induced particle structures, and consequently the intensity of the MR effect, which is quantified by the yield stress, depends on the ratio of the magnetic energy, E_m , to the Brownian energy, E_{Br} , which for two magnetic dipoles is given by [Bossis *et al.* (2002)]:

$$\lambda = \frac{\pi\mu_0\mu_c\beta^2V_pH^2}{2kT} \quad (26)$$

V_p being the particle volume of the magnetic particles, k the Boltzmann constant and T the absolute temperature. For ferromagnetic particles dispersed in a nonmagnetic carrier $\beta \approx 1$. In the case of microparticles, $\lambda \gg 1$ for usual magnetic fields and, therefore, it seems logical to neglect Brownian motion. On the other hand, the situation is quite different in the case of the nanoparticles used in this work: at room temperature and low applied field, e.g. $H = 10$ kA/m, $\lambda \approx 0.3$ and 0.1 is obtained for nanospheres and nanofibers, respectively. At high field, e.g. $H = 100$ kA/m, $\lambda \approx 30$ and 10 for nanospheres and nanofibers, respectively. Hence, a non-negligible effect of

Brownian motion is expected for suspensions of nanoparticles, especially at low field. In addition, according to these calculations Brownian motion would affect more strongly to the suspension of nanofibers than to the suspension of nanospheres and, therefore, the former should develop relatively lower yield stress than the latter. However, in figure 30 the reverse behavior is observed and, consequently, it cannot be explained in terms of Brownian motion.

At this moment, we do not have any clear explanation for the comparatively (regarding the case of spheres) stronger MR response of suspensions of nanofibers with respect to suspensions of microfibers. A possible theoretical explanation would be based on the potential effect of particle shape on the size of the field-induced aggregates. The approach would stand on the dependence of the magnetic energy density on the size of the field-induced aggregates. The shear stress would be calculated as the derivative of the magnetic energy density with respect to the strain, from which the yield stress would be eventually obtained. Note that this theory was previously developed for suspensions of spherical nanoparticles (conventional ferrofluids) [Zubarev and Iskakova (2006)].

7.6 CONCLUSIONS

The main objective of this thesis has been the preparation of MR fluids highly stable and that develop a strong MR effect. With this purpose we have analyzed the influence of each of the components of a MR fluid (stabilizing agent, carrier liquid and magnetic particles) on the sedimentation, redispersion and MR behavior of the MR fluid. Different MR fluids have been studied: (i) suspensions of spherical iron particles in oil medium stabilized by using different additives (thixotropic agents and surfactants); (ii) suspensions of spherical iron particles in an ionic liquid; and (iii) suspensions containing as solid phase anisotropic particles (micro- and nanofibers). The most important conclusions derived from this work are:

- Neither of the additives (OA, AlSt, silica nanoparticles or clay microparticles) used with the aim of stabilizing the suspensions of iron microparticles in kerosene avoid completely the sedimentation of the

microparticles. Nevertheless, the adsorption of fatty molecules (oleate and stearate ions) prevents the irreversible aggregation of iron particles and, therefore, facilitates the redispersion of the sediments formed. Silica nanoparticles should not be used as stabilizer, since they make the redispersion difficult. When thixotropic agents (silica nanoparticles, clay microparticles) are used, suspensions present a yield stress even in the absence of magnetic field, which is also a disadvantage for their technological applications. When AlSt is used as stabilizer the corresponding suspension develops the highest MR response.

- The stability against irreversible aggregation and the redispersibility of concentrated iron suspensions are both improved when IL are used as carriers instead of oil carriers. Suspensions of silica-coated iron particles dispersed in IL2 show the best colloidal stability, likely due to the formation of surface chemical compounds with the anion of the IL2 carrier. The fact that the lower conductivity of IL2 (with respect to IL1) is related to a larger volume of the anion, points towards steric repulsion as the main stabilization mechanism. From the MR analysis carried out, we can infer an important remark: wall slip phenomenon has an important effect in the determination of the rheological parameters that characterize the rheological behavior of a MR suspension. When measuring geometries with smooth surfaces are used to perform the experiments, an underestimation of the static yield stress, the viscoelastic moduli and the critical stress is obtained.
- We have performed theoretical and experimental studies of the rheology of suspensions of both magnetic microfibers and magnetic microspheres in oil medium. The theoretical model developed is based on the formation of aggregates of particles under magnetic field applied. Three different states have been considered: (i) aggregates confined between the walls of the measuring system; (ii) free aggregates (non-confined); and (iii) disaggregated state. The model has been developed by extending the slender body theory [Batchelor (1970)] to suspensions with external torques. From the mechanical equilibrium between the magnetic and hydrodynamic forces

