



Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

**Estudio experimental de dispersiones
magneto-reológicas a base de
óxidos de Hierro**

Tesis presentada al
Posgrado en Ciencias en Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de
Doctor en Ciencias en Física Aplicada

por

M.C. Ricardo Agustín Serrano

asesorado por

Dr. Efraín Rubio Rosas

Dr. Fernando Donado Pérez

Puebla Pue.
Diciembre 2014.

Índice general

Índice general	3
Resumen	5
1. Introducción	7
1.1 Antecedentes	7
2. Marco teórico y metodología	11
2.1 Preparación de dispersiones magneto-reológicas	11
2.2 Síntesis de partículas submicrométricas	12
2.2.1 Partículas magnéticas: óxidos de Hierro	13
2.2.2 Proceso sol-gel	15
2.2.3 Recubrimiento de las partículas por sílice	16
2.2.4 Caracterización de las partículas	17
2.3 Pruebas reológicas	18
3. Resultados	21
3.1 Caracterización de las partículas obtenidas	21
3.1.1 Difracción de rayos X	22
3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido	25
3.1.3 Espectroscopia en el infrarrojo	25
3.2 Pruebas reológicas	25
3.2.1 Campo estático	25
3.2.2 Campo estático y campo de perturbación sinusoidal	31
3.3 Distribuciones de longitudes de cadenas	33
3.4 Discusión teórica	38
4. Conclusiones	45
4.1 Conclusiones	45
Bibliografía	47

Resumen

En el presente trabajo se expone un estudio experimental sobre las propiedades reológicas de un fluido magneto-reológico formado por partículas submicrométricas (300nm a 700nm) de magnetita recubiertas de sílice dispersas en aceite de silicón. Se describe la ruta de síntesis de partículas de magnetita y su recubrimiento con sílice por el método Sol-Gel para mejorar su dispersión en aceite de silicón. Se determinó el comportamiento reológico cuando el sistema está expuesto simultáneamente a un campo estático y un campo sinusoidal utilizado como una perturbación. Los resultados muestran que la perturbación modifica el comportamiento reológico del sistema y que se puede utilizar para controlar sus propiedades físicas (principalmente la viscosidad); sin embargo, los cambios inducidos son más pequeños de lo esperado a partir de resultados acerca de la agregación de partículas en presencia de perturbaciones magnéticas. Se discuten los resultados en términos de la relación entre la energía magnética y la energía térmica. Se observó que existe un campo magnético umbral; por debajo de éste, el esfuerzo de cedencia es prácticamente cero, mientras que por encima de éste, esfuerzo de cedencia crece rápidamente. Se propone un modelo clásico dentro de la física estadística para calcular el esfuerzo de cedencia basado en la distribución de la longitud de la cadenas.

Capítulo 1

Introducción

Antecedentes

Los llamados materiales *inteligentes* se caracterizan por tener propiedades físicas que pueden ser controladas de forma reversible por estímulos externos. Los Fluidos Magneto-reológicos (fluidos MR) pertenecen a esta clase de materiales. Los fluidos MR son dispersiones de partículas magnéticas en un líquido de baja viscosidad, por ejemplo agua o aceite, que cambian notablemente sus propiedades físicas cuando están expuestos a un campo magnético externo [1-6]. Estos sistemas son particularmente interesantes debido a que sus propiedades físicas dependen no sólo de su composición relativa, de la viscosidad de la fase líquida, de la concentración y tamaño de las partículas, sino también de las estructuras que forman las partículas debido al campo magnético externo.

Dependiendo de las estructuras formadas, el sistema puede modificar su comportamiento, desde un comportamiento como un fluido newtoniano en ausencia de un campo magnético al comportamiento de un material viscoelástico bajo un campo magnético intenso [4,6-9]. Los cambios en la estructura y el comportamiento

reológico pueden ser reversiblemente modulados por la intensidad del campo magnético. El comportamiento reológico de fluidos MR se describe generalmente por el modelo Bingham para materiales viscoelásticos.

En la actualidad, existe un gran interés en el uso de fluidos MR en dispositivos mecánicos para mejorar su desempeño, debido a su capacidad de adaptación. Estos dispositivos se pueden usar específicamente para amortiguar vibraciones, para la transmisión de fuerzas en embragues, y en pulido y acabado óptico, entre otras aplicaciones [1,2,5]. Entre algunas aplicaciones tecnológicas de los fluidos MR en la actualidad se encuentran, por ejemplo, los amortiguadores MR usados en algunos modelos de autos deportivos para mejorar su rendimiento.

La aplicación de amortiguadores MR es más prometedor en grandes estructuras, porque los movimientos son más lentos, permitiendo así que los fluidos MR tengan un mejor desempeño [10]. Esta característica es importante en la ingeniería de la construcción, ya que permite que las grandes estructuras puedan ser diseñadas para hacer frente a las ráfagas de vientos. Los efectos de los terremotos también pueden ser disminuidos mediante el uso de amortiguadores MR.

Hay un gran interés en la búsqueda de fluidos MR que presenten cambios aún más grandes y más rápidos en sus propiedades mecánicas cuando se exponen a un campo magnético[7,11-13]. Para este fin, los estudios recientes se han centrado en la producción de partículas magnéticamente *blandas* más sensible al campo magnético y en la búsqueda de métodos que permitan modificar las características estructurales de los agregados. Las partículas a base de óxidos de hierro son la selección más común en la preparación de dispersiones de MR. Sin embargo, debido a su alta densidad, tienden a sedimentarse rápidamente dando lugar a dispersiones inestables. Para disminuir este problema, se han utilizado tensioactivos y recubrimientos poliméricos para mejorar la estabilidad de las dispersiones.

Recientemente se ha demostrado que al exponer un fluido MR simultáneamente a un campo estático intenso y a un campo alternante de baja amplitud, perpendiculares entre sí, es posible cambiar la estructura del fluidos MR y su viscosidad efectiva [11,12]. El campo magnético oscilatorio resultante impulsa a las cadenas a oscilar, a baja amplitud angular, respecto a la dirección del campo estático. Cuando las cadenas oscilan angularmente, los extremos de la cadena "barren" sus alrededores, lo que lleva a más partículas o cadenas a unirse a ellas y por lo tanto a la formación de cadenas más largas y más gruesas que las que se forman sin oscilación. Por lo tanto, el campo oscilatorio mejora la agregación lateral. La inclusión del campo alterno no modifica la anisotropía definida por el campo estático ni a la estabilidad de las cadenas. Por otra parte, hemos demostrado que la viscosidad efectiva puede ser mejorada por un campo oscilatorio. Así que hay una relación directa entre la obtención de grandes cadenas, y el aumento de la viscosidad efectiva. Aunque el uso de un campo alternante de mayor intensidad conduce a cambios más grandes, se ha observado que si éste es mayor al 25 % de la intensidad del campo constante, puede causar la ruptura y reformación periódicas de las cadenas. Esto conduce a cambios bruscos en el comportamiento reológico lo cual para una posible aplicación no es deseable.

En las referencias [11,12], que es donde se reporta estos estudios acerca del uso de campos oscilatorios, se utilizó partículas relativamente grandes en las que los movimientos producidos por las fluctuaciones térmicas, incluso en ausencia de campos magnéticos, son despreciables, es decir, partículas no brownianas. Desde el punto de vista científico y tecnológico, es importante determinar el efecto de campos oscilatorios en fluidos MR a base de partículas de pocas micras o submicrométricas. Esto porque los fluidos MR preparados con estas partículas son más estables frente a la sedimentación, por lo que serán de utilidad en caso de aplicaciones tecnológicas.

En el presente trabajo de Tesis, se presenta un estudio sobre el comportamiento reológico de un fluido MR basado en partículas de magnetita

submicrométricas recubiertas con sílice bajo diferentes intensidades de campo, frecuencias de campo alternante, pre-acondicionamiento, esfuerzos y velocidad de corte. En el capítulo 2, se describe el procedimiento para la obtención de partículas de magnetita recubiertas con sílice y el montaje experimental utilizado. En el capítulo 3 se presentan las mediciones reológicas y un modelo para el esfuerzo de cedencia basado en resultados previos acerca de la distribución de longitudes de las cadenas. Se compara nuestro modelo teórico y las mediciones experimentales del esfuerzo de cedencia. Finalmente, en el Capítulo 4, se presentan las conclusiones y comentarios.

Capítulo 2

Marco Teórico y Metodología

2.1 Preparación de dispersiones magneto-reológicas

Previamente mencionamos que en las dispersiones magneto-reológicas el tamaño de las partículas resulta particularmente importante. Los cambios en las propiedades físicas cuando el sistema se expone a un campo magnético, se manifiestan notoriamente cuando el tamaño de las partículas está en el rango de 1-100 μm . Para entender por qué existe un límite inferior en el tamaño de las partículas consideremos lo siguiente: Las partículas están inmersas en un líquido y por lo tanto están sujetas a fluctuaciones brownianas, éstas tienden a destruir cualquier configuración ordenada. La amplitud media de las fluctuaciones brownianas que sufren las partículas depende del inverso del producto de la densidad y el volumen de las partículas. Por otra parte las partículas están sometidas a un campo magnético y el efecto de éste es arreglarlas en estructuras estadísticamente orientadas en la dirección del campo, típicamente cadenas y columnas. La interacción entre las partículas es proporcional al cuadrado del radio

(sí consideramos la interacción dipolar como la predominante y conocida la polarizabilidad molecular de las partículas). Así, por una parte la fuerza magnética induce arreglos de partículas en el sistema y por otra, las fuerzas estocásticas tienden a destruirlos. Si la razón entre las magnitudes de la primera de ellas a la segunda es grande, entonces las estructuras ordenadas no se verán afectadas por el movimiento browniano. En cambio si el cociente disminuye y se acerca a uno, entonces las estructuras no serán tan estables y esto se verá reflejado en que los cambios en la propiedades físicas en los fluidos MR disminuirá con el tamaño de las partículas. En el caso de que el cociente sea menor a uno, no habrá posibilidad de formación de estructuras ordenadas. Para tamaños de partícula del orden de una micra y menores, las fuerzas brownianas empiezan a ser comparables con las interacciones entre las partículas [13].

La viscosidad del líquido también juega un importante papel en el fenómeno reológico ya que dada una viscosidad, mientras mayor sea el tamaño de la partícula más fácilmente se moverán a través del líquido. Luego, podrá esperarse que la respuesta de las dispersiones magneto-reológicas compuestas por partículas grandes fuera más rápida que para partículas más pequeñas, lo que efectivamente sucede. Además, los cambios en las propiedades físicas son más intensos. Esto parecería un comportamiento deseable, sin embargo, también es cierto que las partículas mientras más grandes más rápido se sedimentan, por lo que se torna extremadamente complicado obtener dispersiones estables. Así, con base en estos hechos se comprende que hay un límite superior en el intervalo de tamaños. Por otra parte, el papel que juega la morfología de la partícula tanto en la estabilidad de la dispersión como en la intensidad de los cambios físicos inducidos, aún no ha sido del todo explorado. La información disponible hasta ahora apunta a que la forma cilíndrica de las partículas no cambia la intensidad del efecto MR respecto a la forma esférica [14]. Esto aún cuando estas partículas presentan un campo coercitivo más grande, debido a su forma anisotrópica, comparadas con las esféricas[12]. Es necesario realizar más estudios para aclarar este punto.

2.2 Síntesis de partículas micrométricas

Dada la importancia del tamaño y morfología de las partículas con relación a los sistemas MR, actualmente se investigan métodos de obtención de micropartículas en las que se puedan controlar características como la permeabilidad magnética [15,16]. Se tiene el interés en desarrollar métodos de síntesis de partículas que nos permitan controlar la homogeneidad de las micropartículas tanto en el tamaño como en la forma. Es importante que se realicen estudios de sistemas MR donde las partículas sean homogéneas con el fin de establecer claramente el papel que tienen el tamaño y la forma, para después tratar de entender los efectos de la polidispersión. Un método que ha mostrado su eficacia para obtener partículas homogéneas es el llamado método de coprecipitación química. En este método la reacción química se lleva a cabo en un medio fluido y se caracteriza porque los reactivos que intervienen tienen una alta solubilidad mientras que el producto es poco soluble, por lo que se recupera como un precipitado [8].

2.2.1 Partículas magnéticas: óxidos de Hierro

Comúnmente los fluidos MR son preparados utilizando partículas de Hierro y óxidos de éste como la magnetita. Los fluidos MR preparados con esta clase de partículas presentan intensamente el fenómeno MR, desarrollan un módulo cortante del orden de 100 kPa. Sin embargo, en estos fluidos el fenómeno no es totalmente reversible. La falta de reversibilidad se debe principalmente a la magnetización remanente en las partículas. A pesar de que en la literatura se reconoce que lo ideal es utilizar partículas magnéticamente suaves, hay pocos reportes donde los fluidos sean preparados usando esta clase de partículas. En la literatura se pueden encontrar varios métodos de preparación de partículas de hierro y magnetita. Uno de los problemas con la falta de reversibilidad en fluidos MR preparados con partículas ferromagnéticas es que los aglomerados que quedan después de remover el campo

magnético, se sedimentan rápidamente. Además las partículas comúnmente utilizadas son relativamente densas, 8 g/cm^3 .

Así, resultan interesantes los estudios de fluidos MR a base de partículas magnéticamente suaves para entender mejor el papel de la magnetización de las partículas en el efecto MR. Sería ideal proponer un método con el cual se pueda obtener partículas con propiedades deseables como poder cambiar la intensidad de sus interacciones magnéticas. Si las interacciones son menores podríamos explorar la clase de estructura formada por partículas que interactúan más débilmente que las que son ferromagnéticas. Si las interacciones son más débiles, hay mayores posibilidades de estudiar la formación de las estructuras ya que el proceso de agregación es más lento y se podrá estudiar fácilmente por medios ópticos convencionales (microscopio óptico, cámara de video estándar). Una forma de disminuir las interacciones entre las partículas es por medio de recubrimientos especiales. Por ejemplo, se han elaborado partículas de magnetita recubiertas con poliestireno y se les ha usado para elaborar un fluido MR [19].

Existe una gran diversidad de óxidos de Hierro, los compuestos de interés, aquellos que son magnéticos, son mezclas de óxidos de FeII y FeIII. Los productos de la mezcla Hierro-Oxígeno varían mucho dependiendo de la relación estequiométrica entre el FeII y el FeIII, y de las posiciones relativas que ocupen los átomos en la estructura cristalina [30]. La magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de color oscuro, de peso molecular de 231.55. Su estructura es tipo espinela: $\text{Fe}_3+(\text{Fe}_2+\text{Fe}_3+)\text{O}_4$. Este óxido es muy abundante en la naturaleza, generalmente cristaliza en octaedros, tiene una densidad de 5.2 g/cm^3 [30]; comúnmente se le encuentra junto con silicatos. Se puede preparar por coprecipitación de soluciones parcialmente reducidas de cloruro férrico [8]. También se puede obtener a partir de Fe_2O_3 por un tratamiento térmico apropiado [30]. Enseguida describimos el método por coprecipitación que hemos empleado para obtener partículas micrométricas de óxido de Hierro.

