

**BENEMERITA UNIVERSIDAD AUTONOMA
DE PUEBLA
Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas"**

**FLUIDOS ELECTRO Y
MAGNETO-REOLOGICOS: TEORIA Y
EXPERIMENTO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)**

PRESENTA

M.C. FERNANDO DONADO PEREZ

ASESORES:

Dr. JOSE LUIS CARRILLO ESTRADA

Dra. MARIA EUGENIA MENDOZA ALVAREZ

Puebla Pue. 2002

Agradecimientos

A mis asesores, Dr. José Luis Carrillo Estrada y Dra. María Eugenia Mendoza Alvarez, por la dirección de esta tesis. Su experiencia, dedicación y estímulo fue de gran valía para mi en los momentos más oportunos. Espero haber aprovechado lo más posible su excelente labor de formación. Por su apoyo incondicional, sinceramente gracias.

Por supuesto agradezco a la Universidad Autónoma de Puebla, en ella he recibido toda mi formación académica y científica. Primero en la Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas y luego en el Instituto de Física, en ambos lugares encuentre las condiciones óptimas para mis estudios. Estoy orgulloso de haberme formado en esta Universidad.

Son varios los maestros y compañeros a los que agradezco que hayan intervenido en mi formación académica, algunos incluso me honran con su amistad. A todos ellos gracias.

Agradezco al Dr. Rutilo Silva González su colaboración y sus valiosos comentarios en el análisis mediante SEM de las partículas y al Dr. Elías López Cruz por su colaboración en los experimentos de termodifusividad y sus comentarios críticos.

También agradezco a la UAP el apoyo económico recibido a través del proyecto VIEP-UAP-CONACyT II64G01. Al CONACyT, beca 94060 y proyecto 32100-E. Sin estos apoyos no hubiera sido posible mi formación.

A mis compañeros y amigos del Instituto. A mi amigo y compadre Jaime por su amistad y ayuda y a Julio Villegas Mirelles por su amistad y consejos para el desarrollo de uno de los programas de cómputo utilizado en una de las fases de la tesis. A Augusto Zavala Juárez por sus siempre motivantes pláticas.

A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron al desarrollo de este trabajo, mi agradecimiento más sincero.

Por supuesto agradezco el apoyo sin límites de mi esposa y mis padres.

Resumen

Estudiamos teórica y experimentalmente fluidos electro-reológicos (ER) y fluidos magneto-reológicos (MR), los cuales son dispersiones de partículas micrométricas en líquidos viscosos. Una de las características distintivas de estos fluidos reológicos es que en presencia de un campo eléctrico o magnético, según sea el caso, cambian drásticamente sus propiedades físicas. Para la preparación de las partículas, desarrollamos métodos de coprecipitación química, seguida de descomposición térmica de los precipitados, tanto para el caso de partículas ferroeléctricas (titanato de Bismuto) como para el caso de partículas magnéticas (óxidos de Hierro), homogéneas en tamaño y forma. Preparamos fluidos ER y MR dispersando las partículas en diferentes líquidos y estudiamos las estructuras que se forman inducidas por el campo aplicado. Identificamos los patrones generales de formación de estructura. Encontramos que la estructura del sistema está compuesta de aglomerados con características polifractales. Realizamos simulaciones numéricas basadas en dinámica molecular para analizar los arreglos posibles en un espacio confinado. Caracterizamos las propiedades geométricas de los aglomerados que conforman la estructura, bajo diferentes condiciones de campo y temperatura. Suponiendo que el sistema está caracterizado por una sola dimensión fractal, derivamos una función de distribución en términos de las variables más importantes. Mediante una aproximación de medios efectivos y la función de distribución, calculamos las propiedades elásticas de los fluidos MR y de transporte térmico de los fluidos ER. Finalmente, analizamos los procesos de agregación que dan origen a la estructura, y encontramos que mediante las características fractales de las etapas de agregación es posible caracterizar de manera muy general los patrones de formación de estructura. Encontramos que el comportamiento polifractal de los agregados de partículas es una característica que comparten los sistemas ER y MR con otros fluidos complejos.

Lista de publicaciones generadas durante el desarrollo de este trabajo.

1. **Dynamic elastic properties of magneto-rheological slurries**, F. Donado, M.E. Mendoza, and J.L. Carrillo, *Physica A* **295**, 81 (2001).
2. **Sound propagation in magneto-rheological suspensions**, F. Donado, J.L. Carrillo, and M.E. Mendoza, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2153 (2002).
3. **Thermal properties of an electro-rheological fluid based on $Bi_4Ti_3O_{12}$ ceramics powders**, F. Donado, M.E. Mendoza, V. Dossetti, E. Lopez-Cruz, and J.L. Carrillo, *Ferroelectrics*, **270**, 93 (2002).
4. **Synthesis and characterization of micrometric ceramic powders for electro-rheological fluids**, M.E. Mendoza, F. Donado, and J.L. Carrillo, *J. Phys. Chem. Sol. (en arbitraje)*.
5. **Fractal patterns and aggregation processes in rheological dispersions**, J.L. Carrillo, F. Donado, and M.E. Mendoza, *Phys. Rev. Lett. (en arbitraje)*.
6. **Aggregation processes and physical properties in electro-rheological fluids**, F. Donado, M.E. Mendoza, and J.L. Carrillo, *Phys. Rev. B (en arbitraje)*.
7. **Magnetite microcrystals for magneto-rheological fluids**, M.E. Mendoza, F. Donado, R. Silva, and J.L. Carrillo, *Rev. Mex. Fis (en arbitraje)*.
8. **Fractals patterns, clusters dynamics and physical properties of magneto-rheological dispersions**, M.E. Mendoza, F. Donado, and J.L. Carrillo, *Phys. Rev. E (en arbitraje)*.

Contenido

Resumen	ii
Contenido	iii
Introducción	1
1 Antecedentes	4
1.1 Fluidos electro-reológicos y fluidos magneto-reológicos	4
1.1.1 Naturaleza de las partículas	4
1.1.2 La componente líquida	7
1.2 Parámetros y características relevantes	9
1.2.1 Tamaño y forma de las partículas	9
1.2.2 Fracción de volumen	9
1.2.3 Campo aplicado	10
1.2.4 Efecto de fronteras	11
1.3 Propiedades físicas	12
1.4 Modelos de dispersiones reológicas	14
2 Preparación de fluidos ER y MR	24
2.1 Preparación y caracterización de partículas micrométricas	25
2.2 Reactor de flujo segmentado	27
2.2.1 Funcionamiento del reactor	27
2.2.2 Obtención de oxalato de Calcio	29
2.2.3 Estudios de microscopía electrónica de barrido	30
2.2.4 Conclusiones generales	33
2.3 Partículas ferroeléctricas: titanato de Bismuto	34
2.3.1 Características del titanato de Bismuto	36
2.3.2 Obtención de $Bi_4Ti_3O_{12}$ por coprecipitación química	36
2.3.3 Caracterización y tratamiento térmico de las partículas	37
2.3.4 Resultados de microscopía electrónica de barrido	38
2.4 Partículas magnéticas: óxidos de Hierro	45
2.4.1 Características de algunos óxidos de Hierro	46

2.4.2	Obtención de óxidos de Hierro por coprecipitación química	47
2.4.3	Caracterización de las partículas	48
2.5	Fluidos ER y MR	52
3	Patrones de estructura en fluidos ER y MR	56
3.1	Observación de patrones de estructura	56
3.2	Sistemas ER	59
3.3	Sistema MR	66
4	Teoría y experimento de fluidos reológicos	75
4.1	Propiedades estructurales	76
4.1.1	Fracción de volumen ocupado por la fase sólida y la densidad efectiva de la dispersión	76
4.1.2	Simulación numérica	78
4.2	Patrones de estructura	84
4.2.1	Características geométricas de los aglomerados	85
4.3	Cálculo de propiedades físicas	91
4.3.1	Propiedades elásticas	93
4.3.2	Propiedades ópticas	101
4.3.3	Difusividad térmica	105
4.4	Procesos de agregación	111
	Conclusiones	120
	Bibliografía	123
A	Velocidad de propagación de vibraciones	129
B	Fundamentos teóricos	134
B.1	Algunos conceptos de sólidos, fluidos y elasticidad	134
B.2	Sistemas desordenados	137
B.3	Respuesta lineal	137
B.4	Medios efectivos	140
B.5	Algunos conceptos de sistemas dinámicos	144

Introducción

Los fluidos electro-reológicos (ER) y magneto-reológicos (MR) son dispersiones de micropartículas polarizables en un líquido, cuyas propiedades dieléctricas [magnéticas] contrastan fuertemente con las de las partículas. Comúnmente este líquido es un aceite inorgánico [1, 2, 3]. También se han reportado sistemas que consisten de una sola fase [4], e incluso materiales donde las dos fases son líquidas [5], pero los de mayor interés son los constituidos por dispersiones.

Un fluido ER o MR en presencia de un campo eléctrico o magnético y dependiendo de la intensidad de éste, cambia reversiblemente o casi reversiblemente y de manera notable sus propiedades mecánicas [1, 2, 6, 7, 8]. Bajo la acción de un campo aplicado, las partículas se polarizan, y las interacciones entre ellas conducen a la formación de estructuras alargadas en la dirección del campo aplicado. Por supuesto, estas estructuras son las responsables de los cambios reológicos que experimentan los sistemas ER y MR, por ejemplo, un aumento de varios órdenes de magnitud en el módulo cortante [1, 3, 8, 9, 10]. El tamaño de las partículas, del orden de decenas de micras, hace poco relevantes las fluctuaciones térmicas. Optimizando las características geométricas de las partículas, los líquidos en los que están dispersas y las intensidades de los campos aplicados, los cambios son tan notables que el sistema sufre una transición de líquido a sólido, en tiempos del orden de unas cuantas decenas de milisegundos [1]. Otras propiedades físicas que experimentan cambios bajo la aplicación de un campo son, la respuesta dieléctrica o magnética, la transmitividad óptica, la difusividad térmica, el módulo elástico, etc.[2, 6, 11, 12, 13].

Obviamente, la complejidad de los fluidos reológicos involucra una gran riqueza física y plantea un gran número de interrogantes de investigación básica [14], por ejemplo, aún no se sabe cómo tratar con exactitud la no linealidad de las interacciones entre las partículas, en una estructura inhomogénea, mediada por la presencia del líquido, o cuáles son los patrones generales de formación de estructura y cómo éstos determinan las propiedades físicas del sistema; cuál es el papel que tienen las simetrías básicas de las partículas y sus interacciones, en la determinación de los patrones de estructura, etc. [15].

El cambio reológico que presentan estos fluidos, también ha despertado por supuesto un gran interés por la gran diversidad de posibles aplicaciones. Se pretende utilizarlos para el control eléctrico de dispositivos mecánicos. Por ejemplo, se podrían usar directamente para controlar un flujo en una válvula hidráulica, para transmitir movimiento en un embrague, o aprovechar que puede modularse su viscosidad y usarlos en sistemas de frenado, amortiguadores, suspensiones, etc [16]. Recientemente se estudia su empleo en sistemas de pulido de dispositivos ópticos [17]. Sin embargo, su uso potencial no se limita a sistemas mecánicos sino también de otro tipo, por ejemplo, se ha sugerido que un sistema ER se puede utilizar en la fabricación de un conductor de resistencia variable [6, 7].

Estamos interesados en los fluidos reológicos desde el punto de vista de la investigación básica, por lo que enfocamos nuestra atención en algunas de las interrogantes arriba mencionadas. Nuestro estudio contiene los aspectos teórico y experimental y el objetivo general fue el de **investigar cuáles son los patrones más generales de formación de estructura en los fluidos reológicos, cómo estos patrones están determinados por las propiedades físicas de las partículas, y cómo es posible describir las propiedades físicas de estos sistemas conociendo los patrones de formación de estructura.**

Para posibilitar el estudio experimental de los patrones de formación de estructura por medios ópticos, estudiamos situaciones en las que la concentración de partículas es pequeña, en comparación con las concentraciones requeridas para algunas aplicaciones concretas. Sin embargo, en nuestra opinión, algunos de los resultados de este trabajo y nuestras principales contribuciones, pueden ser aplicables para cualquier valor de la concentración e incluso al estudio de otros fluidos complejos.

La tesis está organizada del siguiente modo:

Iniciamos con un capítulo de revisión de los antecedentes importantes en el estudio de los fluidos ER y MR. En particular analizaremos las principales conclusiones de los estudios experimentales acerca de la dependencia de las propiedades reológicas con factores como: los materiales usados, la morfología y tamaño de las partículas, las propiedades de las partículas, entre otros. Revisamos los modelos más importantes que actualmente son usados para describir los sistemas reológicos y sus limitaciones. Hacemos también una breve síntesis de los elementos más importantes de esquemas teóricos bien establecidos, en los que se basan las aproximaciones que hemos desarrollado para describir las propiedades físicas de estos sistemas, en particular, los esquemas de la teoría de respuesta lineal y la teoría de medios efectivos.

En el capítulo 2 discutimos los procedimientos mediante los cuales sintetizamos las partículas micrométricas con las propiedades eléctricas o magnéticas deseadas

y con la mayor homogeneidad posible en tamaño y forma, para evitar efectos de polidispersión. Describimos los métodos por coprecipitación química seguida por descomposición térmica, que desarrollamos para obtener partículas micrométricas de titanato de Bismuto y de óxido de Hierro. También describimos un reactor de flujo segmentado en el que reaccionan microvolúmenes de los reactivos, que desarrollamos para que las reacciones de coprecipitación fueran controladas y entonces obtener partículas más homogéneas. Discutimos los resultados de los estudios de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica de barrido para la caracterización de las partículas.

En el capítulo 3, discutimos la preparación de los fluidos ER y MR y los estudios que realizamos, usando microscopía óptica, de los patrones de la estructura formada por las partículas en presencia de un campo aplicado. Caracterizamos las propiedades geométricas de las estructuras e identificamos los patrones generales de formación de estructura.

En el capítulo 4, calculamos algunas propiedades físicas de los fluidos reológicos en términos de las propiedades de las estructuras. Discutimos en particular las propiedades elásticas y de transporte térmico. Discutimos también características generales de procesos de agregación que dan origen a la estructura de aglomerados, y la posible aplicación de este esquema de trabajo, para describir propiedades estructurales de otros fluidos complejos y sistemas relacionados. Este capítulo contiene esencialmente la discusión de nuestras contribuciones.

Finalmente, resumimos lo realizado en la tesis y comentamos las conclusiones más importantes que obtuvimos durante el desarrollo de la misma.

Se incluye un CD con una selección de videos para ilustrar varios aspectos mencionados en el trabajo.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Fluidos electro-reológicos y fluidos magneto-reológicos

1.1.1 Naturaleza de las partículas

Desde que Winslow dio a conocer el efecto reológico, es decir el cambio en las propiedades físicas de dispersiones de micropartículas en aceites [18], ha habido abundante trabajo de investigación en torno al tema.

En los comienzos de la electro-reología, se encontró una gran diversidad de sustancias que podían ser utilizadas para la fase dispersa. Entre las dispersiones que presentaban el fenómeno electro-reológico en mayor intensidad estaban aquellas basadas en partículas de sílica, vermiculita, cerámica y negro de carbón [19, 20].

Empíricamente se encontró que dispersiones a base de partículas del tamaño de micras de materiales hidrofílicos, dispersas en aceites hidrofóbicos presentan el fenómeno electro-reológico. En estas preparaciones era frecuente la adición de surfactantes, es decir, sustancias que modifican las interacciones en las interfaces. Éstos generalmente sirven para estabilizar la dispersión, pero en algunos casos, como el del agua, incrementan en algunas preparaciones la magnitud de los cambios en las propiedades reológicas. Dado que un número grande de sustancias podían ser utilizadas para la fase dispersa, en un principio se pensó que el tamaño de las partículas y la naturaleza del surfactante eran más importantes que las propiedades dieléctricas de las mismas.

La magnitud de los cambios reológicos en los fluidos ER que contienen agua como surfactante, presenta una fuerte dependencia con la cantidad de agua. Se

observa que a medida que aumenta la cantidad de agua, la intensidad del cambio reológico aumenta hasta llegar a un valor máximo y luego decrece [7, 9]. A esta clase de fluidos ER se les refiere en la literatura como fluidos ER "húmedos". Aunque generalmente la intensidad del efecto ER en estos sistemas es mayor que en aquellos sin agua, presentan características, asociadas al agua, que resultan problemáticas en el caso de que se les quiera utilizar en dispositivos mecánicos. Éstas son calentamiento y pérdida de la capacidad de respuesta con el tiempo, mayor conductividad eléctrica que en el caso sin agua y formación de aglomerados persistentes, entre otras [21]. En la época en que sólo se conocían esta clase de fluidos ER, estos problemas motivaron la búsqueda de fluidos ER que no necesitaran del agua para incrementar la intensidad del efecto ER, es decir, se buscaron fluidos ER "secos". Se encontró que las dispersiones de partículas de materiales como las zeolitas, algunos semiconductores, metales debidamente aislados para evitar un corto circuito, plásticos y el vidrio, entre otros, en un líquido adecuado, presentan el fenómeno sin la presencia de agua.

Actualmente se conocen muchas dispersiones electro-reológicas. En la tabla 1.1 se enlistan algunos de los sistemas estudiados. El fenómeno ER se puede considerar como un fenómeno rápido ya que el tiempo de respuesta es del orden de milisegundos. Sin embargo, se ha encontrado que la intensidad de la respuesta reológica, en general, no es suficientemente intensa como para que estos fluidos sean utilizados de manera sistemática en algunas aplicaciones en dispositivos mecánicos. Por eso, una parte de las investigaciones en ER se enfocan en incrementar la respuesta de esta clase de fluidos y una forma de hacerlo es mediante el uso de nuevos materiales para la fase dispersa.

Si la interacción entre partículas debida a la polarización es la base del comportamiento reológico, entonces es razonable esperar que el uso de partículas de materiales con mayor constante dieléctrica o de líquidos con menor constante dieléctrica conducirá a un incremento del fenómeno. Existen en la literatura algunos reportes de fluidos ER preparados utilizando materiales de alta polarizabilidad. Los resultados en este sentido no son concluyentes, pues aunque hay indicios de que así sucede, también los hay que lo ponen en duda. Por ejemplo, se ha observado que el empleo de óxido de Titanio como fase dispersa no lleva a un aumento sustancial de la respuesta reológica [21] a pesar de que tiene una constante dieléctrica grande (200). Algunos estudios con partículas de constante dieléctrica grande han sido reportados en [22] y [23]. En el primero se realiza un estudio de fluidos ER basados en partículas de materiales con respuesta dieléctrica grande, dispersas en aceite de silicona, sin el uso de surfactantes y usando concentraciones entre 10 y 20 por ciento en volumen. Se encontró, en contra de lo que se esperaba, que bajo campos eléctricos constantes la respuesta ER es pequeña. En cambio se observó un incremento en la respuesta reológica cuando se usó campo eléctrico alterno, hallándose que el máximo en la

misma ocurre cuando la frecuencia del campo está entre 5 y 50 Hz . En el otro estudio se reportan observaciones similares, ahí el sistema consistió en un fluido a base de partículas de tamaño promedio de $1.3 \mu m$ de titanato de Bario recubiertos con un surfactante y dispersadas en dodecano o en aceite de silicona.

<i>Partículas</i>	<i>Líquido</i>	<i>Tamaño</i> μm	<i>Frac. de vol.</i> ϕ	<i>Campo E</i> kV/mm	<i>ref.</i>
sílica	keroseno	–	>0.38	1	[18]
sílica	nafteno	–	0.2-0.46	0-3	[20]
vidrio	aceite de silicona	25	0.092	1.2	[24]
Aluminio	aceite de bomba de dif.	20	0.1 y 0.3	1.4	[25]
Aluminio-sílica	aceite mineral	100	25.3	1-3	[26]
vidrio	aceite mineral	65	0.3-0.45	0-3	[27]
PAnQR	aceite de silicona	≥ 38	0.05 - 0.35	0 - 1	[10]
TiO_2 - carbón	aceite de silicona	–	–	0-2	[28]
NaY Zeolita	aceite de parafina	–	0.1	0.7, 0.9, 1.61	[29]
titanato de Sr	aceite de silicona	–	0.2	4.2	[30]
titanato de Ba	aceite de silicona	0.8	0.2	0 - 2	[22]
titanato de Bi	aceite de silicona	–	0.2	0 - 2	[22]
niobato Pb-Mg	aceite de silicona	0.3	0.2	0 - 2	[22]
rutilo	aceite de silicona	0.6	0.2	0 - 2	[22]
resina	grasa de parafina	2 - 10	0.1	1,2,3 y 4	[22]

Tabla 1.1: Fluidos ER representativos

<i>Partículas</i>	<i>Líquido</i>	<i>tamaño</i> μm	<i>Frac. de vol.</i> ϕ	<i>Campo B</i> kA/mm	<i>ref.</i>
Hierro-carbón	aceite de silicona	5	0.46	0-0.6	[31]
$\gamma-Fe_2O_3$	aceite de transformador	0.6 - 1	0.06, 0.08 y 0.1	0 - 8	[32]
Fe_2O_3	nafteno	0.8	0.1	0-2	[33]
keroseno-Fe	agua	0.51	0.06	–	[11]

Tabla 1.2: Fluidos MR representativos

En cuanto a los fluidos magneto-reológicos, los materiales más usados son el Hierro y óxidos de éste como la magnetita (tabla 1.2).

Para el caso del Hierro, se ha reportado un proceso para obtener micropartículas esféricas y con una dispersión en tamaños pequeña, que hacen de este material una opción adecuada para preparar fluidos MR [34]. La magnetita es un material que

abunda en la naturaleza, pero también se han desarrollado métodos para obtener micropartículas. Los fluidos MR basados en estos materiales experimentan cambios reológicos intensos en presencia de campos magnéticos, más de un orden de magnitud mayor al de los fluidos ER. Muestran, sin embargo, el problema de que es difícil que las partículas se redispersen después de haber estado en presencia de un campo magnético ya que tienden a formar aglomerados persistentes debido a la magnetización remanente. Un método al que se ha recurrido para solucionar este problema es recubrir las partículas, por ejemplo con un polímero [33], con esto se aumenta la distancia entre las partículas y por lo tanto disminuye la interacción debida a la magnetización remanente.

Se pueden combinar los efectos ER y MR, en algunos casos se observa que el efecto combinado es mayor que la suma de los efectos por separado [35]. Como ejemplo de sistema donde se combinan los dos efectos tenemos que en [32] se utilizan partículas del orden de una micra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que es una fase ferromagnética, recubiertas con un activador susceptible al campo eléctrico para preparar una dispersión que presenta tanto actividad ER como MR.

Generalmente, los materiales usados para preparar fluidos electro-reológicos son dieléctricos de bajas densidad y polarizabilidad, véase la tabla 1.3. Esto da como resultado que los cambios reológicos en estos fluidos sean relativamente rápidos además de reversibles. Sólo recientemente las investigaciones se están enfocando hacia materiales de alta polarizabilidad, como los listados en la tabla 1.4. Por otro lado, los materiales que se usan para preparar fluidos MR son en general ferromagnéticos y de mayor densidad que los usados en fluidos ER, consúltese la tabla 1.5. Como consecuencia el efecto magneto-reológico es más intenso, aunque de respuesta más lenta, comparado con el efecto electro-reológico. Además en un fluido ER el fenómeno es en general reversible y en uno MR no es totalmente reversible por la existencia de la magnetización remanente.

En ambos casos una vez que se elige el material de las partículas, el siguiente problema es seleccionar el líquido adecuado para hacer la dispersión. Enseguida discutimos brevemente este punto.

1.1.2 La componente líquida

El líquido en el que están dispersas las partículas en los fluidos ER y MR desempeña un importante papel en los cambios reológicos que experimentan estos sistemas. En muchos estudios se subestima su importancia y sólo se considera su función como soporte de las partículas [34, 39]. Desde el punto de vista de posibles aplicaciones prácticas y si uno está interesado en optimizar la transición líquido-sólido, lo interesante de un fluido ER o MR es que a campo cero fluye fácilmente y cuando se

<i>Partículas</i>	<i>Densidad</i> <i>gr/cm³</i>	<i>Cons.</i> <i>dielec.</i>
Sílica	2.2	4
Vidrio pyrex	2.32	5-10 [36]
Aluminio	2.7	—
Zeolita	1.27-1.99 [37]	—

Tabla 1.3: Densidades y constantes dieléctricas de las partículas comúnmente usadas para preparar fluidos ER (datos tomados de [38]).

<i>Partículas</i>	<i>Densidad</i> <i>gr/cm³</i>	<i>Cons. dielec.</i> <i>(1Khz)</i>
Rutilo	4.26	90
Titanato de Bi	8.04	150
Titanato de Sr	5.12	300
Titanato de Ba	6.04	1000
Niobato Pb-Mg	8.02	20000

Tabla 1.4: Densidades y constantes dieléctricas de partículas alta constante dieléctrica. Datos tomados de [22]).

<i>Partículas</i>	<i>Densidad</i> <i>gr/cm³</i>
Hierro	7.9
Magnetita	5.8
Fe_2O_3	5.24

Tabla 1.5: Densidades de partículas de alta susceptibilidad magnética comúnmente usadas para preparar fluidos MR. Datos obtenidos de [38]).

expone a un campo cambia notablemente su comportamiento reológico, para este fin se requiere que la viscosidad del sistema a campo cero sea lo más pequeña posible. Ésta depende en gran medida de la fracción de volumen ocupado por la fase sólida y de la viscosidad del líquido, lo ideal es que ésta también sea lo más pequeña posible. Por otra parte, como se muestra en algunos estudios, una importante contribución en los cambios en los efectos reológicos que experimentan estos fluidos, es debida a la interacción de las estructuras que forman las partículas con la componente líquida [40, 41], por lo que a mayor viscosidad de ésta, mayor sería su interacción. De aquí se concluye que existe un valor óptimo de la viscosidad de la componente líquida para cada sistema ER o MR.

En el caso de fluidos ER es necesario que la fase líquida sea lo menos conductora posible de corriente eléctrica para reducir la potencia disipada por el sistema y el calentamiento del mismo [1]. En los fluidos ER que contienen agua como surfactante la fase líquida debe ser además hidrofóbica. Para un fluido MR no existen estas limitaciones. En ambas clases de sistemas para ciertas aplicaciones se requeriría que la componente líquida no sea corrosiva y preferentemente no tóxica además de que mantenga estables los sistemas ER o MR en un amplio rango de temperaturas.

1.2 Parámetros y características relevantes

1.2.1 Tamaño y forma de las partículas

El tamaño de las partículas es uno de los factores que más influyen en los fenómenos ER y MR. Experimentalmente se ha encontrado que para preparar fluidos ER, el tamaño de las partículas adecuado está entre 1 y 100 μm [4, 25, 42]. En tanto que para fluidos MR el tamaño de las partículas adecuado está entre 1 y 30 μm [34, 39, 43]. Se ha observado que en estos intervalos, dependiendo del conjunto de condiciones físicas, el efecto reológico alcanza su máximo [41, 44]. Para tamaños mayores de partículas la sedimentación se vuelve importante y la masa de las partículas hace que la respuesta reológica del sistema sea más lenta. En el siguiente capítulo discutimos en detalle la razón física de estas limitaciones.

1.2.2 Fracción de volumen

Un fluido ER o MR depende fuertemente de la fracción de volumen ocupado por la fase sólida. Si ésta es pequeña, entonces el efecto ER o MR es muy débil. Por otra parte si la fracción de volumen es grande entonces el efecto reológico es intenso, pero se incrementa sustancialmente la viscosidad efectiva del fluido aún sin campo

aplicado [34]. En general, se ha encontrado que los fluidos ER o MR alcanzan su máxima respuesta reológica cuando la fracción de volumen ocupado por la fase sólida está en el rango entre 0.3 y 0.4 [39].

Son escasos los reportes que estudian la dependencia del efecto ER o MR como función de la fracción de volumen. Se ha reportado el estudio experimental de un fluido MR basado en micropartículas de poliestireno con incrustaciones de magnetita [44], se encontró que para bajas concentraciones la relación entre el efecto reológico y la fracción de volumen es lineal.

El estudio por medios ópticos de las estructuras formadas por las partículas, sólo es posible si la concentración es pequeña. Esto se debe a que para concentraciones grandes estas técnicas se ven limitadas debido a la absorción óptica de las estructuras [24, 25]. Así entonces, de las observaciones para bajas concentraciones, se trata de identificar patrones generales de agregación e inferir conclusiones que sean aplicables a sistemas donde la fracción de volumen sea mayor.

1.2.3 Campo aplicado

La intensidad del campo aplicado es otro de los factores que más influyen en el efecto ER o MR. Los valores del campo eléctrico que típicamente se utilizan son de alrededor de 3 kV/mm , mientras que el de los campos magnéticos es de alrededor de 3 kO [1]. Valores de la intensidad del campo más pequeños también son utilizados, sobre todo en estudios acerca de la estructura formada por las partículas, véase las tablas 1.1 y 1.2. Valores más grandes de la intensidad del campo no son frecuentemente utilizados, aun cuando la intensidad del fenómeno ER o MR aumenta con el campo aplicado, esto se debe principalmente a dos razones: la primera es por el incremento en la potencia eléctrica necesaria para mantenerlos. La segunda es por los efectos que campos demasiado intensos pueden originar en las partículas. En fluidos ER un campo demasiado intenso puede originar el rompimiento dieléctrico en las partículas que a su vez deriva en un aumento súbito en la corriente eléctrica y en la disminución o pérdida del efecto ER. En los fluidos MR un campo muy intenso, mayor de 3 kO , lleva a la partícula cerca de su saturación magnética; en esta condición, el cambio en la respuesta reológica del sistema tiende a cero debido a la saturación magnética.

Experimentalmente se ha encontrado un cambio en la estructura que depende del modo en que se aplica el campo. En sistemas ER a bajas concentraciones y para un determinado valor del campo eléctrico, se ha observado que cuando el campo se enciende súbitamente, se forman estructuras complejas en las que abundan subestructuras delgadas que al estar interconectadas forman huecos de diferentes tamaños. En cambio si para establecer el campo se incrementa su intensidad gradualmente, las estructuras son más complejas y compactas [10, 24]. El mismo comportamiento

general ha sido observado en el sistema MR reportado en [11].

En fluidos ER, se han realizado experimentos utilizando campo constante y campo alterno. En algunos sistemas se ha observado que la intensidad del efecto reológico disminuye con el aumento de la frecuencia. En cambio en otros ocurre que la intensidad del efecto aumenta hasta llegar a un valor de saturación [3, 25, 45]. La utilización de campos variables se propuso originalmente para disminuir el desplazamiento de las partículas hacia los electrodos debido a efectos de electroforesis y dielectroforesis [22], pues se pensaba que el acumulamiento de las partículas en los electrodos disminuía el efecto ER.

1.2.4 Efecto de fronteras

El efecto de las fronteras aún no ha sido plenamente estudiado y aspectos básicos de la interacción entre las dispersiones reológicas y las superficies limitadoras aún son poco comprendidos. Sin embargo se han realizado estimaciones que sugieren que es importante el papel de las superficies y que pueden afectar hasta en un 100 % la magnitud del fenómeno ER o MR. En la ref. [26] se hizo un estudio en una dispersión ER del efecto de usar electrodos con ranuras, los mismos electrodos se usaron para aplicar el esfuerzo cortante, se observó que ranuras perpendiculares al flujo hacen que el efecto electro-reológico aumente incluso al doble, comparado con el caso sin ranuras. En el caso de fluidos ER no es fácil cambiar la interacción entre los electrodos y las partículas, ya que esencialmente la interacción se da entre ellas y su imagen electrostática en los electrodos, la cual es esencialmente la misma para todos los metales. En cambio en los fluidos MR se puede experimentar variando tanto la rugosidad de los electrodos así como la interacción de éstos con las partículas. En [33] se usó un fluido MR basado en partículas de poliestireno con incrustaciones de magnetita dispersas en aceite de silicona. Los discos por medio de los cuales se aplicó el esfuerzo cortante fueron de Hierro, acero y vidrio. Para estudiar el efecto de las interacciones entre las partículas y el material del disco, se comparó el efecto de usar discos de acero (poco activo magnéticamente) con el de usar discos de Hierro (ferromagnético), se halló que con el Hierro se obtiene el mayor efecto MR. Para estudiar el efecto de la rugosidad se compararon los resultados anteriores, en donde la rugosidad está presente, con los resultados de mediciones donde se usaron discos de vidrio, con menor rugosidad que en los otros discos, encontrándose que usando vidrio el efecto disminuye notoriamente.

1.3 Propiedades físicas

La viscosidad de las dispersiones reológicas en ausencia de campos aplicados, depende obviamente de la concentración y de las características de las componentes. En el régimen de muy baja concentración de partículas, se observa que la viscosidad depende linealmente de ésta. Este comportamiento puede describirse por la aproximación de Einstein [46],

$$\eta_{efec} = \eta_{fluid}(1 + 2.5\phi) \quad (1.1)$$

en donde η_{efec} es la viscosidad efectiva de la dispersión, η_{fluid} es la viscosidad del líquido y ϕ es la fracción de volumen ocupado por partículas. Comúnmente se acepta que esta expresión es sólo válida para fracciones de volumen menores a 0.02. Sin embargo, en algunos casos se ha reportado que la aproximación de Einstein es válida incluso para concentraciones de 0.12 [41].

Al aplicar al fluido ER o MR un campo eléctrico o magnético, según sea el caso, se observa que su viscosidad en la dirección perpendicular al campo se ve fuertemente afectada. En el caso de fluidos ER se alcanzan cambios en el módulo de cesión en el rango 3-5 *kPa* y en el caso de fluidos MR el correspondiente rango es 80-100 *kPa* [1]. En la dirección paralela al campo aparentemente no hay cambios en la viscosidad. La medición de la viscosidad efectiva del sistema en la presencia de campos externos se ha realizado usando viscosímetros especialmente adaptados para tal fin. Los viscosímetros basados en las geometrías de cono-plato y de cilindros concéntricos son los más utilizados [39, 47], aunque también son usados los viscosímetros de canal.

Como consecuencia de la formación de estructura, un sistema ER o MR, además de aumentar su viscosidad, desarrolla una resistencia a ser deformado. Esto es, si el sistema es sometido a una fuerza cortante menor que un cierto valor, llamado "módulo de cesión", más comúnmente módulo cortante, se observa que no fluye, sólo se deforma elásticamente. Si se elimina la fuerza de corte, el sistema retorna a su configuración inicial. Si la fuerza de corte es superior al módulo cortante, el sistema se deforma plásticamente. En muchas de las potenciales aplicaciones de estos fluidos en sistemas mecánicos, el módulo cortante tiene una importancia central. En varios sistemas se ha encontrado empíricamente que el módulo cortante crece en magnitud con el cuadrado de la intensidad del campo aplicado.

Las propiedades elásticas también se ven fuertemente afectadas. Se ha reportado un estudio acerca de la propagación del sonido en una dispersión MR a base de partículas de Hierro y glicerina, se halló que se transmiten, en el límite de longitud de onda larga, dos modos longitudinales, ambos dependientes de la intensidad del campo magnético aplicado y de muy diferente magnitud. Se ha propuesto que el

modo más lento se trasmite a través de la estructura [48].

Como es de esperarse los cambios experimentados en las propiedades físicas del sistema no se restringen sólo a sus propiedades mecánicas, sino que también se ven afectadas otras propiedades. Se ha estudiado en un fluido ER la dependendencia con la frecuencia de la permitividad compleja $\epsilon = \epsilon_o(\epsilon' - i\epsilon'')$, donde ϵ_o es la permitividad del vacío, ϵ' es la permitividad relativa y ϵ'' es la pérdida dieléctrica [10]. En ausencia de campo eléctrico, se encontró que la permitividad relativa disminuye con la frecuencia, en cambio la pérdida dieléctrica aumenta hasta llegar a un máximo, alrededor de 1000 Hz . Cuando el sistema se expone a un campo eléctrico de 1 $kVmm^{-1}$, se observa el mismo comportamiento general, sólo que ahora se incrementan los valores tanto de la permitividad relativa como de la pérdida dieléctrica y el máximo de ésta se mueve hacia valores más bajos, alrededor de 100 Hz . Si el valor del campo de 1 $kVmm^{-1}$ se establece por medio de incrementos de 100 Vmm^{-1} , los valores de la permitividad relativa y de la pérdida dieléctrica son menores que en el caso cuando el campo se establece en un solo paso, además el máximo de la pérdida dieléctrica ocurre en un valor intermedio entre 100 y 1000 Hz . Basados en sus resultados de microscopía óptica, proponen que mientras más compleja sea la estructura, mayor será la permitividd dieléctrica. Otra característica importante que encontraron es que inmediatamente después de remover el campo, los valores de la permitividad relativa y pérdida dieléctrica no cambian. Esto es importante ya que la medición de propiedades dieléctricas en sistemas sometidos a altos voltajes, requiere de sistemas más complicados que en el caso de que no haya voltaje aplicado.

En el trabajo reportado en [2] se estudió la magnetización de un fluido MR a base de partículas de Hierro en aceite de silicona, encontraron que el valor de saturación de la magnetización del fluido MR, M_s , es aproximadamente $\phi M_s(Fe)$, donde $M_s(Fe)$ se refiere al valor de magnetización de saturación del Hierro, y que el campo requerido para aproximarse al valor de saturación es menor que $M_s(Fe)/3$. Como es bien conocido la magnetización del Hierro aumenta rápidamente con el campo, por tanto la magnetización del fluido también aumenta rápidamente con el campo magnético.

Generalmente las dispersiones reológicas son opacas, por eso para el estudio detallado de las estructuras formadas por las partículas bajo la aplicación de un campo se han usado dispersiones conteniendo bajas concentraciones de partículas o se recurre a dispersiones donde la diferencia entre los índices refractivos de las partículas y el líquido soporte sea pequeño [6]. Para estudiar dispersiones opacas pueden usarse las técnicas de transmisión y absorción de luz. Estas técnicas aun cuando no proporcionan información detallada de la estructura, si proporcionan información importante para entender el fenómeno reológico.

Cuando las partículas están homogéneamente dispersas absorben y dispersan la

mayor parte de la luz que incide sobre el sistema. Si se enciende un campo, eléctrico o magnético según sea el caso, las partículas se empiezan a agregar formando de esta manera regiones con muy baja concentración de partículas y otras con mayor concentración. Por las regiones de menor concentración de partículas, el sistema deja pasar más luz que cuando las partículas estaban homogéneamente dispersas. Si el sistema no es demasiado grueso, el resultado de la formación de estructuras deriva entonces en el aumento de la transmisión de luz.

En la referencia [11] se reportan los resultados del estudio de la transmisión de luz en un sistema MR. Encontraron que para que la luz empiece a transmitirse a través del sistema, es necesario que el campo magnético sea mayor a un valor umbral. Para campos que se incrementan progresivamente a partir del valor umbral, la transmisión aumenta primero rápidamente y luego cada vez con menor rapidez, hasta llegar a un valor de saturación.

La dispersión de luz en estos fluidos también proporciona información relevante del fenómeno reológico. En las referencias [11, 12] se estudia la dispersión de un haz laser por una muestra delgada. El campo magnético y el haz fueron orientados en la dirección perpendicular de la muestra (en dirección de la menor dimensión de la muestra). Se encontró, en el patrón de dispersión, una transición de un estado desordenado a un estado formado por estructuras que presentan un cierto orden, separadas por una longitud característica que depende del grosor de la muestra. También fue posible determinar el tiempo que les lleva a las estructuras llegar a un estado estable. En las condiciones en que se realizan los experimentos, este tiempo fue menor a 2 segundos.

Otras propiedades físicas que dependen de la cohesión de las partículas en los aglomerados, como las propiedades de transporte térmico, pueden ser también cambiadas en las dispersiones reológicas por medio de la aplicación de campos externos [13].

1.4 Modelos de dispersiones reológicas

Las estructuras formadas por las partículas en un fluido reológico son las responsables de los cambios de la dispersión cuando un campo es aplicado [2, 44, 49]. Sin embargo, aún no existe un modelo físico capaz de cuantificar el mecanismo mediante el cual la formación de dichas estructuras afectan las propiedades del material. Algunos hechos ampliamente corroborados experimentalmente, que los modelos físicos deben contener son los siguientes.

Experimentalmente se ha observado que para bajas concentraciones de partículas,

fracciones de volumen menores a 0.01, las estructuras típicas que se forman pueden describirse como cadenas de partículas que van de un extremo a otro de la celda de observación, véase por ejemplo la ref. [25]. Si bajo esta condición al sistema se le aplica un esfuerzo cortante, mayor que el módulo de corte, las cadenas se rompen, luego se observa que los fragmentos resultantes se unen con otros para formar nuevas cadenas. En este régimen de bajas concentraciones, para fluidos ER las hipótesis siguientes son consistentes con las observaciones arriba mencionadas. Cuando hay un campo eléctrico presente las partículas se comportan como dipolos puntuales. La fase líquida de la dispersión puede entonces ser aproximada como un medio continuo descrito por una constante dieléctrica. Con base en estas observaciones y en la aproximación del *dipolo puntual* se ha propuesto el siguiente modelo: al aplicar un campo eléctrico y en ausencia de esfuerzos cortantes externos, las partículas forman cadenas que están uniformemente distribuidas en el líquido y que confieren al sistema, en alguna medida, propiedades características de los cuerpos sólidos, como la rigidez mecánica. Si se aplica al sistema un esfuerzo cortante menor que el módulo de cesión, el sistema de cadenas se deforma elásticamente. En cambio si el esfuerzo cortante es mayor, entonces las cadenas sufren primero una deformación y luego una ruptura. Como el campo eléctrico está presente, los segmentos de cadenas vuelven a formar otras que a su vez experimentarán el mismo proceso de ruptura dado que está presente el esfuerzo cortante. Así entonces, el incremento en la viscosidad efectiva tiene su origen en el esfuerzo necesario para romper las cadenas y en este sentido, los cambios reológicos tienen un origen puramente eléctrico. Este modelo se ha intentado aplicar para describir fluidos ER para fracciones de volumen mayores, sin embargo los resultados que provee no son cuantitativamente satisfactorios.