and torques we have obtained the characteristic parameters of the microstructure and the characteristic rheological parameters of the suspensions. The model predicts correctly the behavior of semi-diluted suspensions of microfibers (5 % vol.), although it underestimates the values of the dynamic yield stress in the case of spheres. In the case of concentrated suspensions of microfibers (10 % vol.) the model underestimates the plastic viscosity of the suspensions. The dynamic yield stress obtained for the suspensions of microfibers is three times higher than that obtained for the suspensions of microspheres. Such difference, observed at low to moderate magnetic fields, $H_0 < 30$ kA/m, is explained in terms of the enhanced magnetic susceptibility of the aggregates composed of fibers, compared to the aggregates composed of spherical particles. This situation is different from the one at high magnetic fields, $H_0 > 200$ kA/m, studied by López-López *et al.* (2009). In the later case, the effect of particle shape on the magnetic susceptibility of the aggregates is expected to be less pronounced, since the demagnetization field inside the particles becomes less important with relation to the particle magnetization. The friction forces are roughly proportional to the square of the magnetic field intensity [Kuzhir *et al.* (2009)]; therefore, the interfiber friction is expected to dominate at high magnetic fields, while at low fields the effect of the magnetic susceptibility is expected to be more important, as discussed above.

- Cobalt-nickel nanofibers and nanospheres have been synthesized and characterized. An interesting magnetic behavior has been found in the case of nanofiber powder, based on the effect of the fiber orientation on the demagnetization field. Both nanospheres and nanofibers have been used for the preparation of MR suspensions. An enhancement of the yield stress and the viscoelastic moduli has been found when nanofibers are used instead of nanospheres as solid phase in MR fluids

Bibliografía

- Alexiou Ch., Schmid R., Jurgons R., Bergemann Ch., Arnold W. y Parak F. G., en *Ferrofluids*, S. Odenbach, ed. (Springer, Berlin, 2002).
- Altin E., Gradl J., y Peukert W., *Chem. Eng. Technol.*, **29**, 1347 (2006).
- Aral B. K. y Kalyon D. M., *J. Rheol.*, **38**, 957 (1994).
- Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H. y Scrosati B., *Nat. Mater.*, **8**, 621 (2009).
- Baber D. E. y Carlson D., *11th Inter. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, Dresden, Germany, book of Abstracts p. 45 (2008a).
- Baber D. E. y Carlson D., *11th Inter. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, Dresden, Germany, Book of Abstracts p. 46 (2008b).
- Barnes H. A., Hutton J. F. y Walters K., *An introduction to Rheology* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- Barnes H. A., *J Rheol.*, **33**, 329 (1989).
- Barnes H. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **56**, 221 (1995).
- Batchelor G. K., *J. Fluid. Mech.*, **44**, 419 (1970).
- Batchelor G. K., *J. Fluid. Mech.*, **46**, 813 (1971).
- Bell R. C., Karli J. O., Vavreck A. N., Zimmerman D. T., Ngatu G. T. y Wereley N. M., *Smart Mater. Struct.*, **17**, 015028 (2008).
- Bell R. C., Miller E. D., Karli J. O., Vavreck A. N. y Zimmerman D. T., *Int. J. Mod. Phys. B*, **21**, 5018 (2007).
- Bell R. C., Zimmerman D. y Wereley. N. M., en *Electrodeposited Nanowires and their Applications*, N. Lupu, ed. (Intech Publishers, Vienna, 2010).
- Berthier S., *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris (1993).
- Beyersdorff T., Schubert T. J. S., Welz-Biermann U., Pitner W., Abbott A. P., McKenzie K. J. y Ryder S., *Electrodeposition from Ionic Liquids* (Wiley-Vch Verlag GmbH &Co., Weinheim, 2008).
- Bideau D., Troadec J.-P. y Oger L., "Geometrical structure of hard disks packings", *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, **297**, 319 (1983).