Para la precipitación de partículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) a partir de cloruros de hierro, el procedimiento a seguir es el siguiente, se mezclan FeCl_3 y FeCl_2 , bajo agitación a temperatura ambiente y se les agrega lentamente durante 5 minutos una solución acuosa de NH_3 .

Se utilizó la siguiente reacción química en medios acuosos:



En un vaso de precipitado de vidrio de 100 ml, se preparó una solución de 2,0 M de $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ y 2,0 M de HCl. En otro vaso de vidrio se prepararon, 1,0 M de $\text{FeCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ y 2,0 M de HCl. Ambas soluciones se mezclaron por agitación mecánica durante 10 min. Una solución de 50 ml de 0.1 M de NH_3 se vertió lentamente en esta solución durante 5 min. El precipitado negro formado consiste en polvo de magnetita. Las partículas se limpiaron con agua desionizada y después se secaron a 70 °C durante 30 min.

2.2.2 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel es una técnica viable para elaborar materiales cerámicos y vítreos. Mediante el proceso sol-gel, una suspensión de partículas coloidales puede ser gelificada para formar un sol. Este proceso permite sintetizar materiales de alta pureza y homogeneidad aplicando una técnica diferente a la mezcla convencional [33]. El proceso de síntesis vía sol-gel se puede dividir en tres grandes etapas fundamentales, que son:

Preparación del sol

Existen dos vías para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores los coloidales, hidruros y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. En los sistemas orgánicos se

obtienen a partir de compuestos metalorgánicos (principalmente alcanos) disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol.

Gelificación

Las reacciones de hidrolisis y condensación del proceso anterior, conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel hay muchos clusters en el sol que se unen entre sí para formar una red, responsable de la elasticidad, y ocurre un cambio abrupto de la viscosidad[34].

Envejecimiento

Luego de la gelificación, el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales. Durante el proceso de polimerización, aumenta la interconexión del esqueleto, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica. La síntesis, es la contracción del esqueleto de gel, acompañado de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros [35]. En este proceso, el crecimiento se debe a la disolución, precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas. En los cambios de fase del proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fase además de la síntesis, por ejemplo la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes [16]. En la Figura 2.1, se presenta un esquema general del proceso sol-gel donde se aprecia que a partir de la suspensión coloidal se puede obtener partículas, películas, fibras, cerámicos densos y aerogeles.

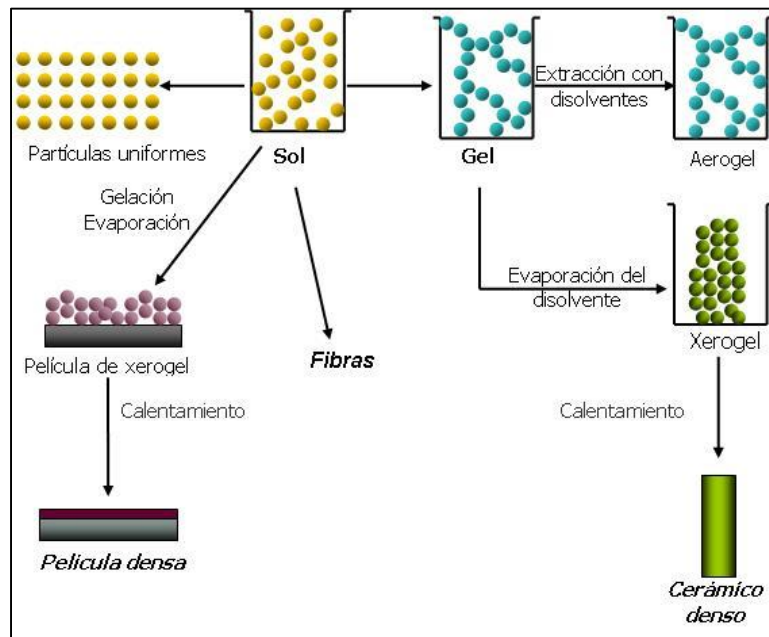


Figura 2.1 Esquema general del proceso sol-gel.

2.2.3 Recubrimiento de las partículas por sílice

Las partículas de magnetita se recubrieron con sílice, formando partículas submicrométricas esféricas de sílice con contenido magnético. Roy y colaboradores[27] reconocieron el potencial para conseguir altos niveles de homogeneidad química en geles coloidales y usaron el método sol-gel en los 1950s y 1960s para sintetizar un gran número de cerámicos con composiciones óxidos, involucrando Al, Si, Ti, Zr, etc., Durante el mismo periodo el pionero Iler's trabajó en la química de emisores de luz de sílice[28] para un desarrollo comercial de polvo de sílice coloidal, las esferas coloidales de Du Pont Ludox. Stöber et al.[29] ampliaron sus conclusiones para mostrar que usando amonio como catalizador para el Tetraetilortosilicato (TEOS) mediante una reacción de hidrolisis podían controlar ambos tanto la morfología como el tamaño de los polvos, produciendo el llamado polvo esférico de sílice Stöber [29]. El tamaño final de las esferas del polvo de sílice esta en función de la concentración inicial del agua y amonio, usaron alcóxido de silicio y mezcla de alcohol, y los hicieron reaccionar a temperatura ambiente. Overbeek y Sugimoto mostraron que la nucleación de partículas en un corto tiempo

siguió su crecimiento sin la saturación en partículas coloidales monodispersas de óxido. Hench y sus colegas compararon los méritos del sílice óptico derivada del sol-gel sobre la alternativa de métodos con procesamiento a altas temperaturas.

La síntesis de partículas submicrométricas de sílice, han sido ampliamente estudiadas [30,31]. El método más común es el desarrollado por Stöber et al.[29]. Consiste en un proceso sol-gel en el cual un compuesto de Si metal-orgánico es hidrolizado y se crean las cadenas de Si-O donde la condensación se dirige a las nanopartículas de sílice amorfo. Bajo condiciones controladas de la reacción, las esferas monodispersas con diámetros en el rango de decimas de micra y una micra pueden producirse. El método Stöber permite obtener suspensiones de sílice esférica monodispersa. El diámetro particular puede ser controlado con precisión a través de los parámetros involucrados en el proceso (temperatura, concentraciones, etc.). Una aplicación de esta técnica es en la formación de la estructura de ópalo, que depende principalmente de la monodispersión inicial de las partículas. Un requerimiento para construir tecnológicamente un material de interés es la producción bien determinada controlando el tamaño de las partículas esféricas de sílice.

Para cubrir magnetita con sílice, una solución con 200 mg de magnetita, 15 ml de etanol y 5 ml de agua desionizada se agitó en un baño de ultrasonido durante 10 min. Una solución de 4 ml de TEOS (tetraetil-ortosilicato) en 30 ml de etanol se vertió en la solución con magnetita a temperatura ambiente y se agitó durante 24 h.

2.2.4 Caracterización de las partículas

La caracterización de las partículas obtenidas se llevó a cabo por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), para observar su tamaño y forma, así como el porcentaje de elementos presentes en las muestras. Se analizaron por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), para observar la fase en que se encuentran las partículas. Se realizaron análisis por espectroscopia

infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), para observar si hay grupos funcionales en la superficie de las partículas, lo que nos permitió a determinar el tipo de recubrimiento necesario para aumentar la dispersión de las partículas.

2.3 Pruebas reológicas

Un fluido MR se preparó dispersando las partículas de magnetita-sílice en aceite de silicón con una viscosidad de 0,350 Pa·s. La concentración de las partículas se indica por la fracción del volumen total ϕ ocupada por las partículas; en los experimentos realizados se utilizó $\phi=0.10$. Para medir el esfuerzo de cedencia, se utilizó un reómetro rotacional Bohlin CVO 120 HR en modo de esfuerzo controlado.



Figura 2.2 Arreglo experimental para la realización de las pruebas reológicas. Se observa el arreglo de bobinas para el Campo Estático (bobina horizontal) y el sinusoidal (bobinas verticales).

La configuración experimental, que se muestra en la Figura 2.2, implica una geometría de placas paralelas con un diámetro de 55 mm hecho de un material no magnético. Una muestra de 2 ml del fluido MR se colocó entre las placas y se dejó reposar durante unos minutos para alcanzar el equilibrio térmico. Debido a que el comportamiento reológico depende fuertemente de la temperatura, ésta se mantuvo a 20 °C utilizando una placa Peltier, que nos permitió controlar la temperatura con una precisión de ± 0.1 °C. La muestra de fluido MR fue expuesta a un campo magnético estático y, en algunos casos, también a un campo sinusoidal, transversal al campo estático. Un solenoide se utilizó para generar el campo estático.

Una configuración de bobina de Helmholtz se utilizó para generar el campo sinusoidal, y fue alimentado por un circuito amplificador que fue accionado por un generador de funciones GF8056 Elenco. El procedimiento utilizado para obtener el esfuerzo de cedencia consistió en dos etapas: pre-acondicionamiento y medición. En la etapa de pre-acondicionamiento, la muestra fue sometida a interacciones externas, los campos magnéticos y un campo de corte, generalmente durante 120s. En esta etapa, el campo magnético se enciende para formar la estructura que causan el esfuerzo de cedencia. En algunas series de experimentos en la etapa de pre-acondicionamiento, además del campo magnético, la muestra fue sometida a un campo de corte a una velocidad de corte constante. Para obtener los reogramas, se tomaron mediciones de la velocidad de corte para varios valores de esfuerzo de corte aplicado, estos valores forman un perfil de tipo escalera, desde un valor mínimo de 0,1 Pa y un valor máximo de 15 Pa; 110 mediciones se tomaron en un tiempo de 150s. Este programa de medición es similar a otros que se han utilizado para estudiar los fluidos magneto-reológicos [8].

Capítulo 3

Resultados

3.1 Caracterización de las partículas de magnetita obtenidas

Como resultado de la ruta de síntesis de partículas de magnetita a partir de cloruros férrico y ferroso, se obtuvo un precipitado inicialmente de color café, tornándose en un precipitado negro, ver la Figura 3.1. Después se procedió con múltiples lavados con agua desionizada de las partículas, y su secado en una estufa a 70 °C durante media hora. Se obtuvo un material de color negro característico de la magnetita, Figura 3.2.

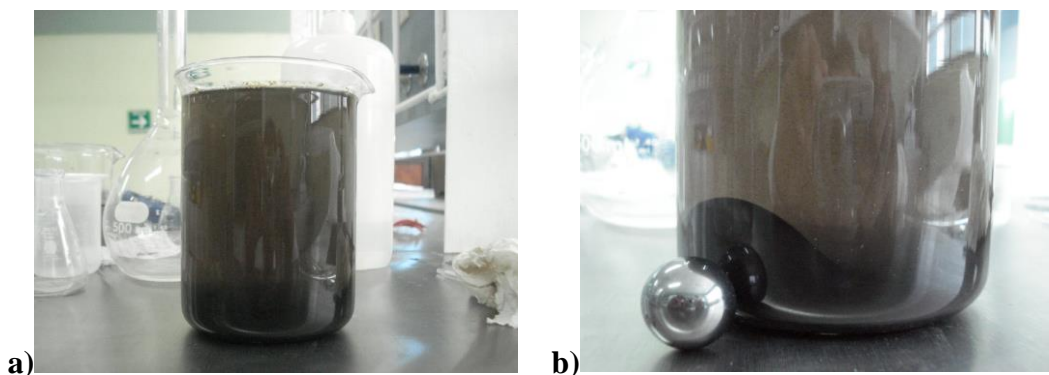


Figura 3.1. a) Muestra al término de la reacción de la síntesis de partículas magnéticas. b) Recolección de las partículas con un imán obtenidas después de varios lavados con agua desionizada.

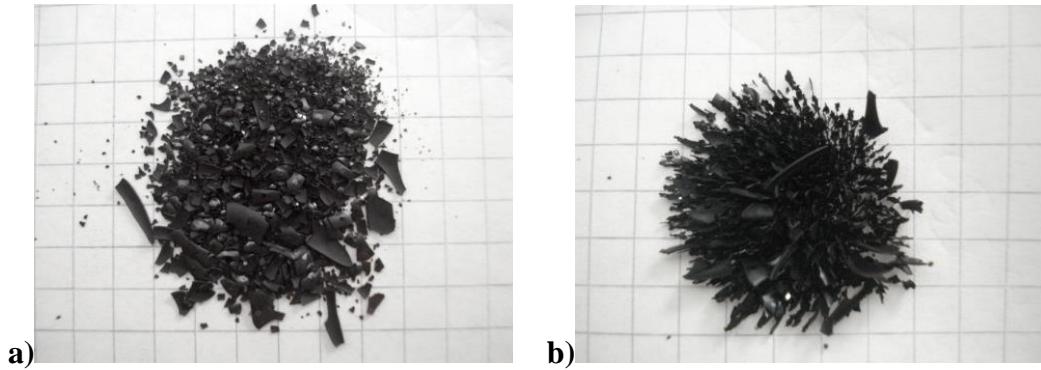


Figura 3.2. a) Partículas magnéticas después de secado en estufa a 70 °C por media hora.
 b) Respuesta de las partículas ante la presencia del campo magnético de un imán.

3.1.1 Difracción de Rayos X

Por difracción de rayos X se caracterizaron las partículas magnéticas para corroborar la presencia de la fase cristalina de óxido de hierro magnetita. En la Figura 3.3, se observa el difractograma de las partículas magnéticas junto con la referencia PDF 00-001-1111 de la fase cristalina magnetita, con lo que se corroboró la obtención de la fase cristalina de magnetita. Cabe mencionar que los picos correspondientes a las reflexiones de la fase cristalina magnetita son un poco anchos lo que nos sugiere que tenemos estructuras de orden nanométrico, que concuerda con lo observado en microscopía electrónica de barrido.