Las interacciones entre partículas son determinantes en el comportamiento físico del sistema. Una de las aproximaciones más usadas para describir la interacción entre dos partículas es considerar la fuerza entre dos dipolos

$$f = 24\pi a^2 \epsilon_o K_f' (\beta E_o)^2 / (R/a)^4 \quad (1.2)$$

donde a es el radio de la partícula, ϵ_o es la constante dieléctrica del vacío, $K_p' = \epsilon_f' / \epsilon_o$ es la componente real de la permitividad relativa del fluido, R es la distancia entre los centros de las partículas, E_o es el campo eléctrico aplicado y β es la polarizabilidad efectiva, que en la aproximación de Maxwell-Garnett está dada por [46]

$$\beta = \frac{K_p - K_f}{K_p + 2K_f}, \quad (1.3)$$

donde K_p y K_f se refieren a las constantes dieléctricas de las partículas y del fluido, respectivamente [39]. Si el efecto ER es proporcional a la intensidad de la interacción entre dos partículas, entonces de la expresión anterior se deriva que se puede aumentar el efecto ER incrementando la diferencia en las constantes dieléctricas de

las componentes, o aumentando el campo eléctrico. También se observa que el efecto ER depende del cuadrado de la magnitud del campo eléctrico.

Dado que el aumento de la interacción entre partículas depende del cuadrado de su tamaño y el número de cadenas por unidad de área depende del inverso del mismo, entonces se deduce que el efecto ER no depende del tamaño de las partículas [39]. Este modelo predice resultados aceptables cuantitativamente para fracciones de volumen pequeñas, del orden de ~ 0.01 , partículas dieléctricas con tamaños de unas cuantas decenas de micras y campos relativamente intensos. Sin embargo, para campos muy intensos o en sistemas a base de partículas en las que su conductividad eléctrica es importante, se ha observado que el efecto reológico no depende del cuadrado de la intensidad del campo eléctrico sino que depende linealmente de él [39]. Los efectos de la conductividad eléctrica son importantes para materiales como titanato de Bario, y otros de constante dieléctrica alta. Los fluidos a base de estas partículas muestran, en contra de lo que se esperaría, poca actividad electro-reológica para campos aplicados estáticos. Para campos alternos aumentan su actividad, siendo máxima para ciertas frecuencias [22]. Si se consideran los efectos de la conductividad eléctrica se puede dar una explicación cualitativa de este último comportamiento y de la dependencia lineal del efecto ER con la magnitud del campo eléctrico.

Un ejemplo de los estudios en los que se consideran los efectos de la conductividad eléctrica, es el reportado en [9]. Ahí se estudian dos dispersiones ER, una a base de titanato de Bario que es un material de elevada constante dieléctrica, y la otra a base de alúmina que es un material de baja constante dieléctrica, en ambos sistemas el líquido en el que se dispersaron las partículas fue aceite de silicona. Se encontró que el módulo de corte en el primer sistema aumenta con la frecuencia y en el otro disminuye. Suponiendo que el mecanismo de polarización es el propuesto por Maxwell-Wagner, la polarizabilidad efectiva de las partículas está dada por

$$\beta_{efec}^2 = \frac{\beta_c^2 + \beta_d^2(\omega t_{mw})^2}{1 + (\omega t_{mw})^2}, \quad (1.4)$$

donde

$$\beta_d = \frac{\epsilon_p - \epsilon_l}{\epsilon_p + 2\epsilon_l}, \quad \beta_c = \frac{\sigma_p - \sigma_l}{\sigma_p + 2\sigma_l}, \quad t_{mw} = \epsilon_o \frac{\epsilon_p + 2\epsilon_l}{\sigma_p + 2\sigma_l}, \quad (1.5)$$

donde σ se refiere a la conductividad eléctrica, los índices p y l se refieren a las partículas y a la matriz líquida, respectivamente [9]. De esta expresión puede inferirse que a bajas frecuencias, la polarizabilidad efectiva se debe al acoplamiento de las conductividades eléctricas de los componentes, que origina una conductividad efectiva del sistema líquido-partículas, y a altas frecuencias se debe principalmente al acoplamiento de las permitividades dieléctricas de los mismos. En los fluidos

ER a base de materiales de alta constante dieléctrica, como el titanato de Bario, a muy bajas frecuencias presentan débilmente el fenómeno reológico, debido a que en la polarizabilidad sólo contribuye el acoplamiento de las conductividades eléctricas. En cambio a altas frecuencias en estos sistemas aumenta notablemente el fenómeno reológico, debido a que ahora contribuye a la polarización efectiva el efecto del acoplamiento de las permitividades dieléctricas, este efecto es el dominante debido a que la permitividad dieléctrica de las partículas es grande, en comparación con la del líquido. En los fluidos ER a base de materiales de baja constante dieléctrica, como la alúmina, sucede que a baja frecuencia domina el acoplamiento conductivo, pero al aumentar la frecuencia éste disminuye y como el acoplamiento dieléctrico es pequeño el resultado final es la disminución del efecto ER.

Considerando también los efectos de la conductividad eléctrica, se ha realizado un estudio teórico de un fluido ER a base de partículas metálicas recubiertas con una capa aislante, que evita un posible corto circuito a través de las estructuras [3]. En este reporte Davis propuso la siguiente aproximación para el momento dipolar p de las partículas sin capa aislante

$$p = 4\pi\varepsilon_0 K_f R^3 \beta E_o, \quad (1.6)$$

donde R es el radio de las partículas y β es la polarizabilidad efectiva. En el caso de un campo constante β está dada por

$$\beta = \frac{\sigma_p - \sigma_f}{\sigma_p + 2\sigma_f} \quad (DC), \quad (1.7)$$

y en el caso de usar un campo alterno a frecuencia tal que los efectos de la conductividad puedan ser ignorados, se tiene que

$$\beta = \frac{K_p - K_f}{K_p + 2K_f} \quad (AC). \quad (1.8)$$

Usando esta aproximación, se puede ver que el efecto reológico de un fluido ER a base de partículas metálicas disminuye con el aumento de la frecuencia.

Para fluidos con partículas que tengan una capa aislante, por ejemplo partículas de Aluminio cuya superficie se ha cubierto con una capa de óxido, Davis propone que la polarizabilidad β está dada por

$$\beta = \frac{\kappa - 1}{\kappa + 2}, \quad (1.9)$$

donde para campo constante

$$\kappa = \frac{R\sigma_{ox}}{\delta\sigma_f} \quad (DC), \quad (1.10)$$

y para campo alterno en el límite de alta frecuencia, donde los efectos de la conductividad puedan ser ignorados,

$$\kappa = \frac{R\epsilon_{ox}}{\delta\epsilon_f} \quad (AC). \quad (1.11)$$

Para las partículas de Aluminio recubiertas con una capa de óxido, predice que el valor de κ en el límite de alta frecuencia puede ser varios órdenes de magnitud mayor que a campo constante, y por lo tanto también lo serían β , la polarización y el efecto reológico. Predice también que el aumento del efecto reológico se alcanza entre 1 y 100 Hz . En la referencia [25] se reporta el estudio experimental de este sistema y se encuentran resultados en los límites correspondientes, que validan las predicciones del modelo teórico de Davis para partículas metálicas recubiertas con una capa aislante.

La polarización de bulto de los componentes de los sistemas ER es muy importante en el fenómeno reológico, sin embargo, las predicciones teóricas de los cambios reológicos basados sólo en la polarización de bulto, cuantitativamente no concuerdan con los datos experimentales. Así otros mecanismos de polarización han sido propuestos. Entre estos tenemos la polarización interfacial de Maxwell-Wagner [6, 9, 21], ésta trata de dar cuenta de los efectos que los fenómenos de superficie tienen sobre el efecto reológico, en particular en aquellas dispersiones donde el sistema contiene surfactantes. En esta aproximación el módulo cortante del sistema ER en presencia de un campo eléctrico es proporcional a la polarizabilidad efectiva de la partículas, la cual está dada por la ecuación 1.4. También se ha propuesto que alrededor de las estructuras se forma una doble capa eléctrica inducida y mantenida por las cargas de polarización de las partículas. Además en los fluidos que contienen surfactantes a base de iones, se propone que éstos pueden viajar a lo largo de la doble capa, creando con esto un mecanismo de intercambio de momento lineal entre las diferentes capas del fluido ER en la dirección del campo eléctrico, lo que se manifiesta como un aumento en la viscosidad efectiva. En los fluidos que contienen agua como surfactante, el fenómeno reológico es aún menos entendido, entre los modelos que se han propuesto en este caso, está el que supone la existencia de puentes de agua. Según este modelo los puentes de agua son los que mantienen unidas las partículas en las estructuras, es decir no se involucran directamente las interacciones dipolares, se supone que dichos puentes son generados por un proceso de electro-ósmosis inversa [19].

En el modelo sobreidealizado de cadenas uniformemente distribuidas, éstas se repelen unas a otras en la dirección perpendicular al campo aplicado, esto debido a que las partículas se comportan básicamente como dipolos eléctricos. Experimentalmente se ha encontrado que los sistemas reológicos a muy bajas concentraciones pueden describirse por este modelo de cadenas, sin embargo en sistemas con mayo-

res concentraciones, las estructuras más estables son más complicadas y no pueden describirse como cadenas. En la referencia [10] pueden observarse esta clase de estructuras complejas para una concentración de 0.09. En la referencia [24] se estudió experimentalmente el proceso de formación de estructura, se encontró que primero se forman estructuras delgadas que luego se colapsan para formar estructuras metaestables más gruesas que finalmente derivan en estructuras gruesas y estables. Se propuso entonces el llamado *modelo de columnas*, el cual establece que en un fluido reológico en presencia de un campo, las partículas primero forman cadenas, luego éstas se colapsan para formar columnas estables. Entre los mecanismos propuestos que explican por qué las cadenas se agregan, está el que propone que este proceso se debe a fluctuaciones térmicas conocidas como fluctuaciones de Landau-Peierls [50]. Mediante cálculos de energía electrostática de arreglos de dipolos puntuales se ha encontrado que el arreglo cúbico centrado en el cuerpo, tiene la energía de configuración más baja entre los posibles arreglos de las partículas, y por tanto se esperaría que esta sea la configuración que adopten las partículas en una columna [51].

En el modelo de columnas se propone que el efecto reológico ocurre básicamente del mismo modo que en el modelo de cadenas. Es decir el incremento de la viscosidad efectiva se debe al esfuerzo necesario para romper columnas, que luego se vuelven a formar. Aunque las predicciones basadas en el modelo de columnas, para bajas concentraciones están en mejor acuerdo con los datos experimentales, factores tan importantes como el tamaño de la partícula y las propiedades del líquido siguen sin aparecer explícitamente en el modelo. Además de que las predicciones para altas concentraciones son erróneas.

Una manera de tomar en consideración tanto el tamaño de la partícula como la viscosidad del líquido, es introducir precisamente la interacción de las partículas con el líquido a través de la fuerza de Stokes, como se hace en la referencia [41]. Aunque conceptualmente significa un complemento interesante para el modelo de columnas, cuantitativamente el efecto que introduce es muy pequeño.

En reportes experimentales recientes, se ha propuesto que en el régimen dinámico, cuando el sistema se deforma continuamente debido a un esfuerzo cortante presente, las estructuras pueden describirse como anulares. Se propone un nuevo modelo del sistema ER donde el efecto reológico se debe a las interacciones, por medio de la fricción, entre estas estructuras anulares y el líquido [40, 49]. El cambio fundamental, respecto del modelo de columnas, consiste en que en este modelo no se considera la posibilidad de que las estructuras se rompan, las estructuras están pegadas a los electrodos y así la interacción de las estructuras con el líquido es determinante en el fenómeno reológico.

Limitaciones de los modelos actuales

Uno de los modelos más simples es el llamado *modelo de cadenas*, en éste se establece que bajo la acción de un campo aplicado, eléctrico o magnético, según sea el caso, las partículas se colocan una a continuación de otra formando cadenas lineales uniformemente distribuidas y orientadas en la dirección del campo aplicado [3]. Este modelo fue concebido originalmente para fluidos ER y se usa también para describir fluidos MR debido a la analogía existente entre las dos clases de sistemas.

Este modelo está basado en observaciones experimentales de sistemas reológicos con muy baja concentración de partículas y en la siguiente descripción teórica de estos sistemas. Consideremos las partículas que componen a los fluidos ER o MR, al aplicar un campo externo éstas se polarizan o se magnetizan, según sea el caso, e interactúan entre sí. En cada partícula es inducido un momento dipolar cuya magnitud está determinada por el campo en que la partícula está inmersa, este campo a su vez está determinado principalmente por el campo aplicado al sistema más una contribución debida a las partículas vecinas. Dado que el momento dipolar es lo que principalmente determina el comportamiento físico de las partículas, entonces se puede suponer que el sistema se comporta, en primera aproximación, como un conjunto de dipolos puntuales orientados en la dirección del campo aplicado. Para incluir los efectos del tamaño finito de las partículas se consideran adicionalmente interacciones del tipo de coraza dura. Bajo esta suposición dos partículas interactúan atractivamente en la dirección del campo aplicado y repulsivamente en la dirección transversal. Las interacciones atractivas favorecen la formación de estructuras alargadas en la dirección del campo aplicado, mientras que las interacciones repulsivas limitan el crecimiento de estas estructuras en la dirección transversal al campo. El resultado, según establece el modelo, es que las partículas forman cadenas lineales uniformemente distribuidas en el líquido.

Cuando el sistema se somete simultáneamente a un campo y a un esfuerzo cortante, sufre una deformación cuyas características dependen de la magnitud del esfuerzo cortante aplicado. Si el esfuerzo cortante es menor al llamado esfuerzo de cesión, la deformación es elástica, en cambio si es mayor, la deformación es plástica. En una deformación elástica las interacciones dipolares atractivas mantienen unidas a las partículas. En una deformación plástica el esfuerzo cortante es capaz de destruir parcialmente las cadenas, sin embargo debido a que las interacciones dipolares continúan, los pedazos se unen a otros pedazos y vuelven a formar cadenas, las cuales si el esfuerzo cortante persiste vuelven a experimentar una destrucción parcial.

Según establece este modelo de cadenas, los cambios en las propiedades físicas que experimenta el sistema cuando se le aplica un campo, dependen de la intensidad con que estén unidas las partículas en las cadenas. La intensidad de las uniones de las

partículas depende del momento dipolar efectivo inducido en ellas por el campo local en el que están inmersas. Si este campo local no es demasiado intenso, la magnitud de la respuesta de la partícula ante el campo es proporcional a la intensidad de éste, según se establece en la teoría de respuesta lineal, sección B.3. El campo local se debe principalmente al campo aplicado más una contribución debida a los dipolos vecinos en cuyo cálculo se puede aprovechar el que las partículas forman un arreglo cristalino.

Un ejemplo de cómo calcular el campo local y algunas de las propiedades físicas de un fluido ER utilizando este modelo de cadenas, lo proporciona Davis en la referencia [52]. Davis calcula el campo local efectivo al que están sometidas las partículas y utiliza estos resultados en el cálculo de la constante dieléctrica efectiva del sistema. Luego calcula el módulo cortante que desarrolla el sistema en términos de la energía electrostática $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}/2$. Como ésta se puede expresar en términos de la constante dieléctrica efectiva, entonces el módulo cortante se obtiene de la siguiente expresión

$$\tau = -\frac{1}{2}\varepsilon_o \frac{\partial K_{eff}(\theta_o)}{\partial \theta_o} E_o^2 \quad (1.12)$$

donde θ_o es el ángulo de inclinación de las cadenas y E es el campo aplicado.

Teóricamente se ha establecido que un modelo basado en cadenas de partículas es válido sólo cuando la concentración de la fase sólida es muy pequeña y los campos aplicados son intensos [53]. Si la concentración de las partículas en el fluido soporte no es tan pequeña ($\gtrsim 5\%$), las estructuras típicas que se forman tienen una sección transversal de algunos diámetros de partícula [24]. Considerando esto, el *modelo de columnas* establece que en el sistema se forman columnas donde las partículas se arreglan en estructuras que minimizan la energía electrostática o magnetostática, según corresponda. Tao y colaboradores calcularon la energía electrostática de varios arreglos cristalinos de las partículas y han concluido que la estructura tetragonal centrada en el cuerpo es el arreglo con menor energía configuracional [51].

Algunos experimentos sugieren que primero se forman cadenas y luego éstas se colapsan para formar columnas [24]. En este otro modelo el mecanismo por el cual el sistema aumenta su viscosidad con el campo aplicado sigue siendo básicamente el mismo que en el modelo de cadenas, es decir, el cambio en la viscosidad se debe al esfuerzo necesario para romper columnas, sólo que ahora ese esfuerzo es mayor que en el caso en el que teníamos cadenas.

Los modelos basados en cadenas o columnas que van de un extremo a otro de la celda de observación y que bajo un esfuerzo cortante estas estructuras se rompen y se rehacen una y otra vez, no son consistentes con varias de las observaciones experimentales. Mediante observaciones por microscopía óptica encontramos que

la forma más general de las estructuras no son cadenas ni columnas sino que son aglomerados con características fractales, en los capítulos subsecuentes discutiremos ampliamente estas características y sus consecuencias en las propiedades físicas de estos sistemas. Ahora discutiremos algunas evidencias que se pueden hallar en la literatura, que muestran que los modelos de cadenas y columnas no son los más adecuados para describir a los fluidos reológicos.

En el modelo de columnas se establece que en un fluido reológico al que se le aplica simultáneamente un campo y un esfuerzo cortante, las columnas se rompen y se rehacen continuamente. Por lo que no se espera que haya una marcada diferencia en la concentración de las partículas en las diferentes regiones del sistema. Sin embargo en el artículo de Shih y Conrad [41] acerca del estudio de un fluido ER, se presentan fotografías en las que podemos observar que la concentración de las partículas cerca de los electrodos es notablemente mayor que en la región entre ellos. Por lo tanto, aun cuando en el caso estático se formaran columnas que van de un electrodo a otro, bajo la aplicación de un esfuerzo cortante éstas se romperían y mientras estuviera presente el esfuerzo cortante, no volverían a formarse, contrario a lo que establece el modelo de columnas.

En el modelo de cadenas, el número de éstas es proporcional a r^{-2} , donde r es el tamaño medio de las partículas. Si r disminuye entonces el número de cadenas aumenta y por tanto también debería aumentar la resistencia que presenta el sistema a ser deformado por un esfuerzo cortante. Esto no ocurre así ya que las interacciones entre las partículas disminuyen, debido a que éstas son proporcionales a r^2 , es decir, los dos efectos se cancelan entre sí [39]. Por lo tanto, en este modelo de cadenas los cambios en la reología del material no dependen del tamaño de las partículas. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que tanto en sistemas ER como MR los cambios reológicos sí dependen del tamaño de las partículas. Por lo que un modelo de fluido reológico debe considerar explícitamente el tamaño de las mismas.

En los modelos de cadenas y de columnas, implícitamente se está suponiendo que la rapidez de deformación a la que se somete el sistema, es lo suficientemente pequeña como para despreocuparse en los cambios reológicos la contribución de la interacción entre las estructuras y el líquido debida a la viscosidad, por eso en estos modelos los cambios reológicos dependen sólo del esfuerzo necesario para romper las cadenas o columnas. En el caso de que la velocidad de deformación sea mayor se debe incluir el efecto de la viscosidad. Shih y Conrad [41] propusieron un modelo en el que la viscosidad se incluye por medio de dos términos, uno que proviene de la fórmula de Eistein de la viscosidad de una dispersión de partículas en un fluido, y otro que es proporcional a la interacción de Stokes de una partícula con el líquido. En el segundo término se está suponiendo un arreglo de las partículas de tal forma que todas interactúan con el líquido, luego entonces, se está ignorando que las partículas

forman estructuras y por lo tanto que la superficie que presentan depende de esta estructura. Por ejemplo, en estructuras con sección transversal de varias veces el tamaño promedio de las partículas, las que encuentran en la región interior de la estructura, no interactúan con el líquido, en cambio las externas sí lo hacen. Así, la contribución de la interacción entre partículas y el líquido en los cambios reológicos depende del modelo que se considere.

En un reporte reciente [48] se estudió la propagación del sonido en un fluido magneto-reológico, se halló que en el límite de longitud de onda larga, hay dos modos de propagación del sonido, ambos dependientes de la intensidad del campo magnético aplicado. Se propuso, que uno de los modos se propaga a través de la estructura y se calculó la velocidad de propagación de este modo utilizando el modelo de cadenas. Sin embargo los resultados que se encuentran discrepan en más del cien por ciento de los resultados experimentales. Por lo que el modelo de cadenas resulta deficiente en la descripción física de la propagación del sonido.

Capítulo 2

Preparación de fluidos ER y MR

Previamente mencionamos que en las dispersiones reológicas el tamaño de las partículas resulta particularmente importante. Los fenómenos reológicos se manifiestan más 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 tanto están sujetas a fluctuaciones brownianas, causadas por fuerzas estocásticas que 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 eléctrico o magnético y el efecto de ellos es arreglarlas en estructuras estadísticamente orientadas en la dirección del campo, típicamente cadenas, columnas y aglomerados. La interacción entre las partículas es proporcional al cuadrado del radio (si consideramos la interacción dipolar como la predominante y conocida la polarizabilidad molecular de las partículas). Así, por una parte la fuerza eléctrica o 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 vería reflejado en que el efecto ER o MR disminuiría con el tamaño de las partículas. En el caso de que el cociente sea menor a uno, no habría 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 [34].

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 difícilmente se moverán a través del líquido. Luego, podría esperarse que la

respuesta de dispersiones reológicas compuestas por partículas grandes fuera más lenta que para partículas más pequeñas. Aunque las dispersiones reológicas a base de partículas más grandes muestran cambios reológicos más intensos. Así entonces, la existencia del límite superior en el intervalo de tamaños, se puede entender con base en los anteriores argumentos.

El papel que juega la morfología de la partícula aún no ha sido del todo explorado. Experimentalmente se ha estudiado una dispersión ER basada en partículas cilíndricas en las que se controló la razón entre la longitud y el radio [54]. Se encontró que al aumentar esta razón, el esfuerzo cortante y la permitividad dieléctrica aumentaban. Suponiendo que los cambios reológicos que experimenta el sistema pueden explicarse por medio del mecanismo de polarización interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars, los autores encontraron evidencia que apoya razonablemente su hipótesis de que los cambios reológicos se deben primero a un efecto dieléctrico antes que a un efecto mecánico debido a la transferencia de momento entre las partículas alargadas. En cuanto a fluidos MR, la información disponible apunta a que la forma cilíndrica de las partículas no cambia la intensidad del efecto MR respecto a la forma esférica [34]. Esto aún cuando estas partículas presentan un campo coercitivo más grande, debido a su forma anisotrópica, comparadas con las esféricas[34].

2.1 Preparación y caracterización de partículas micrométricas

Dada la importancia del tamaño y morfología de las partículas con relación a los sistemas ER y MR, actualmente se investigan métodos de obtención de micropartículas en las que se puedan controlar características como permitividad dieléctrica o permeabilidad magnética [27, 34].

Nosotros estamos interesados en desarrollar métodos de preparación que nos permitan controlar la homogeneidad de micropartículas tanto en el tamaño como en la forma. Es importante que se realicen estudios de sistemas ER y 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 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 [55]. Las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción química determinan las características de las partículas. Algunas de estas condiciones están determinadas por el reactor donde tiene lugar la reacción química.

Enseguida discutimos este tema y describimos el reactor que hemos desarrollado con el fin de obtener partículas homogéneas.

Un reactor químico donde se mezclan cantidades grandes, mayores a 100 ml, de las soluciones de los reactivos y la mezcla no fluye durante la reacción química, se llama *reactor de volumen*. En cambio, un reactor químico donde se mezclan continuamente cantidades pequeñas, menores a 1 ml, de las soluciones de los reactivos y la mezcla se hace pasar a un conducto donde la reacción química llega a su término, se denomina *reactor de flujo continuo*. Un reactor de flujo continuo presenta algunas ventajas sobre un reactor de volumen: la mezcla de los reactivos es más homogénea y permite obtener continuamente el producto de una reacción química. La mezcla es más homogénea debido a que podemos mezclar más rápido y mejor volúmenes pequeños que los grandes. Sin embargo, un reactor de flujo continuo tiene el problema de que las capas de la mezcla de los reactivos más cercanas a la pared del conducto fluyen menos rápido que las capas más internas. Por tanto, diferentes partes de la mezcla estarían sometidas a diferentes condiciones, por ejemplo de presión. Esta inhomogeneidad, dependiendo de la reacción en consideración, puede influir notablemente en la morfología y la uniformidad de las partículas.

En algunas reacciones químicas de coprecipitación se ha observado que cuando los volúmenes de los reactivos que se mezclan son pequeños ($\approx 0.5\text{ml}$), las partículas obtenidas son más homogéneas en tamaño y forma, comparadas con las obtenidas cuando los volúmenes de los reactivos que se mezclan son grandes ($> 100\text{ml}$) [56]. Sin embargo, la reacción de coprecipitación en volúmenes pequeños, obviamente, permite sólo obtener pequeñas cantidades de producto.

Para resolver este problema, Lemaitre y colaboradores [56] desarrollaron un reactor al que denominaron *reactor de flujo segmentado*, el cual es una modificación del reactor de flujo continuo. La diferencia con éste es que el flujo de la mezcla de los reactivos se somete a un proceso de segmentación en la parte inicial del conducto, entre cada par de segmentos consecutivos de la mezcla se introduce un segmento de un fluido que es inerte a la reacción que se está llevando a cabo. Se logra así generar una serie de pequeños volúmenes de la mezcla cuya reacción se lleva a cabo mientras los segmentos fluyen a lo largo del conducto. El reactor descrito en [56] se utilizó para obtener partículas de $Y(OH)CO_3$, ZnS y $CuC_2O_4 \cdot H_2O$, se encontró que el efecto de segmentar el flujo en el reactor es homogenizar el tamaño de las partículas y también su forma. Sin embargo, un reactor de este tipo no es de diseño sencillo ya que es necesario realizar varias operaciones en serie, por lo que el reactor consta de varias partes mecánicas y electrónicas.

En la siguiente sección describimos un reactor de flujo segmentado que hemos diseñado, construido y utilizado para obtener partículas por coprecipitación química. El diseño de nuestro reactor es mucho más simple y permite controlar de manera

precisa el volumen de los segmentos.

2.2 Reactor de flujo segmentado

En el reactor podemos identificar 4 partes importantes: la primera es un recipiente tubular de vidrio que consta de cuatro brazos A, B, C y D, de los cuales A, B y C están cerrados con diafragmas de hule. Ésta es la parte más importante del reactor, aquí es donde se mezclan las soluciones y donde ocurre la segmentación del flujo. La segunda parte es el canal G que está unido al brazo D, se forma de tubos de vidrio que tienen un diámetro interno de 4 mm y una longitud de 1.5 m, unidos por segmentos de tubo de hule, en esta parte ocurre la reacción química y el proceso de precipitación. La tercera parte consta de los recipientes M y N colocados a una altura H arriba del recipiente donde los reactivos se mezclan y comienzan a reaccionar químicamente. La cuarta consiste en una bomba de aire.

2.2.1 Funcionamiento del reactor

En el recipiente M se vierte la solución de uno de los reactivos y en el recipiente N la otra solución. Los reactivos bajan al recipiente tubular por medio de tubos de plástico flexible. Los extremos de los tubos, que terminan en agujas, se introducen en los extremos A y B. El proceso de mezclado empieza en los brazos A y B y termina en la parte E del tubo. Posteriormente la solución pasa a la sección de segmentado, en la unión de los brazos E y C, y luego al canal G donde termina la reacción.

Para lograr el segmentado del flujo de la mezcla reactante, se introduce periódicamente una pequeña cantidad de aire al canal a través del brazo C, el aire para las mezclas reactantes es inerte. Para entender cómo se logra este proceso periódico, analicemos lo que ocurre en la región donde se unen los brazos C y E. Si consideramos el inicio del ciclo como aquel en el cual la mezcla fluye por esta región, entonces la presión p_a del aire en el brazo C es igual a la presión p_f ejercida por el flujo de la mezcla de los reactivos sobre él y por esto se mantiene confinado en el brazo. Sin embargo p_a no es constante ya que se hace pasar aire continuamente al brazo C, el aire que llega a este brazo proviene de la bomba de aire y previamente pasa a través de una cámara con un émbolo donde se amortiguan los pulsos de aire que envía la bomba. Como resultado p_a se incrementa con el tiempo, p_f también se incrementa pero no puede ser mayor que la presión hidrostática ejercida por una columna de altura H de la mezcla de los reactivos, p_{fmax} . Cuando p_a es mayor que p_{fmax} , el aire pasa al brazo D. Como $p_a > p_{fmax}$ la mezcla de los reactivos del lado de E se detiene y la del lado de D es forzada a fluir debido a que por ese lado la presión

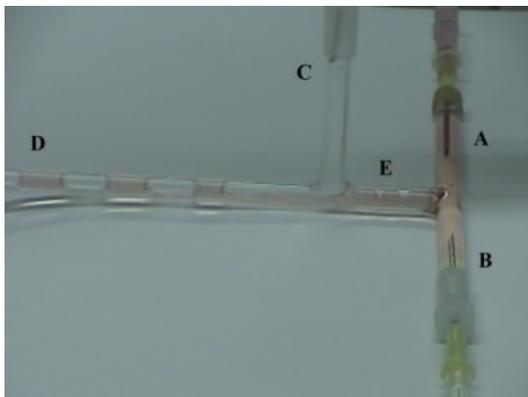


Figura 2.1: Detalle de la parte principal del reactor de flujo segmentado.

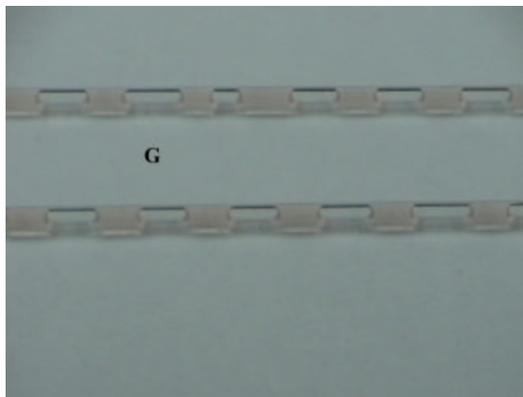


Figura 2.2: Flujo segmentado.

es menor. A causa de la expansión del aire del brazo C, la presión p_a disminuye considerablemente. La mezcla de los reactivos que se había detenido en E, fluye nuevamente y corta el flujo de aire hacia el brazo D. El aire queda confinado al brazo C donde p_a se incrementa continuamente debido al flujo de aire que proviene de la bomba hasta que la presión p_a es nuevamente mayor que p_{fmax} y se repite todo el proceso descrito de manera periódica. Como resultado se forman segmentos de flujo de la mezcla de los reactivos que recorren el canal G.

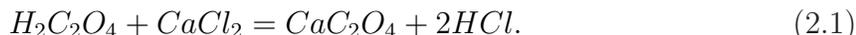
El tiempo de permanencia de los segmentos del flujo en el canal G, es determinado por la rapidez del flujo y por la longitud de éste. La rapidez del flujo puede regularse variando la altura de los recipientes M y N en relación al canal G y por el flujo de aire que suministra la bomba.

En las reacciones que hemos estudiado y que trataremos más adelante, empíricamente hemos encontrado que la altura mínima H necesaria para el funcionamiento del reactor es de 75 cm, a mayor altura mayor rapidez de flujo. El flujo de aire depende a su vez de la capacidad de la bomba, la corriente eléctrica que alimenta a la bomba y un obturador mecánico que se coloca entre la bomba y el brazo F.

En la siguiente sección, se describen los resultados de usar el reactor de flujo segmentado para obtener oxalato de Calcio, el cual hemos usado para optimizar el funcionamiento del reactor.

2.2.2 Obtención de oxalato de Calcio

El oxalato de Calcio, CaC_2O_4 , es un compuesto iónico con un peso molecular de 128.100 *u.a.*, su densidad comparada con la del agua es 2.2 y la solubilidad es 0.00067 *gr/100cc*, presenta una estructura cúbica y es incoloro. Existe una forma hidratada $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ con peso molecular de 146.115 *u.a.*, que es insoluble en agua e incolora. Obtuvimos el oxalato de Calcio por medio de la reacción química



Dado que es una sal poco soluble y como su densidad es mayor que la del agua, una vez formado se precipitará.

Crecimiento en volúmenes grandes. El oxalato de Calcio se forma y se precipita para un amplio rango de concentración de los reactivos, debido a que es muy poco soluble en agua. La rapidez de la reacción depende fuertemente de la concentración de los reactivos. Cuando se están formando las partículas de oxalato de Calcio puede observarse que la solución se enturbia por la presencia de las partículas. Usando una concentración de los reactivos de 0.1 molar, la reacción dura algunos segundos. En cambio si se usan concentraciones entre 0.015 y 0.030 molar, la reacción dura algunos minutos. En este rango de valores de la concentración, realizamos numerosas reacciones de coprecipitación, en todas ellas pueden diferenciarse dos etapas. La primera dura algunos minutos y se caracteriza por la formación de partículas del tamaño de micras que una vez formadas se precipitan. La segunda dura varias horas y se caracteriza porque en ella se forman y se precipitan lentamente partículas más pequeñas en promedio y con una dispersión grande en los tamaños. La existencia de estas dos etapas puede explicarse cualitativamente como sigue: la formación de partículas depende de la concentración inicial de los reactivos ya que ésta determina la formación de centros de nucleación. Las partículas al estar en un ambiente rico en reactivos, crecen rápidamente y luego se precipitan. En la solución remanente siguen formándose partículas sólo que ahora el ambiente es más pobre en reactivos y como consecuencia la rapidez de crecimiento y tamaño que alcanzan son menores.

Crecimiento en el reactor de flujo segmentado. La idea central en el reactor de flujo segmentado es que el tiempo en que se lleva a cabo la reacción química sea aproximadamente el mismo que le tomará a cada segmento de flujo recorrer el canal G. Para segmentos de flujo de la mezcla de aproximadamente 1 centímetro de largo, separados por segmentos de aire de la misma longitud, la rapidez de flujo fue en promedio de 2.5 m/min. La longitud del recorrido puede ser variada entre 1.5 m y 6 m. Esto significa que el tiempo de recorrido puede variar entre 0.7 y 2 minutos, aproximadamente. Por tanto requerimos que el tiempo de la reacción química esté en este rango de tiempo. Encontramos que concentraciones que están

entre 0.015 y 0.030 molar dan tiempos de reacción entre 1 y 2 minutos. Por lo que las concentraciones de los reactivos que usamos están en este intervalo.

Se prepararon 4 muestras con el fin de comparar las diferencias en la morfología de las partículas debidas a las condiciones de preparación. Las reacciones de coprecipitación se llevaron a cabo a temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. Las condiciones en las que estas muestras fueron preparadas están resumidas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Condiciones en que se prepararon las muestras.

<i>Muestra</i>	<i>Conc. reac.</i> <i>[mol/l]</i>	<i>long. del</i> <i>canal [m]</i>
1	0.025	—
2	0.025	3.25
3	0.015	3.25
4	0.015	5.00

La muestra 1 fue preparada usando 200 ml de soluciones y las otras 3 muestras fueron obtenidas en el reactor de flujo segmentado. La muestra 1 se comparará con las otras tres para observar el efecto de las condiciones de preparación en el reactor. La muestra 2 y la muestra 3 son para comparar los efectos de la concentración de los reactivos dada una longitud del canal. Las muestras 3 y 4 son para comparar los efectos de variar la longitud del canal dada una concentración de los reactivos. Una vez que los segmentos de la mezcla reactiva recorren el canal G se recolectan en un recipiente de vidrio. El líquido remanente se separa por decantación. La muestra se dejó secar a temperatura ambiente.

2.2.3 Estudios de microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron microfotografías usando un microscopio electrónico de barrido (JSM 5400 LV Jeol).

Partículas crecidas en bulto. En la muestra 1, crecida en volumen, se observan dos clases de partículas principalmente. La primera clase consta de partículas entre 10 y 20 μm , son las más abundantes y tienen forma ovoidal, véase la fig. 2.3. Estas partículas son aglomerados compactos de unidades más pequeñas de tamaño entre 1 y 3 μm . La segunda clase de partículas son más grandes y pueden describirse como

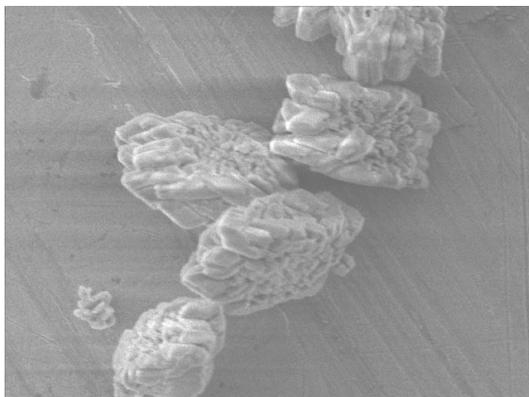


Figura 2.3: Partículas típicas en la muestra crecida en volumen.

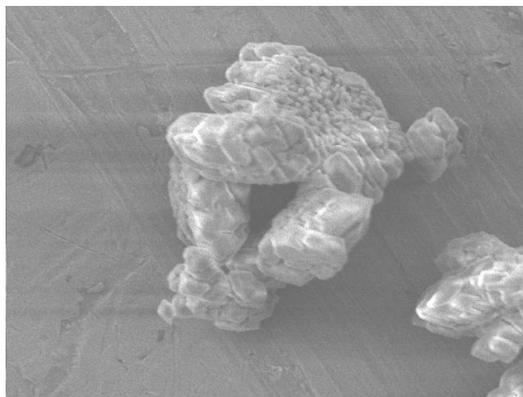


Figura 2.4: Aglomerado de segunda generación, véase el texto correspondiente.

aglomerados de segunda generación, uno de éstos lo podemos observar en la fig. 2.4. Pueden observarse partículas más pequeñas que las de la primera clase, son como las que se obtienen en el reactor las cuales se muestran más adelante, aunque no son tan abundantes.

Partículas crecidas en el reactor de flujo segmentado. En la muestra 2 es notable la ausencia de partículas como las descritas en la sección anterior. En cambio, la mayor parte de las partículas son aglomerados de tamaño promedio de $10 \mu\text{m}$ que tienen forma de dos prismas hexagonales sobrepuestos, como se observa en la fig. 2.5. Algunas partículas son un poco más complicadas y algunas son más pequeñas y son del mismo tipo que las unidades que componen los aglomerados. Podemos observar en la muestra 3, en la que se usó una concentración menor de los reactivos que en la muestra 2, que las partículas son prácticamente homogéneas en tamaño y forma, su forma es la que describimos como dos prismas hexagonales sobrepuestos. La dispersión en el tamaño es muy pequeña, véase la fig. 2.6. Algunas partículas como la de la fig. 2.7, no siguieron el mismo patrón de crecimiento.

La muestra 4 se diferencia de la anterior porque permanece más tiempo en el reactor. Se presentan las partículas descritas como dos prismas hexagonales sobrepuestos como en las otras muestras crecidas en el reactor, sin embargo también se observan muchas partículas más pequeñas y de formas irregulares que hacen que esta muestra presente una mayor dispersión en la distribución de tamaños de las partículas, ver fig. 2.8. En esta muestra podemos observar partículas que tienen formas romboédricas y son como las que forman los aglomerados, véase la fig. 2.9.

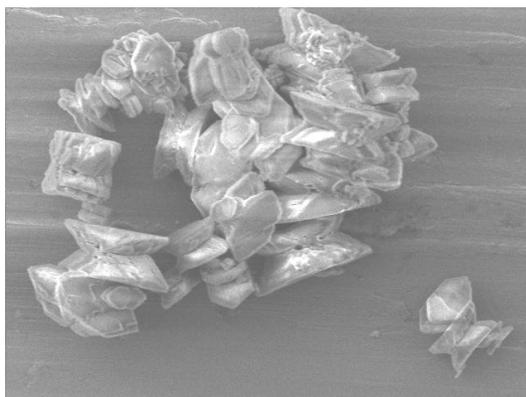


Figura 2.5: Partículas representativas de la muestra 2.