- Bossis G. y Lemaire E., *J. Rheol.*, **35**, 1345 (1991).
- Bossis G., Lemaire E., Volkova O. y Clercx H. J. H., *J. Rheol.*, **41**, 687 (1997).
- Bossis G., Volkova O., Lacis S. y Meunier A., en *Ferrofluids*, S. Odenbach, ed. (Springer, Berlin, 2002).
- Buscall R., *J. Rheol.*, **54**, 1177 (2010).
- Buscall R., McGowan J. I. y Morton-Jones A. J., *J. Rheol.*, **37**, 621 (1993).
- Cai M., Liang Y., Yao M., Xia Y., Zhou F. y Liu W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 870 (2010).
- Carlson J. D. y Spencer B. F., *Proc. 3rd Int. Conference on Motion and Vibration Control*, **3**, 35 (1996).
- Carlson J. D., *US patent: US6151930A -2000-11-28*, (2000).
- Charles S. W., en *Ferrofluids*, S. Odenbach, ed. (Springer, Berlin, 2002).
- Choi K. M., Cho S. W., Jung H. J. y Lee I. W., *Earthquake Engng. Struct. Dyn.*, **33**, 723 (2004).
- Clavel G., Larionova J., Guari Y. y Guerin Ch., *Chem. Eur. J.*, **12**, 3798 (2006).
- De Gans B. J., *Tesis doctoral*, Universidad de Twente (2000).
- De Vicente J., Bossis G., Lacis S. y Guyot M., *J. Magn. Magn. Mat.*, **251**, 100 (2002).
- De Vicente J., López-López M. T., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *J. Rheol.*, **47**, 1093 (2003).
- De Vicente J., Segovia-Guitérrez J. P., Anablo-Reyes E., Vereda F. y Hidalgo-Álvarez R., *J. Chem. Phys.*, **131**, 194902 (2009).
- De Vicente J., *Tesis doctoral*, Universidad de Granada (2002).
- De Vicente J., Vereda F., Segovia-Gutierrez J. P., Morales M. D. y Hidalgo-Álvarez R., *J. Rheol.*, **54**, 1337 (2010).
- Deng H., Gong X. y Wang L., *Smart Mater. Struct.*, **15**, N111 (2006).
- Djalili-Moghaddam M. y Toll S., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **132**, 73 (2005).
- Dodbiba G., Park H. S., Okaya K. y Fujita T., *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 1322 (2008).
- Durán J. D. G., Arias J. L., Gallardo V. y Delgado A. V., *J. Pharm. Sci.*, **97**, 2948 (2008a).