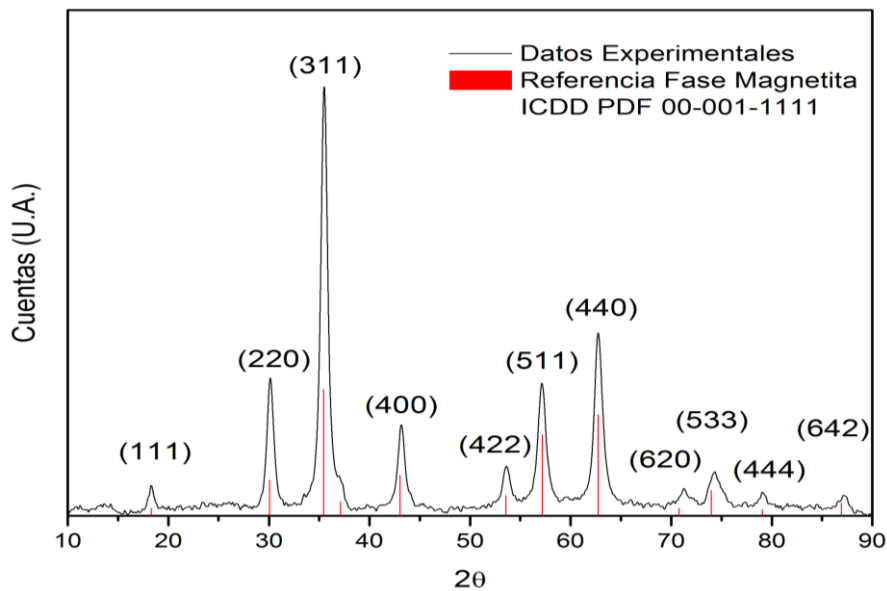


Figura 3.3. Difractograma de las partículas magnéticas obtenidas por coprecipitación de cloruros férrico y ferroso. Se observa buena concordancia con la referencia PDF 00-001-1111 de la fase magnetita. Se indican los planos cristalográficos por los índices de Miller.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Se utilizó microscopia electrónica de barrido para caracterizar la morfología y tamaño de partícula del material magnético obtenido por coprecipitación de cloruros férrico y ferroso. En la Figura 3.4(a), se observan aglomerados de varios tamaños, entre 0.5 y 1 μm , formados por partículas más pequeñas del orden de 0.05 μm . En la Figura 3.5(b), a mayor amplificación podemos observar partículas aglomeradas de aproximadamente 0.050 μm de diámetro.

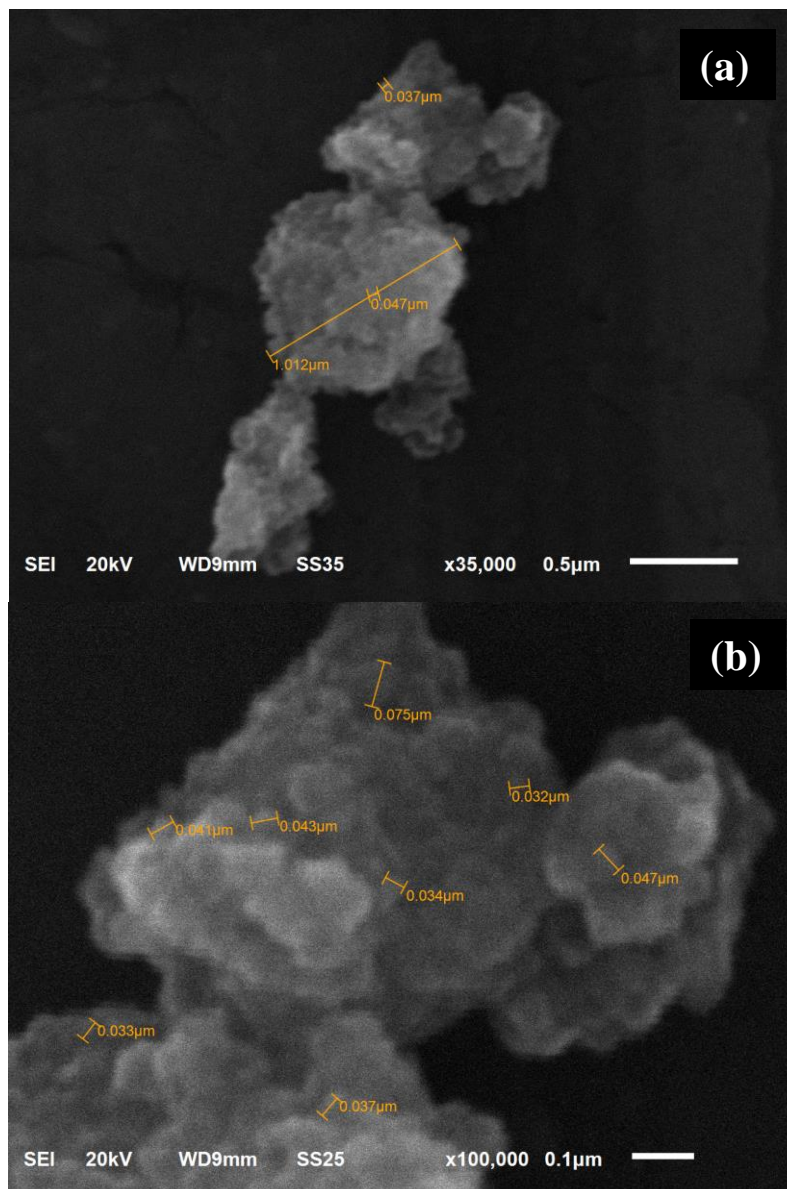


Figura 3.4. Imágenes SEM. (a) aglomerados de partículas magnéticas con un tamaño aproximado de 0.5 a 1 μm . (b) partículas magnéticas con tamaños de 0.03 μm a 0.08 μm .

La Figura 3.5 muestra una imagen de microscopia electrónica de barrido de las partículas de magnetita recubiertas de sílice obtenidas, se observa su forma esférica regular y distribución de tamaño muy estrecha, como se ilustra en el histograma que se muestra a continuación, en la Figura 3.6. El diámetro de partícula promedio fue de 0.48 μm , con una dispersión de 0.05 μm .

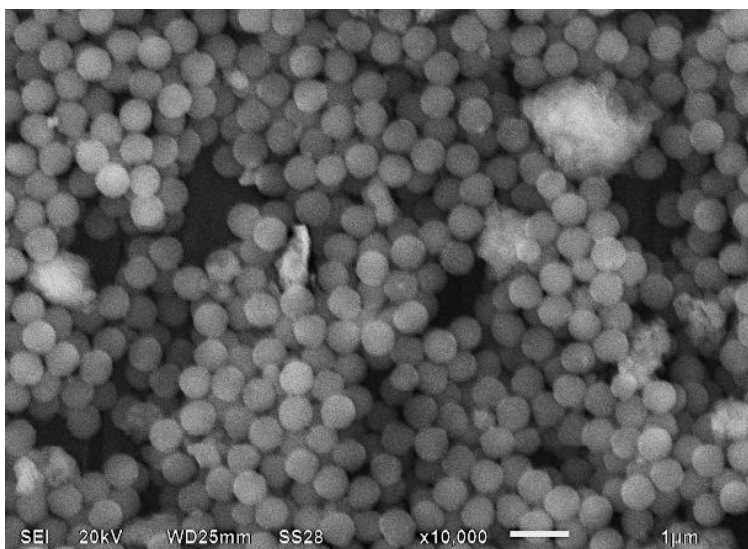


Figura 3.5. Imagen SEM de partículas magnéticas recubiertas con sílice. Se observa un tamaño muy regular y la forma esférica de las partículas.

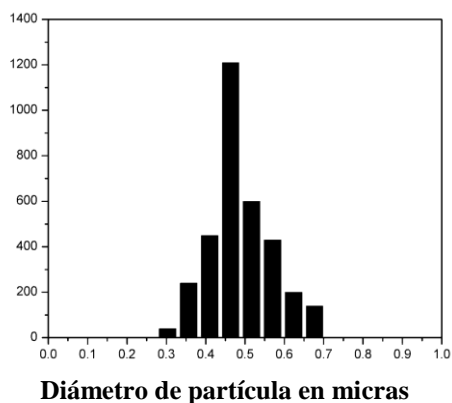


Figura 3.6. Histograma del tamaño de partículas magnetita-sílice. Se observa un tamaño de partícula promedio de 480nm.

Por espectroscopia por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés), se analizaron las partículas magnéticas recubiertas de sílice, se observó la presencia de los elementos O, Si y Fe con los siguientes porcentajes en peso: O 51.05%, Si

30.42% y Fe 18.53%, empleando estos porcentajes la densidad se estimó en 3.48g/cm^3 . Véase la Figura 3.7.

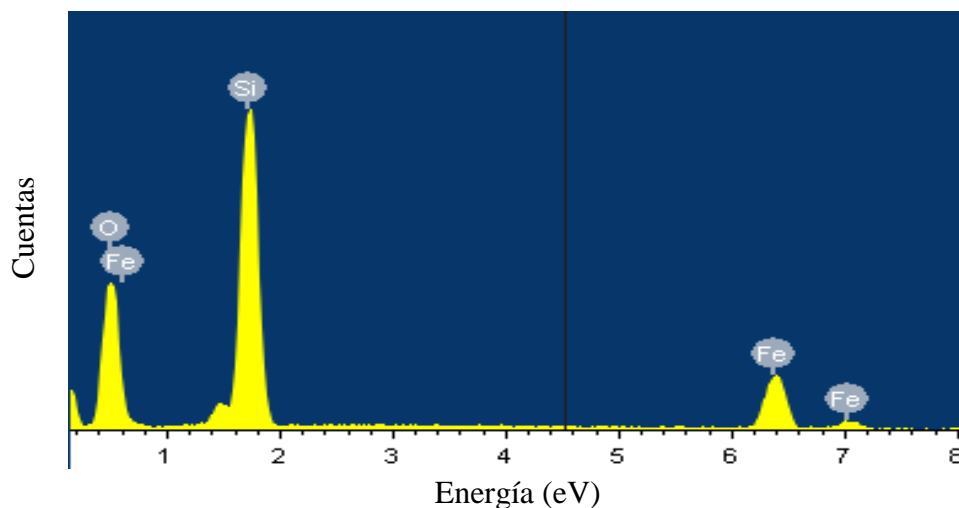


Figura 3.7. Espectroscopia por dispersión de energía de las partículas magnéticas, se observa la presencia de oxígeno y el hierro elementos constituyentes de la magnetita.

3.1.2 Espectroscopia por Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es otra de las técnicas que fue usada en este trabajo. Tomando en cuenta que uno de los principales objetivos del trabajo fue el recubrimiento con sílice, esta técnica nos brinda información muy precisa de los tipos de ligación de las moléculas.

La toma de datos de FTIR fue realizada en la región de infrarrojo medio: radiación en el rango de frecuencias ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) ó longitudes de onda entre ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$). En la Figura 3.9, se observa el espectro de infrarrojo de la muestra con partículas magnéticas. A continuación se describen las bandas presentes en el espectro.

Región $3600\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$

La región entre $3600\text{ y }3200\text{ cm}^{-1}$ se atribuye generalmente a los modos vibracionales por estiramiento (stretch) de O-H [27]. La frecuencia de vibración O-H proveniente de la ferrihidrita $\text{FeO}(\text{OH})$ se encuentra de $3400\text{ a }3300\text{ cm}^{-1}$ [14,23].

La ferrihidrita es generalmente el precipitado inicial que resulta de la rápida hidrólisis de Fe^{III} . Su cristalinidad, es decir, el tamaño de cristal y orden, es usualmente menor que la de cualquier otro óxido de hierro. Tomando en cuenta estas referencias y analizando con más detalles el espectro mostrado en la Figura 3.8, podemos observar en el espectro de la muestra de partículas de magnetita un pico muy pronunciado y ancho. Este pico adicional probablemente corresponda a vibraciones por estiramiento del hidroxilo correspondiente a la ferrihidrita [22,23].

Inicialmente debido al método de síntesis en solución acuosa, al tamaño de partícula e incremento de su área superficial, se esperaba la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las partículas. La conclusión previa es que la superficie de las partículas está formada de $\text{FeO}(\text{OH})$. La ferrihidrita haría las veces de intermediador de la interacción y/o ligación entre el núcleo de magnetita y la sílice.

Región 2300 a 1200 cm^{-1}

En esta región se presentan con más ocurrencia los llamados desdoblamientos vibracionales o sobretonos. Para el grupo funcional O-H, tenemos 2 modos vibracionales por flexión o tijereta con 1194 y 1283 cm^{-1} .

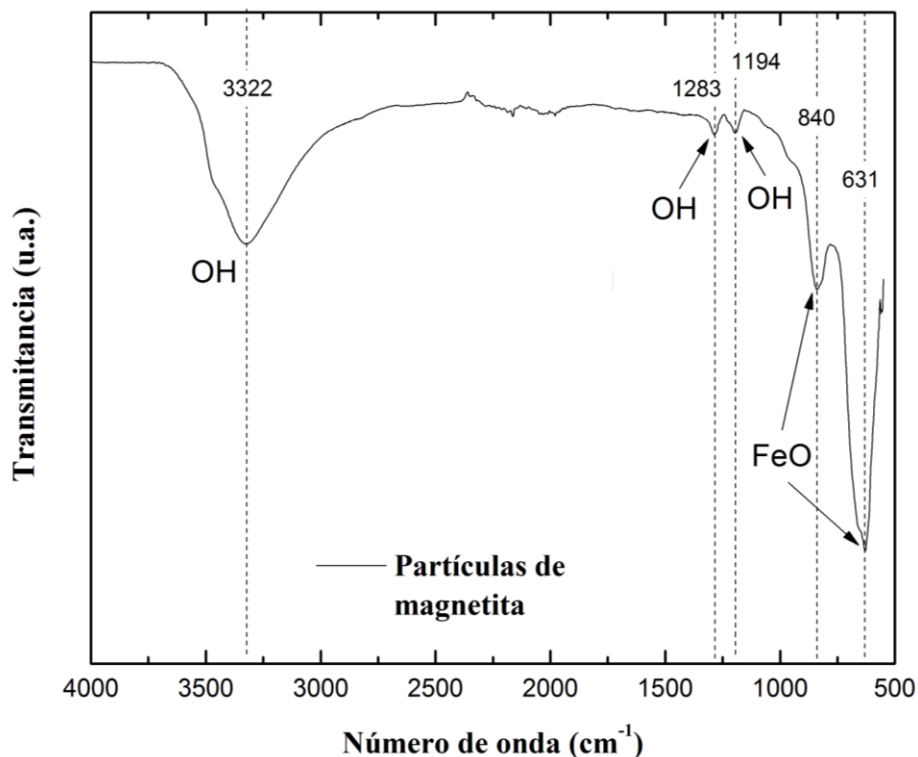


Figura 3.8. Espectro de Infrarrojo de las partículas de magnetita Fe_3O_4 obtenidas por precipitación.

Región 1200 a 500 cm^{-1}

A menor frecuencia de la radiación IR se activan o se excitan los desdoblamientos vibracionales o sobretonos así como las rotaciones moleculares. Por otro lado en esta zona se identificaron claramente las vibraciones asociadas al Fe-O. En la Figura 3.8, en el espectro FTIR para la muestra de magnetita sin recubrimiento se observan 2 vibraciones muy cercanas entre ellas con 631 y 840 cm^{-1} correspondientes a Fe-O.

3.2 Medidas reológicas

3.2.1 Campo estático

Comenzamos mediante la determinación del esfuerzo de cedencia τ_0 (yield stress) como una función del campo estático. El esfuerzo de cedencia dinámico se puede conseguir por la extrapolación del esfuerzo de corte a una velocidad de corte de cero utilizando el modelo de fluido viscoelástico de Bingham:[24,25]

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma}, \quad (1)$$

donde τ es el esfuerzo de corte, τ_0 es el esfuerzo de cedencia, η_{∞} la viscosidad plástica y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, ver Figura 3.9.