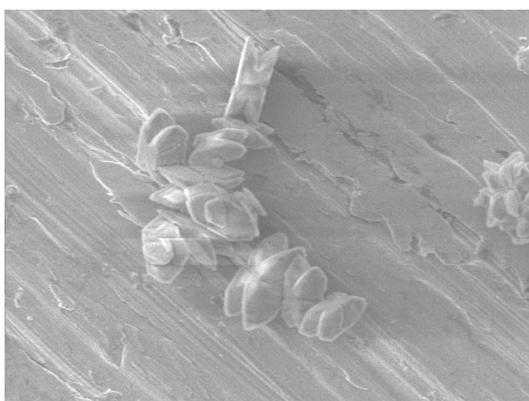


Figura 2.6: Partículas representativas de la muestra 3. Notese la mayor uniformidad.

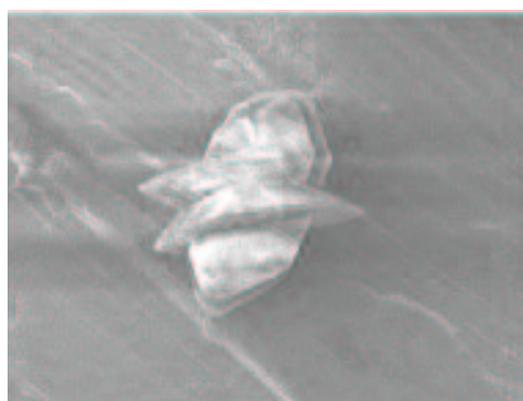


Figura 2.7: Una partículas que muestra un crecimiento atípico

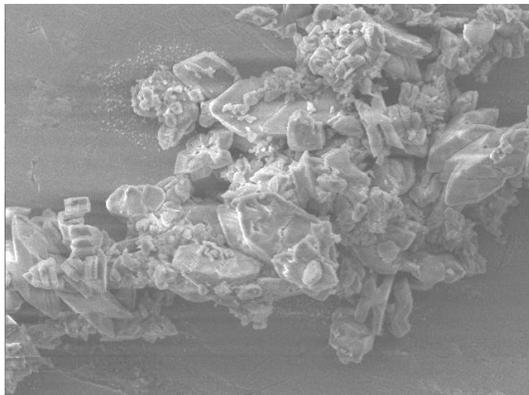


Figura 2.8: Partículas representativas en la muestra 3, nótese la presencia de partículas de diversos tamaños.

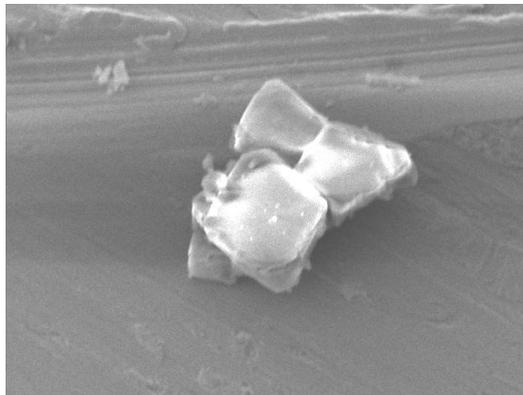


Figura 2.9: Un detalle de una partícula de crecimiento truncado.

2.2.4 Conclusiones generales

Tanto en la precipitación en volumen como la que se verifica en pequeños volúmenes en nuestro reactor, se observa que la mayor parte de las partículas que se precipitan en los primeros minutos (en las concentraciones con las que trabajamos) son casi homogéneas en tamaño. La diferencia está en que las partículas crecidas en el reactor muestran una morfología diferente y más homogénea que las que fueron crecidas en volumen, véase las figuras 2.10 y 2.11. Las partículas que se sedimentan después son pequeñas y presentan diversos tamaños y formas. En todas las muestras, las partículas que se analizaron fueron las que precipitan en los primeros minutos ya que estamos interesados en obtener partículas de forma y tamaño uniformes.

Podemos observar que las partículas de nuestras muestras son aglomerados de partículas que tienen entre 1 y 3 μm . Podemos concluir que a partir de que se mezclan las soluciones de los reactivos, las partículas empiezan a crecer hasta que alcanzan un tamaño entre 1 y 3 μm . A partir de ahí empiezan a aglomerarse, la forma y tamaño del aglomerado depende de que la reacción se lleve a cabo en volumen o en el reactor segmentado, siendo la reacción en volumen de la que se obtienen aglomerados más grandes. Es conveniente hacer notar que aún si usamos el reactor, el tiempo de permanencia de los segmentos de la solución reactante, influye en la distribución de tamaños de las partículas.

A manera de resumen de esta sección podemos decir que, hemos desarrollado un reactor de flujo segmentado y lo hemos utilizado para crecer micropartículas de oxalato de Calcio. Usando técnicas de microscopía electrónica, observamos una marcada

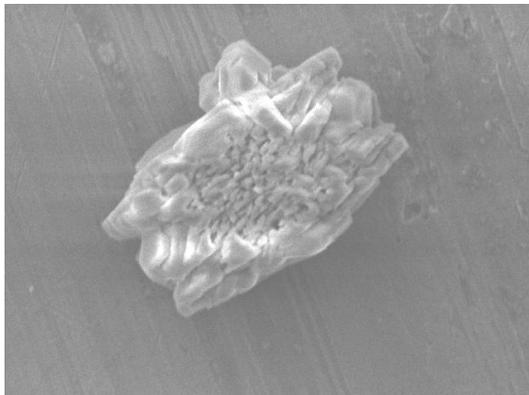


Figura 2.10: Partícula típica crecidas en bulto, nótese la forma esférica.

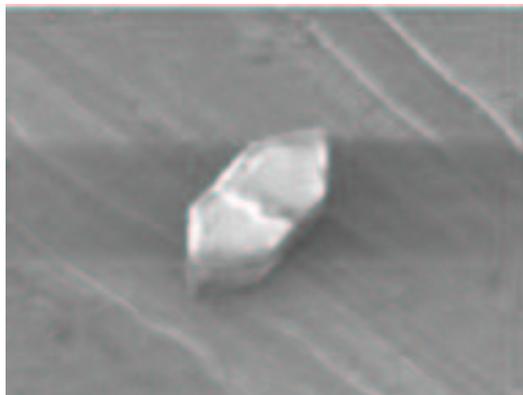


Figura 2.11: Partícula crecida en nuestro reactor, nótese la enorme diferencia morfológica con la anterior.

diferencia entre partículas obtenidas por precipitación en bulto y las obtenidas en nuestro reactor. Encontramos que la morfología cambia notablemente cuando se utiliza el reactor. Presentamos los efectos del crecimiento bajo diferentes condiciones y hemos identificado aquellas que nos permiten obtener partículas homogéneas. Así, el reactor está listo para ser utilizado para obtener otros materiales por el método de coprecipitación. Las ventajas de nuestro reactor es que es muy sencillo y barato, y brinda la posibilidad de obtener diferentes partículas y controlar como cambia su morfología y tamaño.

En las siguientes secciones estudiaremos reacciones de coprecipitación de titanato de Bismuto y óxido de Hierro.

2.3 Partículas ferroeléctricas: titanato de Bismuto

Es comúnmente aceptado que el fenómeno ER se debe a que las partículas dieléctricas forman estructuras estadísticamente orientadas en la dirección del campo aplicado [1]. Las interacciones entre partículas dependen de la polarización inducida en ellas por el campo eléctrico. Por esto si se consideran partículas de constante dieléctrica cada vez más grande, se conseguirá que las interacciones entre las partículas sean también cada vez más intensas y por tanto las estructuras que formen serán también más estables.

Una revisión de la literatura nos permite darnos cuenta de que comúnmente se usan partículas de sustancias de baja constante dieléctrica (≈ 10) y en cambio

hay muy pocos reportes que traten de fluidos ER preparados con partículas de alta constante dieléctrica ($>\approx 100$), posiblemente esto se deba a que es más difícil obtener esta clase de partículas [16, 21, 22].

Los estudios de sistemas ER en donde las partículas tengan constante dieléctrica grande son importantes para establecer claramente el papel que juega la constante dieléctrica de las partículas en el fenómeno ER. Por otra parte hay interés en esta clase de investigaciones porque pueden conducir a obtener fluidos ER que presenten el fenómeno en mayor intensidad. Típicamente el módulo cortante desarrollado por un fluido ER es de 5 *kP* [1], para explotar comercialmente estos fluidos se requiere aumentar este valor por lo menos un orden de magnitud.

Entre las sustancias de mayor constante dieléctrica, encontramos los materiales ferroeléctricos. Éstos se caracterizan porque presentan una *polarización espontánea*, es decir, aún en ausencia de un campo eléctrico, el centro de la carga positiva no coincide con el centro de la carga negativa. Se puede cambiar la dirección de la polarización espontánea, pero para lograrlo es necesario aplicar un campo eléctrico en una dirección diferente de la de la polarización, el campo eléctrico necesario para lograrlo se le denomina *campo coercitivo*. El comportamiento de la polarización con el campo eléctrico presenta *histéresis*, esto es: si se ha alcanzado una polarización al aumentar el campo eléctrico, al empezar a disminuir la intensidad del campo, los valores de la polarización adquiridos no son los mismos que cuando el campo aumentaba. A campo cero queda una polarización llamada *polarización remanente*. Si ahora aumenta el campo en la dirección contraria, alcanzaremos primero una polarización cero y luego aumenta en la dirección contraria. Si se invierte nuevamente el campo ocurre el mismo proceso descrito, sólo que ahora en sentido opuesto. Existe una temperatura llamada *temperatura crítica*, que marca una diferencia cualitativa en el comportamiento del sistema. Para temperaturas mayores, el material se comporta paraeléctricamente y para temperaturas menores, ferroeléctricamente. En una vecindad en torno a la temperatura crítica un ferroeléctrico cambia notablemente sus propiedades físicas, en particular la constante dieléctrica cambia varios órdenes de magnitud. Entre los ferroeléctricos más conocidos encontramos a los titanatos de Bario, de Plomo y de Bismuto. Dadas las propiedades que tienen los ferroeléctricos, es razonable esperar que los fluidos ER preparados a base de partículas de estos materiales presenten interesantes características y además que presenten el fenómeno en mayor intensidad que en los fluidos basados en partículas de menor constante dieléctrica.

En este contexto, nosotros estamos interesados en estudiar un fluido basado en titanato de Bismuto porque es uno de los materiales que presentan mayor constante dieléctrica ($\epsilon = 150, 1kHz$), véase las tablas 1.3 y 1.4. Hasta donde sabemos sólo se ha reportado un fluido ER basado en este material [22], en que se realiza un

estudio comparativo de varios materiales de constante dieléctrica grande. La principal diferencia de nuestro sistema respecto del reportado en la ref. [22], es que hemos desarrollado un método para obtener partículas micrométricas de titanato de Bismuto muy homogéneas en tamaño y forma. Esto es importante para precisar el efecto de usar partículas con una constante dieléctrica grande y evitar los efectos de polidispersión.

2.3.1 Características del titanato de Bismuto

El titanato de Bismuto, $Bi_4Ti_3O_{12}$, BTO, es un óxido mixto ferroeléctrico. En muestras macroscópicas, la transición de su fase tetragonal paraeléctrica, 4mmm, a su fase monoclinica, m, ocurre a $675\text{ }^\circ\text{C}$ [57, 58]. La fase ferroeléctrica es cercanamente descrita como pseudo-ortorrómbica, por el grupo puntual 2mm; a temperatura ambiente los parámetros de red son $a = 5.450\text{ \AA}$, $b = 5.5049\text{ \AA}$ y $c = 32.832\text{ \AA}$ por lo que su morfología típica es laminar. Presenta una permitividad dieléctrica $\epsilon = 150$ a 1 kHz , y una polarización espontánea en la dirección a , $P_s \approx 50 \times 10^{-2}\text{ Cm}^{-2}$ y en la dirección c , $P_s \approx 4 \times 10^{-2}\text{ Cm}^{-2}$, ambas a temperatura ambiente [59].

El BTO puede ser obtenido por varios métodos, comúnmente se usa el método de reacción en estado sólido, dicho método consiste en calentar juntos los óxidos de Bismuto y de Titanio hasta una temperatura superior a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se enfría lentamente. Sin embargo este método no es adecuado para obtener micropartículas. Recientemente se reportó un método de coprecipitación del que se obtienen partículas nanométricas cuyo tamaño está entre 25 y 56 nm [60], estas partículas son dos órdenes de magnitud más pequeñas que las que requerimos.

2.3.2 Obtención de $Bi_4Ti_3O_{12}$ por coprecipitación química

En la ref [60] se describe un método para obtener por coprecipitación nanopartículas de titanato de Bismuto a partir de una mezcla estequiométrica de $Bi(NO_3)_3$ y $(NH_4)_2TiO_4$. En la descripción del método, se omiten dos pasos importantes: el primero el procedimiento por medio del cual obtuvieron el ácido metatitánico, H_2TiO_3 , que es uno de los primeros reactivos que utilizan y el segundo el procedimiento mediante el cual consiguen la oxidación en una de las reacciones intermedias. Nosotros hemos desarrollado un método de coprecipitación que para los propósitos de preparar partículas ferroeléctricas con las características apropiadas para ser usadas en dispersiones reológicas, ofrece ventajas en comparación con el reportado en [60]. Mediante este método conseguimos partículas de tamaño micrométrico homogéneo de micras y morfología regular.

Los pasos de nuestro método de coprecipitación química son los siguientes:

- **Preparación del ácido metatitánico.** Éste ácido, H_2TiO_3 , puede ser obtenido por ebullición prolongada de una solución concentrada de ácido sulfúrico que contenga partículas de óxido de Titanio. Dependiendo de las condiciones iniciales se pueden obtener los ácidos metatitánico y ortotitánico además de sulfatos. Estos compuestos se encuentran disueltos en una alta proporción cuando la solución es muy concentrada de ácido sulfúrico, y se precipitan si la solución es diluída. Nosotros atacamos químicamente el óxido de Titanio con una solución concentrada de ácido sulfúrico y luego diluímos la solución agregando agua para forzar la precipitación. Finalmente, por calentamiento eliminamos el agua.
- **Obtención del $(NH_4)_2TiO_4$.** Se agrega amoníaco al ácido metatitánico en polvo y ácido nítrico como oxidante para obtener $(NH_4)_2TiO_3$. Se agrega agua deionizada hasta obtener un pH de 8.5. En todo este proceso se mantiene la mezcla continuamente en agitación.
- **Obtención del precipitado.** Se vierte lentamente la solución anterior en una solución ácida de nitrato de Bismuto y se agita continuamente durante algunos minutos, en los cuales la reacción llega a su término. El precipitado se filtra y se lava con agua deionizada tantas veces sea necesario hasta que el agua de lavado tenga un pH neutro.
- **Tramiento térmico.** El precipitado se somete a un tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ C$ durante una hora.

El material obtenido después del tratamiento térmico es un polvo muy fino de color amarillo pálido. Esta muestra se etiquetó como TBM1, más adelante se comparará con otras muestras sometidas a otras condiciones de tratamiento térmico.

2.3.3 Caracterización y tratamiento térmico de las partículas

Para conocer la naturaleza del material que obtuvimos luego de seguir el método que hemos descrito, realizamos estudios de difracción de rayos X en polvos, análisis térmico diferencial, termogravimetría y microscopía electrónica de barrido.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido, SEM, los realizamos con un equipo JSM 5400 LV Jeol. Los patrones de difracción de rayos X los obtuvimos a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos D5000 (Bruker AXS), usando radiación de $CuK\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$, 2θ en el rango de 5° a 70° , en pasos de

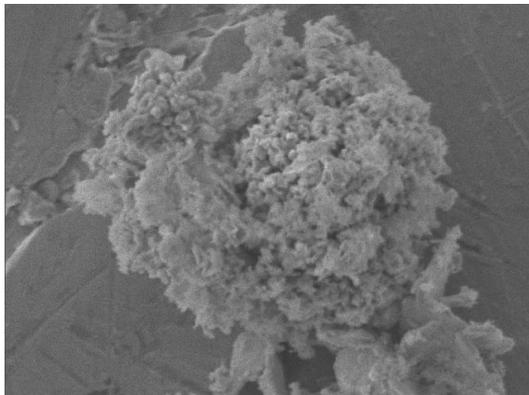


Figura 2.12: Partícula típica en la muestra. Nótese lo poroso del grano. Amplificación, 5,000 veces.

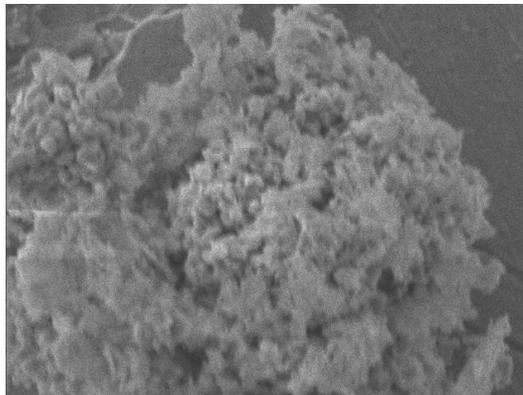


Figura 2.13: Aquí se muestra un detalle amplificado 20,000 veces.

0.02 grados. Los estudios de análisis térmico diferencial y de termogravimetría los hicimos en un módulo de análisis térmico simultáneo (SDT-TA Instruments 2960), en una atmósfera de nitrógeno, y aumentando la temperatura con una rapidez de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3.4 Resultados de microscopía electrónica de barrido

Las microfotografías de SEM revelan que la muestra TBM1 consiste de aglomerados de partículas pequeñas, menores a $1\ \mu\text{m}$. Estos aglomerados no son compactos y tienen tamaños y formas muy irregulares. En la fig. 2.12 puede observarse un aglomerado típico y en la fig. 2.13 se observa con mayor aplicación.

Para identificar el material de esta muestra se comparó el difractograma de rayos X (fig. 2.14) con los archivos JCPDS, encontrándose que no se trata de titanato de Bismuto. Se identificó la presencia de $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, TiO_2 y $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ hidratado. La presencia de TiO_2 y $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ indica que la reacción es incompleta a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferencia de lo reportado en [60].

Con el fin de determinar a qué temperatura termina la reacción, se realizaron estudios de análisis térmico diferencial y de termogravimetría. Los resultados aparecen en la fig. 2.15. La curva de análisis térmico diferencial, DTA, muestra que existen dos reacciones endotérmicas que empiezan a $765\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $844\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. La curva de termogravimetría muestra que el principal proceso empieza a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina a $793\text{ }^{\circ}\text{C}$. A $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, la pérdida de peso es ya despreciable.

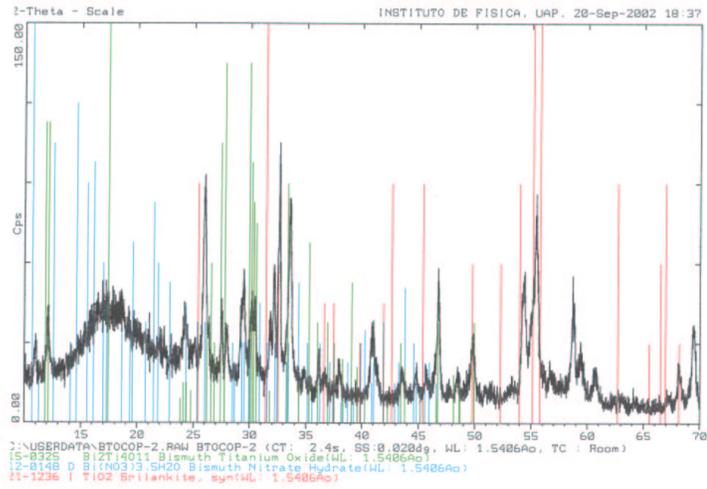


Figura 2.14: Difractograma de la muestra TBM1.

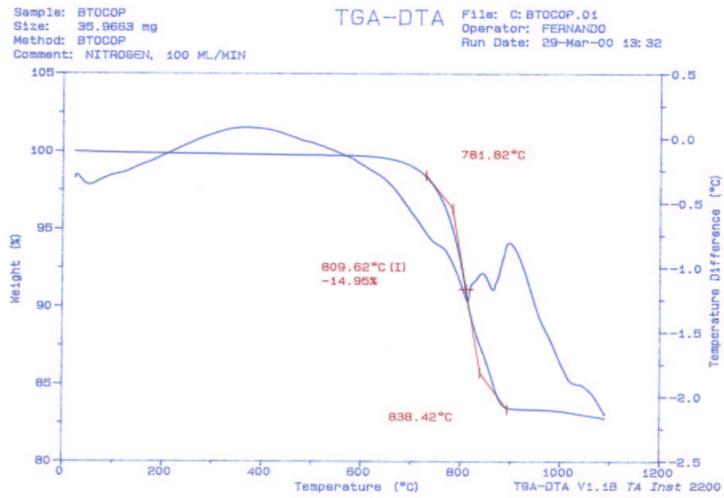


Figura 2.15: Termograma DTA-TG de la muestra tratada a 600 °C.

En el rango 720-900 °C se da una pérdida de peso de alrededor del 18 por ciento. De estos resultados podemos concluir que es necesario realizar un tratamiento térmico a los productos de la coprecipitación a temperaturas mayores de 600 °C. En la figura observamos que con un tratamiento a 900 °C las reacciones en estado sólido han finalizado casi por completo. Por tanto, si los productos obtenidos de la reacción de coprecipitación se someten a un tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora, podemos asegurar que la reacción ha finalizado.

Tabla 2.2: Muestras de BTO. Tratamiento térmico de las muestras

Muestra	T. Térmico 1 600 °C, 1 hr.	T. Térmico 2 1000 °C, 1 hr.	T. Térmico 3 1000 °C, 2 hrs.
TBM1	✓		
TBM2	✓	✓	
TBM3	✓	✓	✓

Para comparar con la muestra TBM1, una muestra del precipitado se sometió a un tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora. A la muestra así tratada se le denominó TBM2. En las microfotografías SEM se observan notables diferencias entre ambas muestras. En primer lugar las partículas no son porosas como las de la muestra TBM1. Las partículas típicas consisten de aglomerados de estructuras un orden de magnitud menor y que tienen un patrón de crecimiento laminar. La mayor parte de los aglomerados muestran una tendencia a ser esféricos como el que se observa en la fig. 2.16. La fig. 2.17 muestra esta figura con mayor detalle. Se observan aglomerados de mayor tamaño que los descritos en el párrafo anterior, tienen formas irregulares y pueden ser descritos como aglomerados de segunda generación porque muestran subestructuras como las partículas mostradas en la fig. 2.16, véase la fig. 2.18.

Para identificar las fases presentes, se analizaron los difractogramas de esta muestra. En la fig. 2.19 se hace una comparación de los difractogramas de las muestras TBM1 y TBM2. Se observa que ocurrieron cambios notables en la naturaleza de las partículas que componen la muestra. Los picos del difractograma TBM2 están mejor definidos que los de la muestra TBM1, todos los picos principales correspondientes a ésta última ya no se observan. Por comparación del difractograma de TBM2 con los archivos del JCPDS, fig. 2.20, encontramos que las fases presentes son principalmente $Bi_4Ti_3O_{12}$ y algunos picos que evidencian la presencia de $Ti_2Bi_2O_7$. En este caso no hay trazas de los reactivos, TiO_2 y $Bi(NO_3)_3$ hidratado. La curva DTA de esta muestra presenta claramente un pico endotérmico debido a la tran-

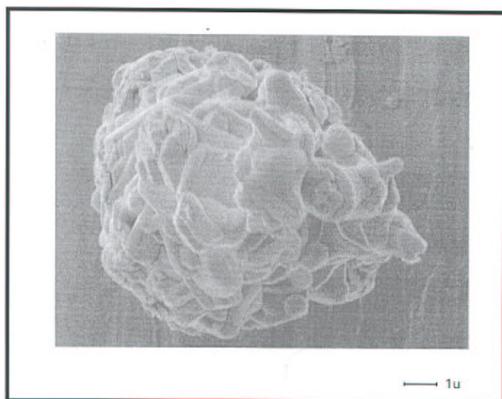


Figura 2.16: Partícula casi esférica. Amplificación 5000 veces.

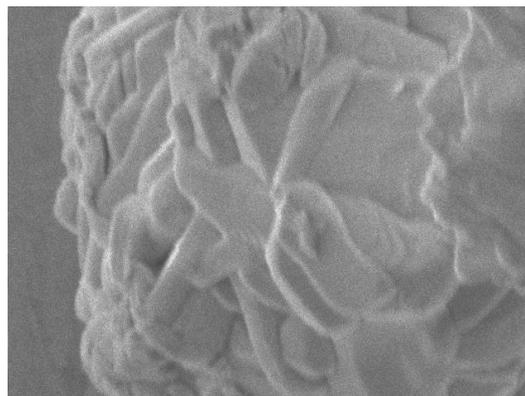


Figura 2.17: Aquí se muestra un detalle amplificado 20,000 veces, nótese el crecimiento preferencial.

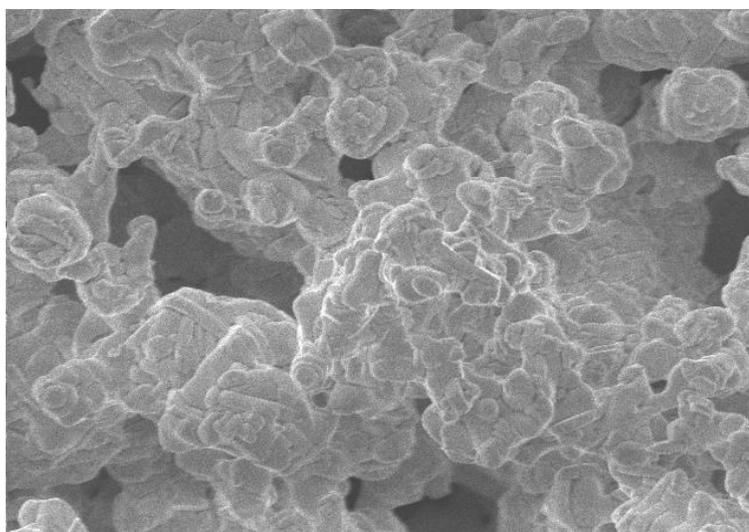


Figura 2.18: Aglomerado de segunda generación de la muestra TBM2.

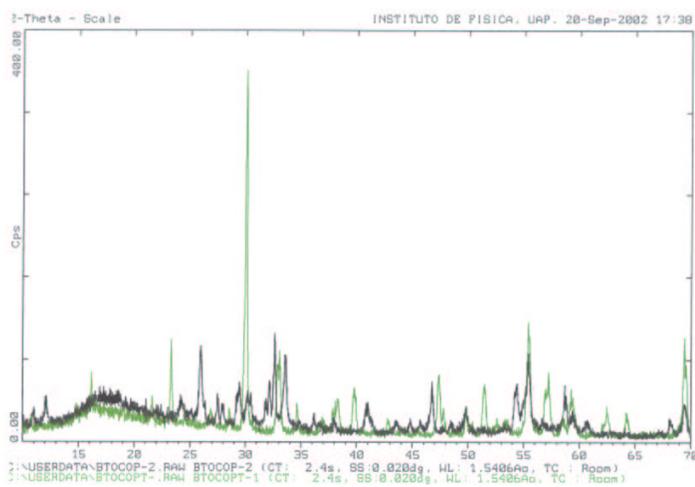


Figura 2.19: Comparación de los difractogramas antes y después del tratamiento térmico.

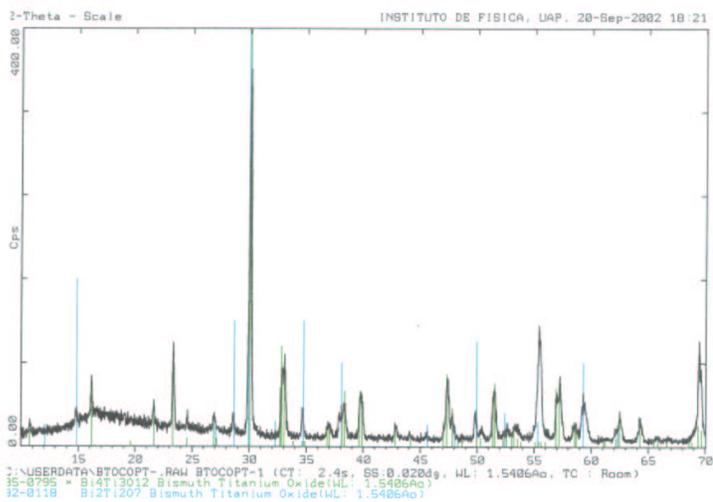


Figura 2.20: Comparación del difractograma de la muestra TBM2 con los archivos JCPDS correspondientes al $Bi_4Ti_3O_{12}$ y $Ti_2Bi_2O_7$.

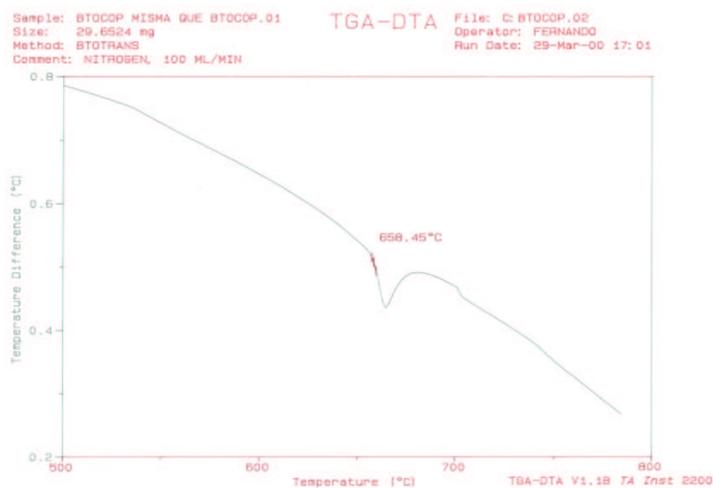


Figura 2.21: Resultado del análisis térmico diferencial para la muestra tratada térmicamente a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, nótese el pico endotérmico característico de la transición paraeléctrica-ferroeléctrica.

sición paraeléctrica-ferroeléctrica del BTO que comienza a $T_{inicio} = 640\text{ }^{\circ}\text{C}$, véase la fig. 2.21. Con el fin de ver los efectos de otro tratamiento térmico sobre la muestra TBM2, una parte de ella la sometimos a un tratamiento térmico de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas y la denominamos muestra TBM3. Las microfotografías SEM pueden observarse en las figuras 2.22 y 2.23 y de ellas se concluye que ciertamente las reacciones han finalizado completamente a una temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. La tabla 2.2 resume las características de las muestras analizadas.

Es posible que los aglomerados se hayan compactado un poco más de la misma manera como ocurre en los procesos de sinterizado, pero de las microfotografías la evidencia no es concluyente. Comparamos los difractogramas de las muestras TBM2 y TBM3 para ver si las trazas de la fase $Bi_2Ti_2O_7$ se transformaban en $Bi_4Ti_3O_{12}$, pero los difractogramas no apoyan tal hipótesis como puede notarse de la figura 2.24. Los picos alrededor de $2\theta = 55$ y 70 grados corresponden al difractograma de la banda metálica que soporta los polvos y que se manifiesta cuando la capa de polvo es muy delgada.

En otro proceso de coprecipitación reportado en [61] para obtener polvos cerámicos de titanato de Bismuto, basado en la hidrólisis de cloruro de Titanio(III) o (IV) en una solución acuosa de nitrato de Bismuto, se encontró que a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ la fase $Bi_2Ti_4O_{11}$ también está presente como en nuestro caso. Para lograr completar la

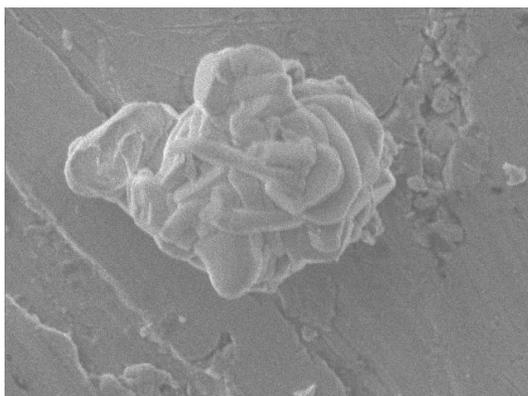


Figura 2.22: Partícula típica de la muestra TBM3. Amplificación:5000 veces.

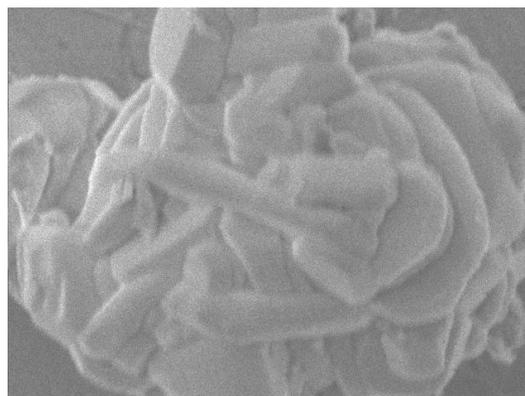


Figura 2.23: La misma partícula con mayor amplificación (20,000 veces).

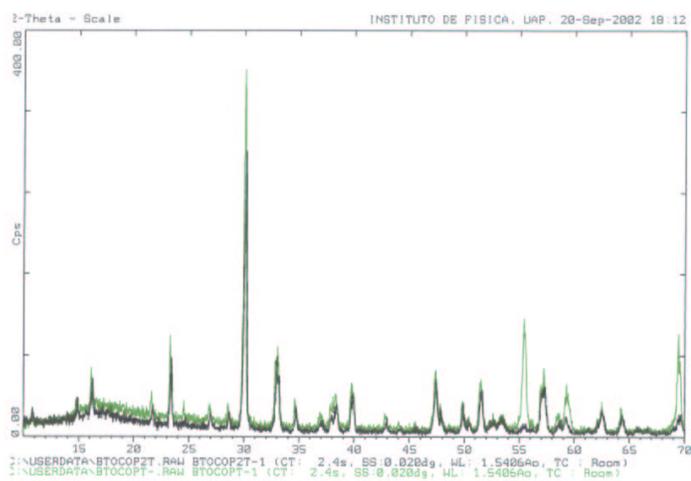


Figura 2.24: Comparación de los difractogramas correspondientes a las muestras TBM2 y TBM3.

reacción y obtener titanato de Bismuto, estos autores tuvieron que utilizar presiones de 50 MPa y un proceso de sinterizado en aire a 1100 °C durante 240 min. Los polvos cerámicos que encuentran tienen morfología laminar de tamaño promedio de 5 μm . Comparado nuestro procedimiento con este, vemos que el nuestro es más simple y se realiza a presión ambiente, el proceso se realiza a menor temperatura, 1000 °C, y se requiere de un menor tiempo de tratamiento térmico, 60 min.

Así entonces, hemos desarrollado un método de coprecipitación química [62] por medio del cual obtenemos un precipitado que luego de ser sometido a un tratamiento térmico de 1000 °C da origen a partículas de tamaño promedio de 20 μm . Estas partículas son a su vez aglomerados de partículas menores que exhiben una morfología laminar, típica del titanato de Bismuto en cerámica o en monocristal [63]. Este material consiste principalmente de $Bi_4Ti_3O_{12}$ y trazas de $Bi_2Ti_2O_7$. Las partículas son homogéneas en tamaño y forma, en particular el tamaño está en el rango considerado óptimo para preparar fluidos ER.

2.4 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 reversible. La falta de reversibilidad se debe principalmente a la magnetización remanente en las partículas después de quitar el campo magnético. 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. Por ejemplo, en la ref. [34] se describe un método que permite obtener micropartículas de Hierro homogéneas para la preparación de fluidos MR.

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. En algunos aspectos en los fluidos MR ocurre lo inverso que en los fluidos ER. Por ejemplo, en fluidos ER las partículas más frecuentemente utilizadas tienen constante dieléctrica pequeña, ≈ 10 , y baja densidad, $\approx 2 g/cm^3$, (consúltese la tabla 1.3) y en cambio en los fluidos MR las partículas comúnmente utilizadas son ferromagnéticas y relativamente densas, $\approx 8 g/cm^3$, (consúltese la tabla 1.5). Otro aspecto en que notamos contrastes es que el efecto ER aunque es pequeño (cambios de 5 kPa en el módulo de cesión), es rápido y reversible, en cambio en los fluidos MR, el fenómeno MR es intenso (100 kPa) pero

lento e irreversible. Así con el fin de entender mejor el papel de la polarizabilidad de bulto en el efecto ER, se requieren estudios de fluidos ER a base de partículas de alta constante dieléctrica (tabla 1.4). Por otra parte se requieren 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 que dispusiéramos de un método con el cual obtuviéramos partículas en las que pudiéramos 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 podría estudiar más fácilmente por medios ópticos convencionales (microscopio óptico, cámara de video no ultra rápida).

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 [33].

Nosotros estamos interesados en el sistema $Fe - O$, en la siguiente sección analizaremos algunas de sus propiedades.

2.4.1 Características de algunos óxidos de Hierro

Existe una gran diversidad de óxidos de Hierro, los compuestos que a nosotros nos interesan, aquellos que son magnéticos, son mezclas de óxidos de Fe^{II} y Fe^{III} . Los productos de la mezcla Hierro-Oxígeno varían mucho dependiendo de la relación estequiométrica entre el Fe^{II} y Fe^{III} y de las posiciones relativas que ocupen los átomos en la estructura cristalina [64].

La magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de color oscuro, de peso molecular de 231.55. Su estructura es tipo espinela: $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$. Este óxido es muy abundante en la naturaleza, generalmente cristaliza en octaedros, tiene densidad 5.2 g/cm^3 [65]; comúnmente se le encuentra junto con silicatos. Se puede preparar por coprecipitación de soluciones parcialmente reducidas de cloruro férrico [66]. También se puede obtener a partir de Fe_2O_3 por un tratamiento térmico apropiado [64].

Las partículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) son de color rojo pardo, de peso molecular 159.70. Forma cristales hexagonales o trigonales; su densidad está entre 5.1 y 5.4. Se sabe que son resistentes a ambientes ácidos o básicos. Se pueden obtener por oxidación del hidróxido de Hierro[64]. En [67] se describe un método a partir de la hidrólisis de alcóxidos de silicio para obtener partículas de maghemita cubiertas con silicona. La importancia de este método radica en que es relativamente fácil

implantar grupos orgánicos sobre la sílica, esto permitiría estabilizarlos en matrices líquidas orgánicas, por ejemplo en aceites orgánicos.

Enseguida describimos el método por coprecipitación que hemos desarrollado para obtener partículas micrométricas de óxido de Hierro.

2.4.2 Obtención de óxidos de Hierro por coprecipitación química

La primera parte del método [68] consiste en coprecipitar oxalato de Hierro a partir de soluciones de nitrato de Hierro (0.1 M), oxalato de amonio (0.1 M) y cloruro ferroso (0.39 M). El nitrato de Hierro provee iones de Fe^{III} y el cloruro ferroso provee iones Fe^{II} . La segunda parte consiste en la descomposición del oxalato de Hierro por un tratamiento térmico.

Para obtener oxalato de Hierro, preparamos una mezcla de las soluciones de oxalato de amonio, nitrato de Hierro y cloruro de Hierro, ocupando cada una de ellas una fracción de volumen de 0.50, 0.33 y 0.16 respectivamente. A esta solución la llamaremos *solución base*. Para aumentar la velocidad de la reacción hacemos uso del llamado *efecto del ion común*, que consiste en adicionar una sal que contenga un ion en común con el producto, para disminuir la solubilidad de éste [55]. Para tal fin adicionamos ácido oxálico a la solución base, es decir aumentamos la concentración de iones oxalato. Sin embargo, como hemos observado en este sistema, mientras más rápida sea la reacción química, la razón entre el ancho y el largo de las partículas decrece respecto de otras partículas crecidas a partir de reacciones más lentas, además son de menor tamaño. Empíricamente hallamos que si mezclamos la solución base y una solución de ácido oxálico con fracciones de volumen 0.55 y 0.45, respectivamente, las partículas precipitadas son del tamaño ($\approx 20\mu m$) y forma (prismática) que nos interesa para preparar un fluido MR.

Para diseñar un tratamiento térmico para la descomposición del oxalato de Hierro se realizó un estudio de análisis térmico diferencial (DTA) y de termogravimetría (TG) en un módulo de análisis térmico simultáneo (SDT-TA Instruments 2960), en una atmósfera de nitrógeno, y con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ C/min$. El resultado general de este estudio aparece en la fig. 2.25.

En la curva de TG se observa una importante pérdida de peso de aproximadamente 20 % que empieza alrededor de $150\text{ }^\circ C$ y termina alrededor de $200\text{ }^\circ C$. La pérdida de peso la podemos asociar al desprendimiento de bióxido de carbono y de amonio. En el rango de $200\text{ }^\circ C$ a $300\text{ }^\circ C$ las pérdidas son muy pequeñas. A temperaturas superiores no se observan más cambios. Esto quiere decir que en este rango de temperaturas se dan las reacciones de descomposición del oxalato de Hie-

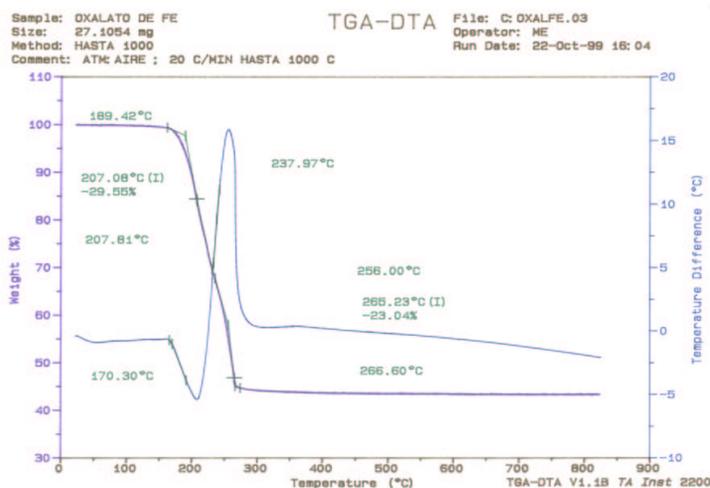


Figura 2.25: Curvas SDT - TA del oxalato de Hierro.