- Durán J. D. G., González Caballero F., Delgado Mora A. V., López-López M. T., Jiménez Olivares M. L., Fernández Ruiz-Morón L., Insa Monesma J., Romero Palazón E. y Ramón Iglesias G., *Nº patente: EP 1 918 944 A2 - 07-05-2008*, (2008b).
- Durán J. D. G., González-Caballero F., Delgado A. V., Iglesias G. R., López-López M. T., Jiménez M. L., Ruiz-Moron L. F. y Insa J., *Nº Patente española: P20060235* (2006).
- Dyke S. J., Spencer Jr. B. F., Sain M. K. y Carlson J. D., *Smart. Mater. Struct.*, **5**, 565 (1996).
- Espin M., Delgado A. V. y Martín J. E., *Rheol Acta*, **44**, 71 (2004).
- Férec J., Ausias G., Heuzey M. C. y Carreau P. J., *J. Rheol.*, **53**, 49 (2009).
- Fiévet F., en *Fine Particles Synthesis*, T. Sugimoto, ed. (Marcel Dekker, New York, 2000).
- Fiévet F., Lagier J. P. y Figlarz M., *MRS Bull.*, **14**, 29 (1989).
- Gavin H. P. y Hanson R. D., *Proc. 2nd World Conference on Structural Control*, Kyoto (1998).
- Ginder J. M. y Davis L. C., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3410 (1994).
- Ginder J. M., *Encyclopedia of Applied Physics*, **16**, 487 (1996).
- Ginder J. M., *MRS Bull.*, **23**, 26 (1998).
- Ginder, J. M., Davis L. C. y Elie L. D., *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**, 3293 (1996).
- Gobe M., Kon-No K. y Kitahara A., *J. Colloid Inter. Sci.*, **93**, 293 (1984).
- Gómez-Lopera S. A., Arias J. L., Gallardo V., Delgado A. V., *Langmuir*, **22**, 2816 (2006).
- Gómez-Ramírez A., Kuzhir P., López-López M. T., Bossis G., Meunier A. y Durán J. D. G., *J. Rheol.*, **55**, 43 (2011).
- Gómez-Ramírez A., López-López M. T., Durán J. D. G. y González-Caballero F., *Soft Matter*, **5**, 3888 (2009).
- Grasselli Y., Bossis G., Lemaire E., *J. Phys II*, **4**, 253 (1994).
- Gregory T. y Mayers S., *Surface Coating Int. (JOCCA)*, **76**, 82 (1993).
- Guerrero-Sanchez C., Erdmenger T., Sereda P., Wouters D. y Schubert U. S., *Chem. Eur. J.*, **12**, 9036 (2006).

- Guerrero-Sanchez C., Lara-Ceniceros T., Jimenez-Regalado E., Rasa M. y Schubert U. S., *Adv. Mater.*, **19**, 1740 (2007).
- Guerrero-Sánchez C., Ortiz-Alvarado A. y Schubert U. S., *11th Inter. Conf. on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions, Journal of Physics: Conference Series*, **149**, 12052 (2009).
- Guerrero-Sánchez C., Rassa M. y Schubert U., *Nº Patente: WO2008055523*, (2008).
- Gupta S., Alargova R. G., Kilpatrick P. K. y Velez O. D., *Soft Matter*, **4**, 726 (2008).
- Hamada S. y Matijević E., *J. Colloid Inter. Sci.*, **84**, 274 (1981).
- Hartsock F. L., Novark R. F. y Chaundy G. H., *J. Rheol.*, **35**, 1305 (1991).
- Holton W. C., *Photonics Spectra*, **27**, 30 (1993).
- Isa L., Besseling R., y Poon W. C. K., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 198305 (2007).
- Ishikawa T., Kobayashi M. y Takahara A., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1120 (2010).
- Jang I. B., Kim H. B., Lee J. Y., You J. L. y Choi H. J., *J. Appl. Phys.*, **97**, 10Q912 (2005).
- Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (Chapman and Hill, London, 1991).
- Jolly M. R., Bender J. W. y Carlson J. D., *SPIE*, **3327**, 262 (1998).
- Jolly M. R., Bender J. W. y Mathers R. T., *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 2036 (1999).
- Jordan T. C., Shaw M. T., McLeish T. C. B., *J. Rheol.*, **36**, 441 (1992).
- Kamath G. M., Wereley N. M. y Jolly M. R., *SPIE., Symp. on Smart Structures and Materials, SPIE Proc. Ser. Ed. Regelbrugge*, vol. **3392** (1998).
- Kanu R. C., Shaw M. T., *J. Rheol.*, **42**, 657 (1998).
- Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U. y Hortacsu Ö., *J. of Supercritical Fluids*, **43**, 150 (2007).
- Khare V., Kraupner A., Manton A., Jelicic A., Thünemann A. F., Giordano C. y Taubert A., *Langmuir*, **26**, 10600 (2010).
- Kim S. y Karilla S., *Microhydrodynamics: Principles and Selected Applications*, (Butterworth-Heinemann, Boston, 1991).
- Klingenberg D. J., *J. Rheol.*, **37**, 199 (1993).