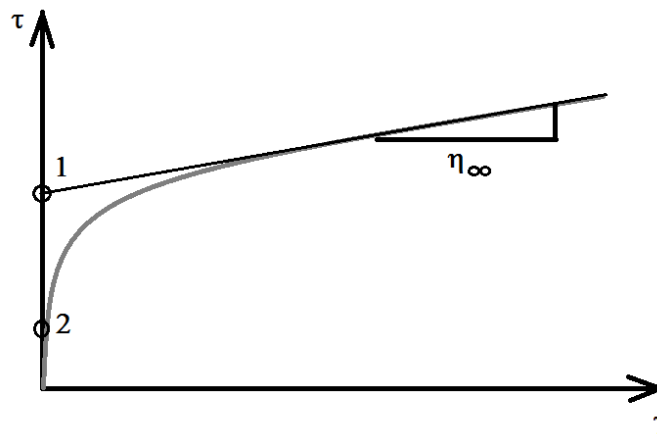


Figura 3.9. Esquema de los puntos donde se toma el esfuerzo de cedencia dinámico (1), estático(2), y la viscosidad plástica.

La Figura 3.10, muestra una serie de reogramas, cada uno correspondiente a una intensidad de campo estático diferente. Para la curva correspondiente a la situación sin campo magnético, el sistema muestra un comportamiento newtoniano, es decir, el esfuerzo de corte es directamente proporcional a la velocidad de corte. A medida que el campo magnético se hace más intenso, las curvas cambian cualitativamente. A una velocidad de corte (shear rate) muy bajo, la pendiente de cada curva aumenta muy rápidamente a medida que aumenta el campo. Para los campos más altos, las curvas muestran claramente un esfuerzo de cedencia. De los reogramas los valores del esfuerzo de cedencia estático se obtuvieron mediante la determinación del esfuerzo de corte (shear stress) necesario para iniciar el flujo.

La Figura 3.11, muestra una única curva que corresponde a una intensidad de campo magnético de 142,69 G. La línea sólida es el ajuste lineal a los datos para determinar, de acuerdo con la ecuación que modela un fluido viscoelástico de Bingham, el esfuerzo de cedencia dinámico (7,04 Pa) y el esfuerzo de cedencia estático (3,78 Pa). Hemos repetido este análisis para los otros reogramas para determinar el comportamiento general del esfuerzo de cedencia como una función del campo estático.

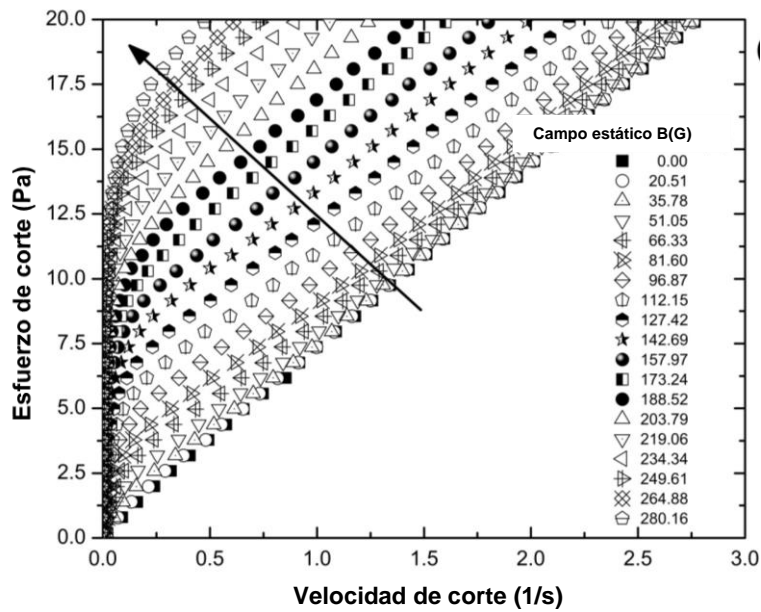


Figura 3.10. Reogramas a diferentes intensidades del campo estático.

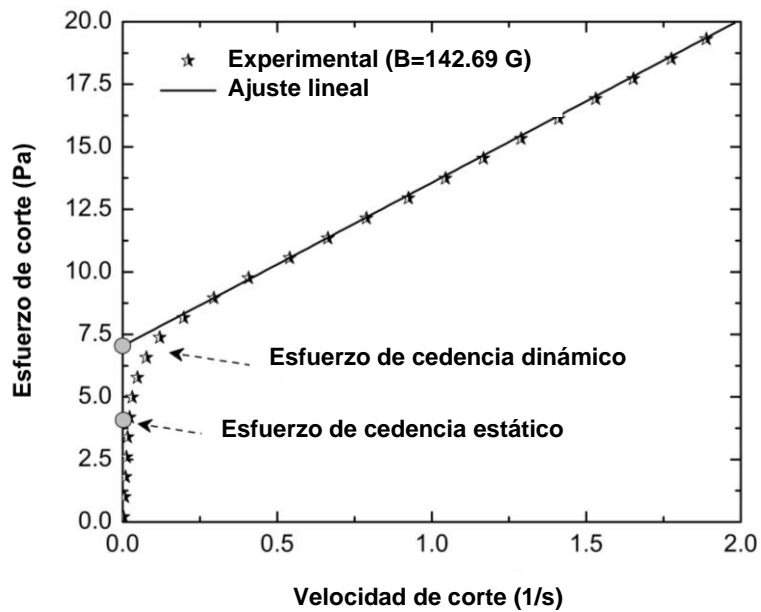


Figura 3.11. Reograma correspondiente a una intensidad de campo de 142.69 G. La línea sólida representa el ajuste lineal para determinar el esfuerzo de cedencia, de acuerdo con la ecuación de Bingham.

Tabla 3.1. Datos de ajuste a la parte lineal para 142.69 G.

Ecuación	$y = a + b \cdot x$		
Suma Residuos al cuadrado	0.14226		
Adj. R-cuadrada	0.99979		
		Valor	Error Standard
Esfuerzo de cedencia	Intercepta	7.0427	0.0151
Viscosidad plástica	Pendiente	6.4569	0.012380.0151

La Figura 3.12 muestra los valores del esfuerzo de cedencia τ_0 dinámico y estático obtenidos usando campos magnéticos de 0 a 300 G. Dos regiones con diferentes comportamientos para τ_0 se observan en los datos experimentales correspondientes a la curva de esfuerzo de cedencia estático. En el primero, abajo del campo magnético H de aproximadamente 75 G, τ_0 es cercano a cero. Para magnitudes de campo magnético por encima de H , τ_0 es claramente diferente de cero y aumenta rápidamente como el campo magnético aumenta. Por lo tanto, H es un umbral de campo magnético.

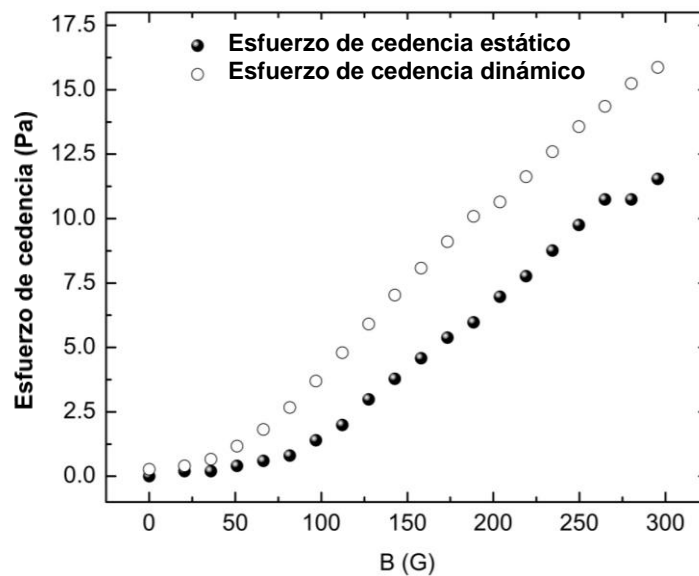


Figura 3.12. Esfuerzo de cedencia dinámico y estático en función de la intensidad del campo magnético.

Se llevaron a cabo experimentos de recuperación de cedencia (creep-recovery), que consistieron en someter al fluido MR a una rampa de esfuerzo de corte durante un período determinado, después del cual el esfuerzo de corte se deja de aplicar. La deformación se midió en ambos períodos. El objetivo era medir cómo el sistema vuelve a su equilibrio.

Se ha observado que cuanto mayor sea el campo, cuanto menor es la deformación inducida por el esfuerzo de corte. La Figura 3.13 muestra las curvas para los experimentos de recuperación de cedencia para diferentes valores de un

campo magnético aplicado. Cuando se utiliza un campo magnético bajo, la deformación como una función del tiempo aumenta linealmente con el tiempo, cuando el esfuerzo de corte deja de aplicarse, la deformación se mantiene casi sin cambios. En este caso, no se produce cedencia-recuperación, como se muestra en la Figura 3.13(a). Cuando se utiliza un campo magnético más elevado, la deformación aumenta bruscamente y luego gradualmente. Cuando el esfuerzo de corte deja de aplicarse, la deformación decae exponencialmente a medida que aumenta el tiempo. En este caso, se produce una recuperación de la cedencia, sin embargo, no llega a cero, como se muestra en la Figura 3.13 (b), (c) y (d).

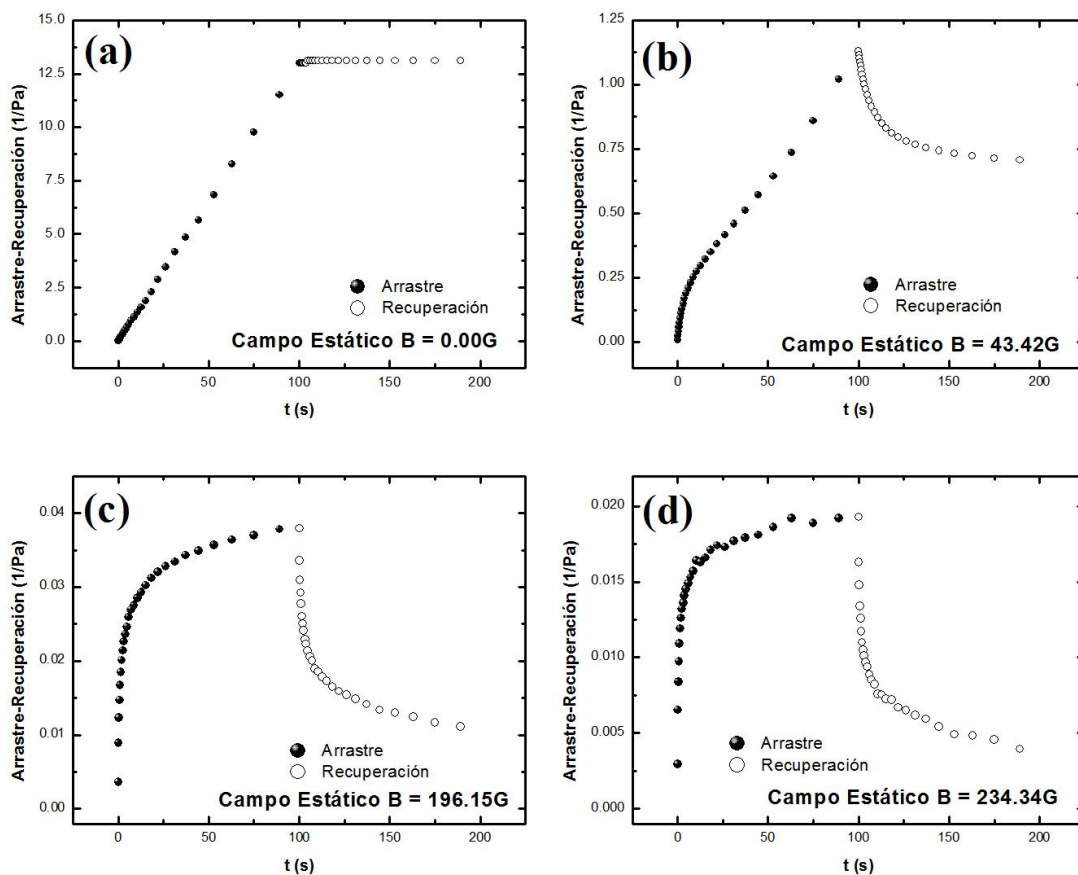


Figura 3.13. Graficas de recuperación de cedencia (Creep-Recovery) para diferentes intensidades de campo magnético. (a) en ausencia de campo magnético, (b) $B=43.42$ G, (c) $B=196.15$ G y (d) $B=234.34$ G.

En Figura 3.14 se muestra la recuperación como una función del campo magnético. Se observa que la recuperación toma un valor cercano del 80% conforme

se aumenta la intensidad del campo magnético. En Figura 3.15 se muestra la viscosidad obtenida a partir de los experimentos de recuperación de cedencia.

Se realizaron también, mediciones reológicas cuando el sistema se expone a una velocidad de corte oscilatoria, donde la frecuencia varía con el tiempo. En las pruebas típicas, cuando la frecuencia aumenta, el módulo de elasticidad G' disminuye, mientras que el módulo de viscosidad G'' aumenta, por lo tanto, hay una frecuencia en la que hay una intersección y $G'=G''$. La Figura 3.16 muestra el comportamiento de G' y G'' como una función de la frecuencia para varias intensidades de campo magnético. La frecuencia donde se produce la intersección cambia hacia valores más altos conforme el campo magnético aumenta. La Figura 3.17 muestra el comportamiento del punto de intersección como una función de la intensidad del campo magnético.

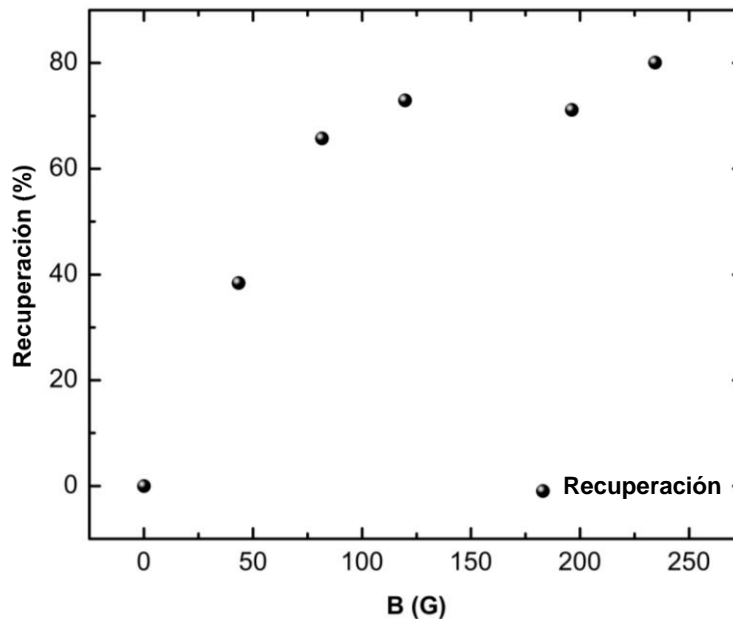


Figura 3.14. Grafica % de recuperación (Recovery) para diferentes intensidades de campo magnético.