En la curva TGA podemos observar claramente la existencia de una reacción endotérmica importante que comienza también a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, alcanzando un máximo de absorción de energía a una temperatura de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dado que después de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya no se observan más cambios, se decidió que las muestras fueran tratadas a esa temperatura. Así con base en este estudio el oxalato de Hierro fue sometido al siguiente tratamiento térmico. Primero se somete la muestra a una temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante media hora, esto con el fin de secarla. Enseguida se aumenta la temperatura a razón de $6.66\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se mantiene a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora. Posteriormente se deja enfriar libremente.

2.4.3 Caracterización de las partículas

Para la caracterización morfológica de las partículas se usó un microscopio electrónico de barrido JSM 5400 LV (Jeol). Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X a temperatura ambiente en un difractómetro de polvos D5000 (Bruker AXS), usando una radiación de $\text{Cu} - K\alpha$, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$, 2θ en el rango de 5° a 70° , en pasos de 0.02 grados.

La composición de las muestras estudiadas se presenta en la tabla 2.3. La primera muestra de óxido de Hierro que preparamos se denominó FeO-1. Por medio

Tabla 2.3: Composición de las muestras de óxido de Hierro.

Muestra	$Fe(NO_3)_3$ ϕ^b	$(NH_4)(C_2O_4)$ ϕ	$FeCl_2$ ϕ	CaC_2O_4 ϕ	Reposo ^a hrs.	Tiempo de reacción ^c , hrs.
FeO-1	0.090	0.272	0.181	0.454	24	5
FeO-2	0.090	0.272	0.181	0.454	0	24
FeO-3	0.090	0.272	0.181	0.454	0	2
FeO-4	0.714	0.214	0.142	0.571	0	24

^aTiempo desde que se prepararon las soluciones de los reactivos hasta su uso.

^bFracción de volumen ocupado en la mezcla.

^cTiempo que se dejó que la mezcla de los reactivos reaccionara.

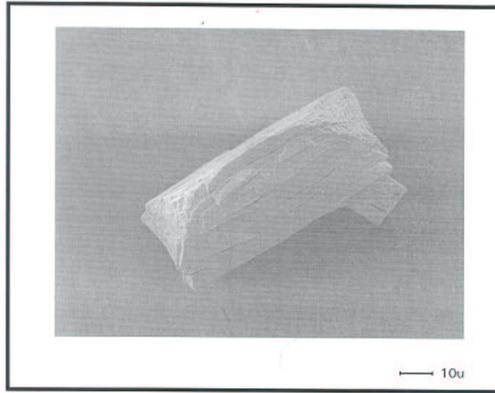


Figura 2.26: Partícula de oxalato de Hierro. Amplificación 5000.

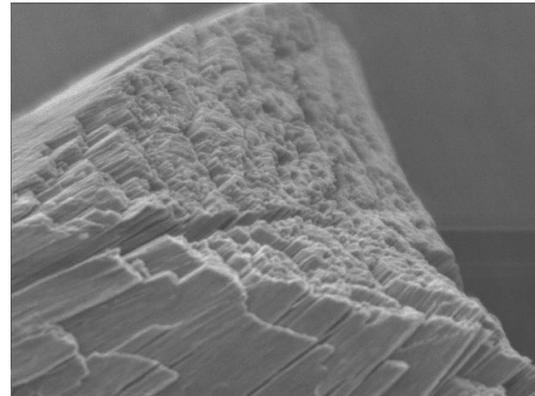


Figura 2.27: Aquí se muestra un detalle amplificado 20,000 veces, nótese el crecimiento preferencial.

de un microscopio óptico se observó que en aproximadamente 5 horas las partículas alcanzan su máximo tamaño, por lo que se procedió a la filtración con el fin de eliminar la solución remanente. Por microscopía óptica se encontró que el tamaño promedio de las partículas está alrededor de $60 \mu m$. Su forma es prismática con extremos redondeados. Las microfotografías SEM revelan la presencia de fisuras o fracturas a lo largo de las partículas. Una de la partículas típicas es mostrada en la fig. 2.26. Una amplificación de un extremo de la misma puede ser vista en la fig. 2.27. No es claro aún cuál es el origen de las fisuras. En general la muestra FeO-1 es muy homogénea como puede apreciarse en la vista de conjunto fig. 2.28. También se

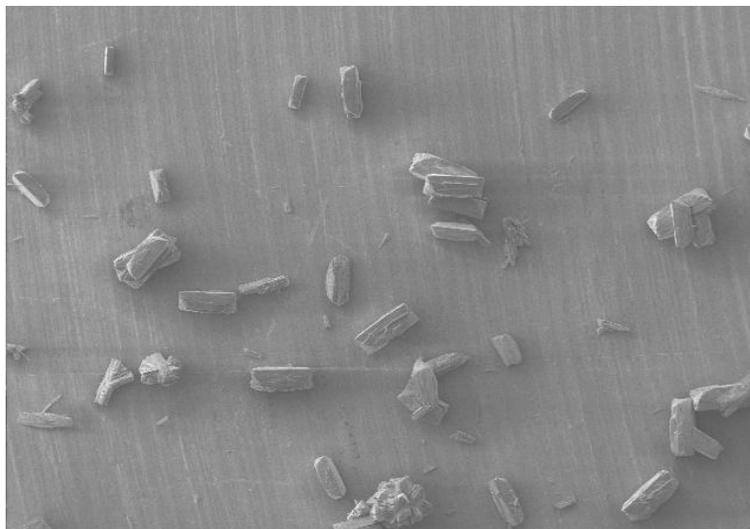


Figura 2.28: Partículas de la muestra FeO-1.

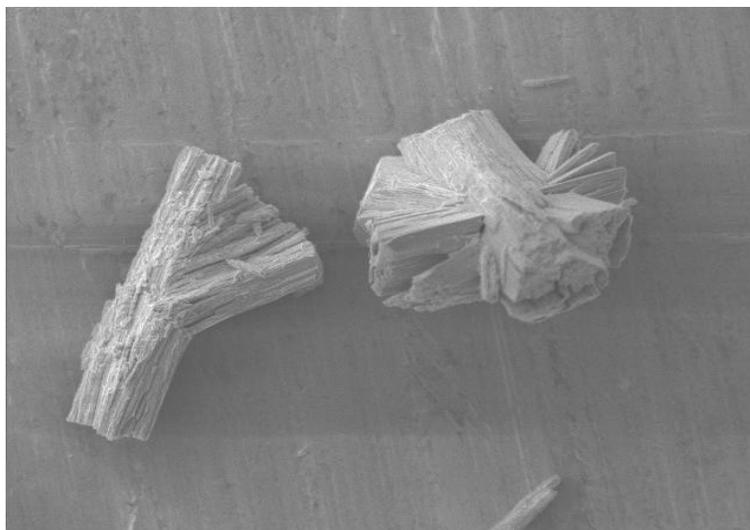


Figura 2.29: Partícula que presenta un crecimiento gemelado.

encuentran partículas que presentan alteraciones respecto al crecimiento típico como se aprecia en la fig. 2.29. Las partículas no muestran reacción al acercarle un imán de barra. La muestra FeO-2 se preparó inmediatamente después de haber obtenido las soluciones de los reactivos. Se observó que a los pocos minutos de iniciada la reacción

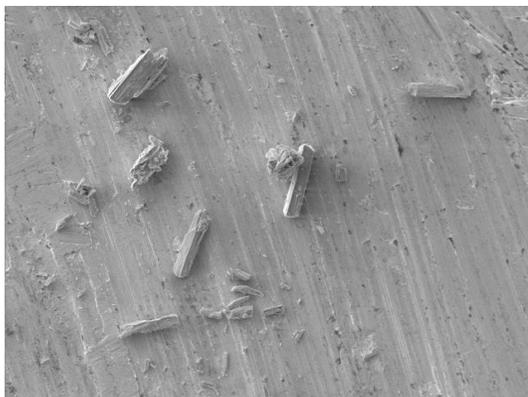


Figura 2.30: Partícula típica de la muestra FeO-2.

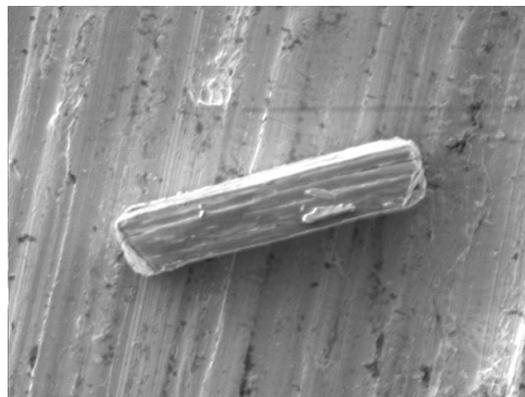


Figura 2.31: Esta es una de las partículas típicas de esta muestra. Nótese que es más delgada comparada con las de la muestra anterior.

empieza la formación de las partículas que se van depositando lentamente. Con el fin de observar la clase de partículas formadas al final de la reacción, se dejó reposar la solución por un día. Por filtración se eliminó el líquido remanente y las partículas obtenidas se dejaron secar al ambiente. Con un microscopio óptico se observó, que la muestra consiste de partículas de varios tamaños y formas. Las microfotografías de SEM confirman la existencia de partículas de varios tamaños, véase la fig. 2.30. El tamaño promedio de las partículas es de $15 \mu m$. Una característica importante es que las partículas están en el rango de tamaños que nos interesan para preparar un fluido MR. En contraste con la muestra anterior, las partículas muestran actividad magnética al acercarles un imán de barra.

La muestra FeO-3 se preparó de manera semejante a la muestra FeO-2 con la diferencia de que la mezcla de las soluciones de los reactivos sólo se dejó reaccionar durante dos horas. Este tiempo es suficiente para el crecimiento y precipitación de las primeras partículas que son las que crecen más rápido y son más uniformes que las partículas que crecen y se precipitan después. Por filtración separamos las partículas de la solución y luego las sometimos al tratamiento térmico. Las microfotografías SEM muestran que las partículas son más uniformes en tamaño y forma respecto a las de la muestra FeO-2, como puede observarse en la fig. 2.32. Con respecto a su susceptibilidad magnética, podemos describirlas como magnéticamente suaves al igual que las de la muestra anterior.

Con el fin de comparar las diferencias en la morfología de las partículas cuando se usan mayores cantidades relativas de ácido oxálico, se preparó la muestra FeO-



Figura 2.32: Mostramos esta muestra que parece ser más homogénea, vea el texto para comparar las diferencias con respecto a la muestra FeO-3.

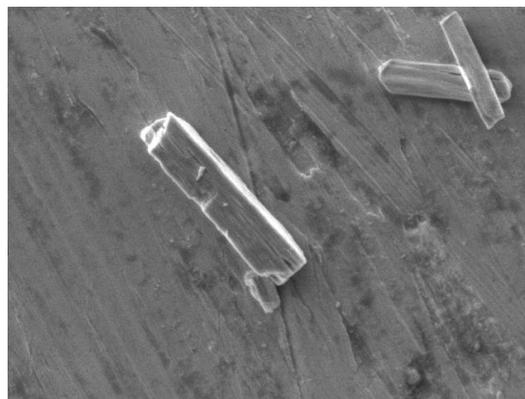


Figura 2.33: En esta foto podemos observar partículas aisladas de la muestra FeO-3, en general tiene el mismo aspecto que la de la muestra anterior, pero ahora el tamaño es homogéneo.

4 cuya composición está dada en la tabla 2.3. La precipitación es prácticamente inmediata. En este caso se dejó reposar la solución durante un día y luego se procedió a filtrarla. Se sometió a tratamiento térmico. Las microfotografías de SEM confirman que después del tratamiento térmico existen partículas de varios tamaños y formas. El comportamiento magnético fue como el de las muestras FeO-2 y FeO-3.

Experimentos de difracción de rayos X

El difractograma de la muestra FeO-1 aparece en la figura 2.34. Comparándolo con los archivos JCPDS, observamos que las fases presentes son hematita, maghemita y magnetita (como la muestra fue colocada sobre un sustrato metálico para obtener el difractograma, el espectro de éste también se observa en la fig. 2.34).

Los picos de los difractogramas no están bien diferenciados. En general los compuestos de Hierro dan difactogramas cuyos picos son de baja intensidad dado que el Hierro absorbe los rayos X. También se obtuvieron los difractogramas de las otras muestras siendo todos muy parecidos [68].

2.5 Fluidos ER y MR

Con las partículas que obtuvimos, preparamos los fluidos ER y MR que estudiamos en esta tesis. Para esto, dispersamos las partículas en aceite de silicona de viscosidad

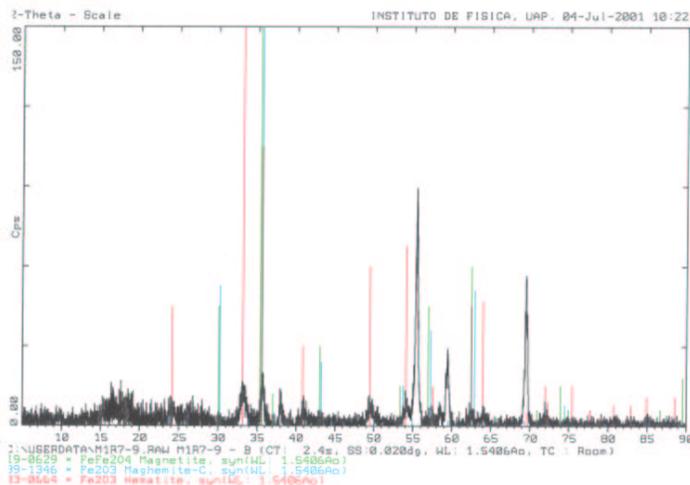


Figura 2.34: Comparación del difractograma de de FeO-1 con los archivos JCPDF.

100 *cP*. Preparamos 2 fluidos ER, uno a base de las partículas de titanato de Bismuto, muestra TBM2, y otro a base de óxido de Hierro, muestra FeO-1. También preparamos 2 fluidos MR, uno a base de óxido de Hierro, muestra FeO-3, y otro a base de magnetitas naturales.

En esta sección describimos algunos experimentos que sólo tienen el objetivo de mostrar algunas características de los fenómenos ER y MR. Se sugiere que para apreciar mejor estos experimentos se recurra a las secuencias de video contenidas en el CD adjunto.

En el fluido ER a base de óxido de Hierro la fracción de volumen ocupada por las partículas fue 0.3. Esta dispersión es estable sólo por algunos minutos, por lo que inmediatamente después de dispersar las partículas se realizó el experimento. Éste consiste en pasar la muestra por un canal, de 2mm de ancho, formado por los electrodos y confinado por dos portaobjetos de vidrio. El voltaje aplicado es de 1000 *V*. Esto significa que el campo al que sometimos la muestra fue un campo constante de 500 *V/mm*, campo que es la tercera parte de los usados típicamente para alcanzar el máximo efecto reológico, pero que sin embargo es suficiente para mostrar el fenómeno ER. En la fig. 2.35 y 2.36, mostramos dos fotografías que ilustran el comportamiento. Véase los pies de figura.

Las magnetitas usadas para preparar el fluido MR las recolectamos de la arena común pasando un imán de barra por encima de ella. Las partículas de la muestra recolectada son de magnetita con un porcentaje variable de sílice. Para eliminar

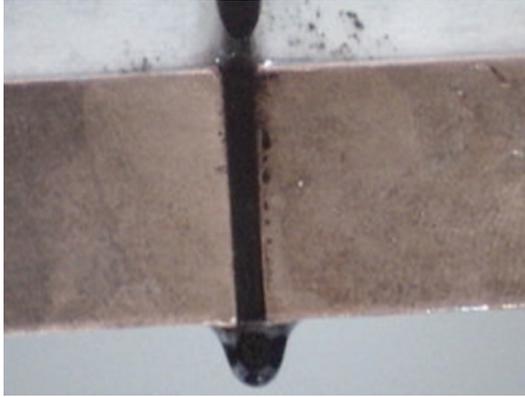


Figura 2.35: Flujo ER sin campo eléctrico.

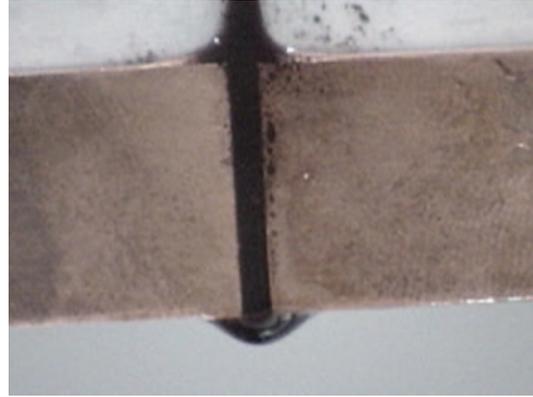


Figura 2.36: Flujo ER en presencia de un campo eléctrico.

las partículas que contienen un porcentaje alto de sílice, 50 % en algunos casos, usamos el hecho de que la intensidad con que las partículas interactúan con el campo magnético es más débil mientras mayor sea la cantidad de sílice que contienen. Para esto pasamos el imán por encima de la muestra a una distancia tal que las partículas con un gran porcentaje de sílice no son atraídas. A lo que se obtiene se le repite el mismo proceso y así sucesivamente hasta obtener partículas con lo mínimo posible de sílice. Éstas son de color negro brillante. Por trituración, se obtuvieron partículas de tamaño promedio de $20 \mu m$. Preparamos un fluido MR a base de estas partículas y aceite de silicona. La fracción de volumen ocupada por las partículas es 0.33. Realizamos algunos experimentos que muestran el efecto MR y obtuvimos secuencias de video que están incluidas en el CD anexo a esta tesis. En el primer experimento se hace bajar el fluido MR por un tubo de vidrio de $4 mm$ de diámetro interno. En el extremo inferior se colocan dos electroimanes, éstos proveen un campo magnético de aproximadamente $1.5 kG$. En presencia de campo magnético el flujo se detiene. Cuando se apaga el campo magnético el flujo se restablece. Durante la aplicación del campo magnético el aceite no se separa de las partículas. El segundo experimento consiste en dejar fluir la dispersión MR en un canal inclinado. En presencia de un campo magnético, se observa que el fluido aumenta apreciablemente su viscosidad al grado de que puede mantener una forma como un sólido, pero a diferencia de éste, su rigidez es varios órdenes de magnitud menor. Cuando se remueve el campo la dispersión fluye rápidamente. El tercer experimento tiene el objetivo de mostrar el efecto que el fluido MR tiene sobre un disco que rota inmerso en él cuando se aplica un campo externo.

En los siguientes capítulos trataremos los estudios que realizamos con nuestros



Figura 2.37: Fluido MR sin campo magnético.

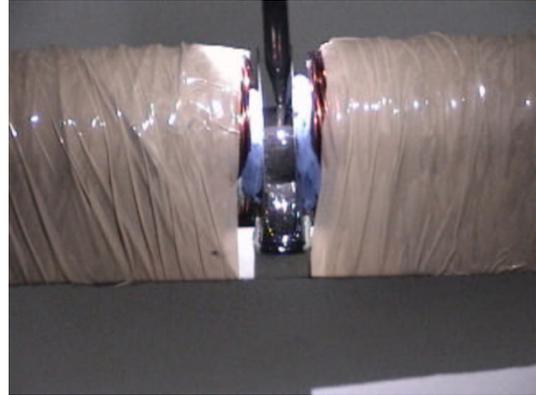


Figura 2.38: Fluido MR en presencia de campo magnético.

fluidos reológicos acerca de las estructuras que forman las partículas en presencia de un campo aplicado, eléctrico o magnético según sea el caso, y de la relación de éstas estructuras con algunas de las propiedades físicas de esta clase de fluidos.

Capítulo 3

Patrones de estructura en fluidos ER y MR

3.1 Observación de patrones de estructura

Al aplicar un campo eléctrico (magnético) a un fluido ER (MR) se forman estructuras estadísticamente orientadas en la dirección de este campo. Los cambios en la reología del sistema dependen de las características de estas estructuras y de su interacción con el líquido que las soporta. Entre las características más importantes están el tamaño y la forma de los aglomerados, el arreglo local de las partículas, la intensidad con que las partículas interactúan y la concentración de éstas en el fluido. Por ejemplo, en el caso de la viscosidad, mientras mayor sea la concentración de las partículas y estén más fuertemente unidas, más aumentará la resistencia para mover una capa del material sobre otra y por lo tanto, también aumentará la viscosidad ya que aumentan los mecanismos por los cuales se transfiere momento. Aún no se tiene una comprensión completa de los patrones de estructura que se forman al aplicar un campo externo. Comúnmente estas estructuras se han estudiado mediante microscopía y dispersión ópticas, aunque para esta clase de estudios se requiere del uso de bajas concentraciones de partículas dispersas en el líquido, de lo contrario es imposible obtener información útil acerca de las estructuras, ya que a mayor concentración la absorción óptica y la dispersión de luz son muy intensas. Existen otras técnicas para caracterizar la estructura, entre éstas están la transmisión de luz, estudios de la respuesta dieléctrica, etc., pero con el uso de estas técnicas se pierde información acerca del arreglo local de las partículas.

En el caso de un sistema ER con baja concentración de partículas que esté sometido a un campo eléctrico pero no a un esfuerzo cortante, los estudios ópticos revelan la presencia de estructuras que se han descrito como cadenas, un ejemplo

de tales estructuras puede observarse en la ref. [25]. Si se usan fracciones de volumen más grandes, se forman estructuras más gruesas que han sido descritas como columnas [24].

En el caso de que un sistema ER esté sometido simultáneamente a un esfuerzo cortante y a un campo eléctrico aplicado, la observación óptica de las estructuras formadas está limitada a situaciones donde la rapidez de deformación debida a la aplicación de un esfuerzo cortante es pequeña. Para una rapidez de deformación mayor debe usarse otro método de estudio. Filisko y colaboradores [40, 49] estudiaron un sistema a base de partículas de resina y parafina, a una temperatura de 80 °C el sistema es líquido y presenta el fenómeno ER. Después de someter el sistema a un esfuerzo cortante a través de una configuración de placas paralelas y a un campo eléctrico en la dirección axial, remueven el esfuerzo cortante y el campo eléctrico, luego enfrían rápidamente el sistema para "congelar" la estructura. En la superficie de la muestra se observaron estructuras anulares. Con base en estas observaciones los autores proponen un modelo, al que llamaremos *modelo de estructuras anulares*, según el cual en un fluido ER bajo la aplicación simultánea de un esfuerzo cortante ejercido por placas paralelas rotatorias y de un campo eléctrico axial, las partículas forman estructuras cilíndricas concéntricas. Según los autores las estructuras anulares que encuentran experimentalmente, serían los extremos de las estructuras cilíndricas.

En algunos reportes acerca de estudios de sistemas reológicos con concentraciones del orden de 0.9 y mayores, se muestran fotografías en las que se observa que las estructuras no son cadenas perfectamente orientadas en la dirección del campo, ni columnas compactas sino más bien estructuras no compactas y complejas, que presentan subestructuras interconectadas por medio de ramificaciones [9, 24, 25, 32, 37, 39].

La mayoría de los estudios de la estructura en fluidos ER se han realizado en sistemas a base de partículas de baja polarizabilidad, por ejemplo el vidrio ($k = 10$), y a bajas concentraciones de la fase sólida ($\phi = 0.05$). Además, los electrodos entre los que se aplica el campo eléctrico están separados típicamente distancias del orden de un milímetro o menores. En estas condiciones existe una restricción en cuanto al tamaño que pueden crecer las estructuras tanto por las dimensiones de la celda de observación como por la baja concentración de partículas. Si usamos partículas de mayor constante dieléctrica, es razonable pensar que puedan dar lugar a otra clase de estructura. Esto es porque en partículas de baja polarización, la interacción dominante con el medio es la que proviene de su interacción con el campo eléctrico, las interacciones entre ellas son muy débiles. En particular las interacciones transversales son muy pequeñas, por lo que esperamos que se favorezcan las estructuras alargadas y delgadas. En cambio cuando la polarización es mayor

los dipolos inducidos interactúan entre ellos y forman estructuras más gruesas y complejas.

Por otra parte, hay menos estudios reportados acerca de las estructuras en fluidos magneto-reológicos. En estos se ha observado la formación de estructuras que se han descrito como columnas. Para campos que se incrementan paulatinamente, se han encontrado estructuras más complejas que se han descrito como "gusanos", véase por ejemplo la fig. 4 de [11] obtenida usando $\phi = 0.12$ e incrementos en la magnitud del campo a razón de $240 \text{ mT}/\text{min}$ de 0 a 38mT .

Salvo en el límite de muy bajas concentraciones y campos intensos aplicados que se ha mostrado favorecen la formación de estructuras ordenadas, los modelos analíticos hasta ahora propuestos no aportan resultados que sean consistentes con las observaciones experimentales. Por ejemplo, los modelos de cadenas, de columnas y de estructuras anulares proponen que las partículas forman arreglos cristalinos, por lo tanto las estructuras complejas que se han encontrado experimentalmente y que describimos anteriormente, no pueden ser descritas por estos. Se han estudiado extensivamente los procesos de agregación que ocurren en fluidos complejos tales como suspensiones coloidales, aerosoles, geles, etc. así como en sistemas de partículas con interacciones dipolares en ausencia de campos externos. Estudios numéricos de procesos de agregación en estos sistemas han logrado reproducir algunas de sus características estructurales. Sin embargo, aún no existe un modelo para fluidos reológicos que reproduzca satisfactoriamente las características de los patrones de estructura observados y las propiedades físicas de los mismos. Así entonces, es necesario desarrollar un modelo que incluya como uno de sus elementos esenciales, la complejidad de las interacciones dipolares modificadas por la presencia del líquido y del campo externo, para poder aspirar a describir las propiedades físicas de estas suspensiones reológicas.

Nosotros estamos interesados en caracterizar las estructuras formadas en fluidos ER y fluidos MR bajo la aplicación de un campo externo. Enfocamos inicialmente nuestro interés en tres aspectos. El primero es dilucidar en qué condiciones las partículas forman una estructura cristalina, como propone el modelo de columnas y el de estructuras anulares, y bajo qué condiciones forman estructuras más complicadas, como se observa en la mayoría de los resultados experimentales reportados. El segundo de los aspectos, es dilucidar cuáles son las estructuras más estables, ya sean las estructuras que van de un extremo a otro de la celda de observación o estructuras de menor tamaño que en ausencia de esfuerzo cortante están interconectadas. Este aspecto es importante porque está relacionado directamente con el mecanismo del efecto reológico. Si las estructuras más estables van de un extremo a otro de la celda, entonces se puede suponer que el efecto reológico se debe al esfuerzo necesario para romper las estructuras, que continuamente se están formando, como propone el

modelo de columnas. En cambio si aceptamos que las estructuras más estables son más pequeñas que la celda, entonces el mecanismo responsable del efecto reológico puede ser como propone el modelo de estructuras anulares, en el sentido de que las estructuras se unen a las paredes, y el efecto reológico se debe a la interacción entre la superficie expuesta de las estructuras y el líquido, o contener una contribución importante debida a la interacción entre agregados formados en la dispersión por la aplicación del campo externo. El tercer aspecto que deseamos estudiar es la clase de estructura formada en dispersiones a base de partículas ferroeléctricas y compararlas con las estructuras que se forman con el uso de partículas con constante dieléctrica pequeña (tabla 1.3). Se espera que las estructuras sean diferentes debido a las características de las partículas ferroeléctricas: alta constante dieléctrica, polarización espontánea, histéresis, etc. Con los fluidos MR deseamos determinar los patrones generales de estructura y la dependencia de estos en las variables experimentales tales como concentración e intensidad del campo aplicado. Esto lo llevaremos a cabo preparando fluidos MR a base de las partículas magnéticamente suaves, de forma y tamaño controlado descritas en el capítulo anterior. Esto nos permitirá comparar los patrones de estructura con los generados en fluidos a base de partículas de Hierro y de magnetita donde los efectos indeseables de histéresis son muy importantes.

3.2 Sistemas ER

Preparamos dos fluidos ER, uno a base de partículas de titanato de Bismuto y otro de óxido de Hierro. Realizamos estudios de microscopía óptica con un microscopio estereoscópico Wild. Para la colocación de la muestra, diseñamos y construimos una celda formada por un canal de acrílico, de 1 *mm* de profundidad, 15 *mm* de ancho y 80 *mm* de longitud, y por dos electrodos de cobre de 1 *mm* de grosor y 15 *mm* de ancho. Los electrodos se colocan en el canal para definir un volumen prismático cuya magnitud depende de la separación de los electrodos y que se usa para contener ahí la dispersión ER, véase la fig. 3.1. Durante nuestro estudio, la separación de los electrodos se fijó en 2 *mm*.

Fluido ER a base de titanato de Bismuto

El fluido ER se obtiene al dispersar las partículas de titanato de Bismuto de la muestra TBM2 descritas en la sec. 2.2, en aceite de silicona (Aldrich) de viscosidad 100 *cP* y constante dieléctrica $\epsilon = 2.5$. En ausencia de campo eléctrico, debido principalmente a la viscosidad del aceite y al tamaño de las partículas, éstas quedan en suspensión por varios minutos.

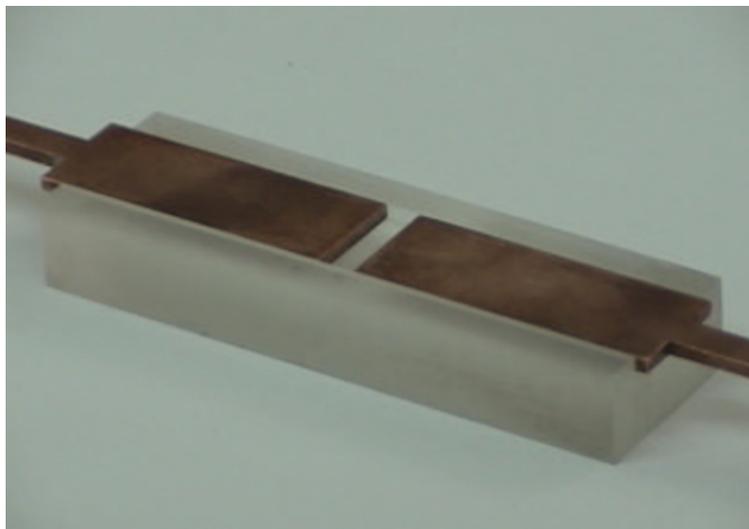


Figura 3.1: Celda usada para la observación de la estructura en un fluido ER.

En otro sistema ER similar, preparado a base de titanato de Bario, se ha observado que su respuesta reológica es mayor con campo alterno que con campo constante, los autores de este trabajo han tratado de explicar este resultado considerando los efectos del acoplamiento de las conductividades entre las partículas y el líquido. A campo estático o a muy bajas frecuencias, la polarizabilidad de las partículas está dada en términos del acoplamiento de las conductividades, conforme la frecuencia aumenta los efectos de la conductividad disminuyen y la polarizabilidad depende cada vez más del acoplamiento dieléctrico. Como la constante dieléctrica del titanato de Bario es grande, ver tablas 1.3 y 1.4, se explica entonces porqué la polarizabilidad crece con las frecuencia, véase la discusión de la sección 1.4. Dado que el titanato de Bismuto es similar al titanato de Bario esperamos en nuestro fluido ER un comportamiento similar y por eso para el estudio de la estructura usamos un campo eléctrico alterno.

Inmediatamente después de que se vierte la dispersión en la celda y que ésta se coloca en el microscopio, se aplica a los electrodos una diferencia de potencial usando una fuente que genera pulsos de voltaje a una frecuencia de 120 Hz y máximos de 25 kV . Observamos la formación de estructuras alargadas y orientadas en la dirección del campo eléctrico, como puede verse en la fig. 3.2. Las regiones oscuras son parte de los electrodos. Pueden observarse estructuras de diferentes tamaños, las más grandes están unidas a ambos electrodos, en cambio otras, que son más pequeñas, sólo están unidas a uno de los electrodos, véase la fig. 3.3. En general estas estructuras no son compactas sino que presentan huecos de diversos tamaños,

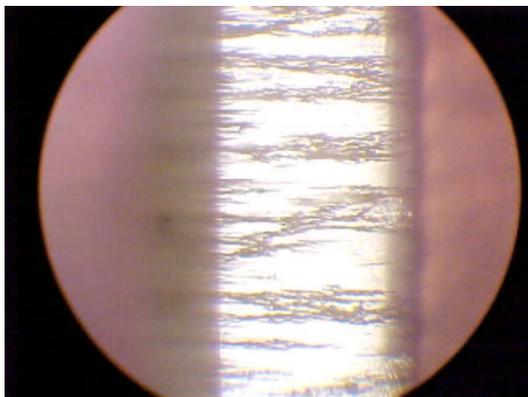


Figura 3.2: Vista de conjunto de las estructuras.

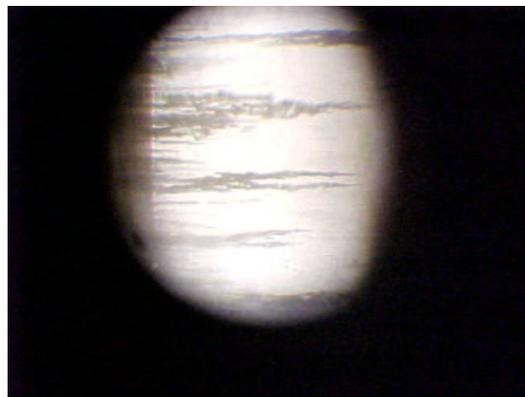


Figura 3.3: Estructuras de diferentes tamaños.

como se observa en la fig. 3.4 y en la fig. 3.5 donde se muestra un detalle amplificado. En las fotografías puede observarse que las estructuras están formadas por subestructuras que a su vez no son compactas. Las dimensiones transversales de las estructuras no se mantienen constantes. La forma general de estas estructuras difiere claramente de lo que podría ser descrito como cadenas o columnas.

Más adelante discutiremos en detalle el proceso de agregación que lleva a la formación de estas estructuras. Aquí sólo mencionamos que el mecanismo básico consiste en que las estructuras más grandes son el resultado de la agregación de estructuras más pequeñas. Al aplicar el campo eléctrico, las partículas más cercanas entre sí interactúan y se agregan para formar aglomerados a los que nos referiremos como aglomerados de primera generación. Estos aglomerados a su vez interactúan y se agregan para formar aglomerados de segunda generación, y así sucesivamente. Los aglomerados al agregarse dejan huecos, más grandes mientras de mayor generación sean. Esta hipótesis es consistente con las observaciones de que las estructuras no son compactas, sino que presentan huecos de diferentes tamaños, y están formadas por subestructuras que a su vez no son compactas. Así, las estructuras que presenta este fluido son mejor descritas por el concepto general de *aglomerado* en vez de columna ya que esta última forma se asocia a una estructura compacta y uniforme, en claro contraste con lo que observamos en nuestro sistema.

Fluido ER a base de óxidos de Hierro

Para observar los patrones de estructura en un sistema diferente, dispersamos en aceite de silicona partículas de la muestra FeO-1, cuya síntesis se describió en la



Figura 3.4: Detalle donde se observa que las estructuras no son compactas.

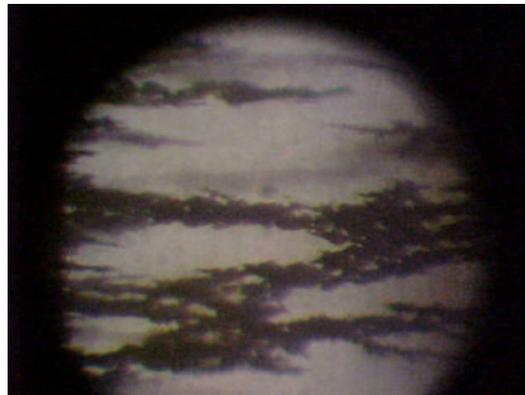


Figura 3.5: Amplificación de una región de la figura anterior.

sección 2.3. La fracción de volumen ocupada por la fase sólida fue 0.09. Las partículas FeO-3 son relativamente grandes, de tamaño promedio de $60 \mu m$, por lo que pueden ser observadas individualmente en el microscopio óptico. En ausencia de campo eléctrico las partículas están dispersas en el aceite y no presentan aglomerados.

Vertimos la dispersión en la celda e inmediatamente se conectaron los electrodos a una fuente de voltaje BOP 1000M (Kepco), aplicamos una diferencia de voltaje de $1000 V$. Como la separación de los electrodos fue $2 mm$, entonces el campo eléctrico aplicado fue de $500 V/mm$. Este valor es aproximadamente un tercio del valor que es típicamente usado en otros estudios donde se desea maximizar el efecto reológico, sin embargo es lo suficientemente intenso como para inducir la formación de estructura en este fluido. El proceso de formación de estructura fue filmado usando una videocámara digital HandyCam VTR 320 (Sony). Algunas de las secuencias de video representativas, están incluidas en el CD anexo. De esas secuencias se seleccionaron las fotografías que se muestran más adelante.

Inmediatamente después de que aplicamos el campo eléctrico, se observa un movimiento complejo de las partículas para formar aglomerados, los cuales a su vez se agregan para formar estructuras más complejas. Como resultado final se forman estructuras alargadas y orientadas en la dirección del campo, la mayor parte de ellas van de un electrodo a otro, ver figuras 3.6 y 3.7. Antes de que el sistema alcance un estado de equilibrio, se puede observar que algunas de las partículas se separan de unos aglomerados para unirse a otros. Algunas estructuras cortas, esto es que sólo constan de algunas partículas, se unen a estructuras más grandes. Algunos aglomerados pequeños se mueven en la dirección del campo eléctrico aplicado, unos

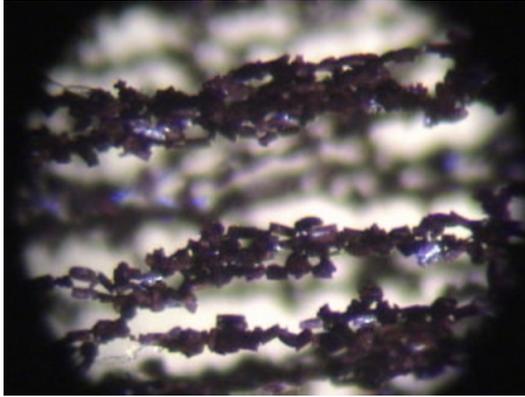


Figura 3.6: Estructuras en un fluido ER. Las sombras corresponden a estructuras fuera de foco que se encuentran en un plano inferior.



Figura 3.7: Nótese que el extremo de una de las estructuras está unido a un electrodo y el otro extremo está unido a otra estructura.

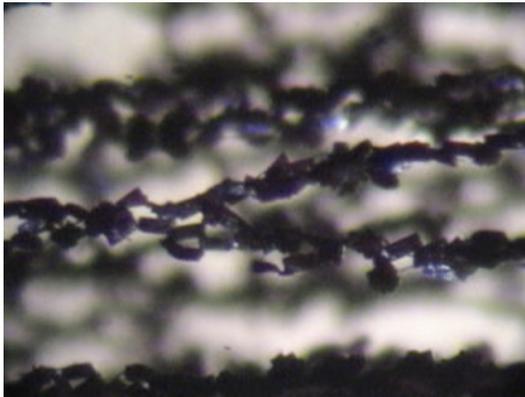


Figura 3.8: Unión típica de aglomerados.

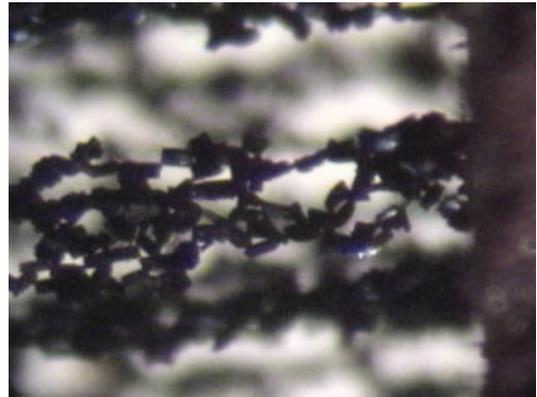


Figura 3.9: Aglomerado de estructura abierta.

en un sentido y otros en el opuesto. Durante su recorrido algunos de ellos se unen a alguna estructura más grande. Comúnmente las uniones de las estructuras se llevan a cabo sólo en ciertos puntos, es decir sin que un aglomerado se integre por completo a otro, véase la fig. 3.8.