- Kordonsky V. I., Shulman Z. P., Gorodkin S. R., Demchuk S. A., Prokhorov I. V., Zaltsgendler E. A. y Khusid B. M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 114 (1990).
- Kuzhir P., Bossis G. y Bashtovoi V., *J. Rheol.*, **47**, 1373 (2003).
- Kuzhir P., López-López M. T. y Bossis G., *J. Rheol.*, **53**, 127 (2009).
- Kuzhir P., López-López M. T., Vertelov G., Pradille C. y Bossis G., *Rheol. Acta*, **47**, 179 (2008).
- Larson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).
- Laun H. M., Gabriel C. y Schmidt G., *J. Non-Newtonian Fluids Mech.*, **148**, 47 (2008).
- Lee J., Becker M. F., Brock J. R., Keto J. W. y Walser R.M., *IEEE Trans. On Magn.*, **32**, 4484 (1996).
- Lee Ch., Jeong H. J., Lim S. T., Sohn M. H. y Kim D. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 756 (2010).
- Lindström, S. B. y Uesaka T., *Phys. Fluids*, **19**, 113307 (2007).
- López-López M. T., De Vicente J., Bossis G., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *J. Mater. Res.*, **20**, 874 (2005b).
- López-López M. T., De Vicente J., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *Colloids Surf. A*, **264**, 75 (2005a).
- López-López M. T., Durán J. D. G., Delgado A. V. y González-Caballero F., *J. Colloid Interface Sci.*, **291**, 144 (2005c).
- López-López M. T., Gómez-Ramírez A., Durán J. D. G., González-Caballero F., *Langmuir*, **24**, 7076 (2008c).
- López-López M. T., Kuzhir P., Durán J. D. G. y Bossis G., *J. Rheol.*, **54**, 1119 (2010a).
- López-López M. T., Kuzhir P. y Bossis G., *J. Rheol.*, **53**, 115 (2009).
- López-López M. T., Kuzhir P., Bossis G. y Mingalyov P., *Rheol. Acta*, **47**, 787 (2008a).
- López-López M. T., Kuzhir P., Meunier A. y Bossis G., *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 324106 (2010b).
- López-López M. T., Vertelov G., Kuzhir P., Bossis G. y Durán J. D. G., *J. Mater. Chem.*, **17**, 3839 (2007).

- López-López M. T., Zugaldía A., Gómez-Ramírez A., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *J. Rheol.*, **52**, 901 (2008b).
- López-López M. T., Zugaldía A., González-Caballero F. y Durán J. D. G., *J. Rheol.*, **50**, 543 (2006).
- Lunstroot K., Baeten L., Nockemann P., Martens J., Verlooy P., Ye X., Görrler-Walrand Ch., Binnemans K. y Driesen K., *J. Phys. Chem.*, **113**, 13532 (2009).
- Macosko Ch. W., *Rheology. Principles, Measurements, and Applications* (Wiley-VCH Inc., New York, 1994).
- Martin J. E. y Anderson R. A., *J. Chem. Phys.*, **104**, 4814 (1996).
- Maxwell-Garnett J. C., *Philos Trans R Soc A*, **203**, 385 (1904).
- McLeish T. C. B., Jordan T. Y Shaw M. T., *J. Rheol.*, **35**, 427 (1991).
- Moraru V. N., *Appl. Clay Sci.*, **19**, 11 (2001).
- Ngatu G., Wereley N. M., Karli J., y Bell R. C., *Smart Mater. Struct.*, **17**, 045022 (2008).
- O'Handley R. C., *Modern Magnetic Materials*, (John Wiley & Sons, New York, 2000).
- Ochonski W., *Mach. Des.*, **Nov 3**, 96 (2005).
- Odenbach S., *Coll. & Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **217**, 171 (2003).
- Okagawa A., Cox R. G y Mason S.G., *J. Coll. Int. Sci.*, **47**, 536 (1974).
- Oliveira F. C., Rossi L. M., Jardim R. F. y Rubim J. C., *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8566 (2009).
- Ott F., Maurer T., Chaboussant G., Soumare Y., Piquemal J.-Y. y Viau G., *J. Appl. Phys.*, **105**, 013915 (2009).
- Ott L. S., Campbell S., Seddon K. R. y Finke G., *Inorg. Chem.*, **46**, 10335 (2007).
- Pabs W., Gregorová E. y Berthold Ch., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 149 (2006).
- Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K. y Dobson J., *Review. J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 167 (2003).
- Papell S. S., *Nº Patente EE.UU. 3.215.572*, (1965).
- Park B. J., Fang F. F. y Choi H. J., *Soft Matter*, **6**, 5246 (2010).
- Parthasarathy M., Ahn K. H., Belongia B. M. y Klingenberg D. J., *Int. J. Mod. Phys. B*, **8**, 2789 (1994).