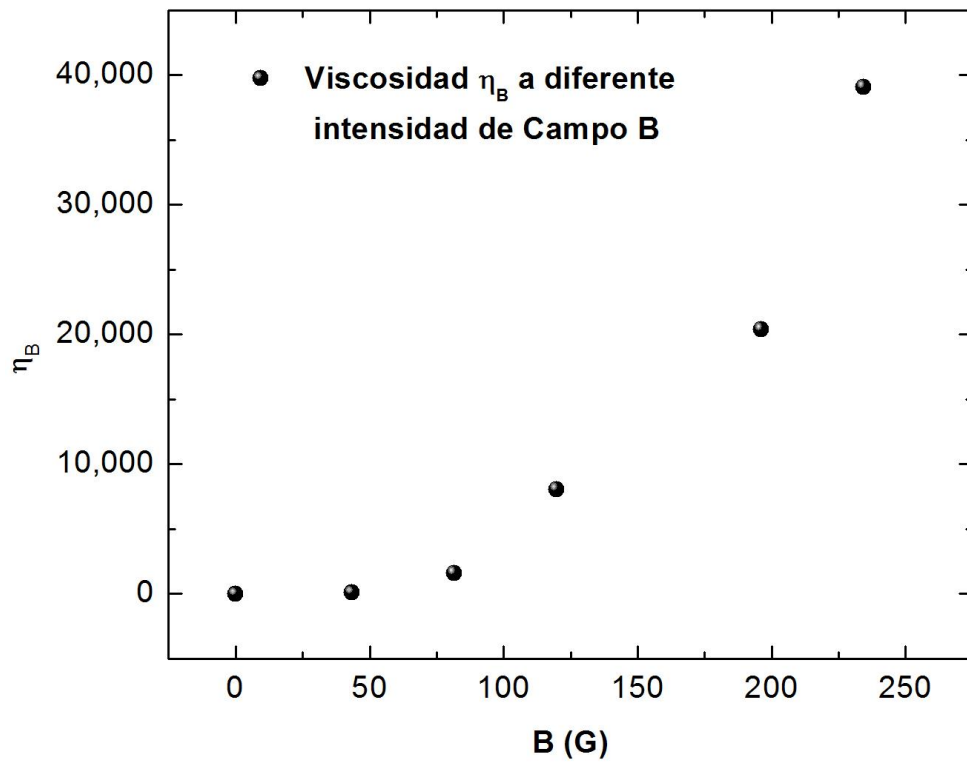


Figura 3.15. Viscosidad (η_B) como función del campo B obtenida de la prueba recuperación de cedencia.

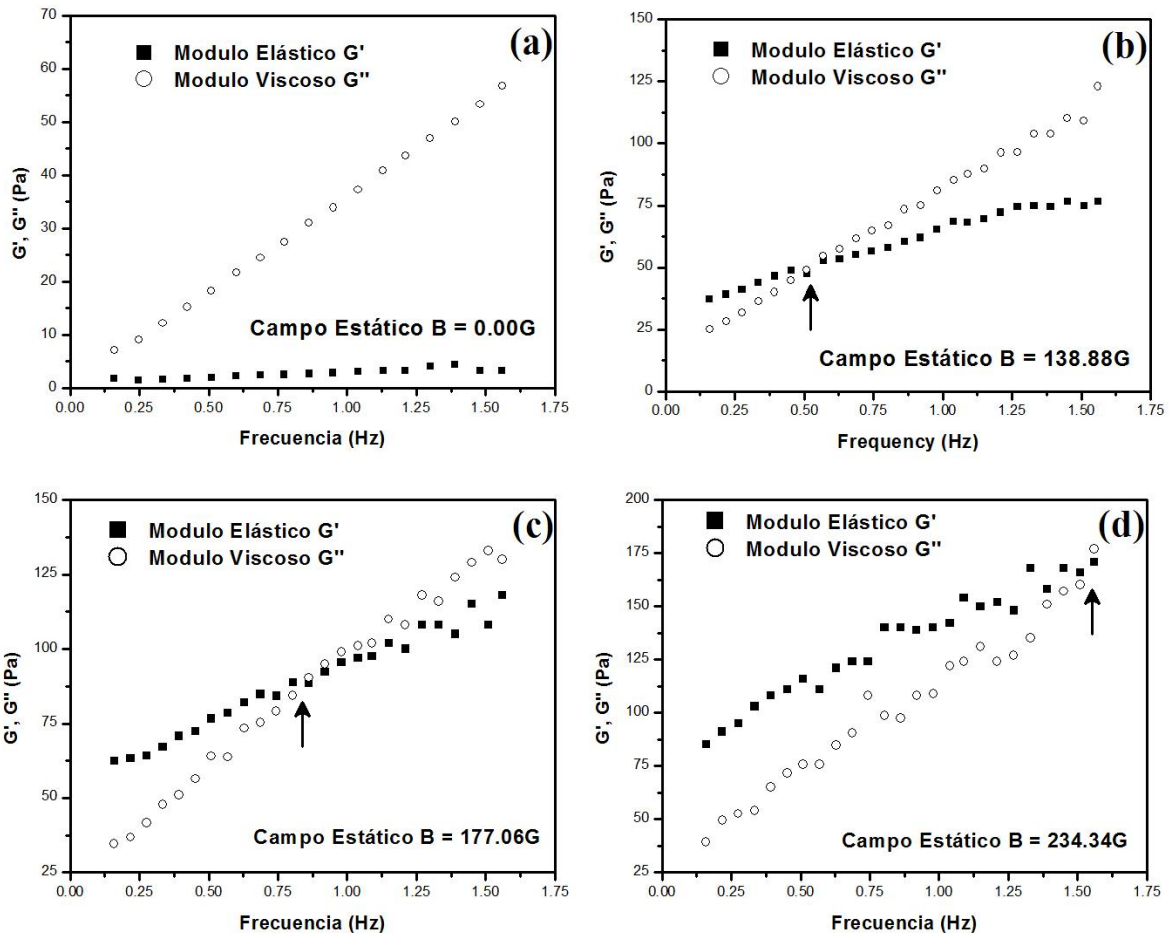


Figura 3.16. Modulo elástico G' y viscoso G'' como función de la frecuencia para diferentes intensidades de campo magnético. (a) Sin campo magnético, (b) $B=138.88\text{ G}$, (c) $B=177.06\text{ G}$ y (d) $B=234.34\text{ G}$.

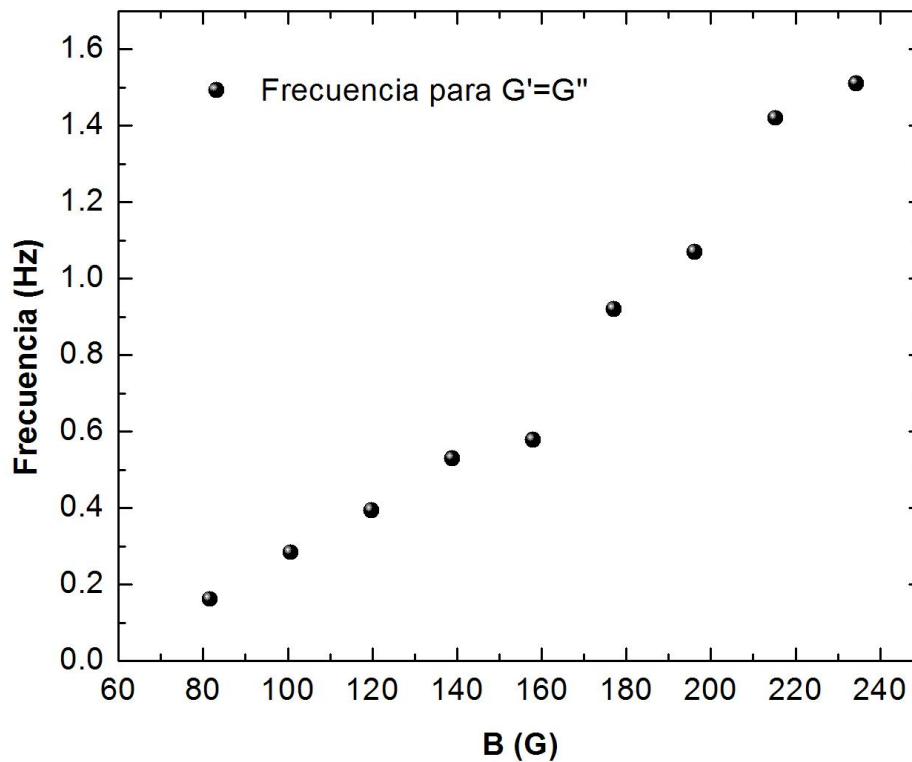


Figura 3.17. Frecuencia de intersección como función de la intensidad del campo B. El punto de intersección se mueve a frecuencias más altas conforme la intensidad del campo magnético aumenta.

3.2.2. Campo estático y campo de perturbación sinusoidal

En la referencia [12], se demostró que un campo sinusoidal causa efectos notables sobre la viscosidad efectiva de dispersiones de partículas no brownianas. En esta sección, se presenta un estudio relacionado utilizando partículas que son dos órdenes de magnitud más pequeñas en un intento por determinar si un campo sinusoidal podría conducir a cambios en el comportamiento reológico del sistema. Se realizaron mediciones reológicas, sometiendo simultáneamente un fluido MR a un campo estático y un campo sinusoidal de baja amplitud, que fue considerado una perturbación.

A continuación se describe la forma en que la amplitud y la frecuencia de la perturbación afecta a los valores del esfuerzo de cedencia en un fluido MR que se

elaboró. La Figura 3.18 muestra el comportamiento del esfuerzo de cedencia como una función de la frecuencia de perturbación. En estos experimentos, el campo estático se mantuvo a 142,69 G, mientras que la amplitud de la perturbación magnética se mantuvo a 15,40 G, 10,70 RMS, que es 7.5% del campo estático. El rango de frecuencias estudiado fue entre 0.19 Hz y 200 Hz. No se observó un comportamiento crítico como una función de la frecuencia, como se esperaba a partir de los resultados anteriores para la estructura y viscosidad efectiva utilizando dispersiones compuestas de partículas más grandes [11,12]. El esfuerzo de cedencia disminuye monótonamente en función de la frecuencia.

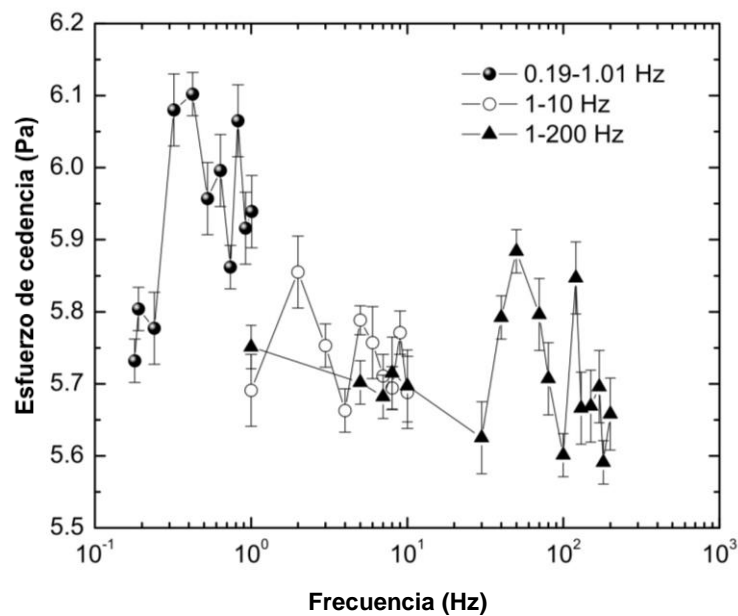


Figura 3.18. Esfuerzo de cedencia como función de la frecuencia de la perturbación.

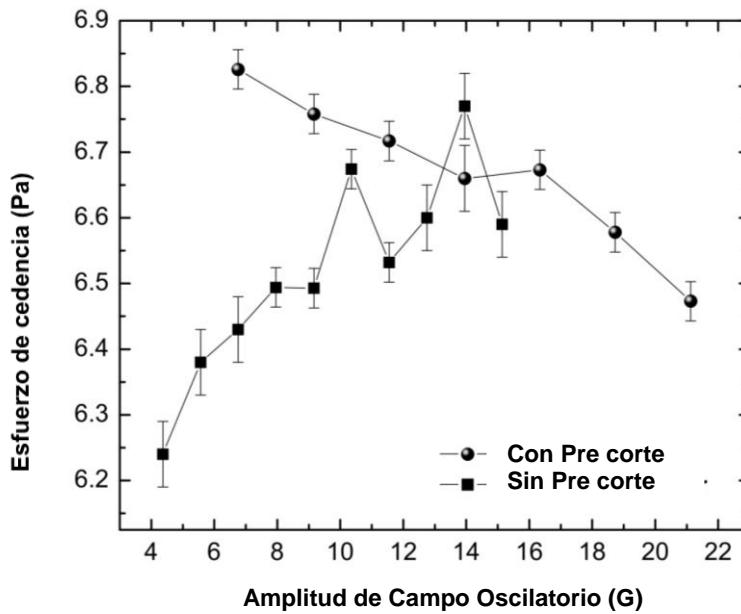


Figura 3.19. Esfuerzo de cedencia como función de la amplitud de la perturbación.

La Figura 3.19 muestra el comportamiento del esfuerzo de cedencia τ_0 como una función de la amplitud de la perturbación del campo, manteniendo los otros parámetros fijos. El esfuerzo de cedencia aumenta a medida que la amplitud de la perturbación se incrementa. Se esperaba este comportamiento porque la amplitud de la oscilación de la cadena crece a medida que la amplitud de la perturbación crece, permitiendo a las cadenas estar más cerca una de otra y, en consecuencia, permitiendo la formación de estructuras más largas, de cadenas más gruesas. Cadenas más largas y más gruesas ofrecen más resistencia a la deformación causada por el esfuerzo de corte, por lo que el esfuerzo de fluencia aumenta a medida que la perturbación aumenta.

Cuando una muestra se somete a un corte constante en el estado de preacondicionamiento, se observa un comportamiento muy interesante. A bajas amplitudes de la perturbación de campo, la combinación del campo estático, pre-corte (preshearing) y la perturbación aumentan los valores de τ_0 en relación con el caso en el que sólo el campo estático está presente. Sin embargo, con el aumento de la amplitud de la perturbación, el esfuerzo de cedencia disminuye de tal manera que

más allá de una cierta amplitud de perturbación, los valores de esfuerzo de cedencia obtenidos son más pequeños que los correspondientes al caso sin preshearing.