Para condiciones de concentración $\phi = 0.09$ y $E = 500 \text{ V/mm}$ el sistema alcanza el equilibrio después de algunos segundos, las estructuras finales son como las de la fig. 3.6, o las de la fig. 3.9. En la fig. 3.10 se observan dos estructuras unidas a lo largo de varios puntos y en la fig. 3.11 se observan con mayor claridad los aglomerados. En los extremos de las estructuras, donde se unen a los electro-

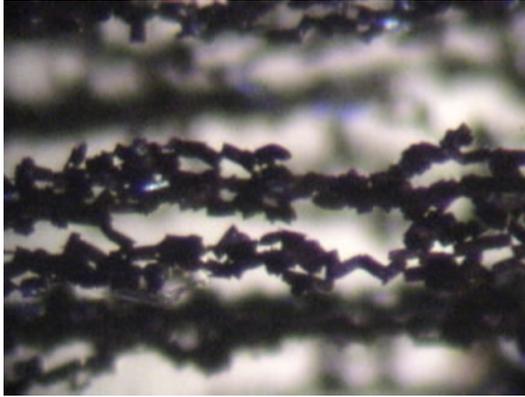


Figura 3.10: Unión de dos estructuras.

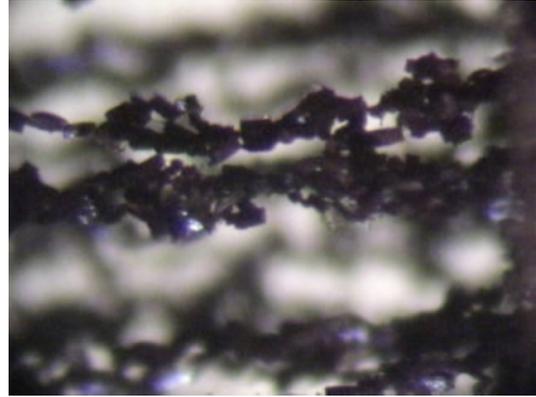


Figura 3.11: Unión de estructuras que presentan aglomerados.

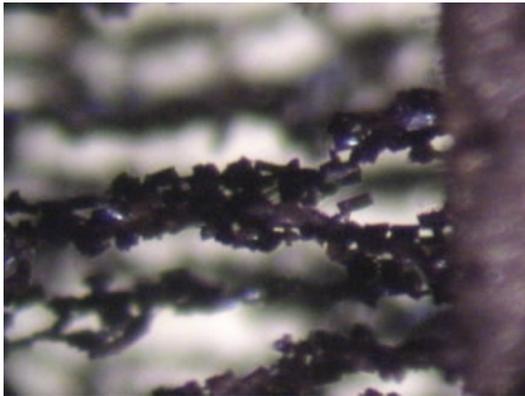


Figura 3.12: Bifurcación en la unión de una estructura con un electrodo.

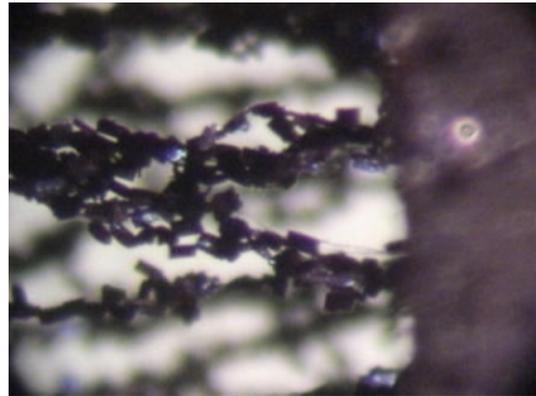


Figura 3.13: Bifurcación no compacta.

dos, es donde más abundan las ramificaciones y uniones entre subestructuras, en las figuras 3.12 y 3.13 se observan dos ejemplos de esto. En el estado estacionario se observa que algunos aglomerados pequeños se mueven de un electrodo a otro. Cuando pasan cerca de una estructura no se observa algún cambio en su estado de movimiento, esto puede observarse en las secuencias de video que están en el CD incluido en este trabajo, las fotografías mostradas en 3.14 y 3.15 son obtenidas de esas secuencias. Como estos aglomerados pequeños ya no se unen a otras estructuras, o se agregan típicamente en tiempos largos, comparados con los tiempos de formación de los aglomerados, tienen un movimiento de un electrodo hacia el otro.

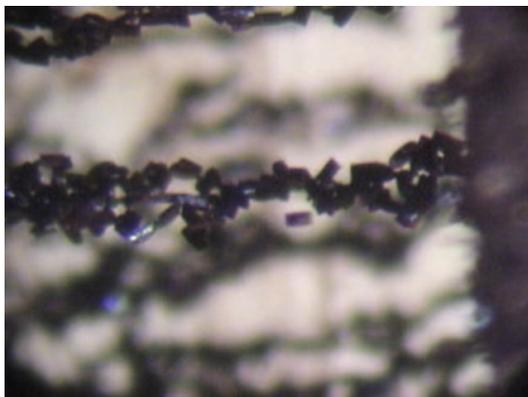


Figura 3.14: Partícula que no está unida a ninguna estructura.

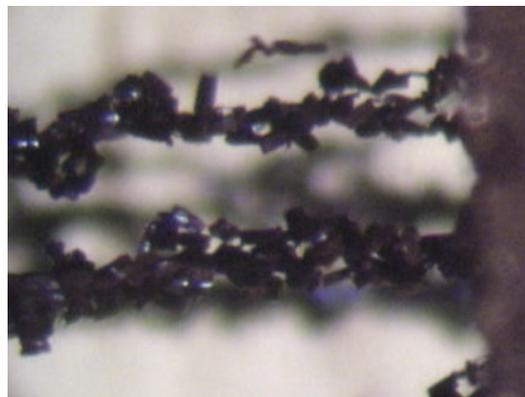


Figura 3.15: Ejemplo de cadena corta que no está unida a ninguna otra estructura.

Esto puede explicarse considerando que cuando tocan un electrodo se cargan y por tanto son repelidos hacia el otro, cuando llegan al otro entregan la carga que portaban y adquieren carga del signo contrario, por lo que nuevamente son repelidos. Lo más importante del hecho de que estos aglomerados pequeños ya no se unen a los aglomerados grandes es que los aglomerados grandes han alcanzado un tamaño de cuasi-equilibrio en el que son prácticamente inactivos a esa escala, en el sentido de que su interacción electrostática con otras estructuras es muy débil. Más adelante discutiremos en mayor detalle esta situación, en relación a las características de los procesos de agregación que dan origen a los patrones de estructura [69].

Se realizaron también experimentos donde se varió la concentración de las partículas. Se encontró que mientras menor sea la concentración de partículas, al sistema le toma más tiempo llegar a su configuración de equilibrio. Esto puede entenderse si consideramos que al disminuir la concentración de partículas el número de estructuras grandes, de las que unen un electrodo con el otro, es menor y en cambio abundan los aglomerados pequeños unidos a un electrodo, pero como hemos señalado esta configuración no es estable y frecuentemente son impelidos a moverse de un electrodo a otro. Durante su recorrido interactúan con otras estructuras y como resultado pueden formar otra estructura más grande, pero como la concentración es pequeña frecuentemente esta nueva estructura no es tan grande como para quedar unida a ambos electrodos. Como consecuencia, dependiendo de las condiciones, puede disgregarse o unirse a otras estructuras. Este es el motivo por el que al sistema a menor concentración de partículas, le toma mayor tiempo alcanzar el equilibrio.

En general, las estructuras están distribuidas uniformemente en el espacio. Aunque

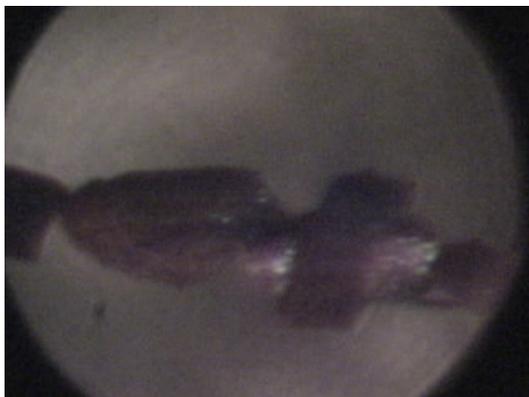


Figura 3.16: Unión de partículas.



Figura 3.17: Ejemplo de unión más común entre partículas.

algunas estructuras parecen columnas, la mayoría muestra una forma más compleja en la que se observan subestructuras más compactas. Existen subestructuras que unen las estructuras grandes entre sí. Se observa que localmente algunas partículas se unen a otras como en una cadena, obsérvese la fig. 3.16, sin embargo la forma más común en que se unen las partículas es como se observa en la fig. 3.17. Cuando se apaga el campo eléctrico, las estructuras permanecen durante algunas décimas de segundo y luego se disgregan parcialmente (véase las secuencias de video en el CD anexo).

3.3 Sistema MR

Estudiamos la estructura formada en un fluido MR preparado a base de partículas de la muestra FeO-3, descritas en 2.4, y aceite de silicona (Aldrich). La fracción de volumen ocupada por las partículas fue 0.055.

Para los estudios de microscopía óptica construimos una celda abierta de 9 mm de largo, 7 mm de ancho y aproximadamente 0.5 mm de espesor, véase la figura 3.18. La base es de vidrio de cubre-objetos y los bordes de plastilina epóxica. Para generar el campo magnético construimos dos electroimanes, para cada uno se realizó lo siguiente: se armó un núcleo cuadrado de 17 mm de lado, de láminas de ferrita de longitud 120 mm. A éste se le enrolló aproximadamente 0.75 kg. de alambre magneto del número 18, que soporta un máximo de 3 A. Este embobinado presentó una resistencia de 2.1 Ω y se conectó en serie con un par de resistencias de 6.8 Ω a 25 W conectadas entre ellas en paralelo. El sistema se alimentó con una fuente de poder



Figura 3.18: Celda para la observación óptica de la estructura en un fluido MR.

regulada de $13.6 V$. El campo magnético generado a lo largo del eje axial está dado en la fig. 3.19. Los valores numéricos pueden ser ajustados por una función potencia, obteniéndose para la región en que se coloca la celda (desde el polo hasta $12 mm$ fuera de él), un valor para el exponente de aproximadamente -0.5965 . Para el rango total de los valores medidos del campo magnético, el exponente correspondiente es -1.02113 . Para obtener valores del campo magnético más pequeños a una distancia dada, se regula la corriente eléctrica conectando la fuente a un variac.

En algunos experimentos se usaron dos electroimanes colocados uno frente al otro a lo largo de una línea y conectados de modo que sus campos se sumen. Cuando los electrodos están separados $10 mm$ y se conectan a la fuente de poder de $13.6 V$, la intensidad del campo magnético en el punto medio de su separación es $1.26 kG$

Observación de los procesos de agregación

Vertimos una pequeña cantidad de la dispersión magneto-reológica en la celda y luego ésta se colocó enfrente de uno de los electroimanes. El conjunto fue colocado en el microscopio óptico, en modo de transmisión, al cual se adaptó una cámara de video digital Handycam VTR 320 (Sony). Filmamos secuencias de video capturando el proceso completo de formación de estructura, a partir de la situación homogénea de la dispersión, previa a la aplicación del campo. Posteriormente de éstas obtuvimos las fotografías que usamos para un análisis más detallado de las estructuras.

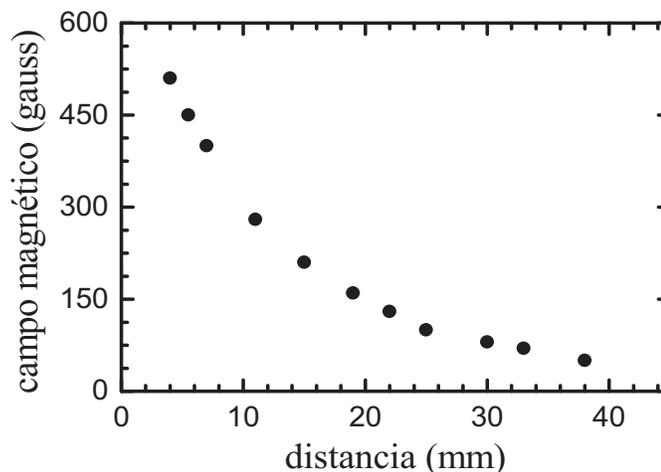


Figura 3.19: Campo generado por una los electroimanes.

En el primer experimento se usó el máximo campo magnético que puede generar uno de nuestros electroimanes, es decir 500 G . Se observa que las estructuras son aglomerados alargados, no compactos y de varios tamaños, en las figuras 3.20 y 3.21 observamos algunos de ellos. En secuencias de video, observamos que al aplicar el campo primeramente se forman pequeños aglomerados (primera generación), los cuales enseguida se agregan a otros para formar aglomerados más grandes (segunda generación), estos mantienen una forma alargada relativamente bien definida. En esta etapa, es decir, el paso de aglomerados de primera a segunda generación, durante el proceso de agregación los aglomerados de primera generación no mantienen, en general, la orientación inicial, consecuentemente esto lleva a un cambio en la simetría general de los aglomerados de la segunda generación. Posteriormente también estos se agregan para formar aglomerados mayores (tercera generación). En la sección siguiente discutiremos esto en mayor detalle.

En las fotografías que analizamos se identificaron 70 aglomerados (de segunda generación). En la fig. 3.22 mostramos la distribución de las longitudes de estos aglomerados. Se observa que el largo más frecuente está en el intervalo $110\text{-}130\ \mu\text{m}$, el promedio es $131.25\ \mu\text{m}$ [70].

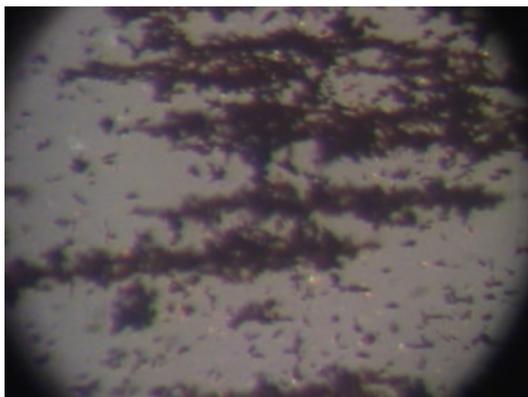


Figura 3.20: Aglomerados típicos. $B = 500$ gauss, $T = 0$ °C.

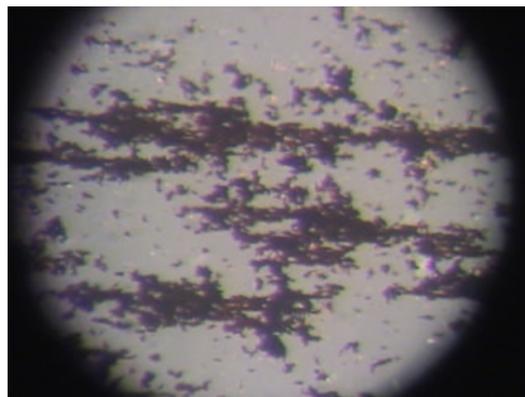


Figura 3.21: Otros aglomerados.

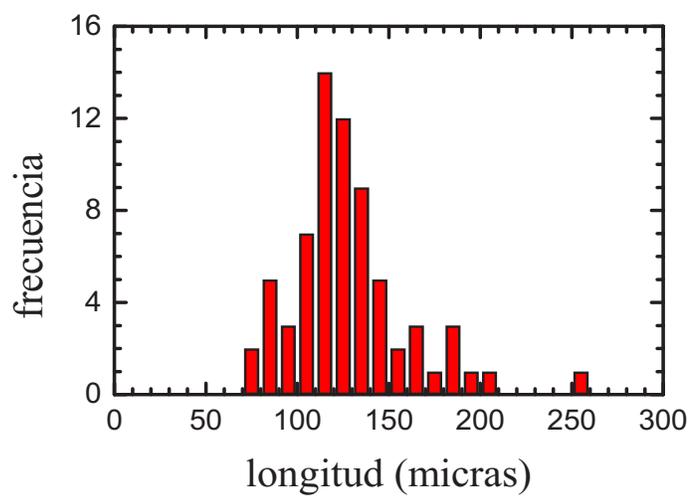


Figura 3.22: Distribución de las longitudes de los aglomerados. $B = 500$ G, $T = 25$ °C.



Figura 3.23: Aglomerados típicos.
 $B = 350 \text{ G}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.24: Otros aglomerados.

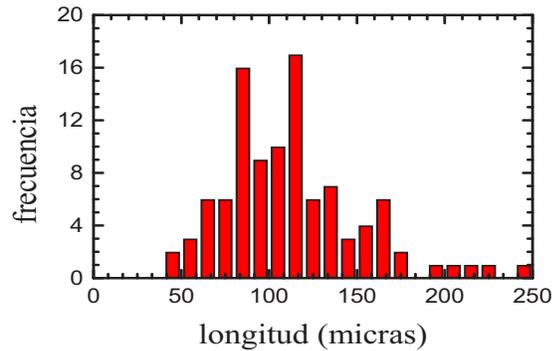


Figura 3.25: Distribución de las longitudes de los aglomerados formados en presencia de un campo de 350 G . Temperatura ambiental ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Efecto del campo magnético y la temperatura

Para investigar el efecto del campo magnético en las características geométricas de los aglomerados, se realizaron experimentos usando un campo magnético de 350 G para comparar con los resultados anteriores obtenidos con un campo de 500 G . Algunos aglomerados típicos son mostrados en las figuras 3.23, 3.24; y la distribución de las longitudes es presentada en la fig. 3.25. Comparando las distribuciones 3.22 y 3.25, se concluye que el tamaño promedio de los aglomerados aumenta con la intensidad del campo magnético.

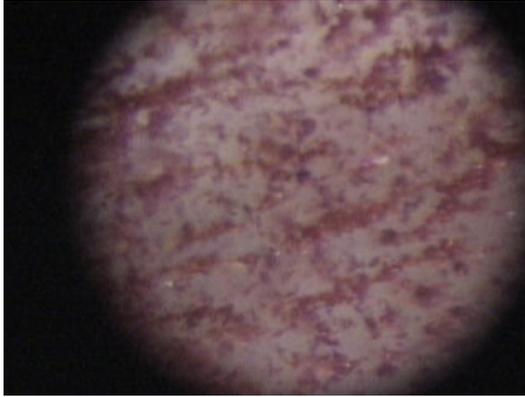


Figura 3.26: Aglomerados típicos.
 $B = 500 \text{ G}$, $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

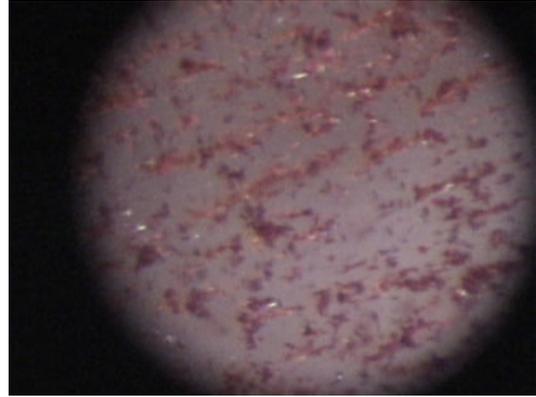


Figura 3.27: Otros aglomerados.

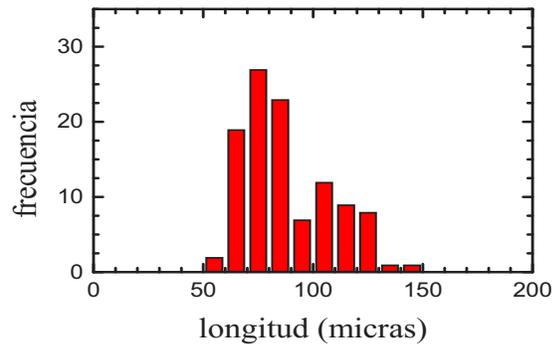


Figura 3.28: Distribución de las longitudes de los aglomerados a $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ y $B = 500 \text{ G}$.

Para comparar los efectos de la temperatura en la distribución de las longitudes de las estructuras, realizamos experimentos a una temperatura significativamente menor, cercana a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, y un campo magnético de 500 G . Para lograr esto se colocó la celda con la dispersión MR sobre una placa metálica que a su vez estaba insertada en un bloque de hielo. En las figuras 3.26 y 3.27 se muestran algunos aglomerados típicos. La distribución de las longitudes de los aglomerados aparece en la figura 3.28. El tamaño de las estructuras es menor que el correspondiente a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $B = 500 \text{ G}$ y que el correspondiente a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $B = 350 \text{ G}$. Este comportamiento más que a un efecto directo de tipo browniano sobre las partículas, que para el tamaño de éstas es pequeño, se debe a que el aceite de silicona aumenta notablemente su viscosidad cuando disminuye la temperatura, favoreciendo así la

formación de estructuras relativamente más cortas, pero de mayor grosor.

A manera de resumen de esta sección podemos decir que las estructuras más comunes que se forman en nuestro sistema MR, son aglomerados. La longitud de éstos aumenta si la intensidad del campo magnético aumenta. Una característica en común de las distribuciones de las longitudes de los aglomerados, es que no son distribuciones simétricas. En las tres distribuciones, el número de aglomerados con longitudes mayores a la más frecuente, L_f , es mayor que el número de aglomerados con longitud menor a L_f . También el intervalo de valores de las longitudes entre L_f y el mayor valor de la longitud en la distribución, es mayor que el intervalo entre L_f y el menor valor de la longitud en la distribución. Esta forma es típica de una convolución de una distribución exponencial y una ley de potencias [71].

Correlación entre la estructura fractal en un fluido magneto-reológico y el campo magnético aplicado

Una gran diversidad de sistemas físicos desde escala atómica hasta estelar son el resultado de procesos de agregación. Dependiendo de las condiciones en las que se realizan los eventos de agregación se originan estructuras ordenadas o estructuras con características fractales. Se ha determinado que diversos fluidos y sólidos complejos, como aerosoles, espumas, geles, superficies modificadas por diversos procesos físicos y químicos, etc., están compuestos o son en sí mismos fractales físicos [72, 73]. En el siguiente capítulo revisamos brevemente el concepto de fractal físico y matemático.

Una característica importante de los fractales es la autosimilaridad, que para el caso de los fractales físicos se denomina autoafinidad. Los fractales matemáticos presentan estructura autosimilar a cualquier nivel de magnificación. Una subestructura convenientemente reescalada da origen a una estructura igual a la original. En las observaciones que realizamos fue posible identificar la autoafinidad al menos en tres escalas de magnificación. Una manera de cuantificar la complejidad de estas estructuras es por medio de su dimensión fractal. Existen varias definiciones de dimensión fractal, nosotros adoptamos la definición llamada *dimensión de masa* [74, 72] por ser la más accesible de determinar con los medios experimentales con que contamos. El procedimiento para medir la dimensión fractal consiste en seleccionar un punto de la estructura que se toma como centro, alrededor del cual se definen círculos concéntricos y se mide la masa que hay dentro de cada círculo. Se grafican los logaritmos de la masa contra los del radio del círculo correspondiente. Si los puntos definen una recta cuya pendiente es un número fraccionario, entonces la estructura es un fractal cuya dimensión es el valor de la pendiente.

Para posibilitar las mediciones, primeramente obtuvimos fotografías digitalizadas de la estructura, las cuales procesamos digitalmente para aumentar el contraste

entre el fondo claro que es el aceite y el contorno oscuro que es la estructura, recordemos que se usó iluminación por luz transmitida. El proceso de contraste se llevó hasta el límite en que cada pixel de la fotografía digitalizada se le asigna color negro o color blanco. Enseguida se selecciona un punto de la fotografía y se trazan círculos concéntricos, en las mediciones que realizamos se usaron 15 círculos. Se cuenta el número de pixeles negros en cada círculo. Se grafica los logaritmos del número de pixeles contra los logaritmos de los radios de los círculos correspondientes, enseguida se encuentra la pendiente de la recta que une los puntos, esta pendiente es una medida de la dimensión fractal. Estas mediciones se repitieron en cada fotografía varias veces, centrando los círculos en diferentes regiones. La dimensión fractal que asignamos a la estructura fue el promedio de las diferentes mediciones.

Aún en las fotografías tratadas digitalmente no se puede hacer un conteo directo del número de partículas ya que la resolución no permite hacerlo. Por eso hemos usado la aproximación de que el número de pixeles contados es proporcional a la masa de las partículas encerradas por el círculo. El factor de proporcionalidad no influye en la pendiente de la recta que une los puntos en una gráfica log-log. Más adelante regresaremos a discutir este procedimiento de determinación de dimensión fractal.

Las mediciones de la dimensión fractal fueron realizadas en varias fotografías correspondientes a estructuras bajo diferentes valores del campo magnético y usando una fracción de volumen de las partículas en el aceite de 0.055. Los campos utilizados están en el rango 350-700 G . Para relacionar la dimensión fractal que medimos de las fotografías con la dimensión de las estructuras, que son tridimensionales, obtenemos la razón entre la dimensión fractal de las estructuras en las fotografías y la dimensión euclidiana correspondiente, es decir 2, y luego la multiplicamos por 3 que es la dimensión euclidiana del espacio.

La gráfica 3.31 muestra los resultados. Podemos observar que la dimensión fractal es menor a 3 y por tanto es una confirmación de la característica fractal del sistema. En promedio la dimensión fractal muestra una muy débil tendencia a aumentar con el campo magnético. Esto reflejaría el efecto ordenador del campo magnético. Sin embargo, la dependencia antes mencionada es tan débil que, para el rango relativamente pequeño de valores del campo magnético que estudiamos, 350-700 G , la dimensión fractal se puede considerar en promedio como constante [68, 70].

Un ejemplo de las estructuras formadas, es mostrado en la fig. 3.29, en la fig. 3.30 se observa un detalle amplificado.

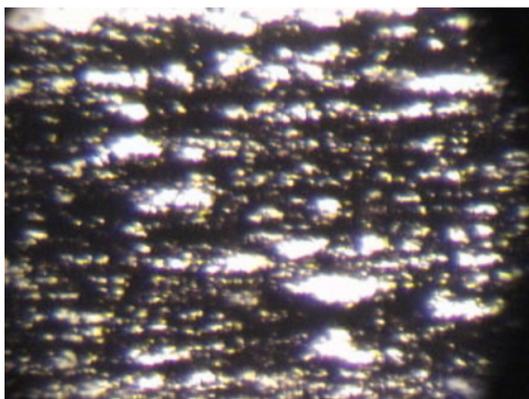


Figura 3.29: Estructura fractal.



Figura 3.30: Detalle de la estructura fractal.

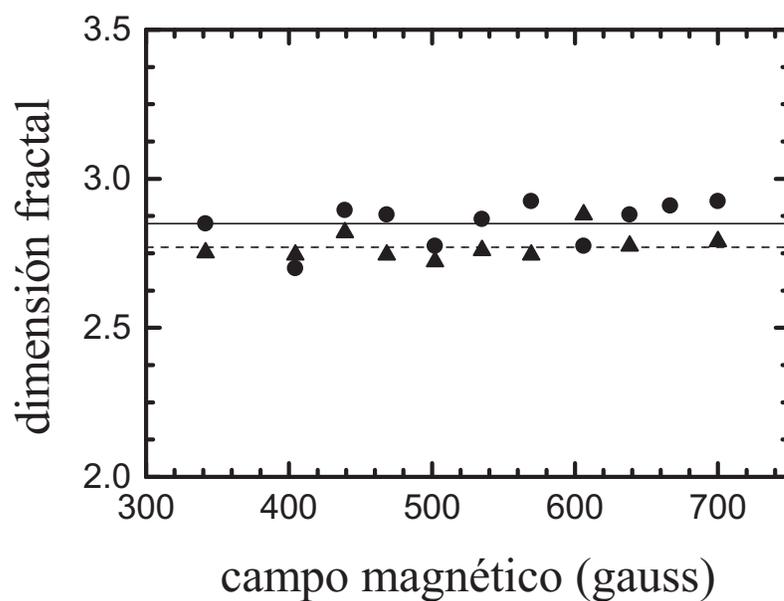


Figura 3.31: La dimensión fractal como función del campo magnético usando (a) una concentración de partículas $\phi = 0.055$ (círculos) y (b) una concentración $\phi = 0.04$ (triángulos).

Capítulo 4

Teoría y experimento de fluidos reológicos

En este capítulo estudiamos los cambios en las propiedades físicas que experimentan los fluidos reológicos cuando se exponen a campos externos. Particularmente exponemos y discutimos los resultados que hemos obtenido.

Cuando se aplica el campo las partículas dejan de estar uniformemente dispersas en el líquido ya que se forman aglomerados de partículas y regiones casi libres de ellas. En esta situación, las propiedades físicas efectivas de estos sistemas están determinadas por las propiedades físicas de los aglomerados y por las del líquido. Por su parte las propiedades físicas de los aglomerados están determinadas principalmente por sus características estructurales y por la intensidad de las interacciones entre las partículas. Entre las propiedades físicas que más se han estudiado en los sistemas ER y MR encontramos las propiedades mecánicas, las dieléctricas y las magnéticas. Estas propiedades no son las únicas que cambian con el campo aplicado, hay otras propiedades que también son influenciadas por los campos y que aún no han sido completamente estudiadas. En este capítulo, presentamos los estudios que realizamos de algunas de estas propiedades, basados en el hecho de que las estructuras más generales están formadas por aglomerados, según se estableció en el capítulo 3. Iniciamos discutiendo nuestros resultados de simulaciones numéricas de los procesos de formación de estructura. Continuamos con el estudio de las propiedades elásticas de los fluidos reológicos, en particular la propagación del sonido en fluidos MR y el estudio de las propiedades ópticas y térmicas de los sistemas ER. Finalmente, discutimos los procesos de agregación como patrones básicos de formación de estructura en los sistemas reológicos.

4.1 Propiedades estructurales

4.1.1 Fracción de volumen ocupado por la fase sólida y la densidad efectiva de la dispersión

En ausencia de un campo externo, eléctrico o magnético, las partículas están uniformemente dispersas. Consideremos que las partículas están caracterizadas por un tamaño R y ocupan una fracción de volumen ϕ en la dispersión. Para hallar la separación media entre las partículas, consideremos un cubo de lado L , en el que están N partículas uniformemente dispersas, entonces la separación de ellas en promedio es

$$a = \frac{L}{N^{\frac{1}{3}}} \quad (4.1)$$

La fracción de volumen ϕ ocupada por las partículas puede expresarse como

$$\phi = \frac{V_1}{V_o} = \frac{N \frac{4}{3} \pi R^3}{L^3}, \quad (4.2)$$

donde R es el radio de las partículas, V_1 es el volumen ocupado por las partículas y V_o es el volumen ocupado por el sistema. Si de esta expresión obtenemos L y lo sustituimos en la expresión que nos da la separación promedio a , obtenemos

$$a = \left[\frac{4\pi R^3}{3\phi} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (4.3)$$

Cuando se aplica un campo externo al sistema, la distribución de las partículas en el líquido deja de ser homogénea, la mayor parte de las partículas forman aglomerados y las demás continúan dispersas en el líquido. En los aglomerados, la fracción de volumen ocupada por las partículas no es constante debido a las características fractales de éstos. Así, en los aglomerados la fracción de volumen ocupado por las partículas obedece una ley de potencias, es decir

$$V_s = R^D, \quad (4.4)$$

donde D es la dimensión fractal conocida como *dimensión de masa*. Dado que la estructura está embebida en el líquido, entonces la fracción de volumen ocupada por las partículas es proporcional a R^{D-3} . Si la constante de proporcionalidad es 1 podemos expresar a ϕ como

$$\phi = R^{D-3}, \quad (4.5)$$

donde 3 es la dimensión euclidiana del espacio tridimensional donde está embebida la estructura. En esta expresión, el considerar al coeficiente de proporcionalidad igual a 1, implica que la unidad de longitud es el tamaño característico, R , de las partículas, así en este caso si $R = 1$, $\phi = 1$, lo cual es correcto ya que no hay líquido en el interior de las partículas.

Hemos observado que la formación de las estructuras está basada en la agregación de aglomerados, que a su vez son agregados de aglomerados más pequeños. Este proceso de crecimiento puede observarse en las secuencias de video contenidas en el C.D. anexo. También se observa en las fotografías mostradas en el capítulo 3.

Los procesos de crecimiento autosimilar como el que hemos descrito, no son exclusivos de los fluidos reológicos y han sido observados también en otros sistemas [72]. En estos el proceso de crecimiento puede describirse de la siguiente forma. Primero se forman aglomerados que crecen hasta un tamaño r . Luego estos aglomerados se agregan hasta que el sistema alcanza un tamaño r^2 . A continuación estos se agregan hasta que el sistema alcanza un tamaño r^3 y así sucesivamente, hasta que el sistema alcanza el tamaño r^n . Es decir en el sistema se repite la misma estructura sólo que en escalas cada vez mayores. Un proceso similar ocurre con la fracción de volumen ocupado por las partículas, si en el primer nivel de aglomeración la concentración es ρ , entonces el aglomerado de generación n tiene una densidad $P = \rho^n$. Por otra parte, el volumen ocupado por las partículas está dado por $V = PR^d$, donde d es la dimensión euclidiana donde está embebida la estructura, y también está dado en términos de la dimensión fractal, ecuación (4.5). Igualando las dos expresiones se obtiene una relación entre la dimensión fractal, la densidad y el radio característicos de los aglomerados, esto es

$$D = d + \frac{\log p}{\log r} \quad (4.6)$$

En algunos sistemas bidimensionales los valores típicos son $\rho = 0.7$, $r = 7$ y por tanto D es aproximadamente 1.82 [72].

Si suponemos por ejemplo, que nuestros sistemas reológicos en la dirección perpendicular al campo aplicado se comportan de acuerdo al sistema que acabamos de discutir, y que en tres dimensiones tiene una densidad inicial de 0.7, entonces el valor correspondiente de la densidad en el segundo nivel de aglomeración es 0.49, en el tercer nivel es 0.343, y así sucesivamente en caso de que se dieran las condiciones necesarias para el crecimiento. No debemos perder de vista que un sistema físico aunque presente características fractales, éstas están limitadas a un rango finito de medidas, en contraste con un fractal matemático el cual presenta estructura en cualquier nivel de magnificación. El límite inferior está dado por el tamaño de las partículas, el límite superior es más complicado de establecer, en general no pasa de algunas generaciones. En el sistema que nosotros estudiamos se observan al menos

tres generaciones.

Como consecuencia del proceso de aglomeración, una vez encendido el campo externo, se va perdiendo la homogeneidad inicial del sistema. Mientras unas regiones se van quedando con una concentración de partículas muy pequeña, en las regiones donde se están aglomerando las partículas, aumenta la concentración de la fase dispersa. En esta región se están formando macroaglomerados, si suponemos que éstos pueden ser modelados por cilindros, entonces podemos hallar una relación entre los radios de los cilindros r , la separación entre ellos d , la concentración inicial ϕ_0 de las partículas en el líquido y la concentración de las partículas en las dos regiones, ϕ_1 y ϕ_2 . Esta relación es

$$\phi_2 = \phi_1 + \frac{\phi_0 - \phi_1}{\pi\xi^2}, \quad (4.7)$$

donde $\xi^2 = r/d$.

Así podemos considerar que en el sistema coexisten dos dispersiones cada una caracterizada por una fracción de volumen ϕ_i ocupada por las partículas. Cada una de estas dispersiones presentará características físicas diferentes, por ejemplo en la segunda de ellas en la que hay mayor concentración de partículas y en la cual las partículas están unidas por interacciones eléctricas o magnéticas, tendrá propiedades elásticas diferentes de la otra cuya concentración de partículas es mucho menor. Más adelante volveremos a este punto cuando estudiemos la propagación de vibraciones mecánicas a través de un fluido MR y la difusividad térmica en un fluido ER.

4.1.2 Simulación numérica

Las simulaciones numéricas del proceso de formación de estructuras son un valioso apoyo en la descripción física de estos sistemas.

Existen dos métodos bien establecidos para realizar simulaciones numéricas, uno es el método de Monte-Carlo y el otro es el método de dinámica molecular. El método de Monte Carlo consiste básicamente en generar aleatoriamente muchas configuraciones y elegir aquellas que estén dentro de las constricciones del sistema, en muchos casos se buscan configuraciones que minimicen la energía del sistema. En cambio el método de dinámica molecular se basa en el cálculo directo de las soluciones de las ecuaciones de movimiento de cada una de las partículas del sistema. Así, si un sistema está compuesto por un número determinado de partículas, entonces debemos resolver numéricamente la ecuación de movimiento de cada una de ellas. Si consideramos, por ejemplo, que todas las partículas interactúan con todas, entonces es claro que el tiempo de cómputo aumente rápidamente con el número de partículas.

En la literatura de fluidos reológicos se han reportado resultados de simulaciones numéricas aplicando la técnica de dinámica molecular para obtener las configuraciones de las partículas bajo campos aplicados [75, 76, 77]. En la ref. [75] reportaron la obtención de la estructura formada en dos y tres dimensiones por un sistema de dipolos eléctricos, encontraron que se forman cadenas uniformemente distribuidas en el fluido. Cuando agregan un término que simula fluctuaciones térmicas del fluido, como en la ecuación de Langevin, encuentran que, en dos dimensiones, se forman arreglos hexagonales compactos y encuentran indicios de que en tres dimensiones también las cadenas se colapsan para formar columnas donde el arreglo es el cúbico centrado en el cuerpo. En estas y otras simulaciones se ha usado dinámica molecular para los cálculos y se han supuesto condiciones periódicas de frontera en la dirección paralela al campo, esto para simular el efecto de las imágenes electrostáticas de los dipolos en los electrodos. El sistema de partículas más sus imágenes electrostáticas, es equivalente a tener un número ilimitado de partículas de tal manera que se forman cadenas lineales infinitas. Las cadenas infinitas sufren vibraciones debido a las fluctuaciones térmicas de Landau-Peierls, estas vibraciones conducen al colapso de las cadenas según se propone en [50].

En nuestro trabajo hemos realizado simulaciones numéricas usando la técnica de dinámica molecular, pero a diferencia de [75], nosotros no hemos supuesto la formación de cadenas lineales infinitas, a través de las imágenes electrostáticas, sino que consideramos un sistema confinado de partículas en un líquido, y cuya interacción con las paredes es del tipo superficie dura.

Modelo utilizado para la simulación

Para los cálculos numéricos de la formación de estructura en nuestro sistema reológico suponemos, como se hace en otros trabajos [75], que las partículas están caracterizadas principalmente por el momento dipolar, eléctrico o magnético, según sea el caso. Como discutimos en el capítulo 3, la intensidad del dipolo está determinada por el campo aplicado más una contribución debida a los dipolos vecinos más cercanos. Esta última contribución la podemos calcular siguiendo un proceso análogo al desarrollado para describir los materiales ferromagnéticos mediante el modelo de Ising. Para nuestra simulación basta considerar que las partículas se comportan como dipolos efectivos dado que estamos interesados en las propiedades estructurales. La orientación de los dipolos es siempre en la dirección del campo local que los induce. Para nuestro modelo vamos a suponer que los dipolos están orientados en la dirección del campo aplicado, que no siempre coincide con el campo local, pero en primera aproximación vamos a suponer que es así.

Si suponemos que el campo magnético está en la dirección del eje z , y que por

lo tanto los dipolos están orientados en la misma dirección, entonces entre cualquier par de dipolos, la interacción a lo largo del eje x es (véase apéndice A)

$$F_x = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2xz^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{3M^2x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (4.8)$$

Por simetría F_y es análoga a F_x , es decir

$$F_y = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2yz^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{3M^2y}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (4.9)$$

Estas dos direcciones están en el plano perpendicular a la dirección del campo magnético. En la dirección del campo magnético tenemos

$$F_z = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2z^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{9M^2z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (4.10)$$

Además de esta interacción entre dos partículas, también hay una contribución al potencial de tipo esfera dura que toma en consideración que las partículas tienen un tamaño finito.

Las partículas además interaccionan con el fluido. Como la moléculas del fluido son muy pequeñas comparadas con las partículas de la fase sólida dispersas y la velocidad de éstas en el líquido es pequeña, entonces la interacción de la partícula con el líquido la podemos describir con la aproximación de Stokes.

$$\mathbf{F}_r = C_{fr} \mathbf{V}, \quad (4.11)$$

donde C_{fr} es una constante que depende de la viscosidad y de la geometría de las partículas. En el caso de partículas esféricas esta constante es $4\pi\sigma\eta$, donde σ es el radio de las partículas y η es la viscosidad volumétrica del líquido.

La interacción de las partículas con las paredes se pueden modelar mediante una fuerza repulsiva de la forma

$$F_{pared} = -80 * \exp(-70 * d/\sigma - 1.0). \quad (4.12)$$

Además de estas interacciones, consideramos que actúa una fuerza F_{imp} que provoca impulsos en diferentes direcciones que se seleccionan aleatoriamente, este término se debe a interacciones disipativas, por ejemplo, las interacciones hidrodinámicas. En los cálculos numéricos que hemos realizado consideramos entre 100 y 200 partículas.

La fuerza sobre cada partícula puede ser representada por la ecuación tipo Langevin

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{part} - C_{fr} \mathbf{V} + \mathbf{F}_{pared}, \quad (4.13)$$

donde \mathbf{F}_{part} es la fuerza ejercida por todas las demás partículas sobre la que estamos considerando. El segundo término se refiere a la interacción de la partícula con el líquido y el tercer término se refiere a la interacción con las paredes. En el programa que elaboramos para los cálculos numéricos de la estructura en este sistema, se incluye un término que simula una fuerza aleatoria. Suponiendo que se cumple el principio de superposición, tenemos tres ecuaciones de segundo orden que trataremos por separado.