- Parthasarathy M. y Klingenberg D. J., *Mater. Sci. Eng.*, **17**, 57 (1996).
- Persello J., Magnin A., Chang J., Piau J.-M., y Cabane B., *J. Rheol.*, **38**, 1845 (1994).
- Petrich M. P. y Koch D. L., *Phys. Fluids*, **10**, 2111 (1998).
- Phulé P. P. y Ginder J. M., *MRS Bulletin*, **23**, 19 (1998b).
- Phulé P. y Ginder J. M., *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 2019 (1999).
- Phulé, P. P. y Ginder, J. M.; en *Proc. 6th Int. Conference on Electro-rheological Fluids*, M. Nakano y K. Koyama, ed. (World Scientific, Singapur, 1998a).
- Phulé P. P., Mihalcin M. T. y Gene S., *J. Mater. Res.*, **14**, 3037 (1999).
- Pignon F., Magnin A. y Piau J.-M., *J. Rheol.*, **40**, 573 (1996).
- Pokrovskiy V. N., *Statistical mechanics of diluted suspensions* (Nauka, Moscow, 1978).
- Rabinow J., *AIEE Trans.*, **67**, 1308 (1948).
- Rabinow J., en *SAE Technical Paper*, p. 49 (1949).
- Rabinow J., *Nº Patente EE.UU. 2.575.360* (1951).
- Ramos-Tejada M. M., Arroyo F. J., Perea R. y Durán J. D. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **235**, 251 (2001).
- Rankin P. J., Horvath A. T. y Klingenberg D. J., *Rheol. Acta* **18**, 471 (1999).
- Riordan M. y Hoddeson L., *Sci. Am.*, **8**, 10 (1997).
- Rosensweig R. E., *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 437 (1987).
- Rosensweig R. E., *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- Ross C., *Ann. Rev. Mater. Res.*, **31**, 203 (2001).
- Russel W. B. y Grant M. C., *Colloids Surf. A*, **161**, 271 (2000).
- Scheeren C. W., Machado G., Teixeira S. R., Morais J., Domingos J. B., y Dupont J., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13011 (2006).
- Schmid, C. F. y Klingenberg D. J., *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 290 (2000).
- Seddon K. R., Stark A. y Torres M. J., *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2275 (2000).
- Servais C., Manson J.-A. E y Toll S., *J. Rheol.*, **43**, 991 (1999).
- Seth J. R., Cloitre M., y Bonnecaze R. T., *J. Rheol.*, **52**, 1241 (2008).
- Shaqfeh E. S. G. y Fredrickson G. H., *Phys. Fluids A*, **2**, 7 (1990).