3.3 Distribuciones de longitud de la cadena

La Figura 3.20 muestra los ensambles típicos de cadenas. Aunque una pequeña fracción de las partículas están aisladas, la mayoría forman cadenas de diferentes longitudes, las cadenas más cortas son más numerosas que las más largas. Para determinar las distribuciones de las longitudes de las cadena para diferentes intensidades de campo magnético, se llevó a cabo una serie de experimentos con diferentes intensidades de campo. La Figura 3.21 muestra algunos histogramas seleccionados correspondientes a diferentes valores de los campos magnéticos. Todas las distribuciones de esta serie muestran un comportamiento exponencial de la forma

$$f(l) = A_e \exp(-\alpha l), \quad (1)$$

donde A_e y α son funciones de los parámetros experimentales: el campo magnético, la concentración de partículas, la viscosidad del líquido, etc.

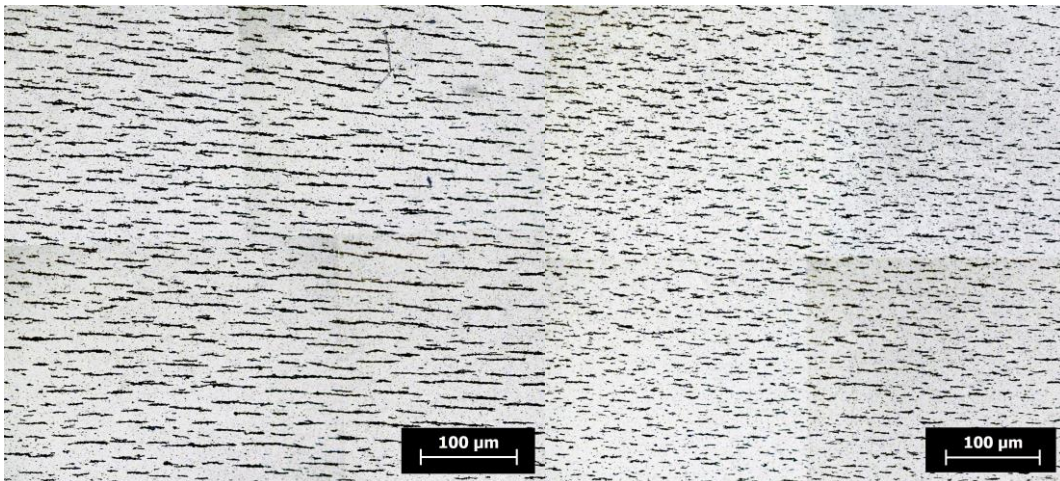


Figura 3.20. Formación de cadenas cuando el sistema esta en presencia de un campo magnético, derecha B=100 G, izquierda B=260 G. Ambas muestras con una concentración de partículas de 0.12.

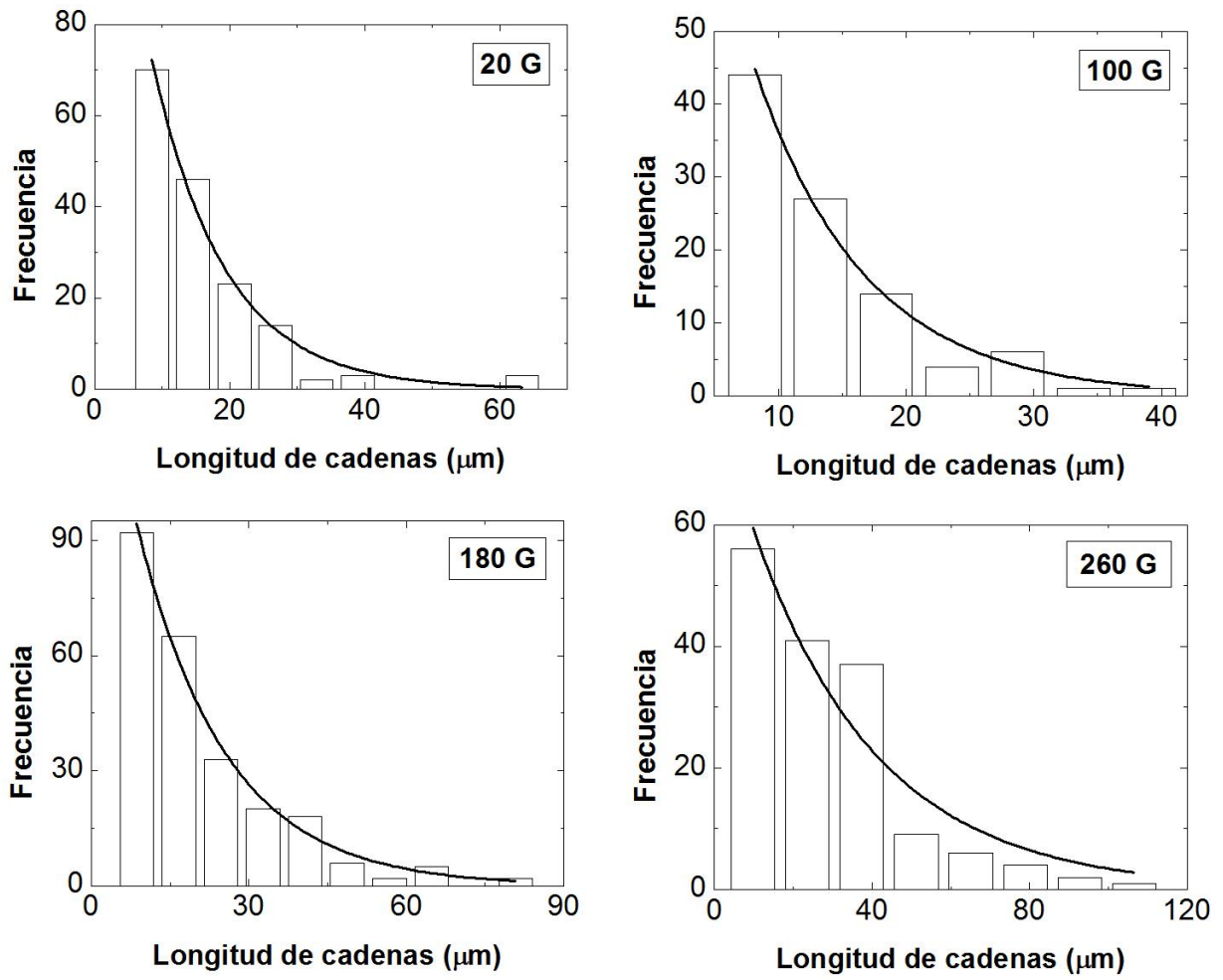


Figura 3.21. Histogramas de longitud de cadenas a distintas intensidades del campo.

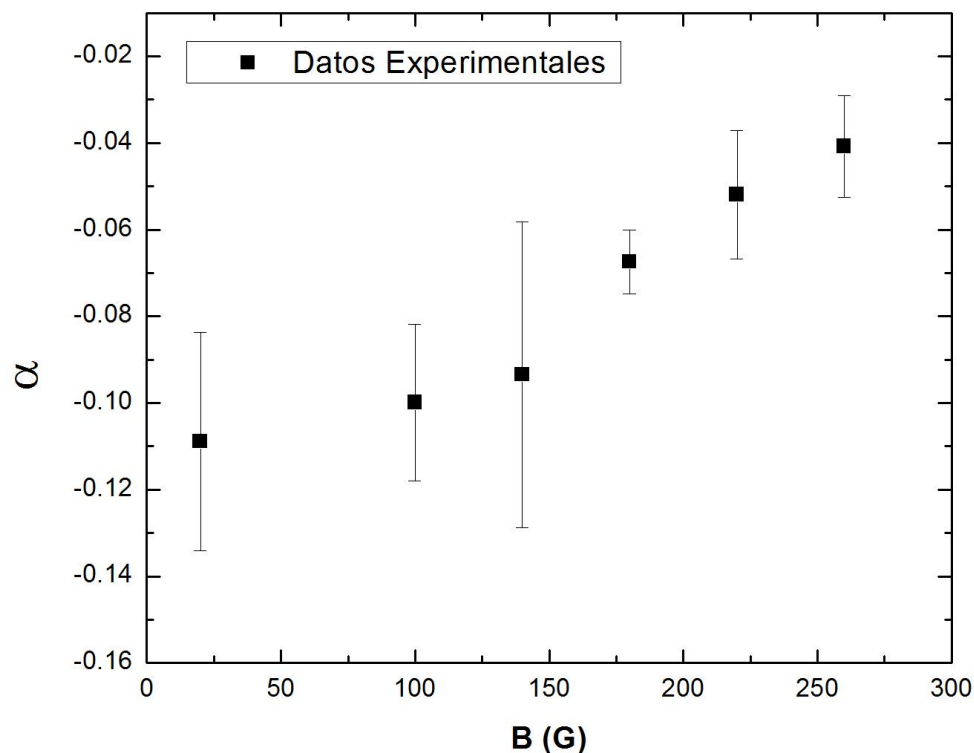


Figura 3.22. Parámetro α como función del campo magnético.

Para comparar los cambios inducidos por los campos magnéticos sobre la distribución, se determinó el promedio de la tasa de cambio de las exponenciales en las mismas condiciones. En la Figura 3.22 se muestra el parámetro α como una función de la intensidad del campo magnético. La tasa de cambio disminuyó a medida que el campo magnético aumenta. Para esta serie, el parámetro α es una función lineal del campo magnético, como se puede observar en la Figura 3.20. Como la intensidad del campo magnético aumenta, el número de cadenas disminuye debido a que la distribución se desplaza hacia cadenas más largas. Se realizó una serie de experimentos para diferentes concentraciones de partículas; las distribuciones se describen también por distribuciones exponenciales.

Desde un punto de vista teórico, la distribución de longitudes de cadena se puede conseguir mediante la búsqueda de las condiciones que reduzcan al mínimo la energía libre de un ensamble de cadenas limitados a un número fijo de partículas [27-32]. En general, se trata de un problema complicado, sin embargo a partir de observaciones experimentales se pueden realizar algunas simplificaciones. Cuando

el campo magnético está activado, las partículas se agregan muy rápidamente debido a la agregación axial, sin embargo, una vez que las partículas forman cadenas, las interacciones entre estas cadenas disminuyen muy rápidamente a medida que aumenta la longitud de la cadena. Por lo tanto, las cadenas forman un sistema que se puede considerar, como primera aproximación, como un producto ensamblado de las cadenas que no interactúan. La función de partición de la mezcla de cadenas es

$$Z = \prod_{n=1}^{n_{max}} \frac{q_n^{M_n}}{M_n!} \quad (2)$$

donde q_n es la función de partición de una cadena con n partículas, M_n es el número de cadenas de longitud n , y n_{max} es el número de partículas de las cadenas más largas.

La función de partición configuracional para una cadena es

$$q_n = \sum_i \exp \left[-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right]. \quad (3)$$

Donde ε_i es la energía configuracional, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Podemos sustituir la sumatoria anterior por un solo término, si consideramos que en el límite de n grandes la mayor contribución proviene del término con la energía promedio [33], entonces la función de partición para una sola cadena la podemos aproximar a

$$q_n = \exp \left[-\frac{\bar{\varepsilon}}{k_B T} \right], \quad (4)$$

donde $\bar{\epsilon}$ es la energía configuracional promedio. Para una propuesta de la energía promedio, en una primera aproximación, despreciamos todas las interacciones más allá de los vecinos más cercanos. Por lo tanto, la función de partición para una cadena puede ser aproximada por

$$q_n = \exp \left[-\frac{\varphi(1,2)+\varphi(2,3)+\dots+\varphi(n-1,n)}{k_B T} \right] \quad (5)$$

donde $\varphi(j, j + 1)$ denota la energía de enlace para el par de partículas unidas j y $j+1$. Si además proponemos que $\varphi(1,2) = \varphi(2,3) = \dots = \varphi(n - 1, n) = \varphi$, suponiendo que las partículas son homogéneas,

$$q_n = \exp \left[-\frac{(n-1)\varphi}{k_B T} \right]. \quad (6)$$

Esta expresión para la función de partición está de acuerdo con el resultado obtenido en la Referencia [14].

La distribución de longitud de cadenas puede ser obtenido a partir del proceso minimizar la energía libre de Helmholtz,

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (7)$$

del ensamble de cadenas bajo la restricción de la conservación de partículas, N número total de partículas, indicada por

$$N = \sum_{n=1}^{n_{max}} n M_n. \quad (8)$$

De la función de partición (Ec. (2)) y el uso de la expresión para la función de partición de una sola cadena (Ec. (6)), la energía libre de Helmholtz está dada por

$$\frac{F}{kT} = \sum_{n=1}^{n_{max}} \left[M_n \ln M_n - M_n - M_n \frac{(n-1)\varphi}{k_B T} \right], \quad (9)$$

donde usamos la aproximación de Stirling para expandir el factorial.

A continuación, se procede a encontrar un M_n que reduce al mínimo la energía libre y está limitada a la conservación de las partículas que se indican en la ecuación (8). Se propone una posible solución tomado M_n por

$$M_n = \exp\left(\frac{\varphi}{k_B T}\right) \exp\left[-n\left(\frac{\varphi}{k_B T} + \lambda\right)\right], \quad (10)$$

donde λ es un multiplicador de Lagrange.

Si las longitudes de cadena son mucho mayores que las dimensiones de las partículas, entonces, la conservación de las partículas puede ser aproximada por una integral, esto es

$$N = \int_0^{\infty} l \exp\left(\frac{\varphi}{k_B T}\right) \exp\left[-l\left(\frac{\varphi}{k_B T} + \lambda\right)\right] dl = \frac{\exp\left(\frac{\varphi}{k_B T}\right)}{\left(\frac{\varphi}{k_B T} + \lambda\right)^2} \quad (11)$$

Donde l es la trayectoria a lo largo de las cadenas.

El número de cadenas N_c puede obtenerse de

$$N_c = \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{\varphi}{k_B T}\right) \exp\left[-l\left(\frac{\varphi}{k_B T} + \lambda\right)\right] dl = N \left(\frac{\varphi}{k_B T} + \lambda\right) \quad , \quad (12)$$

donde se ha usado la ecuación (11). De lo anterior, se obtiene la siguiente relación importante:

$$\bar{L} = \frac{N}{N_c} = \frac{1}{\frac{\phi}{k_B T} + \lambda}. \quad (13)$$

Donde \bar{L} es la longitud de cadenas promedio.

Por otro lado, en un volumen total V_T de un fluido MR que consiste en partículas esféricas de radio a , el número total de partículas N está dada por

$$N = \frac{3\phi V_T}{4\pi a^3}, \quad (14)$$

donde ϕ es la fracción en volumen de partículas en el fluido.

Por lo tanto, la distribución de longitud de cadenas, ecuación (10), está dada por

$$M_l = \frac{3\phi V_T}{4\pi a^3 (\bar{L})^2} \exp\left(-\frac{l}{\bar{L}}\right), \quad (15)$$

donde hemos utilizado la ecuación (13). Este resultado teórico concuerda con los resultados experimentales para el sistema estudiado en la ref. [34] y resultados teóricos previos [29,35,36].