Ahora que ya hemos planteado las ecuaciones de movimiento, debemos elegir un método adecuado para integrarlas. Usaremos el método de Runge-Kutta de cuarto orden ya que ha mostrado ser adecuado para la resolución numérica de ecuaciones diferenciales de primer orden. Como nuestras ecuaciones son de segundo orden, debemos expresarlas en términos de ecuaciones de primer orden. Si la ecuación de segundo orden es de la forma

$$\ddot{x} = \frac{F_x}{m} \quad (4.14)$$

definimos la variable X de tal manera que

$$X = \dot{x}, \quad (4.15)$$

entonces la ecuación diferencial de segundo orden 4.14 es equivalente a un sistema de dos ecuaciones diferenciales de primer orden dado por

$$\dot{x} = X, \quad (4.16)$$

$$\dot{X} = \ddot{x} = \frac{F_x}{m}. \quad (4.17)$$

En una representación vectorial, las dos ecuaciones anteriores se expresan como

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}). \quad (4.18)$$

Dada una partícula caracterizada por su velocidad y posición al tiempo t , se procede a calcular el cambio en la posición en un tiempo $t + \Delta t$, donde Δt es un incremento diferencial de tiempo. Sea \mathbf{x}_n la posición de la partícula luego de n pasos Δt en el tiempo, entonces de acuerdo al método de Runge-Kutta, la siguiente posición \mathbf{x}_{n+1} está dada por

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \frac{1}{6}(\mathbf{k}_1 + 2\mathbf{k}_2 + 2\mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4), \quad (4.19)$$

donde

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{f}(\mathbf{x}_n)\Delta t, \quad (4.20)$$

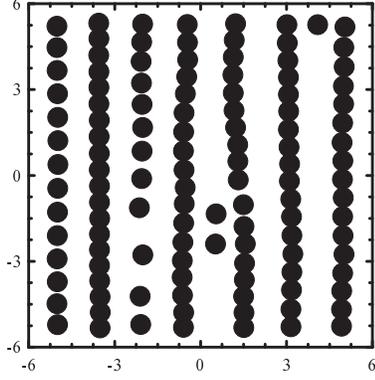


Figura 4.1: Estructuras típicas que se forman luego de tomar un modelo dipolar.

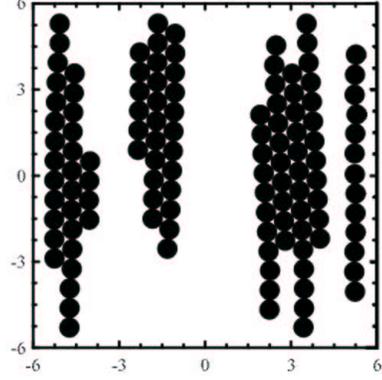


Figura 4.2: Estructura obtenida considerando la fuerza aleatoria.

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{f}(\mathbf{x}_n + \frac{1}{2}\mathbf{k}_1)\Delta t, \quad (4.21)$$

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{f}(\mathbf{x}_n + \frac{1}{2}\mathbf{k}_2)\Delta t, \quad (4.22)$$

$$\mathbf{k}_4 = \mathbf{f}(\mathbf{x}_n + \mathbf{k}_3)\Delta t. \quad (4.23)$$

Si tenemos un sistema de n partículas, entonces sus posiciones y velocidades determinan, después de n incrementos del tiempo, la configuración al tiempo t_n . Para encontrar la configuración al tiempo t_{n+1} , se calcula la evolución al tiempo t_{n+1} de cada una de las partículas, considerando para esto que la partícula interactúa con todas las demás, caracterizadas por su configuración al tiempo t_n . Luego de obtener la configuración al tiempo t_{n+1} de todas las partículas, se procede al cálculo de la configuración al tiempo t_{n+2} , sólo que ahora considerando que están caracterizadas por la configuración al tiempo t_{n+1} . Entre cada configuración al tiempo t_i y la de t_{i+1} , se compara el desplazamiento de cada partícula respecto de su posición anterior. Con base en el máximo desplazamiento logrado por alguna de las partículas, se elige la cantidad Δt de tal manera que si el cambio es muy brusco, entonces Δt para el próximo paso se reduce, o bien si el desplazamiento es muy pequeño, Δt aumenta para ahorrar tiempo de cómputo. La unidad con la que se compara depende del sistema en consideración.

Nuestros resultados muestran que en ausencia de la fuerza aleatoria se forman cadenas. En la figura 4.1 mostramos esta clase de estructuras.

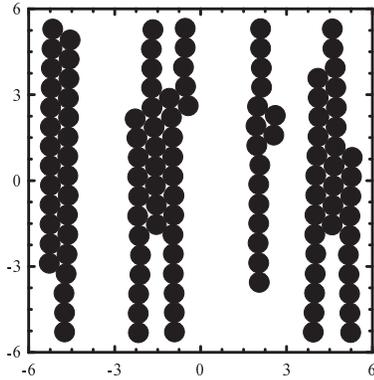


Figura 4.3: Estructuras típicas que se forman con un modelo dipolar y una fuerza aleatoria.

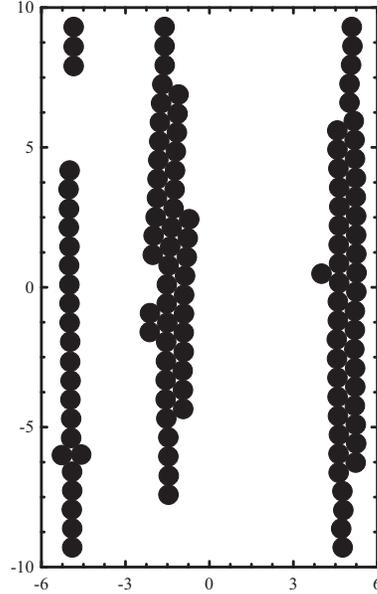


Figura 4.4: Celda más larga que la de la figura adyacente.

Cuando se considera el efecto de la fuerza aleatoria, se observa la formación de aglomerados, véase las figuras 4.2, 4.3 y 4.4. En primer lugar hemos logrado obtener estructuras más gruesas que cadenas y esto prueba que la hipótesis de cadenas infinitas no es necesaria para lograr estructuras más gruesas y en cambio sí es necesario el considerar una fuerza aleatoria sobre las partículas del sistema [68]. Las estructuras obtenidas no son de un grosor homogéneo, por lo que no podemos designarlas como columnas. La forma de las estructuras que obtenemos, se asemeja a la de los aglomerados que observamos experimentalmente.

Aunque las estructuras que hemos encontrado son aglomerados, no presentan características fractales evidentes. En lo que sí se parecen a los aglomerados que encontramos experimentalmente, es que no son compactos. Esto se debe a la formación de discontinuidades en los aglomerados. Esto nos lleva a preguntarnos cómo la estructura fractal que hemos observado en los experimentos, está relacionada con las múltiples discontinuidades formadas por el rápido proceso de formación de las estructuras.

Estos resultados muestran que el simple modelo de dipolos puede reproducir las principales características estructurales observadas en un fluido reológico. Aunque también refleja las limitaciones del modelo, y que características como la fractalidad, han surgido al considerar aspectos más sutiles, como por ejemplo la forma de la

partícula, que en general, está lejos de la forma esférica utilizada en este modelo.

4.2 Patrones de estructura

Los procesos de agregación en fluidos ER y MR que hemos estudiado en este trabajo, presentan tres etapas caracterizadas por la escala de tiempo en que se realizan y por las principales interacciones que ocurren en cada una de ellas. La primera se inicia cuando las partículas están dispersas y se enciende el campo externo. Las partículas se agregan relativamente rápido formando pequeños aglomerados, a estos les llamamos de primera generación. Luego estos se agregan un poco más lentamente para formar aglomerados, a los que designamos como de segunda generación. Posteriormente estos últimos se agregan y reacomodan para formar aglomerados de tercera generación. Este comportamiento general lo observamos tanto en los fluidos a base de partículas de titanato de Bismuto como en los preparados con las partículas de óxido de Hierro [68, 69, 78].

Los aglomerados de primera generación se caracterizan porque estadísticamente presentan un arreglo ordenado, por simplicidad en lo que sigue, a esta situación le llamaremos orden seudocristalino. Las características geométricas que presentan estos aglomerados dependen de varios factores entre los que están la fracción de volumen, el campo aplicado, etc. Las interacciones entre partículas que conducen el proceso de agregación son de tipo dipolar. Experimentalmente hemos hallado que cuando la fracción de volumen es muy pequeña (< 0.01) y el campo es suficientemente intenso, las partículas se alinean una a continuación de otra formando efectivamente cadenas, resultado que también ha sido reportado para diferentes fluidos reológicos por otros autores [9, 20, 25]. Si la concentración es mayor, observamos que las estructuras ya no son cadenas sino que son aglomerados, que como hemos discutido anteriormente tienen características fractales. Sin embargo, localmente las partículas guardan un orden seudocristalino. Resultados teóricos recientes muestran que en sistemas de partículas con interacciones dipolares, la formación de cadenas es una situación sólo posible en el límite de concentraciones pequeñas [53].

En el proceso que lleva de aglomerados de primera generación a los de segunda, debido a los efectos de la viscosidad, se pierde el orden seudocristalino. Las interacciones dominantes ya no provienen de los dipolos de las partículas sino que ahora dependen del momento dipolar efectivo de los aglomerados. La viscosidad y los efectos de desplazamiento de líquido al moverse las estructuras, son dos de los factores que ahora deben tomarse en consideración, ya que afectan directamente el proceso de agregación y entre otras cosas determinan la escala de tiempo en la que se forman los aglomerados de segunda generación. Como este proceso es más lento, es posible

estudiar las características geométricas de estos aglomerados. Los aglomerados de segunda generación se caracterizan por ser alargados y estar estadísticamente orientados en la dirección del campo. En una sección anterior, se discutió la medición de la distribución de las longitudes de estos aglomerados. Recordemos que ahí se estableció que estas estructuras tienen una distribución que no es simétrica respecto del valor más frecuente. En la figura 4.5 podemos observar cómo estos aglomerados estadísticamente cambian su longitud con el campo magnético aplicado.

Los aglomerados de tercera generación se originan básicamente por la agregación de aglomerados de segunda generación. Estos aglomerados los podemos observar en las fotografías del capítulo anterior y también en otras que discutiremos a continuación. Este tercer proceso de agregación es más lento que los dos precedentes. Dado que en este proceso las interacciones son débiles, intervienen también interacciones mecánicas entre los aglomerados y se produce un reacomodo de subestructuras al interactuar mecánicamente los aglomerados.

En nuestras observaciones de los procesos de agregación en fluidos ER y MR, hemos identificado claramente tres etapas. Si suponemos que nuestras estructuras son autoafines, entonces los aglomerados de diferentes generaciones estarían caracterizados por una sola y la misma dimensión fractal.

En la determinación de la dimensión fractal de estructuras en fluidos MR estudiadas en el capítulo precedente, tomamos esta hipótesis como válida. Determinamos la dimensión fractal de las subestructuras más representativas y supusimos que esa dimensión fractal caracterizaba a los aglomerados de cualquier generación, en particular a los de segunda generación [70]. El interés en estos aglomerados de segunda generación deriva del hecho de que son los que mejor están definidos en las fotografías y que como veremos posteriormente determinan algunas cantidades físicas.

4.2.1 Características geométricas de los aglomerados

La forma asimétrica de las distribuciones que discutimos en la sección 3.3, es característica de sistemas donde hay correlaciones complejas. Matemáticamente se puede obtener mediante el producto de una ley de potencias y una exponencial decreciente [71, 79], físicamente es el resultado de la contribución de las interacciones que propician un proceso de agregación ordenada y aquellas que tienden a construir estructuras complejas. Enseguida argumentaremos cualitativamente cómo esta forma de la distribución de tamaños de los aglomerados está relacionada con las cantidades características de los fluidos ER y MR, es decir, derivaremos una relación estadística entre las variables internas (temperatura y momento magnético de las partículas) y las variables externas (campo aplicado y concentración de partículas)

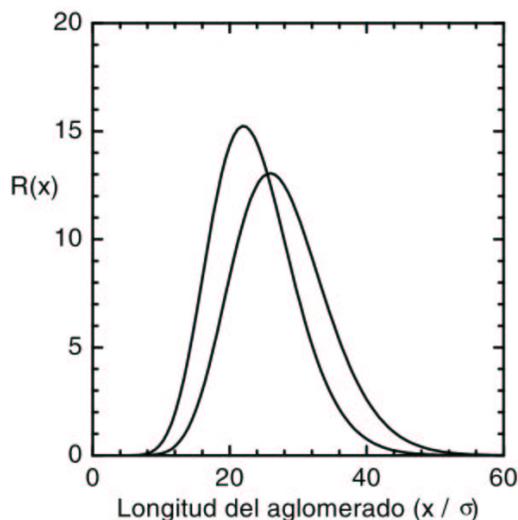


Figura 4.5: Comparación de las distribuciones a 500 y 350 G y $T = 25$ $^{\circ}C$.

que determinan las características de los aglomerados. Tomaremos como hipótesis de trabajo que la estructura del fluido, dada una concentración y una intensidad de campo magnético aplicado, está caracterizada por su dimensión fractal, es decir, supondremos que todos los aglomerados tienen una y la misma dimensión fractal.

Representemos la distribución como un producto de dos funciones

$$R(x) = f_1(x)f_2(x), \quad (4.24)$$

donde $f_1(x)$ es una función que trata de incluir los efectos que fomentan el crecimiento de los aglomerados. Esta función domina en el comienzo del proceso de aglomeración. Con la función $f_2(x)$ pretendemos expresar cómo las interacciones y efectos limitantes del crecimiento de los aglomerados se manifiestan durante el proceso de agregación.

Respecto a $f_1(x)$ proponemos que sea una ley de potencias, donde el exponente es proporcional a λ , la cual es la razón entre la energía magnética y la energía térmica, y a una cantidad relacionada con el orden. La dependencia con λ , que es proporcional al campo magnético, puede inferirse del hecho de que las estructuras son más grandes mientras mayor sea el campo magnético, véase la fig. 4.5. En los experimentos que hemos realizado se puede observar esto, entre la distribución a campo magnético de 500 G y el correspondiente a 350 G , se observa claramente

este comportamiento. La dependencia con una cantidad relacionada al orden es más sutil.

En sistemas como el nuestro, las relaciones entre las variables son muy complejas, sin embargo, como ocurre también en otros sistemas, es posible encontrar algún parámetro que lo caracterice y que tome en consideración las complejidades del mismo. La dimensión fractal es una medida de la complejidad de un sistema y permite establecer relaciones con otras propiedades del mismo. Dada una estructura, mientras menor sea la dimensión fractal, menor será el orden que pueda encontrarse en las estructuras. Por otro lado, si hay mucho desorden en la agregación, las interacciones anisotrópicas se atenúan limitando así el proceso. Por tanto la ley de potencias tendría la forma $f_1(x) = x^{\lambda D}$.

En el capítulo 3 discutimos nuestras observaciones de los procesos de agregación, lo que ahí se manifiesta de manera muy clara, es que las interacciones más intensas son las que determinan esencialmente, en las primeras etapas de la agregación, las características geométricas de las subestructuras. Dado que la formación de aglomerados de primera generación produce una estructura de sistema formada por subestructuras cuya interacción, por ser estas en su interior estadísticamente ordenadas, es esencialmente dipolar. La formación de aglomerados de segunda generación estará gobernada por la interacción dipolar escalada y en este proceso la viscosidad ocasiona la pérdida de la seudocristalinidad. Así entonces los procesos ulteriores serán sólo el reajuste de estas subestructuras. La función $f_2(x)$ por consecuencia, debe decaer rápidamente con el aumento de tamaño de las estructuras.

Así la forma analítica que expresa este comportamiento del sistema es

$$R(x/\sigma) = \alpha(\phi)(x/\sigma)^{D\lambda} \exp\left(\frac{-D(x/\sigma)}{\lambda}\right), \quad (4.25)$$

donde σ es el tamaño de la partícula, D es la dimensión fractal, $\lambda = \frac{\mu H}{kT}$ es la razón entre la energía magnética y la energía térmica, y $\alpha(\phi)$ es una constante que puede ser determinada por normalización [68, 70, 78].

En la expresión de $\lambda = \frac{\mu H}{kT}$, el valor de H para muy bajas concentraciones de las partículas sería igual al campo aplicado. Sin embargo, para concentraciones mayores el valor del campo magnético es el resultado del campo aplicado y de las contribuciones de los dipolos vecinos. En esta situación, para calcular el valor del campo total, suponemos que el sistema se comporta como si fuese un material ferromagnético, y en analogía con éste desarrollaremos el siguiente tratamiento para obtener el campo local.

Si una partícula con momento magnético m_i interactúa con una partícula vecina

de momento magnético m_j , la interacción tiene la forma

$$\epsilon_{ij} = -K \mathbf{m}_i \bullet \mathbf{m}_j \quad (4.26)$$

donde K es una constante. En materiales ferromagnéticos, esta constante tiene un origen cuántico y no tiene contraparte clásica. En nuestra analogía esta constante sí es de origen clásico y está relacionada con la interacción entre dos dipolos, como veremos más adelante. Si existen n partículas vecinas, entonces la interacción total a la que está sometida la partícula en consideración es

$$E_i = -\mathbf{m}_i \bullet \mathbf{H}_o + \sum_j^n K \mathbf{m}_i \bullet \mathbf{m}_j, \quad (4.27)$$

$$E_i = -\mathbf{m}_i \bullet \mathbf{H}_o + \mathbf{m}_i \bullet \sum_j^n K \mathbf{m}_j, \quad (4.28)$$

$$E_i = -\mathbf{m}_i \bullet [\mathbf{H}_o + K \sum_j^n \mathbf{m}_j], \quad (4.29)$$

donde \mathbf{H}_o es el campo magnético externo. El término $K \sum_j^n \mathbf{m}_j$ lo podemos considerar como un campo promedio generado por los momentos dipolares de los vecinos, si lo denominamos como H_{prom} podemos escribir

$$E_i = -\mathbf{m}_i \bullet [\mathbf{H}_o + \mathbf{H}_{prom}], \quad (4.30)$$

$$E_i = -\mathbf{m}_i \bullet \mathbf{H}_T, \quad (4.31)$$

$$E_i = -m_i H_T \cos \theta, \quad (4.32)$$

donde θ es el ángulo entre el campo total y \mathbf{m}_i . Suponiendo que la distribución de la probabilidad de que la partícula tenga una energía dada obedece la ley de distribución de Boltzmann, entonces esta probabilidad es proporcional a

$$\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{m_i H_T \cos \theta}{kT}\right), \quad (4.33)$$

donde el ángulo θ puede variar entre 0 y π . Nuestro interés es calcular el campo total H , pero para esto primero es necesario calcular el promedio del momento dipolar magnético en la dirección del campo, es decir

$$\langle m_i \cos \theta \rangle = \frac{\int m_i \cos \theta \exp\left(-\frac{m_i H_T \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(-\frac{m_i H_T \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}, \quad (4.34)$$

$$\langle m_i \cos \theta \rangle = \frac{m_i \frac{d}{d\left(\frac{H_T m_i}{k_B T}\right)} \int \exp\left(\frac{m_i H_T \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{m_i H_T \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega}. \quad (4.35)$$

El resultado de la integración es

$$\langle m_i \cos \theta \rangle = m_i \left(\coth \frac{m_i H_T}{k_B T} - \frac{k_B T}{m_i H_T} \right), \quad (4.36)$$

donde $H_T = H_o + H_{prom}$. La expresión para el campo magnético promedio la podemos aproximar por

$$H_{prom} \approx nKM, \quad (4.37)$$

donde $M = \langle m_i \cos \theta \rangle$ es el valor promedio del momento dipolar. Definamos

$$\eta = \frac{m_i(H_o + H_{prom})}{k_B T}. \quad (4.38)$$

Despejando H_{prom} y combinando con la ec. 4.37 obtenemos

$$M = \frac{k_B T}{m_i n K} \left(\eta - \frac{m_i H_o}{k_B T} \right). \quad (4.39)$$

La ec. 4.36 en términos de η queda como

$$M = m_i \left(\coth \eta - \frac{1}{\eta} \right). \quad (4.40)$$

Las ecuaciones 4.39 y 4.40 se deben satisfacer simultáneamente. En el caso de que $H_o = 0$, la intersección de las curvas se da a una determinada temperatura T_c , que es análoga a la que se encuentra en un ferromagneto donde es conocida como temperatura de Curie, ya que define el límite del comportamiento ferromagnético. T_c está dada como.

$$T_c = \frac{m_i^2 n K}{3k_B}. \quad (4.41)$$

En el caso de que $H_o \neq 0$, el campo promedio, que es la cantidad que más nos interesa, puede ser obtenido numéricamente de las ecuaciones 4.39 y 4.40.

La constante de interacción K puede ser evaluada de la expresión para la energía de interacción entre dos dipolos.

$$E = \frac{\mu_o m_o^2}{2\pi l_p^3}. \quad (4.42)$$

De donde la interacción K es

$$K = \frac{\mu_o}{2\pi l_p^3}, \quad (4.43)$$

donde la separación de los dipolos l_p es una cantidad que depende del arreglo local de las partículas. Por ejemplo, en un arreglo de cadenas de partículas esféricas, l_p es el doble del radio de las partículas y el número de vecinos es 2. Sin embargo, en un arreglo donde no se tienen partículas esféricas y sólo estadísticamente se tiene un cierto número de vecinos, l_p es diferente. Para estimar ese valor, debemos considerar que la estructura no es compacta y que para este cálculo puede ser caracterizada por una fracción de volumen efectiva local ϕ_{loc} , ocupada por la fase sólida en el volumen. La fracción ϕ_{loc} depende del volumen considerado ya que la estructura es fractal.

Para calcular la separación entre las partículas, necesitamos evaluar experimentalmente la fracción de volumen local, ϕ_{loc} . Si en ese volumen existen N partículas entonces se cumple que

$$N = \frac{V_T \phi_{loc}}{V_p}, \quad (4.44)$$

donde V_T y V_p son el volumen total considerado y el volumen de una partícula, respectivamente. Si consideramos un volumen cúbico de lado mR y partículas de forma prismática, como las que sintetizamos, cuyo volumen está dado por $\eta^2 R^3$, donde η es la relación entre el ancho de la partícula y el largo de la misma y R es la longitud de las partículas, la expresión anterior deriva en

$$N = \frac{m^3 \phi}{\eta^2}, \quad (4.45)$$

ahora podemos aproximar la separación entre ellas como el cociente entre la longitud de uno de los lados y la raíz cúbica de N , esto da

$$l_p = \left(\frac{\eta^2}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} R. \quad (4.46)$$

Así en esta aproximación análoga al tratamiento de Weiss de un ferromagneto, el valor del campo promedio H_{prom} se obtiene resolviendo simultáneamente las ecuaciones 4.39 y 4.40 para η . Luego, de la definición de η se obtiene H_{prom} , donde el

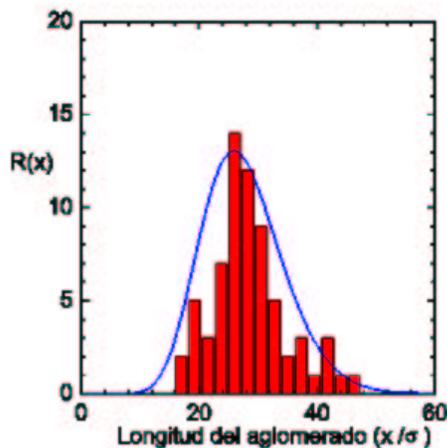


Figura 4.6: Distribución de aglomerados a 500 G y $T = 25$ $^{\circ}C$. La línea sólida es el ajuste con la función de distribución discutida en el texto.

valor de la constante K está dado por la ec. 4.43 y el valor de l_p está dado por la ec. 4.46, el número de vecinos más cercanos debe obtenerse experimentalmente. En fotografías de aglomerados bidimensionales se han podido contar en algunos casos 6 vecinos más cercanos, entonces suponemos que estadísticamente el número de vecinos más cercanos en 3 dimensiones varía entre 8 y 12 vecinos.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran con líneas continuas las distribuciones calculadas con la expresión 4.25 en comparación con las mediciones de los aglomerados bajo diferentes condiciones. Es necesario hacer notar que esta función de distribución no contiene parámetros ajustables y que entonces para describir la estructura del fluido reológico en esta aproximación, sólomente se requiere determinar la dimensión fractal. Adicionalmente, es sencillo ver que el tamaño más frecuente de los aglomerados está dado por $\Sigma = \lambda^2$, y que en términos de éste $\alpha(\phi)$ puede determinarse por medio de la condición aproximada de normalización siguiente

$$[R(\lambda^2)/e]2\lambda^2\eta^2\lambda^6\zeta = \phi, \quad (4.47)$$

donde η es la excentricidad de los aglomerados de segunda generación y ζ es el factor de empaquetamiento local y e es la base del logaritmo natural [70].

4.3 Cálculo de propiedades físicas

En esta sección estudiaremos algunas propiedades físicas basándonos en la descripción de las propiedades geométricas de los aglomerados por medio de la función de dis-

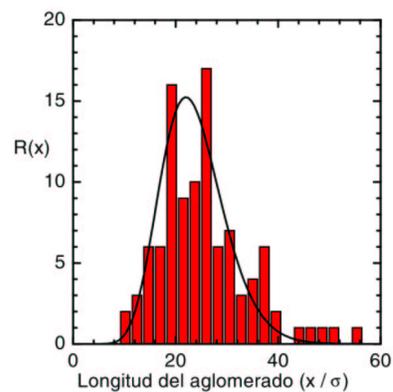


Figura 4.7: Distribución de aglomerados a $350 G$ y $T = 25 ^\circ C$. La línea sólida es el ajuste con la función de distribución discutida en el texto.

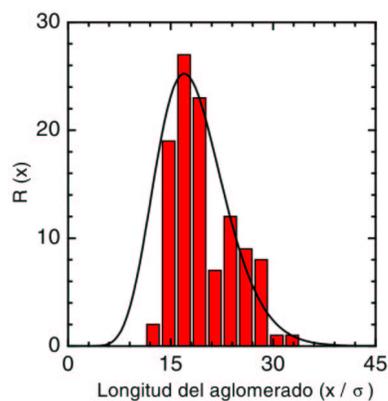


Figura 4.8: Distribución de aglomerados a $500 G$ y $T = 0 ^\circ C$. La línea sólida es el ajuste con la función de distribución discutida en el texto.

tribución 4.25.

4.3.1 Propiedades elásticas

Consideremos que no hay campo aplicado sobre el sistema reológico y que las partículas están dispersas homogéneamente. Según la teoría de medios efectivos (apéndice B) un medio compuesto de dos materiales con diferentes propiedades elásticas, se comporta como un medio efectivo cuya módulo elástico está dado por

$$\beta^{-1} = \phi\beta_s^{-1} + (1 - \phi)\beta_f^{-1}, \quad (4.48)$$

donde ϕ es la concentración de la fase dispersa y los subíndices s y f se refieren a la fase dispersa y al fluido soporte, respectivamente.

Este resultado se obtiene usando el siguiente argumento. Sea β el módulo elástico de un material, entonces por definición

$$\beta = -\frac{V\Delta P}{\Delta V}. \quad (4.49)$$

Para una dispersión de partículas en un fluido, un cambio de volumen se expresa como

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 = \Delta V_o, \quad (4.50)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren a las partículas y al líquido, respectivamente. Los cambios en las componentes están dados por

$$\Delta V_1 = -\frac{V_1\Delta P_1}{\beta_1}, \quad (4.51)$$

$$\Delta V_2 = -\frac{V_2\Delta P_2}{\beta_2}. \quad (4.52)$$

Sustituyendo estas expresiones en 4.50 obtenemos

$$\frac{V_1\Delta P_1}{\beta_1} + \frac{V_2\Delta P_2}{\beta_2} = \frac{V_o\Delta P_o}{\beta_o}. \quad (4.53)$$

Si consideramos que dentro de la dispersión la presión y los cambios de ésta son iguales para los dos materiales, entonces la ecuación anterior se reduce a

$$\frac{V_1}{\beta_1} + \frac{V_2}{\beta_2} = \frac{V_o}{\beta_o}. \quad (4.54)$$

Los volúmenes V_1, V_2, y, V_o están relacionados por

$$V_1 = \phi V_o, \quad V_2 = (1 - \phi)V_o, \quad (4.55)$$

usando estas relaciones en la ecuación anterior, encontramos que

$$\frac{\phi}{\beta_1} + \frac{1 - \phi}{\beta_2} = \frac{1}{\beta_0}. \quad (4.56)$$

La densidad de un medio compuesto en la aproximación de medios efectivos, puede obtenerse mediante el siguiente procedimiento.

Por definición, la densidad de un material está dada por

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (4.57)$$

para un medio compuesto de masa m que ocupa un volumen V_o , donde las partículas tienen densidad ρ_1 ocupando una fracción de volumen ϕ en un líquido de densidad ρ_2 , se cumple que

$$V_1 = \phi V_o, \quad (4.58)$$

$$m_1 = \rho_1 V_1, \quad (4.59)$$

$$V_2 = (1 - \phi)V_o, \quad (4.60)$$

$$m_2 = \rho_2 V_2, \quad (4.61)$$

donde V_1 y V_2 se refieren a las partículas y al líquido, respectivamente. Usando estas relaciones, podemos obtener la densidad de la dispersión como

$$\rho = \frac{m}{V_o} = \frac{m_1 + m_2}{V_o} = \frac{\rho_1 \phi V_o + \rho_2 (1 - \phi)V_o}{V_o}, \quad (4.62)$$

de donde directamente se obtiene

$$\rho = \phi \rho_1 + (1 - \phi) \rho_2. \quad (4.63)$$

Propagación del sonido en un fluido MR

En un fluido simple de módulo elástico β y densidad ρ , el sonido se propaga con una velocidad que puede ser calculada por medio de

$$v = \left(\frac{\beta}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.64)$$

En un fluido complejo, como podría ser una dispersión de partículas en un líquido, sometido a perturbaciones elásticas, en el límite de longitud de onda larga sólo existe un modo de propagación, cuya velocidad puede ser calculada aproximadamente también por medio de la ec. 4.64, siempre que para la densidad y el módulo elástico se usen los valores efectivos dados por

$$\rho = \phi\rho_s + (1 - \phi)\rho_f \quad \beta^{-1} = \phi\beta_s^{-1} + (1 - \phi)\beta_f^{-1}. \quad (4.65)$$

Resultó entonces sorprendente la observación experimental de dos modos longitudinales de propagación del sonido en una dispersión magneto-reológica en presencia de un campo magnético [48]. El sistema en el que realizaron las mediciones consistió de una dispersión de partículas de Hierro (3-25 μm) en glicerina. Encontraron que existen dos modos de propagación del sonido cuyas velocidades son muy diferentes y dependen de la intensidad del campo magnético. La velocidad del modo más rápido es del orden de la velocidad del sonido en glicerina pura, mientras que la magnitud del modo más lento es aproximadamente unas 40 veces menor. Según la interpretación de los autores, el modo más rápido se propaga a través de canales con muy baja concentración de partículas y el segundo de los modos por las estructuras formadas por las partículas. Los autores suponen que la estructura está formada por cadenas muy largas, que van de un extremo a otro de la celda, uniformemente distribuidas en la glicerina.

Nos proponemos ahora a estudiar ambos modos de propagación en los fluidos magneto-reológicos. Nuestras observaciones fundamentan la hipótesis de que con la aplicación del campo y al formarse los aglomerados se pueden distinguir dos medios cualitativamente diferentes, uno de ellos es el formado por la estructura compleja de los aglomerados, el otro, el formado en aquellas regiones donde la concentración de partículas es prácticamente nula. Es razonable entonces la hipótesis de que uno de los modos, que llamaremos el primer modo, se propaga a través de los canales de líquido casi libre de partículas. En estas condiciones se espera que la aproximación simple de medios efectivos ec. 4.65, resulte apropiada para calcular la velocidad del sonido de este modo de propagación.

El primer modo de propagación del sonido

Empezaremos calculando la velocidad de propagación del sonido en una dispersión de partículas de Hierro en glicerina y en ausencia de campo magnético. Mediante el uso de las expresiones 4.64 y 4.65 podemos calcular la velocidad del sonido como función de la fracción de volumen ocupado por la fase dispersa. En la figura 4.9, se observa que sólo para pequeñas concentraciones, menores a 0.1, la curva teórica continua reproduce aceptablemente los datos experimentales, para esta usamos el

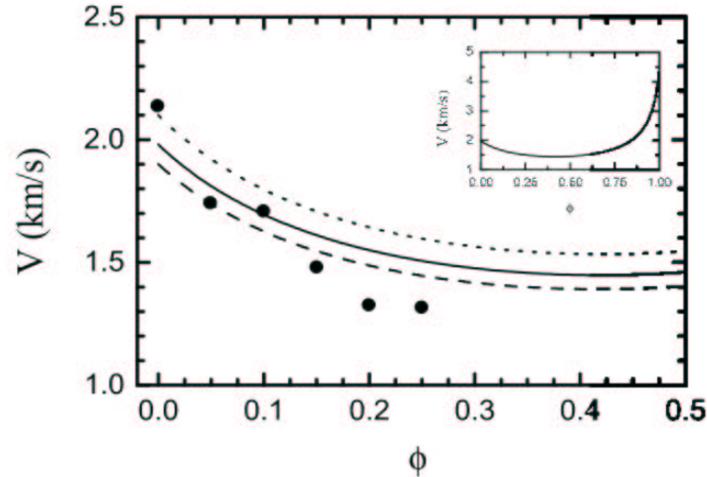


Figura 4.9: Dependencia de la velocidad del sonido con la fracción de volumen ocupada por la fase sólida.

valor reportado de 1980 m/s para la velocidad del sonido en la glicerina. En la curva punteada y la discontinua se utilizaron los valores 2000 y 1900 m/s , respectivamente, también reportados. En el recuadro se muestra el comportamiento en todo el rango posible de concentraciones. Como era de esperarse, para una concentración ϕ pequeña de partículas, la velocidad del sonido en la dispersión, es cercana a la correspondiente en glicerina pura y para concentraciones grandes, ϕ cercana a 1, es cercana a la velocidad en el Hierro.

Al aumentar la concentración de las partículas de Hierro en la dispersión, aumentan tanto la densidad efectiva como el módulo elástico efectivo del sistema. De la expresión para la velocidad del sonido (4.64), se deriva que el aumento de la densidad efectiva conduce a velocidades menores, mientras que el aumento del módulo elástico efectivo, conduce a velocidades mayores. Utilizando la aproximación de medios efectivos (4.65), encontramos que para ϕ pequeña los efectos elásticos causados por las partículas de Hierro son despreciables, comparados con los efectos inerciales. Por lo que el efecto de las partículas es disminuir la velocidad del sonido en la dispersión, respecto del correspondiente valor en glicerina pura. Para concentraciones mayores, los efectos elásticos de las partículas son más importantes que los inerciales, y la velocidad de propagación es mayor que la correspondiente en glicerina, acercándose a la velocidad del sonido en Hierro si la ϕ es cercana a 1.

En la figura 4.10 mostramos la dependencia de la velocidad del sonido respecto

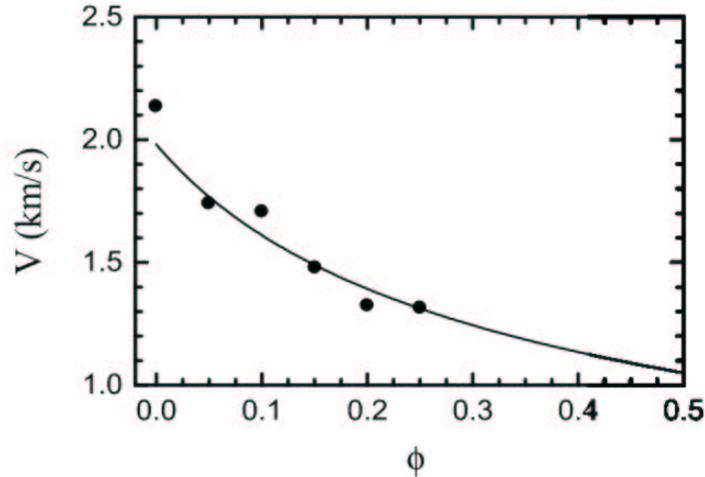


Figura 4.10: Dependencia de la velocidad del sonido, promediando sólo la densidad.

a la concentración de la fase dispersa, en el caso en el que sólo consideramos el promedio de la densidad y que el efecto de las partículas sobre el módulo elástico efectivo es despreciable. Como se observa, la curva teórica se ajusta mejor a los datos experimentales que sí se considera también el promedio en el módulo elástico.

El segundo modo de propagación

Ahora estudiaremos el segundo modo de propagación, el modo más lento. Para fines de comparación tomaremos los mismos parámetros que los usados en [48]. De acuerdo con nuestras observaciones, consideraremos que el segundo modo se propaga en una dispersión más compleja, la formada por los aglomerados y que por lo tanto las partículas de Hierro están en mayor concentración comparada con la primera dispersión. Proponemos que para calcular la velocidad del sonido puede usarse la misma aproximación de medios efectivos, sólo que ahora las propiedades que se promedian son las correspondientes a las de los aglomerados y la glicerina. Así entonces, procedemos al cálculo de las propiedades de esta dispersión.

Por simplicidad en los cálculos, consideremos que la dispersión de aglomerados forma macrorregiones cilíndricas de radio r separadas por una distancia d . Dado que conocemos la concentración inicial de partículas, $\phi_o = 0.25$, y se puede estimar la concentración de la dispersión de menor concentración de partículas, $\phi_1 \approx 0.05$,

podemos usar la fórmula 4.7 para encontrar la fracción de volumen que ocupan las partículas en la segunda de las dispersiones, ϕ_2 , esto es

$$\phi_2 = \phi_1 + \frac{\phi_0 - \phi_1}{\pi\xi^2}, \quad (4.66)$$

donde $\xi^2 = r/d$. Si el valor de ξ se conoce, mediante esta expresión es posible obtener ϕ_2 .

Para proseguir con esta descripción, debemos adoptar un modelo de cómo están dispuestas las partículas en las regiones cilíndricas que constituyen la segunda de las dispersiones. En la sección 4.1.1, vimos cómo se relaciona la fracción de volumen ocupado por las partículas con el tamaño de alguna de las subregiones consideradas. Establecimos que si el aglomerado de primer orden está caracterizado por una concentración ϕ , el aglomerado de orden n está caracterizado por una fracción de volumen ocupado ϕ^n . Por ejemplo, si la concentración inicial es $\phi = 0.7$, entonces para la tercera generación tendríamos una concentración $\phi \approx 0.34$

Para usar la aproximación de medios efectivos tenemos que calcular el módulo elástico de los aglomerados y su densidad efectiva. Si suponemos, en primera aproximación, que las partículas tienen un arreglo cúbico y que las fuerzas de restitución se deben sólo a los primeros vecinos, es sencillo calcular que la velocidad de propagación de un pulso a través de esa estructura es aproximadamente 20 m/s , véase apéndice A, y dado que conocemos el valor de la densidad de los aglomerados, podemos usar la expresión 4.64 para determinar el módulo elástico efectivo de los aglomerados.

De esta manera, estamos en condiciones de poder determinar la velocidad del sonido en la dispersión de aglomerados en glicerina, como función de la fracción de volumen, mediante la aproximación de medios efectivos. Los resultados se presentan en la figura 4.11. Se puede observar que la velocidad del sonido disminuye rápidamente con la concentración de la fase dispersa [70]. En particular nótese que para concentraciones cercanas a la fracción de volumen inicial, antes de aplicar el campo magnético, tenemos una velocidad de aproximadamente 67 m/s , comparable a la del segundo modo reportada en [48]. A mayores concentraciones la velocidad disminuye aún más. Aquí hemos calculado la velocidad considerando la máxima magnetización. Para el mismo arreglo de partículas en los aglomerados con una magnetización menor (0.85), más acorde con lo que se espera luego de aplicar campos de 500 G a las partículas de Hierro, obtenemos una velocidad de propagación de 17.8 m/s . Usando esta velocidad en la aproximación de medios efectivos, encontramos la curva en línea continua de la figura 4.11, que muestra la dependencia de la velocidad del sonido con la concentración. Se observa que se alcanzan velocidades de 47 m/s para concentraciones de aproximadamente $\phi = 0.32$. Para este valor de la

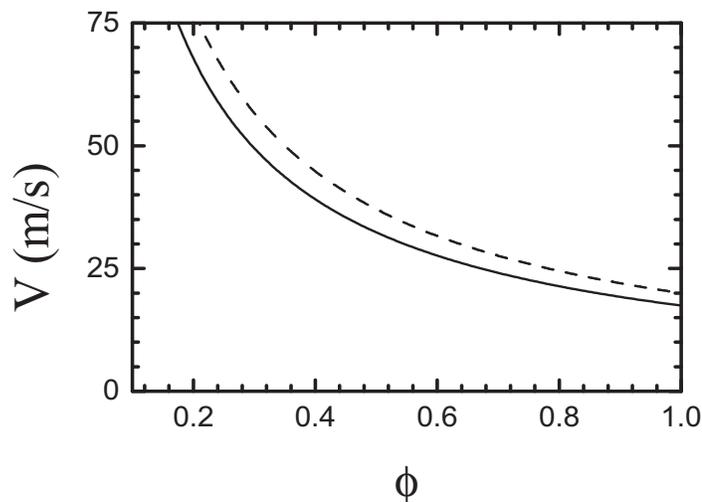


Figura 4.11: Velocidad de propagación del sonido en una dispersión de aglomerados en glicerina.

concentración de los aglomerados obtenemos un buen acuerdo con los resultados experimentales. Enseguida estimamos esta concentración mediante un procedimiento que toma en cuenta el escalamiento de la densidad en los aglomerados, de manera que no tengamos que inferirlo de la comparación con los experimentos.