- Shimada K., Akagami Y., Fujita T., Miyazaki T., Kamiyama S. y Shibayama A., *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 235 (2002).
- Shulman Z. P., Kordonski W. I., Zalts-gendler E. A., Prokhorov I. V., Khusid B. M. y Demchuk S. A., *Int. J. Multiphase flow*, **12**, 935 (1986).
- Shulman, Z. P. y Kordonsky W. I., *Magnetorheological effect* (Nauka i Tehnika, Minsk, 1982).
- Skjeltorp A. T., *J Appl. Phys.*, **57**, 3285 (1985).
- Skjeltorp A. T., *J. Magn. Magn. Mater.*, **65**, 195 (1987).
- Skjeltorp A. T., *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2306 (1983).
- Slattery J. M., Daguene C., Dyson P. J., Schubert T. J. S. y Krossing I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5384 (2007).
- Song H. J., Wereley N. M., Bell R. C., Planinsek J. L. y Filer II J. A., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **149**, 012097 (2009).
- Soumare Y., Piquemal J.-Y., Maurer T., Ott F., Chaboussant G., Falquic A. y Viau G., *J. Mater. Chem.*, **18**, 5696 (2008).
- Sugimoto T. y Matijević E., *J. Colloid Inter. Sci.*, **74**, 227 (1980).
- Sullivan T., *Lubes'n'Greases*, **14**, 39 (2009).
- Sun X. C., Kang S. S., Harrell J. W., Nikles D. E., Dai Z. R., Li J. y Wang Z. L., *J. Appl. Phys.*, **93**, 7337 (2003).
- Sun X. C., Thode C. J., Mabry J. K., Harrell J. W., Nikles D. E., Sun K. y Wang L. M., *J. Appl. Phys.*, **97**, 10Q901 (2005).
- Suslick K., Hyeon T., Fang M. y Cichowlas A. C., *Materials Science and Engineering*, **A204**, 186 (1995).
- Tadmor R., Rosensweig R. E., Frey J. y Klein J., *Langmuir*, **16**, 9117 (2000).
- Tartaj P., Morales M., Veintenillas-Verdaguer S., González-Carreño T. y Serna C. J., *Review. J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 182, (2003).
- Tindley A. L., *Tesis doctoral*, Universidad de Leeds, (2007).
- Toll, S. y Manson J.-A. E., *J. Rheol.*, **38**, 985 (1994).
- Tonneguzo P., Viau G., Acher O., Fiévet-Vincent F. y Fiévet F., *Adv. Mater.*, **10**, 1032 (1998).
- Tsukasa T., Tsuda T., Okazaki K. y Kuwabate S., *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010).
- Ueno K., Inaba A., Kondoh M. y Watanabe M., *Langmuir*, **24**, 5253 (2008).

- Ung D., Viau G., Ricolleau C., Warmont F., Gredin P. y Fiévet F., *Adv. Mater.*, **17**, 338 (2005).
- Van Ewijk G. A., Vroege J. y Philipse A. P., *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**, 31 (1999).
- Van Oss C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media* (Marcel Dekker, New York, 1994).
- Viau G., Fiévet-Vincent F. y Fiévet F., *J. Mater. Chem.*, **6**, 1047 (1996).
- Viota J. L., de Vicente J., Durán J. D. G. y Delgado A. V., *J. Colloid Interf. Sci.*, **284**, 527 (2005).
- Visser J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **3**, 331 (1972).
- Volkova O., Bossis G., Guyot M., Bashtovoi V. y Reks A., *J. Rheol.*, **44**, 91 (2000).
- Volkova O., *Tesis doctoral*, Universidad de Niza-Sophia Antipolis (1998).
- Walls H. J., Caines S. B., Sanchez A. M., y Khan S. A., *J. Rheol.*, **47**, 847 (2003).
- Wang J. P., *Proceedings of the IEEE*, **96**, 1847 (2008).
- Wang H., Zhu Y., Boyd C., Luo W., Cebers A. y Rosensweig R. E., *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1929 (1994).
- Watanabe A., Uehori T., Saitoh S. y Imaoko Y., *IEEE Trans. Magn. Mater. Magn.*, **17**, 1455 (1981).
- Wereley N. M., Chaudhuri A., Yoo J. H., John S., Kotha S., Suggs A., Radhakrishnan R., Love B. J. y Sudarshan T. S., *J. Intel. Mat. Syst. Str.*, **17**, 393 (2006).
- Wereley N. M., Hu W., Kothera C. S. y Chen P., *Nº patente: US2009218443 (A1)*. 2009-09-03. (2009).
- Wilhelm C., Gazeau F. y Bacri J.-C., *Europhys. News*, **3**, 89 (2005).
- Wilkes J. S. y Zaworotko J. M., *Chem. Commun.*, **13**, 965 (1992).
- Wolfe R. y North J. C., *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 122 (1974).
- Ye C. F., Liu W., Chen Y. y Yu L., *Chem. Commun.*, 2244 (2001).
- Zhang L. y Manthiram A., *Phys. Rev. B*, **4**, 54 (1996).
- Zubarev A. Y. y Iskakova L. Y., *Physica A*, **365**, 265 (2006).