3.4 Discusión teórica

En esta sección, se trata la descripción de la tendencia general del esfuerzo de cedencia estático en función del campo estático. A partir de los resultados experimentales, se observó que el esfuerzo de cedencia crece muy lentamente hasta que se alcanza una intensidad de campo de aproximadamente 75 G; encima de este valor del campo magnético, el esfuerzo de cedencia crece más rápidamente. Por lo

tanto, parece que hay un campo magnético umbral. Se propone la descripción de este comportamiento en términos de las características de los agregados.

Consideremos una medida del esfuerzo de cedencia llevado a cabo por un reómetro rotacional utilizando la geometría de placas paralelas. En la Referencia [8] se propone que el esfuerzo de corte τ se calcula como el producto de la densidad superficial de las cadenas ρ_s y de la fuerza restauradora \mathbf{F}_r producida por una cadena cuando se deforma por un esfuerzo en la dirección del flujo, es decir,

$$\tau = \rho_s \mathbf{F}_r. \quad (16)$$

Para calcular ρ_s , es necesario conocer la distribución de longitudes de cadenas. Se da por supuesto que todas las cadenas formadas por las partículas abarcaron las placas del reómetro. Sin embargo, como hemos mostrado en la sección anterior, cuando una muestra de baja concentración de partículas se expone a un campo magnético las cadenas formadas exhiben una distribución de longitudes exponencial. Por lo tanto, sólo una fracción del total de cadenas son lo suficientemente largas para cubrir el espacio entre las placas; estas cadenas se oponen a la tendencia a deformar el sistema debido al esfuerzo de corte.

Teniendo en cuenta la distribución de las longitudes de cadenas, la fracción de partículas que forman enlaces entre las placas, $\Phi(\bar{L})$, considerando h la separación entre las placas, se puede obtener

$$\Phi(\bar{L}) = \frac{\int_h^\infty \frac{3\phi V_T}{4\pi a^3 (\bar{L})^2} l \exp\left(-\frac{l}{\bar{L}}\right) dl}{\int_0^\infty \frac{3\phi V_T}{4\pi a^3 (\bar{L})^2} l \exp\left(-\frac{l}{\bar{L}}\right) dl} = \left(\frac{h}{\bar{L}} + 1\right) \exp\left(-\frac{h}{\bar{L}}\right). \quad (17)$$

Para brechas cortas, $\Phi(\bar{L})$ crece muy rápidamente a medida que aumenta \bar{L} ; para una brecha mayor, $\Phi(\bar{L})$ no sólo crece a un ritmo reducido, sino que también

incluye una región donde no hay fracción significativa de las cadenas que atraviesan las placas. El número de partículas que se agrupan en cadenas que son lo suficientemente largas para abarcar las placas, $N_p = N\Phi(\bar{L})$, donde N está dada por la ecuación (14),

$$N_p = \frac{3\phi Ah}{4\pi a^3} \Phi(\bar{L}), \quad (18)$$

donde hemos utilizado $V_T = Ah$, siendo A el área de la placa, y h la separación entre las placas. Con partículas N_p , es posible formar $N_p/(h/2a)$ cadenas que abarcan las placas, (ver Ec. (7) y Ec. (8)). Finalmente, la densidad superficial de las cadenas se da como

$$\rho_s = \frac{3\phi}{2\pi a^2} \left[\left(\frac{h}{\bar{L}} + 1 \right) \exp\left(-\frac{h}{\bar{L}}\right) \right]. \quad (19)$$

En este resultado, la distribución de las longitudes de las cadenas es una función de la longitud de cadenas promedio \bar{L} . Implícitamente a través de esta cantidad, la distribución es una función de la concentración de partículas, campos magnéticos, la viscosidad del líquido y el tiempo.

La fuerza restauradora \mathbf{F}_r de una cadena bajo esfuerzo de corte es la componente tangencial de la fuerza magnética [8]. La fuerza magnética \mathbf{F}_m que actúa sobre la i -ésima partícula con momento dipolar \mathbf{m}_i dentro de un campo magnético \mathbf{B}_j producido por la j -ésima partícula está dada por el gradiente negativo de la energía potencial magnética, es decir,

$$V_m = \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_j = \frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m}_i \cdot \left(\frac{3(\mathbf{m}_j \cdot \hat{r}_{ij})\hat{r}_{ij} - \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} \right), \quad (20)$$

donde \mathbf{r}_{ij} es el vector entre el centro de la i -ésima y el centro de la j -ésima partícula y μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío. En nuestro caso, las partículas del sistema están expuestas a un campo magnético efectivo espacialmente homogéneo; por lo tanto, como una primera aproximación, consideramos los momentos dipolares inducidos en las partículas de la misma intensidad, es decir, $\mathbf{m}_i = \mathbf{m}_j$. Si la fuerza magnética se expresa en coordenadas polares, obtenemos de la Ec. (20) en $\mathbf{F}_m = -\nabla(V_m)$:

$$\mathbf{F}_m = -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \frac{1}{r_{ij}^4} [(3\cos^2\theta - 1)\hat{r}_{ij} + (\sin 2\theta)\hat{\theta}]. \quad (21)$$

Esta ecuación nos relaciona la interacción entre partículas vecinas. En nuestro caso, el efecto principal ésta en la dirección angular, ya que las partículas interaccionan, entre ellas, y con un campo externo en una dirección preferencial.

La fuerza restauradora se define como $F_r = \mathbf{F}_m \cdot \hat{\theta}$. Considerando que para dos partículas unidas, $r_{ij} = 2a$, obtenemos

$$F_r = -\frac{3\mu_0 m^2}{4\pi} \sin(2\theta) \frac{1}{(2a)^4}. \quad (22)$$

El signo negativo indica que la fuerza restauradora se opone a la deformación. Por lo tanto, la fuerza restauradora F_r , depende del momento magnético m , el radio de la partícula a , y el ángulo θ formado por las cadenas con respecto a la dirección del campo magnético.

Finalmente, usando las ecuaciones (16), (19) y (22), se obtiene una expresión general para la magnitud del esfuerzo de corte

$$\tau = \frac{9\phi\mu_0 m^2 \sin(2\theta)}{128\pi^2 a^6} \left[\left(\frac{h}{L} + 1 \right) \exp\left(-\frac{h}{L} \right) \right]. \quad (23)$$

La diferencia entre la ecuación (23) y otras expresiones propuestas, es el término entre corchetes, que corresponde a la fracción efectiva Φ de las partículas que forman enlaces a través de la brecha.

Cuando las cadenas están expuestas a un esfuerzo de corte perpendicular al campo estático, se deforman en un ángulo que está inclinado con respecto a la dirección del campo magnético. Las interacciones magnéticas son atractivas sólo para una gama de valores de ángulo. Después de un ángulo crítico θ_c , las interacciones se vuelven repulsivas, las cadenas se rompen y el sistema comienza a fluir. El esfuerzo de cedencia τ_0 es el valor del esfuerzo de corte que es lo suficientemente alto para producir rupturas de cadenas. Por lo tanto, la ecuación (23) da τ_0 para nuestro modelo, si θ es sustituido por θ_c . Varios estudios han calculado el ángulo crítico; uno de tales estudios propone que $\tan \theta_c = \sqrt{1/2}$, por lo tanto, $\theta \approx 35.26^\circ$ [8].

El momento dipolar magnético \mathbf{m} en términos de la magnetización \mathbf{M} para partículas esféricas está dado por $\mathbf{m} = 4/3 \pi a^3 \mathbf{M}$. Dado un campo magnético efectivo \mathbf{H}_{ef} , la magnetización es $\mathbf{M} = \chi_p \mathbf{H}_{ef}$, donde χ_p es la susceptibilidad magnética. Por lo tanto, el esfuerzo de cedencia se puede escribir como

$$\tau_0 = \frac{\phi \mu_0 \sin(2\theta_c) \chi_p^2 H_{ef}^2}{8} \left[\left(\frac{h}{L} + 1 \right) \exp \left(-\frac{h}{L} \right) \right]. \quad (23)$$

El esfuerzo de cedencia depende directamente del campo magnético y la longitud de cadena promedio. El campo magnético es un parámetro controlado externamente. Sin embargo, la longitud de cadena media se determina comúnmente en una medición separada. En un estudio previo [11], analizaron un sistema de partículas dispersas en aceite y se encontraron que la longitud media de la cadena sigue leyes de escalamiento. En particular, cuando se utiliza sólo un campo estático,

la ley de escalamiento es $\bar{L} \sim H_s^{1.33}$. Si la longitud de las cadenas promedio es función del campo estático sigue una ley similar en nuestro sistema. Por lo tanto, se propone la siguiente expresión para el esfuerzo de cedencia (yield stress):

$$\tau_0 = AH_{ef}^2 \left[\left(\frac{Bh}{HC} + 1 \right) \exp \left(-\frac{Bh}{HC} \right) \right], \quad (25)$$

donde A, B, y C son constantes desconocidas. Esta ecuación predice que τ_0 depende directamente del campo magnético y la separación entre las placas.

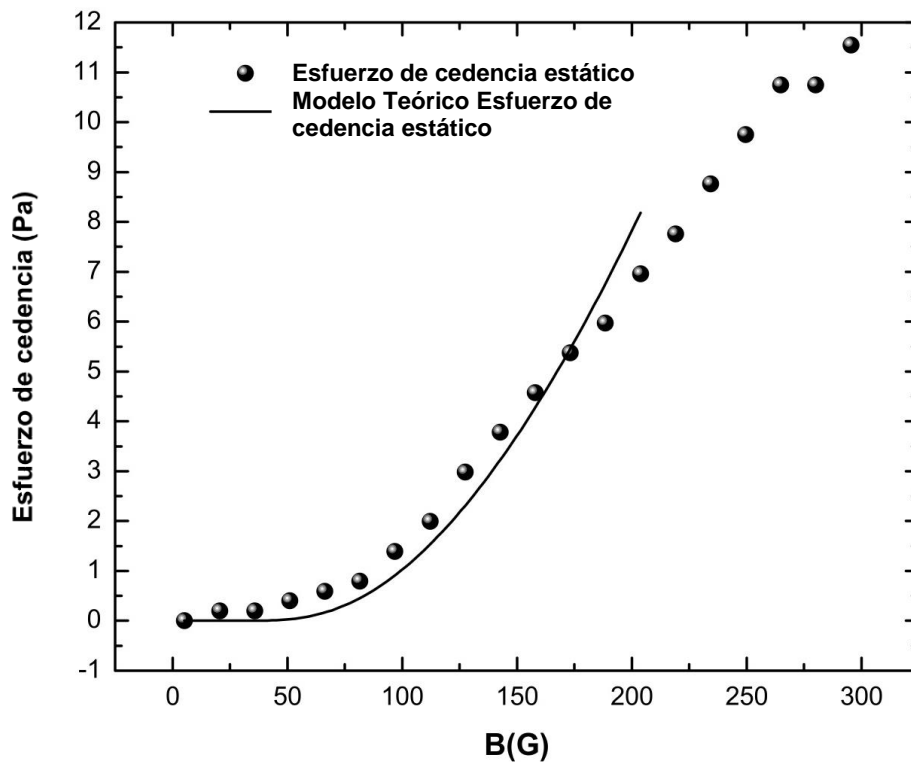


Figura 3.21. Comparación entre los datos experimentales y el modelo teórico. La línea sólida es el ajuste del modelo considerando A, B y C como parámetros desconocidos.

La Figura 3.21 compara las mediciones de esfuerzo de cedencia y el modelo a que se refiere en la ecuación (25), considerando A, B, y C como parámetros desconocidos.

Tabla 3.2. Estadística del ajuste mostrado en la Figura 3.21.

Número de puntos	14
Grados de libertad	12
Chi-cuadrada reducida	0.32891
Residuos Suma de cuadrados	3.94697
R-cuadrada	0.9435

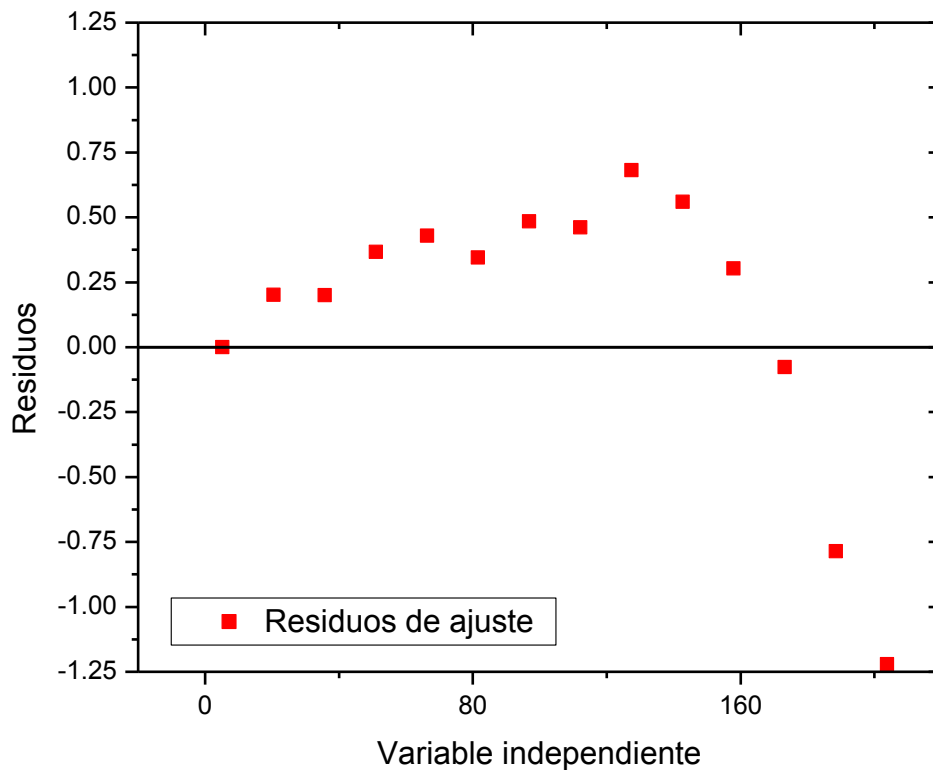


Figura 3.22. Residuos de la comparación entre los datos experimentales y el modelo teórico. Considerando a C, A y B como parámetros desconocidos.