Sabemos que la concentración en la segunda dispersión es mayor que la concentración inicial (cuando el campo magnético es cero) ya que las partículas se agregan para formar los aglomerados y luego estos forman macroaglomerados. Supongamos que la concentración en los aglomerados de primer orden es $\phi = 0.7$, entonces para la tercera generación la concentración ha disminuido a $\phi = 0.343$. Este valor es aproximadamente el que calculamos que sería necesario en la segunda dispersión para obtener velocidades de propagación como las encontradas experimentalmente. Por otra parte, en el sistema estudiado en el capítulo anterior los aglomerados tienen secciones transversales de radio 11 diámetros de partículas. Para la tercera generación el radio sería aproximadamente de 1300 diámetros. El diámetro de la celda que usaron fue de 3 cm [48], por lo que podemos pensar que efectivamente con la aplicación del campo aparecen regiones formadas por la segunda dispersión y que estas regiones son aglomerados de tercera generación, en otras palabras, es razonable pensar que estas regiones tienen estructuras fractales, como ya se ha discutido en 4.1.1.

Hasta ahora sólo hemos analizado la velocidad del sonido en función de la

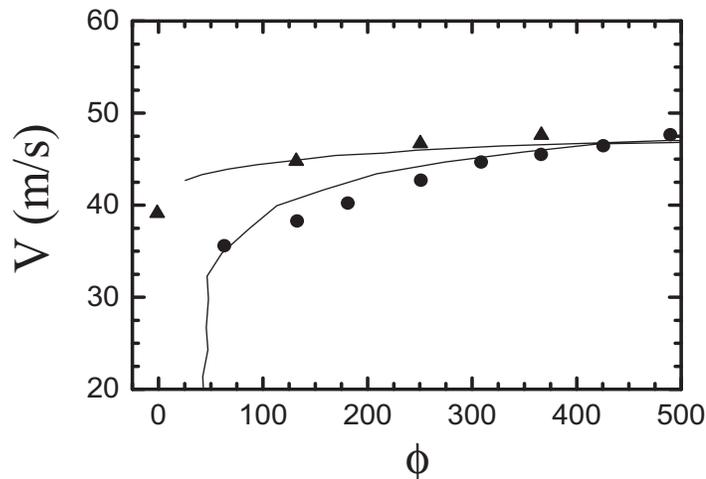


Figura 4.12: Dependencia de velocidad de propagación del sonido en una dispersión de aglomerados en glicerina. La fracción de volumen ocupada por la fase sólida es 0.32.

fracción de volumen, considerando un valor de la propagación del sonido en la fase dispersa, calculado al suponer que las partículas alcanzan el valor de saturación en su magnetización. Para obtener la dependencia de la velocidad en función del campo dada una concentración, utilizamos una relación entre el campo magnético local y la magnetización de las partículas. En el apéndice se detalla el procedimiento de la obtención de la expresión siguiente

$$v = \left(\frac{\mu_0 M^2}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.67)$$

donde M es la magnetización, ρ_p la densidad de las partículas y μ_0 el magnetón de Bohr. Podemos observar una dependencia lineal en la magnetización. Usamos curvas de magnetización reportadas en la literatura, para estimar una curva de histéresis de la magnetización para un valor máximo de campo magnético de 500 G. Considerando $\phi = 0.32$ para la dispersión de aglomerados, hallamos la curva mostrada en la figura 4.12.

Podemos observar que los valores calculados son muy próximos a los datos experimentales [70, 80].

4.3.2 Propiedades ópticas

La inclusión de partículas en un medio líquido genera un sistema con nuevas propiedades físicas. La teoría de medios efectivos nos da un método para calcular la constante dieléctrica de la dispersión a partir de las fases constituyentes. En el caso de un sistema electro-reológico a baja concentración y sin el uso de un campo eléctrico, la formulación que mejor describe la constante dieléctrica efectiva del sistema es la de Maxwell-Garnett, véase el apéndice B.

Sin embargo, cuando está presente un campo eléctrico, una consecuencia de la fractalidad de los aglomerados es que éstos no son compactos. Tenemos aglomerados que son porosos y dentro de los aglomerados no podemos distinguir claramente una fase de la otra, es decir, no podemos asignar a una de las fases el atributo de matriz. En este caso la aproximación más adecuada es la de Bruggeman, véase el apéndice B.

Estas dos teorías bien establecidas de medios efectivos, sirven de marco de referencia para cualquier modelo microscópico que se proponga para obtener la respuesta dieléctrica de un medio compuesto. Enseguida discutimos un esquema teórico mediante el cual se podría analizar dicha respuesta, suponiendo que se conoce la estructura que forman las partículas en un fluido ER.

Si en un líquido se dispersan partículas pequeñas polarizables, al hacer pasar un haz de electrones paralelo a la superficie de la dispersión, los electrones pueden excitar modos electromagnéticos en ella. El sistema absorbe energía cuya magnitud será proporcional al número de éstos que puedan ser excitados en el medio compuesto.

Dispersión de electrones

A diferencia de un sistema homogéneo, donde sólo hay dos modos electromagnéticos que pueden ser excitados, un modo de superficie y otro de bulto, en un sistema de partículas dispersas en un líquido, hay varios modos electromagnéticos que pueden ser excitados. La frecuencia propia de estos modos está determinada por las funciones dieléctricas de las partículas y del líquido, el tamaño de las partículas, su distribución espacial, etc.

El paso de los electrones en la vecindad del sistema puede ser modelado por un potencial externo de la forma [81]

$$V^{ext}(\mathbf{r}) = V_0 e^{Qz} \exp^{iQx}, \quad (4.68)$$

donde por simplicidad la dependencia temporal $e^{i\omega t}$ se omite. Este potencial induce cargas en las partículas y éstas dan origen a un potencial en la región fuera del

sistema dado por

$$V^{ind}(\mathbf{r}) = -g(Q, \omega)V_0 e^{-Qz} \exp^{iQx}, \quad z > 0. \quad (4.69)$$

La función $g(Q, \omega)$ se conoce como *función de respuesta superficial*, donde Q es el vector de onda paralelo a la superficie que caracteriza al haz de electrones y ω la frecuencia asociada a la energía cinética de los mismos. La importancia de esta cantidad radica en que está relacionada con la expresión de la que se obtiene el espectro de pérdida de energía de los electrones. Por ejemplo, en el caso de un medio homogéneo que llena la mitad del espacio, $g(Q, \omega) = (\epsilon(\omega) - 1)/(\epsilon(\omega) + 1)$.

La función de respuesta superficial puede ser expresada por medio de una representación espectral

$$g(Q, \omega) = -\frac{f}{2} \sum_s \frac{d_s}{u - n_s}, \quad (4.70)$$

donde u es la variable espectral y f es la fracción de volumen ocupada por las partículas en una posición dentro del sistema, alejada de la superficie. Las intensidades de los modos electromagnéticos d_s y sus posiciones n_s dependen sólo de la geometría y del vector de onda Q . La ecuación es válida en la región donde se encuentran las partículas y si las direcciones x e y son equivalentes, es decir, si suponemos que la fracción de volumen es sólo función de z . Las intensidades de los modos electromagnéticos cumplen la siguiente regla de suma

$$\sum_s d_s = \frac{2Q}{f} \int_{-\infty}^0 e^{2Qz} f(z) dz. \quad (4.71)$$

En el caso de una fracción de volumen constante, esta ecuación se reduce a $\sum_s d_s = 1$.

Un enfoque para determinar la función de respuesta superficial, consiste en considerar sólo el efecto en el potencial de los momentos dipolares inducidos en las partículas, ignorando las interacciones entre ellas. Las interacciones entre las partículas se consideran indirectamente a través de la fracción de volumen $f(z)$. Siguiendo esta aproximación en [81] se propone que el sistema de partículas dispersas en un líquido, puede sustituirse por otro constituido por un medio efectivo continuo, con una función dieléctrica que depende sólo de la coordenada z , $\epsilon(z)$. En este sistema la función dieléctrica efectiva está dada por

$$\frac{\epsilon(z) - 1}{\epsilon(z + 2)} = f(z) \frac{\epsilon_1(z) - 1}{\epsilon_1(z) + 2} \quad (4.72)$$

La respuesta superficial puede hallarse mediante un método de acoplamiento de impedancias. En éste se supone que el medio está formado por capas de grosor

infinitesimal caracterizadas por una función dieléctrica constante. Definiendo una impedancia $W(z) = iD_z(z)/E_x(z)$, con $Dz(z) = \epsilon(z)E_z(z)$ y usando el hecho de que el potencial en cada capa es de la forma $V(z) = [C_1 e^{Qz} C_2 e^{-Qz}] e^{iQz}$ se puede derivar una ecuación de transferencia de potencial, la cual relaciona los valores de $W(z)$ en ambos lados de cada capa, $z = z_1$ y $z = z_2$

$$W(z_2) = \epsilon(\bar{z}) \frac{[\epsilon(\bar{z}) + W(z_1)]e^{2Q(z_2-z_1)} - [\epsilon(\bar{z}) - W(z_1)]}{[\epsilon(\bar{z}) + W(z_1)]e^{2Q(z_2-z_1)} + [\epsilon(\bar{z}) - W(z_1)]}, \quad (4.73)$$

donde $\bar{z} = (z_1 + z_2)/2$. Suficientemente lejos de la superficie del material $f(z) = f = const$ para $z < z_o$, el valor correspondiente de W es $W(z_o) = \epsilon(z_o)$. Por iteración, partiendo de z_o y considerando que $W(z)$ es continua en las interfaces, se puede obtener el valor de $W(z=0)$. La función de respuesta superficial está dada entonces por

$$g(Q, \omega) = \frac{W(0) - 1}{W(0) + 1}. \quad (4.74)$$

Para un sistema con un gran número de partículas, los modos de superficie son numerosos y muy cercanos entre sí. Así la distribución discreta de los modos superficiales puede ser remplazada por una distribución continua, cuya relación con la función de respuesta superficial está dada por

$$g(Q, \omega) = -\frac{f}{2} \int \frac{D(n)}{u - n} dn. \quad (4.75)$$

La función espectral $D(n)$ puede ser calculada de la ecuación 4.74 como función de la variable espectral $u = n' + i\delta$ en lugar de $\epsilon_1(w)$. Entonces de la ecuación 4.75 se obtiene $D(n') = [2/(\pi f)] \text{Im}g(Q, u)$ en el límite cuando $\delta \rightarrow 0$

La función $f(z)$ está relacionada con la densidad de partículas $\rho(z)$ a través de la siguiente forma

$$f(z) = \pi \int_{z-a}^{z+a} \rho(z') [a^2 - (z' - z)^2] dz' \quad (4.76)$$

En la ref. [81] se calcula $D(n)$ para un sistema donde se supone que $\rho(z) = const$ para $z < -a$ y $\rho(z) = 0$ para $z > -a$, donde a es el radio de las partículas que se han supuesto esféricas. De la ecuación 4.76 se obtiene que $f(z) = \frac{3}{4} f [(z/a)^2 + (z/a)^3/3]$ para $0 > z > -2a$ y $f(z) = f$ para $z < -2a$. En la figura 4.13 reproducimos las curvas obtenidas para $D(n)$ en el caso de $Qa = 0.05, 0.2$ y 1.0 Como puede observarse, las principales características de la función $D(n)$ dependen del producto Qa .

Experimentalmente se ha estudiado la dispersión de electrones en sistemas de partículas dispersas en una matriz sólida, por ejemplo partículas de Al en una matriz

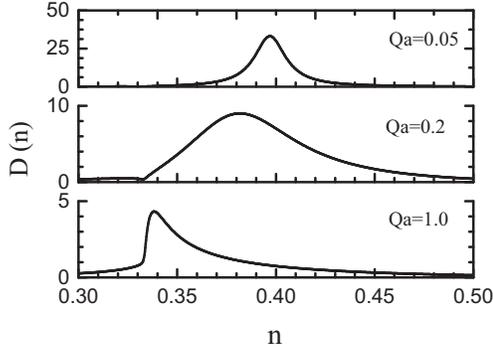


Figura 4.13: Función de respuesta superficial para partículas dispersas en una matriz.

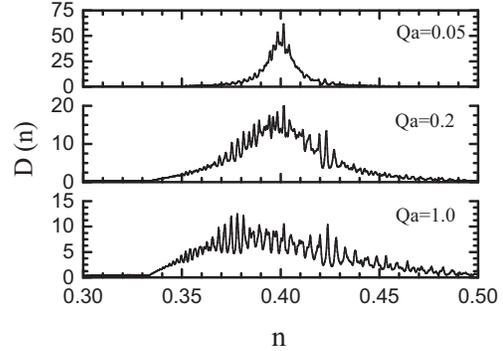


Figura 4.14: Función de respuesta superficial para un posible arreglo de partículas en un fluido reológico.

de AlF_3 . En estos experimentos las partículas tiene tamaños del orden de micras y la energía de los electrones es del orden de $100keV$.

El comportamiento físico de un sistema electro-reológico o uno magneto-reológico, está determinado por el arreglo que forman las partículas al aplicar el campo externo correspondiente. Dado que el arreglo de las partículas depende, entre otras variables, de la intensidad del campo aplicado, esperamos que en el caso de estudios de dispersión de electrones por sistemas reológicos, la función de respuesta superficial sea una funcional de la intensidad del campo aplicado. Aunque en el método del cálculo de la función de respuesta superficial que estudiamos en esta sección, no se consideran las interacciones entre las partículas, estas interacciones son consideradas indirectamente a través de $f(z)$. Cuando no hay campo externo presente, la representación de $f(z)$ es como la utilizada en el cálculo de las curvas de la figura 4.13. En el caso que haya un campo aplicado $f(z)$ es más complicada. Considerando que el haz de electrones es perpendicular al campo aplicado para generar el arreglo de partículas, una aproximación de $f(z)$ cerca de la superficie del sistema es una función periódica. Suponiendo, por ejemplo que $f(z) = \exp(0.91629z/2)\text{sen}(3\pi z/4)^2$, que es una función periódica, encontramos para $D(n)$ las curvas mostradas en la figura 4.14. Comparando las curvas en las figuras 4.13 y 4.14, encontramos que la suposición de un arreglo periódico da origen a un estructura más complicada de $D(n)$ [69].

Un problema que se presentaría en el estudio de dispersión de electrones por fluidos reológicos, es que el haz de electrones interaccionaría con el campo aplicado que induce la estructura y por lo tanto se tendrían que considerar estas interacciones

en el formalismo de dispersión de electrones. Una manera de usar el formalismo actual, sin modificaciones, consistiría en aplicar el campo para formar la estructura y luego apagarlo, inmediatamente después de apagar el campo tomar las mediciones correspondientes. En varios fluidos reológicos la estructura se mantiene por un tiempo luego de remover el campo que la genera.

En las curvas mostradas en la figura 4.13 y la figura 4.14 se observa que la función $D(n)$ es más amplia cuando Qa es del orden de 1. Para Qa menores o mayores la curva se acerca a un pico, lo cual, como se expone en [81], corresponde a los modos electromagnéticos de bulto que caracterizan a la matriz y a las partículas o al modo superficial de la matriz, estos modos se supone que se conocen y por lo tanto en estos límites, las correspondientes curvas de $D(n)$ carecen de interés. En los típicos experimentos que se realizan, se usan partículas del orden de 100 Å. La energía cinética de los electrones necesaria para que el producto Qa sea del orden de 1, es del orden de 100 keV. En los fluidos reológicos los tamaños óptimos de las partículas son del orden de 10 μm , es decir, tres órdenes de magnitud mayor que los usados para las partículas en experimentos típicos de dispersión de electrones. Así para realizar experimentos de este tipo con fluidos ER o MR deberíamos usar valores de Q , tres órdenes menores a los usados en un experimento típico. Como Q es proporcional a $\sqrt{E_I}$, donde E_I es la energía de los electrones del haz, entonces las energías que deberían de utilizarse para experimentos de dispersión de electrones por un fluido ER son 6 órdenes de magnitud menores, es decir, del orden de $10^{-1} eV$. Por lo tanto, experimentos de dispersión de electrones en fluidos reológicos, serían posibles sólo si las partículas de la dispersión son del orden de nanómetros.

4.3.3 Difusividad térmica

Cuando a una muestra sólida o líquida contenida en una celda cerrada se le hace incidir un haz de luz periódicamente interrumpido, la energía luminosa absorbida se transforma, generándose una señal acústica. El efecto se debe a la propagación de la energía térmica en la muestra. La absorción periódica de energía luminosa provoca que la muestra aumente y disminuya su temperatura, esto provoca a su vez que la capa de aire que circunda la muestra también experimente variaciones periódicas de temperatura que derivan en cambios de la presión, los cuales se propagan a través de las capas de aire adyacentes. Este es el origen de la señal fotoacústica [82].

En [83] se propone un método en el cual la muestra se coloca encima de un micrófono de electreto, la capa de aire entre la muestra y el piezoeléctrico del micrófono es la región donde la energía térmica transportada por la muestra se transforma en una señal acústica. Este técnica se conoce como *técnica fotoacústica de celda abierta*. Aplicando la teoría desarrollada en [84] para la difusión de la ra-

diación en una dimensión, podemos obtener las fluctuaciones de la presión de un gas en contacto con la muestra mediante la expresión

$$p_{th} = \frac{\gamma P_o I_o (\alpha_g \alpha_s)^{\frac{1}{2}} e^{j(\omega t - \pi/2)}}{2\pi l_g Y_o k_s f \sinh(l_s \sigma_s)}, \quad (4.77)$$

donde γ es el calor específico del aire, P_o es la presión ambiental, I_o es la intensidad de luz absorbida, f es la frecuencia de modulación, y l_i , k_i , y α_i son el grosor, la conductividad térmica, y la difusividad térmica del material i , respectivamente. $\sigma_i = (1 + j)a_i$, $a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$, es el coeficiente complejo de difusión térmica. Aquí se ha supuesto que la muestra es opaca a la radiación.

En el límite $l_s a_s \ll 1$ donde la muestra se considera térmicamente delgada, la señal fotoacústica (FA) decrece como $f^{-1.5}$ conforme aumenta la frecuencia. En este límite no se puede obtener información acerca de la difusividad. En cambio en el límite donde la muestra es térmicamente gruesa, se tiene una dependencia decreciente de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación como $(1/f) \exp(-a\sqrt{f})$, donde $a = l_s \sqrt{\pi / \alpha_s}$ mientras que la fase ϕ_{th} decrece como $\phi_s = -\pi/2 - a\sqrt{f}$ de donde podemos obtener información de la difusividad térmica.

En este régimen es importante la contribución a la señal fotoacústica de la deformación termoelástica. Este efecto se debe al gradiente de temperatura generado entre las superficies de la muestra, ya que una de ellas, en la que incide el haz luminoso está a mayor temperatura que la otra. Se genera entonces una deformación periódica de la muestra, de tal manera que ésta actúa como pistón generando pulsos sónicos. La teoría establece que la variación de la presión p_{el} debida a este efecto es [83]

$$p_{el} = \frac{3\alpha_T R^4 \gamma P_o I_o \alpha_s}{4\pi R_c^2 l_s^2 l_g k_s f} \left[\left(1 - \frac{1}{x}\right)^2 + \frac{1}{x^2} \right]^{1/2} e^{\omega t + (\pi/2) + \phi}, \quad (4.78)$$

donde $x = l_s a_s = l_s (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$ y $\tan \phi = 1/(x - 1)$, α_T es el coeficiente de expansión lineal, R es el radio del agujero del micrófono, R_c es el radio de la cámara enfrente del diafragma. En el límite de alta frecuencia de modulación donde $x \gg 1$, esta contribución varía como f^{-1} y la fase lo hace como

$$\phi_{el} \approx \pi/2 + \arctan[1/(x - 1)]. \quad (4.79)$$

Es posible determinar la difusividad térmica de un material a partir de cualquiera de las dos últimas ecuaciones, siempre que se conozcan γ , l_i , k_i , y α_i y $\sigma_i = (1 + j)a_i$. El uso de las técnicas fotoacústicas para la investigación de los procesos de transporte térmico en materiales compuestos, es más complicado debido a que, en general, los

valores efectivos de estas cantidades no se conocen puesto que dependen de variables como fracción de volumen, tamaño de partícula, etc. y sólo es posible estimar estos valores mediante el uso de modelos aproximados.

Para estudiar las propiedades de transporte térmico en una dispersión ER, dispersamos polvos cerámicos de titanato de Bismuto en aceite de silicona, la fracción de volumen del titanato de Bismuto fue 0.07. Se construyó una caja de base cuadrada de 8.5 mm de lado y altura 1 mm usando cubreobjetos, en ésta se virtió la dispersión y fue sellada. Los cubreobjetos fueron recubiertos con pintura de plata, para generar el campo entre ellos. Uno de estos electrodos fue cubierto con pintura negra para mejorar la absorción térmica.

La difusividad térmica fue medida utilizando la técnica fotoacústica de celda abierta descrita anteriormente. Para generar el haz se usó una lampara incandescente de Tungsteno de 250 W, un cortador de haz (Stanford Research Inc. mod. SR540), una lente para concentrar el haz sobre la muestra, la cual está colocada sobre el micrófono de electreto. La luz llega a la muestra y se difunde a través de ella excitando el aire que queda entre la muestra y el diafragma del micrófono de electreto. La amplitud de la señal acústica fue medida con un amplificador lock-in (Stanford Research Systems Inc. mod. SR510). El campo eléctrico entre los electrodos fue aplicado usando una fuente de alto voltaje (246 Keithley Instruments).

Como mencionamos anteriormente, la señal fotoacústica tiene dos contribuciones, una la propiamente llamada difusión térmica y la otra el efecto de deformación, es decir del efecto termo-elástico de la muestra generado por el gradiente de temperatura. Comparando los datos experimentales con las expresiones para la amplitud de la señal y la fase, para ambas contribuciones, hemos encontrado que en la muestra domina el efecto de deformación termoelástica. Por tanto, dado que conocemos el grosor de la muestra, podemos evaluar la difusividad térmica por medio de un ajuste a alguna de las expresiones 4.78 y 4.79. En las gráficas 4.15 y 4.16 se presentan los datos experimentales. La línea sólida corresponde a los ajustes de las expresiones correspondientes a la contribución termoelástica, de los cuales obtenemos el valor de la difusividad térmica. El comportamiento de la señal fotoacústica y su fase son típicos. En particular los resultados mostrados fueron obtenidos con una fracción de volumen de 0.07, y un campo de 750 V/mm.

Siguiendo este procedimiento se realizaron mediciones para varios valores del campo aplicado. En la gráfica 4.17 se muestran los valores obtenidos de la difusividad térmica como función del voltaje aplicado [13, 69]. El comportamiento general que hemos encontrado es que la difusividad térmica aumenta con el campo eléctrico. El conocimiento que tenemos acerca de los patrones de estructura generados en los fluidos reológicos, nos permite explicar al menos cualitativamente el por qué de este comportamiento. Las propiedades físicas de los aglomerados dependen de

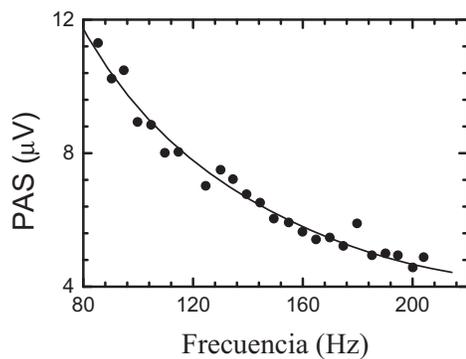


Figura 4.15: Señal fotoacústica como función de la frecuencia.

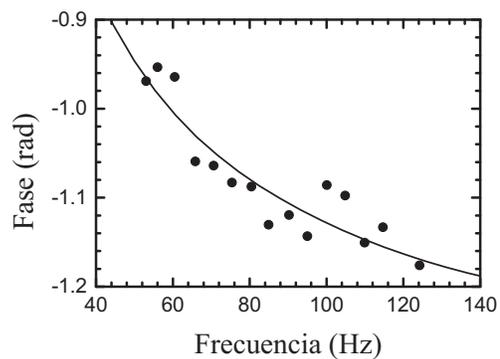


Figura 4.16: Retraso en la fase como función de la frecuencia.

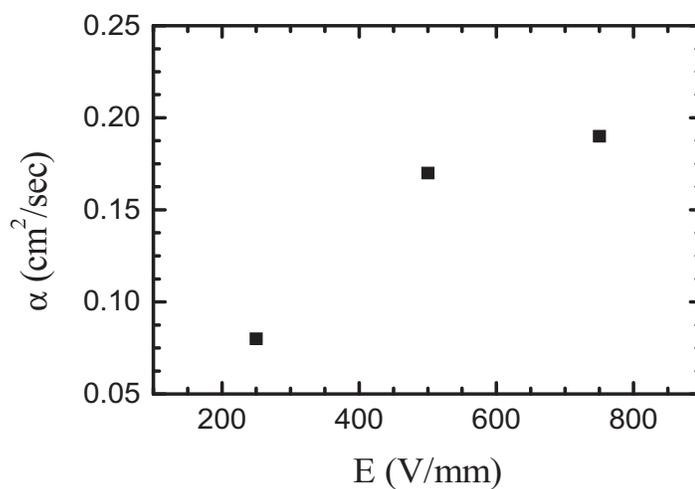


Figura 4.17: Difusividad térmica como función del campo eléctrico.

la interacciones entre las partículas y las propiedades del líquido. Sabemos que la intensidad del campo aplicado modifica el momento dipolar de las partículas y por tanto la intensidad de la interacción entre ellas y como consecuencia de esto, las propiedades elásticas y los canales de transmisión de energía de los aglomerados también se modifican. Evidencia de lo anterior la tenemos en la modificación del tamaño medio de los aglomerados inducida por la intensidad del campo aplicado, véase la figura 4.5.

El tratamiento teórico de un medio compuesto requiere de evaluar las propiedades efectivas del material en función de las propiedades de las componentes, en este caso, del aceite de silicona y de las partículas de titanato de Bismuto. Para este fin se podría proceder tomando como punto de partida aproximaciones bien conocidas de la teoría de medios efectivos, es decir, aproximaciones del tipo Maxwell-Garnett o Bruggeman. Para sistemas compósitos de dos componentes, la primera aproximación es de utilidad cuando una de las componentes se puede considerar como un medio continuo que soporta inclusiones de la otra componente. Una teoría tipo Bruggeman es comúnmente usada para sistemas compósitos en los que se considera que ambas componentes son continuas y que están embebidas una en la otra. En nuestro caso, para fracciones de volumen pequeñas, sería más conveniente una aproximación tipo Maxwell-Garnett. En ésta, en analogía con la expresión B.39 se podría escribir para la conductividad térmica efectiva para el fluido ER

$$K = K_o + \frac{3\phi_1\gamma_1}{1 - \phi\gamma_1} K_o \quad (4.80)$$

donde

$$\gamma_1 = \frac{K_1 - K_o}{K_1 + 2K_o} \quad (4.81)$$

La conductividad térmica y la difusividad térmica están relacionadas por

$$\alpha_s = \frac{K_s}{\rho_s C_s} \quad (4.82)$$

donde el producto $\rho_s C_s$ también se puede evaluar de la teoría de medios efectivos, cumpliéndose que

$$\rho CV = \rho_1 C_1 V_1 + \rho_2 C_2 V_2 \quad (4.83)$$

Combinando estas últimas ecuaciones podemos determinar el valor de la difusividad térmica. Este correspondería al valor de la difusividad térmica para la dispersión de partículas de titanato de Bismuto en aceite de silicona en ausencia de un campo eléctrico aplicado. Cuando se enciende el campo se forman aglomerados.

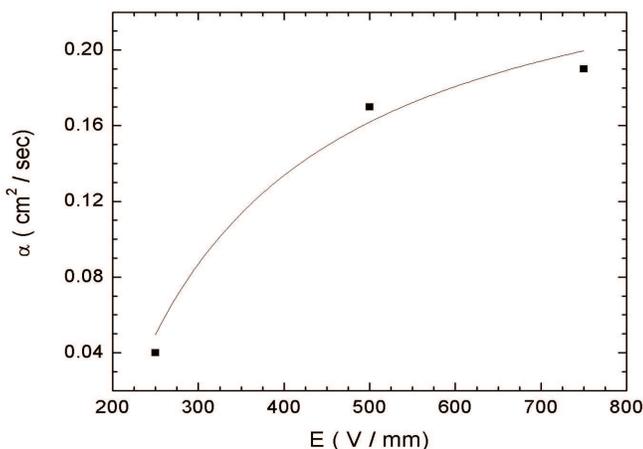


Figura 4.18: Comparación de la aproximación de medios efectivos y los datos experimentales.

En analogía con el tratamiento que realizamos para calcular la velocidad del sonido en el segundo modo de propagación, es decir, considerando una dispersión de aglomerados en aceite, podría calcularse la difusividad térmica como función del campo aplicado. La difusividad de los aglomerados aumenta con la intensidad del campo aplicado. Esto se debe a que las estructuras son más compactas y ordenadas en la medida en que la intensidad del campo aumenta [13, 69]. Evidencia de lo anterior la tenemos en el comportamiento de las dimensiones fractales de las figuras 3.31 y en la comparación de las distribuciones de los tamaños de los aglomerados mostradas en la figura 4.5 (aunque estas figuras se refieran a los fluidos MR). Concluimos entonces que los aglomerados aumentan su longitud media y su densidad de masa con la intensidad del campo aplicado. Esto hace a la estructura más eficiente para transportar energía, siendo la causa del aumento de la difusividad térmica con el campo aplicado.

La conductividad térmica de los aglomerados puede ser estimada por medio del siguiente procedimiento. Sea $E_e = \frac{1}{2}\beta A^2$ la energía elástica almacenada en un pulso que se propaga en la dirección del campo aplicado en un fluido ER, aquí β es el módulo elástico del medio y A es el desplazamiento de sus componentes respecto de la posición de equilibrio. El módulo elástico β para un material compuesto de partículas con interacciones dipolares eléctricas, por analogía con el caso magnético [48], está dado por $\beta = \frac{2}{3}\epsilon_o P^2$, donde P es la polarizabilidad del material. El flujo de energía sería entonces $J = Ev$, siendo v la velocidad de propagación. Dado

que $T \sim \langle E \rangle / \rho$, entonces de la expresión $J = -k\nabla T$ obtenemos que K es proporcional a $\beta^{\frac{1}{2}}$ y dado que β es proporcional al cuadrado del campo eléctrico, entonces K es proporcional al campo. Usando esta relación en la ecuación 4.80 obtenemos la termodifusividad como función de la intensidad del campo aplicado. En la figura 4.18 se muestra el comportamiento de la termodifusividad obtenido mediante esta aproximación, escalada adecuadamente, y los datos experimentales. Nótese que el comportamiento cualitativo es correcto.

4.4 Procesos de agregación

Los resultados y el marco teórico discutidos en las secciones anteriores, parten de la hipótesis de trabajo de que los aglomerados están caracterizados por una sola dimensión fractal. Esto implica que el proceso de agregación es autosimilar. Sin embargo, un análisis más detallado de la dimensión de masa provee una información más rica y que aporta importantes elementos para la comprensión no solamente de las dispersiones reológicas, sino de diversos sistemas que se generan a través de procesos de agregación.

Los procesos de agregación dependen de las características del sistema. En particular de factores como la concentración de partículas y las interacciones entre ellas. Es bien conocido que para que los aglomerados sean estructuras ordenadas, las condiciones necesarias son que los procesos de agregación sean lentos y que haya un suministro constante de partículas. Una estructura ordenada no presenta características fractales y el crecimiento de su masa con el radio es descrito por una ley de potencias donde el exponente es 2 o 3 en el caso de ser un sistema bidimensional o tridimensional, respectivamente. Cuando la agregación no ocurre en estas condiciones, se ha encontrado que en una gran diversidad de sistemas las estructuras son fractales. Una clase importante de estos sistemas lo constituyen aquellos en los que las partículas interactúan por medio de fuerzas de muy corto alcance. Para algunos de estos sistemas se ha establecido un modelo cuyos resultados numéricos describiendo los procesos de agregación, reproducen con buen acuerdo los resultados experimentales, éste es el llamado modelo de agregación por difusión limitada (DLA). Este modelo se ha aplicado para estudiar diversos sistemas. Como ejemplo mencionaremos la deposición de partículas de Níquel, Oro y algunas otras sobre superficies. Para estos sistemas las predicciones del modelo DLA reproducen las mediciones de la dimensión fractal de masa, por ejemplo para el níquel el valor de la dimensión fractal es de 1.7. En otros sistemas en los que las partículas tienen interacciones diferentes, los procesos de agregación también conducen a estructuras fractales pero con diferente dimensión de masa. Por ejemplo se han estudiado sistemas de partículas con interacciones dipolares en ausencia de campos externos y

se ha encontrado que presentan una dimensión fractal que en general es menor que en los procesos que se describen bien con el modelo DLA. Se halló que la dimensión fractal, en dos dimensiones, disminuye con la magnitud de los momentos dipolares de las partículas, siendo $D = 1.34$ el límite cuando la magnitud del momento dipolar es grande [85].

Nosotros hemos estudiado el proceso de aglomeración de las partículas en fluidos reológicos por medio de microscopía óptica. En secciones anteriores describimos el método que hemos seguido para la medición de la dimensión fractal, que consiste básicamente en contar los pixeles contenidos en círculos. Se toma como centro un punto arbitrario y se realiza la medición como se describió anteriormente. Los diámetros máximos de los círculos fueron del orden de las dimensiones de los aglomerados de segunda generación, y los diámetros mínimos fueron típicamente del orden de una decena de veces el tamaño de las partículas. Una medición de este tipo de la dimensión fractal determina básicamente la dimensión de masa de los aglomerados de segunda generación. Los resultados mostrados en la sección anterior muestran que una descripción de las propiedades fractales de los aglomerados a este nivel de aproximación, permite calcular las propiedades elásticas del sistema y otras relacionadas con éstas, con un buen acuerdo con las mediciones.

Deseamos ahora discutir con mayor detalle el proceso de determinación de la dimensión fractal. Si el diámetro mínimo se reduce a valores del tamaño medio de las partículas y el máximo se hace más grande que las dimensiones de los aglomerados de segunda generación, se encuentra que la curva $\log M$ vs $\log r$ exhibe muy claramente tres regiones con pendientes en general diferentes y bien definidas. La primera región de la gráfica, para todos los aglomerados que analizamos, tiene un valor de la pendiente muy cercano a 2 que correspondería a pequeños aglomerados compactos y de estructura relativamente ordenada. La segunda región tiene una pendiente fraccionaria y por lo tanto nos informa que para estas dimensiones los procesos de agregación dieron origen a una estructura fractal. La tercera región correspondería a estructuras en las que están incluidos varios aglomerados de segunda generación, agregándose entre sí para dar origen a los aglomerados de tercera generación. Para esta región en las gráficas se observa que la pendiente nuevamente aumenta.

Obviamente, el proceso de la medición de la dimensión fractal de masa como lo hemos descrito hasta ahora, contiene un elemento de incertidumbre. Esto es la selección del sitio en el que centramos los círculos en los que se mide la masa. Para diferentes elecciones de este sitio encontramos pequeñas variaciones en los valores de las pendientes, sin embargo, el comportamiento general es siempre como lo hemos descrito antes. Para reducir el error que introduce la selección del sitio a partir del cual evaluamos la dimensión fractal, determinamos valores promedios mediante el siguiente procedimiento.

Tomamos fotografías representativas de las estructuras a diferentes condiciones de campo y concentración. Tomamos un punto en la estructura como punto a partir del cual se trazan círculos concéntricos, se realiza el conteo de píxeles y luego se toma otro punto de la estructura como nuevo centro, se realiza la medición. Se repite el procedimiento con los mismos valores de los radios de los círculos para todas las mediciones. Se promedian las masas de todas las mediciones correspondientes a cada círculo. Graficamos el logaritmo de la masa ya promediada contra el radio del círculo correspondiente. Para cada fotografía realizamos 10 mediciones, para cada medición utilizamos 30 círculos. En las figuras 4.19 y 4.20 podemos observar fotografías de aglomerados, su imagen procesada para la medición de su dimensión fractal y las curvas típicas de $\log M$ vs $\log r$. En esta figura podemos observar que se definen claramente las tres regiones antes mencionadas.

De estas observaciones se desprende lo siguiente: a partir del instante en que se aplica el campo externo, en el sistema ocurren procesos de agregación con diferentes características. En la primera etapa las partículas se agregan para formar aglomerados de primera generación, estas estructuras son estadísticamente ordenadas, como lo indica su dimensión fractal. Esta primera etapa ocurre en las condiciones en que las partículas están homogéneamente distribuidas en el líquido, al encender el campo se induce un momento dipolar en las partículas y las interacciones dipolares inician el proceso de agregación; esta etapa es la más rápida en el proceso de formación de estructura. La segunda etapa corresponde a la agregación de aglomerados de primer orden, se forman estructuras fractales como lo indica su dimensión de masa. Dado que la configuración que guardan las partículas en los aglomerados de primera generación es relativamente estable, al agregarse éstos, su forma asimétrica, la viscosidad del líquido y las interacciones mecánicas de estos aglomerados rompen el orden seudocristalino de la estructura reduciendo la magnetización efectiva, a estas escalas, debido a que las partículas en varios de los aglomerados ya no estarían en promedio orientadas en la dirección del campo. La tercera etapa se debe a una agregación de aglomerados de segundo orden y a un proceso de reacomodo interno en los aglomerados provocado por la modificación en el campo local [69].

Estos procesos pueden observarse en las secuencias de video incluidas en el CD anexo.

El proceso de aglomeración por etapas que acabamos de analizar al parecer es típico también de otros procesos de aglomeración. En los sistemas que también hemos analizado y que siguen este comportamiento general encontramos la aglomeración de partículas de negro de carbón. También los procesos de gelificación siguen este esquema y aparece una cuarta etapa que podría estar asociada a procesos muy lentos de agregación. En las figuras 4.21 y 4.22 podemos observar las fotografías de los sistemas mencionados, la imagen procesada digitalmente y su correspondiente

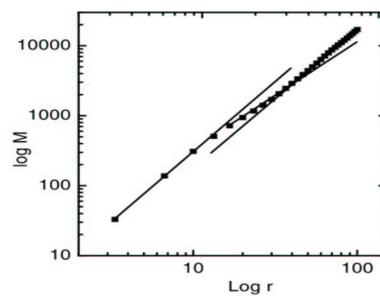
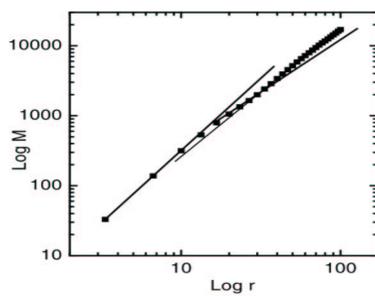
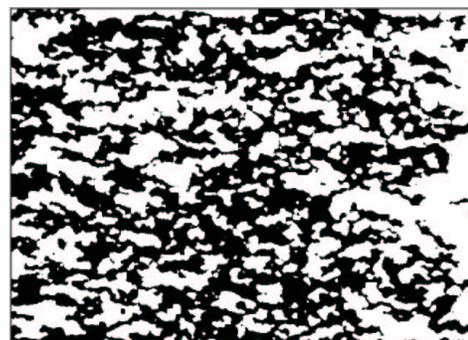
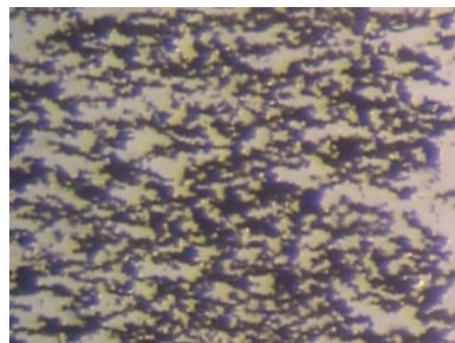
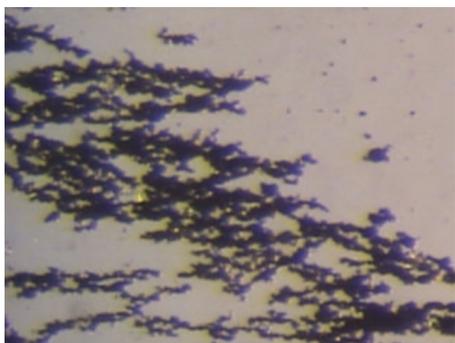


Figura 4.19: Imagen superior: aglomerados en un fluido ER a base de titanato de Bismuto, $V=1000$ Volt, media: imagen contrastada, e inferior: $\text{Log } M - \text{Log } r$.

Figura 4.20: Imagen superior: aglomerados en un fluido ER a base de titanato de Bismuto, $V=700$ Volt, media: imagen contrastada, e inferior: $\text{Log } M - \text{Log } r$.

dimensión de masa. Notamos que en general, la dimensión de masa manifiesta las mismas características que en el caso de los aglomerados en los fluidos ER y MR. Así entonces, podemos inferir que el proceso de agregación que dio origen a las estructuras de negro de carbón y geles ocurrió en etapas similares a las que observamos en sistemas reológicos. Podemos concluir que los procesos de agregación en este tipo de sistemas se llevan a cabo en por lo menos tres etapas: un proceso de agregación pseudocristalino, un proceso de agregación fractal debido a la agregación de aglomerados de primer orden y un proceso también de agregación combinado con un reajuste espacial de aglomerados [68, 69, 78].