En la Figura 3.23 se observa la curva de ajuste considerando A y B como parámetros desconocidos y C como un parámetro conocido que consideramos es el mismo que el encontrado para el sistema estudiado en Referencia [11]. Ambos ajustes están de acuerdo con mediciones experimentales del esfuerzo de cedencia, en particular, muestran que un umbral de campo magnético existe en aproximadamente 75 G; por arriba de este umbral, el esfuerzo de cedencia aumenta más rápidamente a medida que el campo magnético aumenta. Este comportamiento es similar al exhibido por un sistema de partículas más grandes. [11]

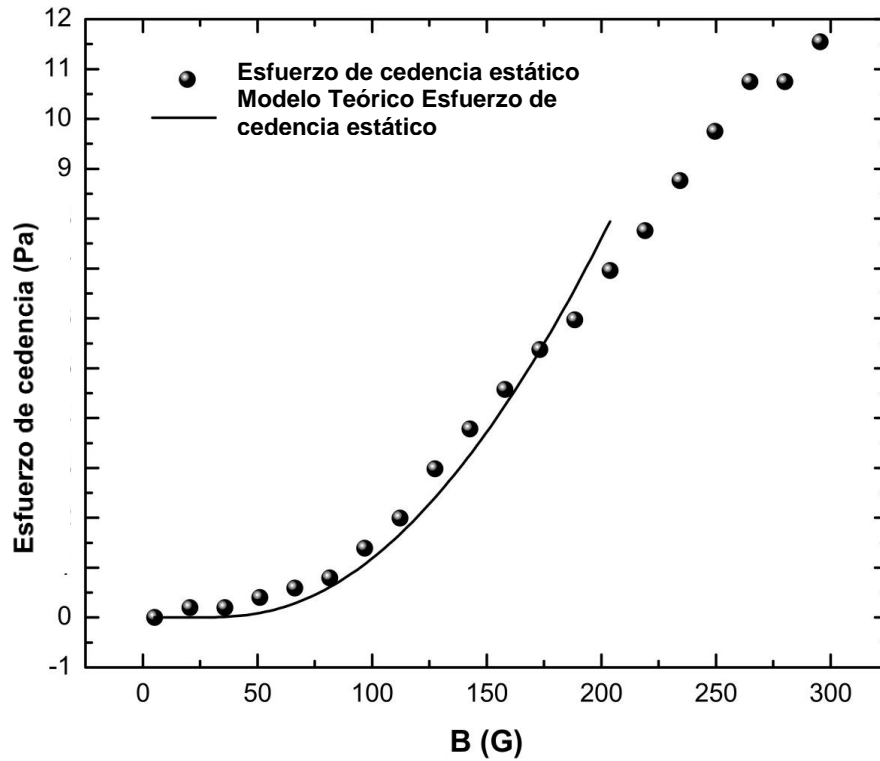


Figura 3.23. Comparación entre los datos experimentales y el modelo teórico. En este caso, considerando a C conocido y, A y B como parámetros desconocidos.

Tabla 3.3. Estadística del ajuste mostrado en la Figura 3.23.

Número de puntos	14
Grados de libertad	11
Chi-cuadrada reducida	0.23457
Residuos Suma de cuadrados	2.58023
R-cuadrada	0.95971

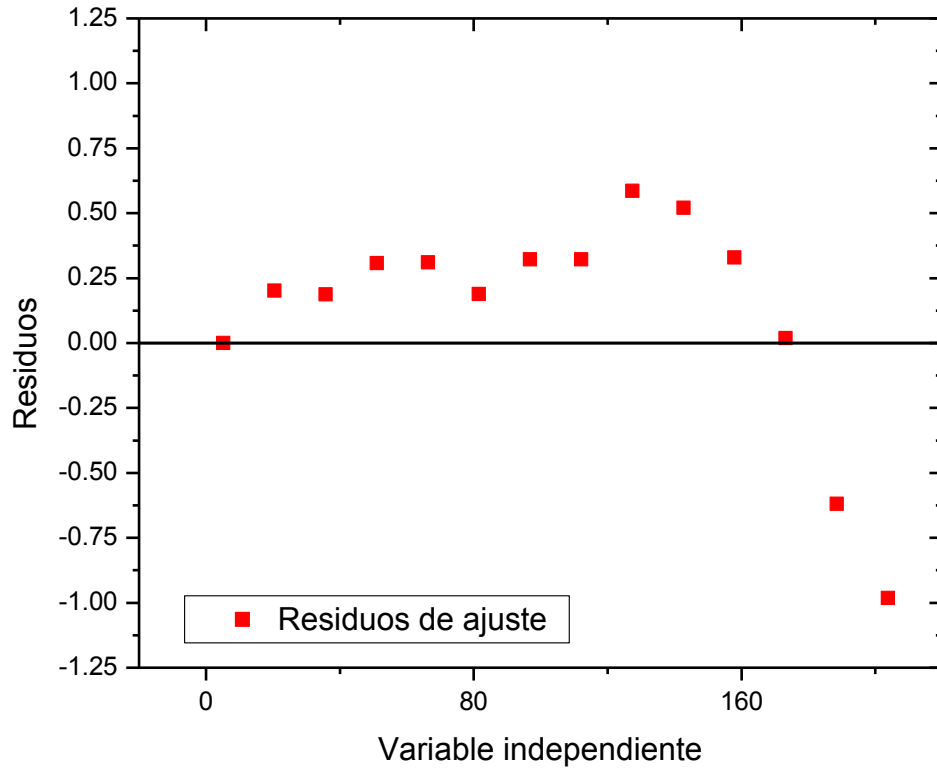


Figura 3.24. Residuos de la comparación entre los datos experimentales y el modelo teórico. Considerando a C conocido, A y B como parámetros desconocidos.

En cuanto a la utilización de un campo alterno además de un campo estático, nuestros resultados experimentales muestran que los efectos del primero sobre el comportamiento reológico son bastante pequeños. Del mismo modo, este fenómeno se atribuye a fluctuaciones térmicas que disminuyen la acción de la perturbación sinusoidal con el objetivo de favorecer la agregación lateral. Para determinar si la energía térmica es importante en nuestro experimento, se calcula el parámetro λ , que es la relación entre la energía magnética U_m de dos partículas magnéticamente unidas y la energía térmica $k_B T$, es decir, $\lambda = U_m/k_B T$. Este parámetro es importante, ya que determina si se produce la agregación. Si λ es aproximadamente mayor que la unidad, entonces la agregación es posible, de lo contrario, cuando λ es aproximadamente menor que la unidad, los movimientos browniano impiden la agregación. La energía magnética entre dos partículas viene dada por

$$U_m = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{m})^2}{r^5} - \frac{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{m})}{r^3} \right], \quad (26)$$

donde \mathbf{r} es el vector de desplazamiento entre los centros de las partículas y la \mathbf{m} es el momento dipolar magnético que es inducido por el campo magnético \mathbf{H}_0 . El momento magnético de las partículas esféricas de radio a se obtiene de $\mathbf{m}=\nu\chi_p\mathbf{H}_0$, donde χ_p es la susceptibilidad magnética de las partículas y $\nu = 4\pi a^3/3$ es el volumen de una partícula. Por lo tanto, la energía magnética para un par de partículas unidas orientadas a lo largo de la dirección del campo donde $r=2a$ es $U_m=\mu_0\pi a^3 M^2/9$. Por lo tanto, el parámetro λ se escribe como

$$\lambda = \frac{\mu_0\pi a^3 M^2}{9k_B T}. \quad (27)$$

La evaluación de λ para nuestro sistema con un campo magnético de 80G produce $\lambda \approx 10^3$; para los campos más bajos, λ disminuye muy rápidamente. Aunque las interacciones térmicas no impiden la agregación, no pueden ser ignorados debido a que causan fluctuaciones en las cadenas. Dado que se observó pequeños cambios debidos al campo alterno, es posible que las interacciones térmicas disminuyen la eficacia de las oscilaciones angulares producidos por el campo alterno en vez de mejorar la agregación, como se observó en una dispersión de partículas no browniano [11].

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se estudió un fluido magneto-reológico a base de partículas submicrométricas de magnetita y sílice. El trabajo comprende la síntesis de las partículas magnéticas, la preparación del fluido magneto-reológico, la caracterización reológica del sistema y la propuesta de un modelo teórico del esfuerzo de cedencia basado en la distribución de las longitudes de los agregados formados por las partículas.

El proceso seguido para la obtención de partículas usado para preparar el fluido magneto-reológico, dió partículas de forma esférica y con una dispersión de tamaños relativamente pequeña. El proceso empieza por la obtención de partículas de magnetita nanométricas a partir de la coprecipitación de cloruros férrico y ferroso, que luego son recubiertas de sílice por medio del método de sol-gel. Se obtuvieron partículas magnéticas recubiertas con sílice. El tamaño obtenido es de aproximadamente 480 nm.

Los estudios de reología confirman que la dispersión de partículas magnéticas en aceite de sílicon se comporta como un fluido magneto-reológico típico, esto es,

tiene un comportamiento newtoniano en ausencia de campo magnético y desarrolla un esfuerzo de cedencia cuando se le aplica un campo magnético externo.

Cuando el fluido magneto-reológico solo se expuso a un campo estático, se encontró que el surgimiento del esfuerzo de cedencia no es lineal, se encontró que existe un campo magnético umbral que permite diferenciar dos regiones de comportamiento cualitativamente diferente. En la primera, el esfuerzo de cedencia crece muy lentamente a medida que el campo magnético aumenta. Después de que se alcanza un umbral de campo magnético, el esfuerzo de cedencia crece más rápidamente a medida que el campo magnético aumenta.

El modelo teórico que hemos desarrollado para la tensión de fluencia, predice lo que hemos observado experimentalmente [37,38] Este modelo está basado en la observación experimental de que las longitudes de las cadenas formadas por las partículas debido al campo magnético, presentan una distribución exponencial que decae. De hecho hemos obtenido expresiones teóricas que concuerdan con la distribución exponencial, más aún, encontramos que la razón de decaimiento es el inverso de la longitud promedio. [37,38]

De los resultados del comportamiento reológico de nuestro fluido bajo una combinación de campos, uno estático y el otro senoidal, se encontró que los cambios en el esfuerzo de cedencia son menos notables de lo esperado con base en los resultados previos de estudios de agregación de las partículas bajo perturbaciones magnéticas. [37,38] La inesperadamente baja respuesta a la perturbación de campo parece haberse originado a partir de las fluctuaciones térmicas, como muestra el análisis de la comparación de la energía magnética y la térmica.

Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser usados para describir el comportamiento tanto de la estructura como de las propiedades físicas de sistemas magneto-reológicos bajo campo magnéticos y concentración de partículas bajos.

Como una perspectiva de trabajo a futuro, está el uso de otras formas de perturbación para modificar la estructura y propiedades físicas de dispersiones de partículas brownianas de forma más efectiva que la producida por campos oscilatorios.

Bibliografía

- [1] Q.H. Nguyen, S.B. Choi, *Smart Materials and Structures* 21 (2012) 015012.
- [2] C. Chen, W.-H. Liao, *Smart Materials and Structures* 21 (2012) 025014.
- [3] F. Vereda, J. de Vicente, J.P. Segovia-Gutiérrez, R. Hidalgo-Alvarez, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 425002.
- [4] W. Jinag, Y. Zhang, S. Xuan, C. Guo, X. Gong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 3246.
- [5] A. Milecki, M. Hauke, *Mechanical Systems and Signal Processing* 28 (2012) 528.
- [6] J. Rodríguez-López, L. Elvira Segura, F. Montero de Espinosa Freijo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 222.
- [7] R. Tao, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001) R979.
- [8] J. Vicente, M.T. López-López, J.D.G. Durán, F. González-Caballero, *Rheologica Acta* 44 (2004) 94.
- [9] G.K. Auernhammer, D. Collin, P. Martinoty, *Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 204907.
- [10] G. Yang, B.F. Spencer Jr., J.D. Carlson, M.K. Sain, *Engineering Structures* 24 (2002) 309.
- [11] F. Donado, U. Sandoval, J.L. Carrillo, *Physical Review E* 79 (2009) 011406.
- [12] F. Donado, U. Sandoval, J.L. Carrillo, *Revista Mexicana de Física* 57 (2011) 426.
- [13] D. Kittipoomwong, D. Klingenberg, *Journal of Rheology* 49 (2005) 1521.
- [14] R. M. Cornell, in: *The Iron Oxides*, U. Schwertmann. 2nd ed. (WILEY-VCH, Federal Republic of Germany, 2003) p. 509.
- [15] M.D. Alcalá, J. M. Criado, C. Real, T. Grygar, M. Nejezchleba, J. Subrt, E. Petrovsky. *J. Mater. Sci.* 39. 2365-2370 (2004)
- [16] S. Melle, G. G. Fuller, M. A. Rubio. *PHYSICAL REVIEW E* (61) 4, 4111-4117 (2000).
- [17] M.E. Mendoza, F. Donado, R. Silva, M.A. Pérez, J.L. Carrillo. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 927–931 (2005).

- [18] R. Raible, K. Hamann. *Adv. Colloid Interface Sci.* 13, 65. (1980).
- [19] N. Tsybokawa. *Prog. Polym. Sci.* 17, 417. (1992).
- [20] P. Berger, N. Adelman, K. J. Beckman, D. J. Campbell, A. B. Ellis, and G. C. Lisensky. *J. Chem. Educ.*, 76, 943-948 (1999).
- [21] T. P. Raming, A. J. A. Winnubst, C. M. van Kats and A. P. Philipse. *J. Colloid Interface Sci.* **249**, 346–350 (2002)
- [22] T. Sugimoto, K. Sakata, A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* 159, 372. (1993).
- [23] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals And Applications*, (John Wiley & Sons Ltd, England 2004) p. 224.
- [24] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Third Impression (ELSEVIER Science Publishers V. B., The Netherlands 1993) p. 199.
- [25] R.G. Larson, *The Structure and Rheology the Complex Fluids*, (Oxford University Press, United States of America 1999) p. 663.
- [26] Y. Roh, H. Vali, T.J. Phelps, J.W. Moon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 3517 (2006)
- [27] M.A. Osipov, P.I.C. Teixeira, M.M. Telo da Gama, *Physical Review E* 54 (1996) 2597.
- [28] J.M. Tavares, J.J. Weis, M.M. Telo da Gama, *Physical Review E* 59 (1999) 4388.
- [29] J. Huang, P. Lai, *Physica A* 281 (2000) 105.
- [30] P.C. Jordan, *Molecular Physics* 38 (1979) 769.
- [31] A. Satoh, S. Kamiyama, *Journal of Colloid and Interface Science* 172 (1995) 37.
- [32] B.J. de Gans, N.J. Duin, D. van den Ende, J. Mellema, *Journal of Chemical Physics* 113 (2000) 2032.
- [33] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, USA, 2000.
- [34] F. Donado, J.L. Carrillo, M.E. Mendoza, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 354.
- [35] A. Milchev, Y. Rouault, D.P. Landau, *Physical Review E* 56 (1997) 1946.
- [36] Y. Rouault, A. Milchev, *Physical Review E* 55 (1997) 2020.
- [37] R. Agustín-Serano, F. Donado, E. Rubio-Rosas, *Journal of Magnetism and Magnetic*

Materials 335 (2013) 149.

[38] F. Donado, P. Miranda-Romagnoli, R. Agustín-Serano, *Revista Mexicana de Física* 59 (2013) 131.