El comportamiento de las curvas logarítmicas de dimensión de masa en función del radio de los círculos aporta una información valiosa, que permite definir estadísticamente los rangos en los cuales los procesos de agregación cambian de régimen [78]. Es decir, en todos los casos que analizamos, tanto en aglomerados de fluidos reológicos, como de otros sistemas, la primera región que comprende radios del orden del tamaño medio de las partículas, hasta radios de unas cuantas veces esa longitud, la dimensión de masa tiene un valor de dos. Es de esperarse que este rango de radios sea sensible a la concentración de partículas. Efectivamente, hemos encontrado evidencia de que así es. En la figura 4.23, puede observarse cómo para el mismo sistema, el valor del radio para el cual la dimensión de masa cambia su valor disminuyéndolo, es diferente para diferentes concentraciones. Para una concentración dada, este valor del radio define de manera estadística, el tamaño medio de los aglomerados de primera generación.

De manera similar, el radio donde la dimensión cambia, aumentando nuevamente su valor, definiría, estadísticamente hablando, el tamaño de los aglomerados de segunda generación. Esto adicionalmente permitiría determinar el rango de tamaños en los cuales este patrón de agregación, da origen a estructuras con propiedades fractales, estas subestructuras, los agregados de segunda generación, preservan en buena medida sus características geométricas en las etapas subsecuentes de los procesos de agregación. Nuestros resultados anteriormente discutidos indican que estas estructuras contribuyen de manera importante a determinar las propiedades elásticas del sistema, así como otras propiedades físicas, que fundamentalmente estén determinadas por las interacciones electrostáticas o magnetostáticas entre las partículas en la estructura global, o por los modos colectivos, debido a que estas interacciones se generan en el sistema.

La tercera etapa del proceso de agregación inicia en el valor del radio donde la dimensión fractal nuevamente aumenta. Esta etapa del proceso de agregación es más lenta y consiste en la agregación de aglomerados de segunda generación y en un reajuste de subestructuras. Estas tres etapas están muy claramente definidas en las estructuras de los sistemas reológicos que estudiamos y en otras de diversa

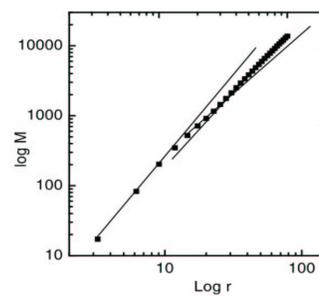
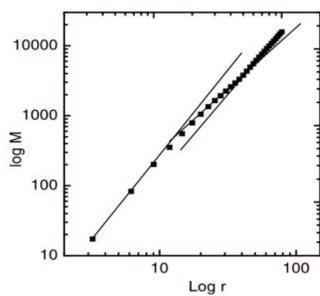
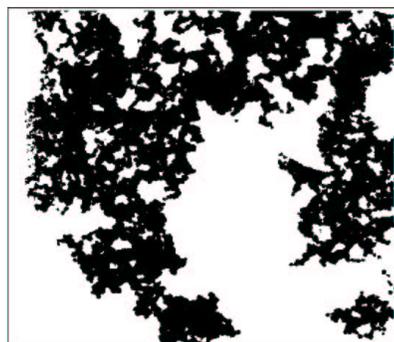
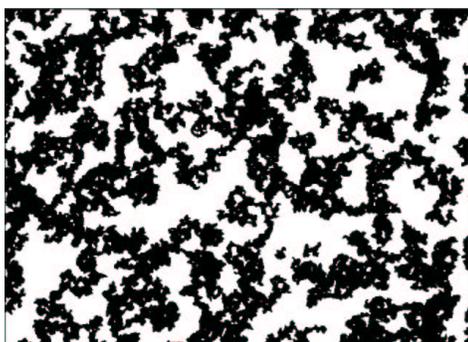
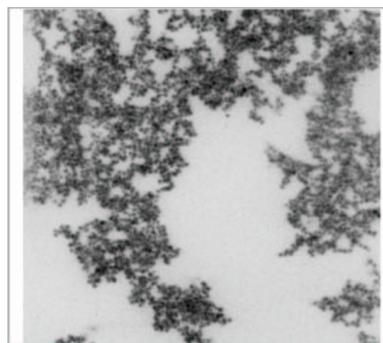
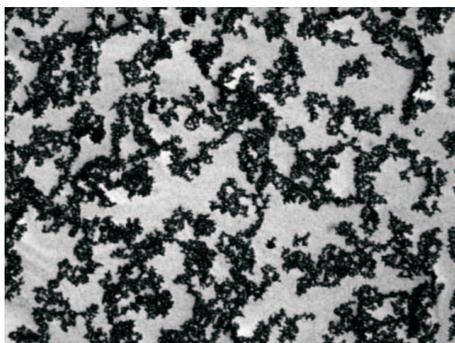


Figura 4.21: Imagen superior: aglomerados de partículas de negro de carbon, media: imagen contrastada, e inferior: $\text{Log } M - \text{Log } r$.

Figura 4.22: Imagen superior: aglomerados en un gel, media: imagen contrastada, e inferior: $\text{Log } M - \text{Log } r$.

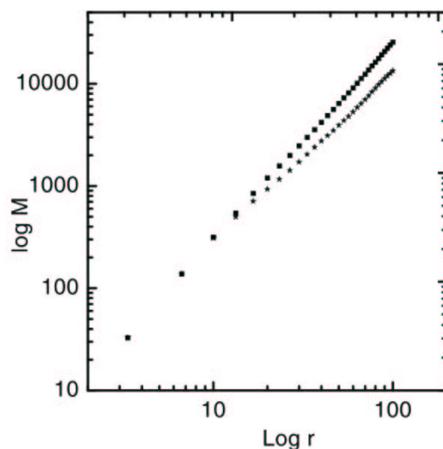


Figura 4.23: Log M -Log r en aglomerados de titanato de Bismuto, $E = 230 \text{ V/mm}$. Para los puntos en cuadros la concentración inicial de partículas fue 0.07 y para los puntos en estrella 0.05.

índole y origen, incluyendo aglomerados fractales generados por medio de simulaciones numéricas [86, 87]. En algunos otros sistemas formados por agregados que hemos analizado, pero de manera sistemática en la estructura de geles, aparece una cuarta etapa. Es bien conocido que los geles generan su estructura porosa por procesos de polimerización, que son esencialmente procesos selectivos de agregación. En estos sistemas ocurren procesos de envejecimiento, caracterizados porque son notablemente lentos, en comparación con los procesos iniciales de polimerización. Nosotros pensamos que el análisis de la estructura por medio del comportamiento de la dimensión fractal, permitiría en cierto sentido seguir detalladamente cómo los diferentes regímenes de agregación ocurrieron en una estructura dada [78] y en particular, averiguar cuándo en un gel comienza a ocurrir el proceso de envejecimiento propiamente dicho.

Uno de los objetivos centrales de esta tesis fue el determinar los patrones de formación de estructura en los fluidos reológicos. Los patrones de formación de estructura discutidos aquí y definidos a través de la dimensión fractal, permiten integrar los resultados de nuestra investigación de los fluidos ER y MR. El conocer estos patrones de formación de estructura, en principio, también posibilita la construcción de modelos para la descripción de las propiedades físicas de sistemas de materia condensada que sean el resultado de procesos de agregación. Estos modelos, ya sea que incorporen o no, aproximaciones de medios efectivos, deberían tomar

en consideración la naturaleza polifractal de la estructura. Las longitudes de escalamiento de estas estructuras, relacionadas con los rangos definidos por medio de la dimensión fractal, son de fundamental importancia para describir las propiedades del sistema. Los modelos sobresimplificados basados en la suposición de estructuras ordenadas, no tienen manera de incorporar esta información, por lo que cabría esperar que sus predicciones no fueran correctas.

Finalmente, deseamos discutir cómo es el desorden configuracional en la estructura de los fluidos reológicos en términos más precisos.

Consideremos un sistema con un patrón de estructura jerárquico, como es nuestro caso, definidas las jerarquías como las etapas de agregación discutidas antes. Tomando como base el proceso para determinar la dimensión fractal de masa en una estructura (sección 3.3 y el comienzo de la presente sección), si determinamos el número de componentes en un determinado nivel, siendo éste el número de partículas contenidas entre los círculos $k - 1$ y k y lo denotamos por $N(k)$. La entropía configuracional, o topológica se define como:

$$S_c = \lim_{k \rightarrow \infty} \ln\left(\frac{N(k)}{N(0)}/k\right). \quad (4.84)$$

Para una estructura física compleja, para la cual no existe un número infinito de niveles, es suficiente con tomar k suficientemente grande. Una definición equivalente, y generalmente más manejable es la siguiente

$$S_c = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\ln\left(\frac{N(k)}{N(k-l)}\right)}{l}. \quad (4.85)$$

Para la misma estructura, una definición de la dimensión fractal muy cercana a la definición de la dimensión de masa es la dimensión fractal de Hausdorff, la cual es dada por

$$D_H = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-\frac{\log(N(\epsilon)/\delta)}{\log(\epsilon/\delta)} \right], \quad (4.86)$$

donde, δ es el volumen característico de las partículas y ϵ su longitud.

No es difícil ver que para estas definiciones u otras semejantes, la relación funcional entre la entropía configuracional y la dimensión fractal es de la forma $S_c = S_c(\frac{2}{D})$. Vemos entonces que tomando como referencia una estructura ordenada, los cambios en la entropía configuracional durante las diferentes etapas del proceso de agregación, estarían dados por

$$\Delta_i S_c \rightarrow \frac{2}{D_i} \delta_i \Gamma_i, \quad (4.87)$$

donde, $\Delta_i S_c$ es el cambio en la entropía configuracional durante el proceso de agregación i -ésimo, caracterizado éste por la dimensión fractal de la estructura que se forma D_i , y por el radio característico de esa subestructura Γ_i .

Conociendo la entropía configuracional, en principio, es posible calcular otras cantidades termodinámicas de la estructura. Trabajo en este sentido se encuentra en proceso y será reportado próximamente.

Síntesis y conclusiones

Desarrollamos un método de preparación de partículas micrométricas de óxidos en dos etapas: la primera consistió en mezclar soluciones acuosas de los iones metálicos de interés en un reactor de flujo segmentado, con el fin de realizar la reacción de coprecipitación, la segunda fue la descomposición térmica de estos precipitados. La determinación de las condiciones fisico-químicas para desarrollar este método, fue realizada mediante estudios de análisis térmico diferencial, termogravimetría, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Las partículas ferroeléctricas (titanato de Bismuto) y ferromagnéticas (óxido de Hierro: magnetita y maghemita) sintetizadas tienen tamaño y forma homogéneos, y son apropiadas para ser usadas en la preparación de suspensiones reológicas.

Observaciones mediante microscopía óptica nos permitieron distinguir lo que pensamos son los patrones generales de formación de estructura. La formación de aglomerados con características polifractales es el patrón general de estructuración que se lleva a cabo con la aplicación de los campos externos. Los aglomerados de segunda generación determinan fuertemente las propiedades elásticas de los fluidos reológicos y las propiedades de transporte térmico. Las características geométricas de los aglomerados de segunda generación son descritas con buena aproximación mediante la función de distribución $R(x) = \alpha(\phi)x^{\lambda D} \exp(-\frac{\lambda x}{D})$, la cual, por otra parte, es típica de sistemas con correlaciones complejas. Las propiedades elásticas y de transporte térmico pueden ser descritas entonces con buena exactitud, mediante teorías simples de sistemas desordenados y aproximaciones estándar de medios efectivos.

Nuestro análisis de los procesos de agregación por medio de la evaluación estadística de la dimensión fractal de los aglomerados, evidenció que los aglomerados exhiben claramente diferentes etapas de agregación, y que éstas se manifiestan notoriamente en su dimensión fractal. Es decir, a diferencia de otras interpretaciones que se refieren a aglomerados con diferente dimensión fractal (pero una sola para cada uno de ellos), aquí demostramos que la estructura generada en los fluidos reológicos con la aplicación de los campos externos y los aglomerados que la forman, son estructuras polifractales. La medición de la dimensión de masa de los aglomerados

permite definir estadísticamente y sin ambigüedad, los rangos en el tamaño de los aglomerados, que son gobernados por la creación de aglomerados de primera, segunda y tercera generación. Encontramos que esta es una característica general de los fluidos complejos y de otros sistemas relacionados que se generan por procesos de agregación.

Las conclusiones más relevantes de este trabajo, en nuestra opinión son las siguientes: En diversos sistemas se ha observado que estadísticamente y localmente exhiben una estructura seudocristalina. esta estructura ordenada se pierde a distancia del orden de unas cuantas veces el tamaño de las partículas. Nosotros encontramos que esto es el resultado de los diferentes procesos de agregación. La formación de aglomerados de primera generación determina la característica seudocristalina de la estructura de este tipo de sistemas complejos. Esta seudocristalinidad se pierde cuando ocurre la formación de los aglomerados de segunda generación. Los rangos de tamaños y las etapas dominadas por los diferentes tipos de agregación son determinados por diversas variables, las más importantes son: la intensidad de los momentos dipolares de las partículas, la fracción de volumen ocupado por estas, y la viscosidad del líquido.

Los aglomerados de segunda generación determinan de manera importante las propiedades elásticas de los fluidos reológicos, esto se debe a que las propiedades efectivas de estas subestructuras, como son el módulo elástico, los tamaños medios y el escalamiento de las densidades efectivas de masa, definen modos colectivos elásticos del sistema susceptibles de ser excitados mediante ondas sónicas.

Las propiedades de transporte térmico que estudiamos, en particular la termodifusividad del sistema, se puede entender con base en los procesos de aglomeración, que conducen a estructuras con diferentes formas de escalamiento. Para un tratamiento más completo en cuanto a estas propiedades, sería necesario desarrollar una teoría de medios efectivos para los módulos y coeficientes de transporte en términos de las dimensiones fractales de los aglomerados. Este trabajo más detallado lo estamos desarrollando, aquí sólo presentamos algunos resultados preliminares.

En algunos sistemas que exhiben procesos de agregación extremadamente lentos, como cierto tipo de geles, es posible determinar los alcances de esta agregación en cuanto a tamaño de estructuras y obtener mediante un procedimiento de extrapolación, los tiempos en los cuales la cinética de agregación finalizaría. Pensamos que este resultado podría tener una aplicación importante en otras disciplinas diferentes de la Física, para analizar procesos que ocurren, por ejemplo, en sistemas biológicos.

Los cambios en la entropía configuracional del sistema, calculada en términos de las dimensiones fractales del mismo, son consistentes con los resultados experi-

mentales, que indican que una estructura del fluido reológico formada por cadenas o columnas, sólo ocurre como una situación límite, para bajas concentraciones y campos aplicados intensos y con el límite de tiempos largos para procesos dominados por agregación por difusión limitada.

Bibliografía

- [1] P. P. Phulé y J. M. Ginder, MRS BULLETIN **August**, 19 (1998).
- [2] J. M. Ginder, MRS Bulletin **August**, 26 (1998).
- [3] L. C. Davis, J. Appl. Phys. **73**, 680 (1993).
- [4] A. Inoue, Y. Ide, S. Maniwa, H. Yamada, and H. Oda, MRS Bulletin **August**, 43 (1998).
- [5] H. Kimura, K. Aikawa, Y. Masabuchi, J. Takimoto and K. Koyama, Proc. *7th* Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 587.
- [6] H. Block and P. Rattray, Progress in Electrorheology. Editado por K. O. Havelka y F.E. Filisko, (Plenum Press, New York, 1995) p. 19 (1994) .
- [7] T. C. Jordan and M. T. Shaw, MRS Bulletin **August**, 38 (1991).
- [8] W. Wen and K. Lu, Appl. Phys. Lett. **68**, 3650 (1996).
- [9] D. J. Klingenberg, MRS Bulletin **August**, 30 (1998).
- [10] K. M. Blackwood, H. Block, P. Rattray, G. Tsangaris and D. N. Vorobiev, Proc. *4th* Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 3 (1994).
- [11] J. Liu, E. M. Lawrence, M. L. Ivey, G. A. Flores, J. Bibette, and J. Richard, Proc. *4th* Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 172 (1994).
- [12] J. Liu, T. Mou, J. Pousset, Progress in electrorheology. Editado por K. O. Havelka y F. E. Filisko, p. 245 (1994).
- [13] F. Donado, M. E. Mendoza, V. Dossetti, E. Lopez-Cruz, and J. L. Carrillo, Ferroelectrics **270**, 93 (2002).

- [14] J. P. Gollub and J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S396 (1999).
- [15] Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000).
- [16] K. O. Havelka, *Progress in electrorheology*. Editado por K. O. Havelka y F. E. Filisko, p. 43 (1994).
- [17] W. I. Kordonski and S. D. Jacobs, Proc. 5th Int. Conf. on ER fluids, MR suspensions and Associated Technology, Editado por W. A. Bullough, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 1.
- [18] W.M.Winslow, *J. Appl. Phys.* **20**, 1137 (1949).
- [19] J. S. Stangroom, Proc. 5th Int. Conf. on ER fluids, MR suspensions and Associated Technology, Editado por W. A. Bullough, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 29.
- [20] D. L. Klass and T. W. Martinek, *J. Appl. Phys.* **38**, 67 (1967).
- [21] F. E. Filisko, *Progress in Electrorheology*. Editado por K. O. Havelka y F.E. Filisko, (Plenum Press, New York, 1995) p. 3.
- [22] C. Randall, D. E. McCauley, C. P. Bowen, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 60 (1994).
- [23] J. M. Ginder and L. C. Davis, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 267 (1994).
- [24] W. Wen, D. W. Zheng, and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.* **85**, 530 (1999).
- [25] W. Wen and K. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2147 (1995).
- [26] P. V. Katsikopoulos and C. F. Zukoski, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 251 (1994).
- [27] A. J. Stipanovic, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 119.
- [28] Z. Y. Qui, F. K. Shan, L. W. Zhou, F. Lu, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 72.
- [29] Z. Y. Qui, L. W. Liu, Z. W. Wang, y L. W. Zhou, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 64.

- [30] Y. Zhang, S. Zhang y K. Lu, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 50.
- [31] X. Tang, X. Zhang y R. Tao, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 3.
- [32] W. I. Kordonsky, S. R. Gorodkin y E. V. Medvedeka, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 22 (1994).
- [33] E. Lemaire and G. Bossis, J. Appl. Phys. **24**, 1473 (1991).
- [34] P. P. Phulé, MRS BULLETIN **August**, 23 (1998).
- [35] K. Koyama, Proc. 5th Int. Conf. on ER fluids, MR suspensions and Associated Technology, Editado por W. A. Bullough, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 245.
- [36] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Fundamentos de la teoría electromagnética*, (Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1986).
- [37] H. Conrad and Y. Chen, Progress in electrorheology. Editado por K. O. Havelka y F. E. Filisko, p. 55 (1994).
- [38] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58^a ed. CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio .
- [39] H. Conrad, MRS Bulletin **August**, 35 (1998).
- [40] F. E. Filisko and S. Henley, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 143.
- [41] Y.-H. Shih and H. Conrad, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 294 (1994).
- [42] W. Wen, D. W. Zheng, and K. N. Tu, Phys. Rev. E **57**, 4516 (1998).
- [43] Z.-J. Tan, X.-W. Zou, W.-B. Zhang, and Z.-Z. Jin, Phys. Rev. E **59**, 3177 (1999).
- [44] D. W. Felt, M. Hagenbuchle, J. Liu and J. Richard, Proc. 5th Int. Conf. on ER fluids, MR suspensions and Associated Technology, Editado por W. A. Bullough, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 738.
- [45] H. Ma, W. Wen, W. Y. Tam and P. Sheng, Appl. Phys. Lett. **77**, 2499 (1996).
- [46] T. C. Choy Effective Medium Theory, Principles and applications (Oxford Science Publications, Oxford, 1999) p.149.

- [47] M. Chaker, N. Breslin and J. Liu, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 366.
- [48] Y. Nahmad-Molinari, C.A. Arancibia-Bulnes, and J.C. Ruiz-Suaréz, Phys. Rev. Lett. **82**, 727 (1999).
- [49] S. L. Viera, Nakana, S. Henley, F. E. Filisko, L. B. Pompeo Neto and and A. C. F. Arruda, Proc. 7th Int. Conf. on ER fluids and MR suspensions, editado por R. Tao, (World Scientific, Singapore, 2000), p. 152.
- [50] T. C. Halsey and W. Toor, Phys. Rev. Letts. **65**, 2820 (1990).
- [51] R. Tao and J. M. Sun, Phys. Rev. Letts. **67**, 498 (1991).
- [52] L. C. Davis, J. Appl. Phys. **72**, 1334 (1992).
- [53] Y. Levin, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2303 (2002).
- [54] R. C. Kanu and M. T. Shaw, Proc. 5th Int. Conf. on ER fluids, MR suspensions and Associated Technology, Editado por W. A. Bullough, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 92.
- [55] J. H. Wood, C. W. Keenan, W. E. Bull, *Química General* (Harla, México, 1974).
- [56] J. Lemaitre, Comunicado Técnico, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 15 de julio de 1997.
- [57] S. E. Cummins and L.E.Cross, J. Appl. Phys. **39**, 2268 (1968).
- [58] D. Rae, J. G. Thompson, R.L.Withers, and A.C Willis, Acta Cryst. B **46**, 474 (1998).
- [59] T. Mitsui, S. Nomura, etal., em Ferroelectrics and Related Substances subvolumen a:Oxides, edit. K.-H Helwege and A.M. Hellwege (Springer-Verlag, New York, 1981).
- [60] A. Q. Jiang, G. H. Li, y L. D. Zhang, J. Appl. Phys. bf 83 4878 (1998).
- [61] M. Toyoda and D. A. Payne, Materials Letters **18**, 84 (1993).
- [62] M. E. Mendoza, F. Donado and J. L. Carrillo, *J. Phys. and Chem. of Solids* (en arbitraje).
- [63] A. Huanosta, O. Alvarez Fregoso, E. Amano, C. Tabares Muñoz, M.E. Mendoza Alvarez and J.G. Mendoza Alvarez, J. Appl. Phys. **69**, 404 (1991).
- [64] Cotton y Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, México, 1976.

- [65] R. Kirk, D.F Othmer, *Enciclopedia de la Ingeniería Química, Tomo IX*, (Unión Tipográfica Editorial Mexicana Hispanoamericana, México,1966) .
- [66] S. Qu, *et al.*, J. of Colloid and Interfacial Science **215**, 190 (1999).
- [67] M. Klotz, *et al.*, J. of Colloid and Interfacial Science **220**, 357 (1999).
- [68] M. E. Mendoza, F. Donado and J. L. Carrillo, *Pys. Rev. E* (en arbitraje).
- [69] F. Donado, M. E. Mendoza and J. L. Carrillo, *Phys. Rev. B* (en arbitraje).
- [70] F. Donado, J. L. Carrillo and M. E. Mendoza, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2153 (2002).
- [71] F. Haake, G. Lentz, P. Seba, J. Stein, H. J. Stokmann, and K. Zyczkowski , Phys. Rev. A **44**, R6161 (1991).
- [72] M. Schoeder, *Fractals, Chaos, Power laws: Minutes from an Infinite Paradise*, (W. H. Freeman and Company, New York, 1991).
- [73] L. Pietronero and E. Tossatti (Ed.), *Fractals in Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1986) .
- [74] J. C. Russ *Fractal Surfaces*, (Plenum Press, New York, 1994)p. 2.
- [75] R. Tao and Q. Jiang, Proc. 4th Int. Conf. on ER Fluids. Editado por R. Tao y G. D. Roy, p. 129 (1994).
- [76] D. J. Klingenberg, F. Swol and C. F. Zukoski, J. Chem. Phys. **94**, 6160 (1991).
- [77] K. C. Hass, Phys. Rev. E **47**, 3362 (1993).
- [78] J. L. Carrillo, F. Donado and M. E. Mendoza, *Phys. Rev. Lett.* (en arbitraje).
- [79] H. J. Stöckmann *Quantum Chaos, an Introduction* (Cambridge University Press, UK, 1999).
- [80] F. Donado, M. E. Mendoza and J. L. Carrillo, Physica A **295**, 81 (2001).
- [81] R. Fuchs, C. I. Mendoza, R. G. Barrera, J. L. Carrillo, Physica A **241**, 29 (1997).
- [82] J. M. Carrión Jiménez, Tesis de Maestría, Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla (1999).
- [83] L. F. Perondi and L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. **62**, 2955 (1987).

- [84] A. Rosencwaig and Gersho , J. Appl. Phys. **54**, 2383 (1983).
- [85] P. M. Mors, R. Botet and R. Jullien, J. Phys. A: Math. Gen. **20**, L975 (1987).
- [86] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. **51**, 1119 (1983).
- [87] T. A. Witten and L. M. Sander, Phys Rev. B **27**, 5686 (1983).
- [88] R. M. Christensen, *Mechanics of Composite Materials*, (Krieger Publishing Company Malabar, Florida, 1991).
- [89] V. L. Streeter y E.B. Wylie, *Mecánica de los fluidos*, (McGraw-Hill, México, 1979).
- [90] J. D. Gaskill, *Linear System, Fourier Transforms, and Optics*, (John Wiley and Sons, New York).
- [91] T. S. Chow, *Mesoscopic Physics of Complex Materials*, (Springer, New York, 2000).
- [92] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley and Sons, New York, 1975) p. 149.
- [93] R. L. Ingraham, *A Survey of Nonlinear Dynamics ("Chaos Theory")*, (World Scientific, New Jersey, 1992).
- [94] F. Donado, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físico-matemáticas, Universidad Autónoma de Puebla (1998).

Apéndice A

Velocidad de propagación de vibraciones

Cálculo de la velocidad de un pulso a través de estructuras formadas por las partículas

En la sección 4.2 vimos que localmente las partículas forman arreglos pseudocristalinos, en las secuencias de video en el C.D. se muestran algunas de estas estructuras. Para calcular la propagación de un pulso a través de un aglomerado, por simplicidad consideremos que las partículas forman un arreglo cúbico. Si usamos el mismo formalismo que se usa para el cálculo de la transmisión del sonido en medios cristalinos desarrollado en Estado Sólido, tenemos la siguiente relación de dispersión.

$$\omega^2 = (4c/M)\text{sen}(ka/2) = (2c/M)(1 - \cos(ka)), \quad (\text{A.1})$$

donde c es la fuerza entre los planos vecinos más cercanos, M es la masa de una partícula, k es el vector de onda, a es la separación entre planos y ω es la frecuencia.

En el límite de longitud de onda larga; es decir, cuando $ka \ll 1$, la expresión anterior puede escribirse como

$$\omega^2 = (c/M)k^2a^2. \quad (\text{A.2})$$

En esta relación se observa que la frecuencia es directamente proporcional al vector de onda, y por tanto la velocidad del sonido es independiente de la frecuencia. Así, $v = \omega/k$, que es la misma que la encontrada en la teoría de ondas elásticas en medios continuos. Por tanto, la velocidad del sonido es, en este límite,

$$v = (ca^2/M)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.3})$$

Velocidad de un pulso longitudinal en una red cúbica

Ahora analizamos la propagación longitudinal de un pulso, es decir la propagación en la dirección del campo magnético, la cual designamos como el eje z . Un par de dipolos en un eje paralelo a z y orientados en la dirección z , interactúan según la siguiente ley (véase más adelante)

$$f_z = \frac{\mu}{4\pi} \frac{6m^2}{a_z^4}, \quad (\text{A.4})$$

donde m es el momento magnético y a_z es la separación entre los centros de las partículas. El momento magnético está relacionado con la magnetización por

$$m = \frac{4\pi R^3 M_s}{3}. \quad (\text{A.5})$$

Consideremos sólo la interacción con los vecinos más cercanos, entonces en este sistema, el valor c en la ecuación (A.3) es la fuerza que se origina sobre una partícula cuando la partícula adyacente es desplazada por una pequeña cantidad ϵ , es decir

$$f = -\frac{\mu}{4\pi} \frac{6m^2}{(a_z - \epsilon)^4}. \quad (\text{A.6})$$

Si ϵ es muy pequeña podemos aproximar f a primer orden, hacemos esto y además introducimos la expresión A.5 para m , lo que nos da

$$f = \left(\frac{32\mu\pi R^6 M_s^2}{3a_z^5} \right) \epsilon. \quad (\text{A.7})$$

El valor de c que estamos buscando es el coeficiente que acompaña a ϵ , es decir, la constante de restitución cuando una partícula es desplazada una pequeña cantidad ϵ en la dirección z , por lo tanto de la ecuación anterior esta cantidad tiene la expresión

$$c = \frac{32\mu\pi R^6 M_s^2}{3a_z^5}. \quad (\text{A.8})$$

La masa de una partícula es fácil de obtener siendo ésta

$$M = \frac{4\pi\rho_p R^3}{3}. \quad (\text{A.9})$$

Dado que las partículas se tocan, $a_z = 2R$. Así, podemos ya encontrar la velocidad del sonido en una cadena lineal usando la ec A.3.

$$v_1 = \left(\frac{\mu_0 M_s^2}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.10})$$

Esta expresión puede ser comparada con la encontrada en la ref. [48]

$$v_0 = \left(\frac{2\mu_0 M_s^2}{3\rho_m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.11})$$

donde ρ_m es una densidad efectiva de una cadena de partículas más el líquido que la rodea, el subíndice 0 es para diferenciar esta velocidad de las otras que calcularemos. El valor de ρ_m que estos autores usaron es 5.66 si $\rho_p = 7.86$ y $\rho_l = 1.26$. Haciendo la comparación entre v_1 y v_o encontramos que son prácticamente iguales $v_1/v_o = 1.08$.

Velocidad de un pulso longitudinal en una red tetragonal centrada en el cuerpo

Como hemos ya mencionado en el artículo de Tao y Sun [51] se realizan cálculos de la energía configuracional de varias estructuras cristalinas, los autores concluyen que la de menor energía es la tetragonal centrada en el cuerpo y por lo tanto se espera que sea la más estable y que las partículas en un fluido reológico formen este arreglo. La velocidad de propagación de un pulso en este otro arreglo lo calculamos como se expone a continuación.

Consideremos una celda primitiva en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo, la fuerza entre dos dipolos en la dirección z , uno en la parte central y uno de los ocho que lo rodean, está dada por (véase más adelante)

$$f_x = \frac{2\mu m^2}{4\pi} \left(\frac{15z^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{3z}{(x^2 + z^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right), \quad (\text{A.12})$$

donde las coordenadas de una de las partículas son $(\frac{\sqrt{6}}{2}, \frac{\sqrt{6}}{2}, 2)R$. Si ahora analizamos las fuerzas de restitución de la partícula central por el mismo método que usamos para la red cúbica, hallamos que el valor de c es

$$c = \frac{8\mu\pi R^6 M_s^2 (0.216796)}{9R^5}. \quad (\text{A.13})$$

Si consideramos además la contribución de las partículas adyacentes en la dirección perpendicular, la c total es

$$c = \frac{16\mu\pi R^6 M_s^2 (0.216796)}{9R^5} + \frac{32\mu\pi R^6 M_s^2}{3(32)R^5}. \quad (\text{A.14})$$

Si evaluamos la expresión para la velocidad del sonido con este valor de c y con la masa dada por la expresión A.9, obtenemos

$$v_3 = \left(\frac{3.31\mu_0 M_s^2}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.15})$$

Comparando con la velocidad v_1 es 1.820 veces mayor es decir aproximadamente 36.40 m/s lo cual es muy cercano al valor experimental.

Velocidad de un pulso transversal en una cadena de partículas

Consideremos que las cadenas se comportan como cuerdas, entonces para calcular la velocidad de propagación de un pulso transversal podemos usar

$$v_2 = \left(\frac{F}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.16})$$

donde F es la tensión de la cuerda y μ es la masa por unidad de longitud, si consideramos la tensión de la cuerda numéricamente igual a la fuerza entre dos dipolos, tenemos que

$$F = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{6m^2}{a_z^4}. \quad (\text{A.17})$$

Como las partículas se tocan $a_z = 2R$, usando este resultado junto con el de A.5, obtenemos que

$$F = \frac{\mu_o \pi R^2 M_s^2}{6}. \quad (\text{A.18})$$

La masa por unidad de longitud es la razón entre la masa de una partícula y su diámetro, esto es

$$\mu = \frac{2\pi \rho_p R^2}{3}. \quad (\text{A.19})$$

Finalmente la velocidad del sonido es

$$v_2 = \left(\frac{\mu_o M_s^2}{4\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.20})$$

En esta expresión de la velocidad si usamos la magnetización máxima encontramos una velocidad aproximadamente 10 m/s , esto es aproximadamente la mitad de la rapidez de la propagación de un pulso longitudinal.

Si consideramos que los aglomerados por los que se propagan los pulsos transversales tienen una longitud L , entonces los valores de las frecuencias de resonancia f_n están dados por

$$f_n = \frac{nV_2}{2L}, \quad n = 1, 2, 3... \quad (\text{A.21})$$

donde V_2 es la velocidad del pulso transversal que está dada por la ecuación (A.20). De aquí que la frecuencia fundamental $f = \frac{v}{2L}$. Para una velocidad de 10 m/s y un sistema de largo de 10 mm , la frecuencia fundamental es 500 Hz .

Interacción entre dos dipolos magnéticos

La fuerza que un dipolo \mathbf{M}_1 , colocado en el origen de coordenadas, ejerce sobre otro dipolo \mathbf{M}_2 , que está colocado en la posición \mathbf{r} , está dada por

$$\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r}), \quad (\text{A.22})$$

donde U está dado por

$$U(\mathbf{r}) = -\mathbf{M}_2 \bullet \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.23})$$

y el campo por

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{r} \bullet \mathbf{M}_1}{r^5} \mathbf{r} - \frac{\mathbf{M}_1}{r^3} \right). \quad (\text{A.24})$$

Si los dipolos están orientados en la dirección z y tienen magnitud P_0 , podemos escribir la energía U como

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3M^2 z^2}{r^5} - \frac{M^2}{r^3} \right). \quad (\text{A.25})$$

De donde por el uso directo de la ecuación (A.22) encontramos que

$$F_x = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2 x z^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{3M^2 x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (\text{A.26})$$

Por simetría F_y es análoga

$$F_y = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2 y z^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{3M^2 y}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (\text{A.27})$$

Para la componente en el eje z encontramos que

$$F_z = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{15M^2 z^3}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{7}{2}}} - \frac{9M^2 z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \right). \quad (\text{A.28})$$

Apéndice B

Fundamentos teóricos

En este apéndice revisamos algunos de los formalismos que hemos usado para nuestro estudio. En primer lugar, dado que estos sistemas en ausencia de campos externos son fluidos y que bajo la aplicación de un campo externo intenso y para esfuerzos de corte pequeños se comportan como sólidos, empezamos la revisión con algunos conceptos de fluidos, sólidos y de la teoría de la elasticidad.

Un sistema sometido a estímulo externo tiene una respuesta que en general puede ser complicada, aunque para ciertas condiciones, la respuesta es lineal y por tanto se cumple el principio de superposición. Nosotros suponemos que nuestro sistema se comporta linealmente, por lo que en esta sección se estudiarán los principios de la respuesta lineal.

Como los fluidos ER y MR son compósitos, constituidos por partículas dispersas en un líquido, entonces las propiedades físicas del sistema dependen de las propiedades de ambos. Las teorías de medios efectivos nos proporcionan las bases para el cálculo de las propiedades del sistema a partir de las propiedades físicas de los componentes. Por lo tanto veremos cuáles son estas teorías y cuáles son las bases en las que se fundamentan.

Finalmente, puesto que en nuestra discusión el concepto de fractal es muy importante, también revisaremos algunos conceptos de sistemas dinámicos.

B.1 Algunos conceptos de sólidos, fluidos y elasticidad

Consideremos, por simplicidad, un volumen cúbico de una sustancia al cual se le aplica una fuerza sobre una de las caras. Una componente de esta fuerza actúa

normalmente a la superficie de aplicación. El cociente entre esta componente y el área se define como el *esfuerzo normal medio*. La otra componente de la fuerza es tangencial a la superficie. El cociente entre esta fuerza y la superficie se define como *esfuerzo cortante medio*. En el límite cuando el volumen considerado tiende a cero, los esfuerzos definidos se denominan esfuerzo normal y esfuerzo cortante, respectivamente.

Los esfuerzos generan deformaciones, las características de la deformación están determinadas por la naturaleza de la sustancia en consideración. En general para un cuerpo sólido si suponemos que es inhomogéneo y anisotrópico, la relación entre el esfuerzo y la deformación está dada por un tensor de cuarto orden de 81 componentes llamado *tensor de rigidez* [88]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{B.1})$$

donde σ_{ij} , ϵ_{ij} y C_{ijkl} son el esfuerzo, la deformación y el tensor de rigidez, respectivamente. La simetría de σ_{ij} y ϵ_{ij} reduce el número de componentes independientes del tensor de rigidez, a 36. Del análisis de la expresión matemática de la energía de deformación, se infiere que el número de componentes independientes es sólo 21. Posteriores reducciones en el número de componentes independientes sólo se pueden hacer si se consideran condiciones particulares de isotropía. En particular si imponemos el caso de isotropía transversal el número de parámetros independientes se reduce a 5, este tipo de simetría ocurre por ejemplo, en compósitos de fibras cilíndricas en una matriz que las soporte. En general, en los sólidos las deformaciones provocadas por esfuerzos aplicados son reversibles siempre que la intensidad del esfuerzo no sobrepase el límite de validez de la ley de Hooke, es decir el límite lineal. Si se sobrepasa este límite, el material si es dúctil, puede empezar a fluir y deformarse irreversiblemente antes de llegar a la ruptura o si es frágil puede llegar a la ruptura.

Los fluidos se caracterizan porque se deforman continuamente bajo aplicación de un esfuerzo cortante [89]. La rapidez de deformación está determinada por la resistencia que opone el fluido a ser deformado. Esta resistencia se debe a la viscosidad del fluido, lo cual se expresa claramente en la definición de Newton de la viscosidad

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (\text{B.2})$$

donde τ es el esfuerzo cortante, u es la velocidad en la dirección del flujo, y es la dirección transversal al flujo y μ está definida como la viscosidad. Si la rapidez de deformación es directamente proporcional al esfuerzo cortante, o en otras palabras si la viscosidad es constante para cualquier rapidez de deformación, entonces el fluido se denomina newtoniano. Un fluido de esta clase no presenta resistencia a

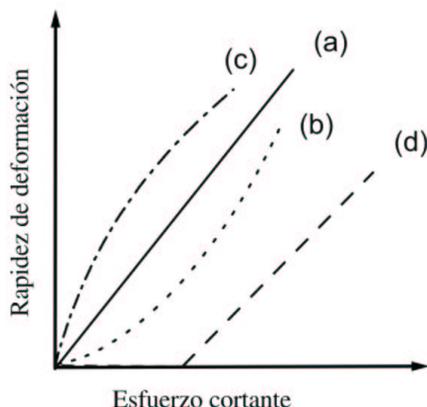


Figura B.1: Diagrama reológico. (a) Fluido newtoniano, (b) fluido dilatante, (c) fluido contractante, (d) plástico ideal.

ser deformado por esfuerzos normales. Si la viscosidad disminuye con la rapidez de deformación entonces es un fluido pseudoplástico, en cambio si la viscosidad aumenta entonces se trata de un fluido dilatante. Existen sustancias que sólo fluyen si se sobrepasa un esfuerzo crítico, llamado *esfuerzo de cesión*, para esfuerzos mayores la sustancia fluye, siendo constante la relación entre el esfuerzo cortante y la rapidez de deformación. Este tipo de fluido se le conoce como fluido de Bingham, también se dice que es un plástico ideal. En estos sistemas se cumple que

$$\sigma = \sigma_o + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{B.3})$$

donde σ_o es el esfuerzo de cesión y η es la viscosidad una vez que el material empieza a fluir. Un sistema ER o MR en presencia de un campo intenso se comporta como un fluido de Bingham.

Se pueden representar los diferentes tipos de fluidos en un diagrama de esfuerzo-rapidez de deformación. En la figura B.1 además de que podemos observar el comportamiento reológico de los diferentes fluidos que hemos descrito, podemos observar como se comportan otras sustancias. El comportamiento de un sólido estaría representado por una sección del eje de los esfuerzos ya que no se deformaría continuamente. En cambio un fluido ideal estaría representado por el eje de la rapidez de deformación ya que por definición un fluido ideal no presenta viscosidad y por tanto por pequeño que sea un esfuerzo cortante produciría una rapidez de deformación infinita en el fluido.

B.2 Sistemas desordenados

El estudio experimental o teórico de los llamados sistemas desordenados depende de las características de cada uno de ellos, es decir, no existe una metodología general. Algunos sistemas desordenados presentan estadísticamente un orden de corto alcance, en el mismo sentido que las moléculas de un líquido adoptan una configuración que puede ser descrita por medio de una función de distribución. En sistemas desordenados las partículas no guardan un orden como el que guardan las partículas en un cristal en los que se observa una invariancia translacional. En cambio algunos sistemas desordenados presentan invariancias ante un cambio de escala. Estos sistemas exhiben lo que se conoce como autosimilaridad, la cual es una característica distintiva de los sistemas llamados fractales. La descripción fractal, es actualmente una de las herramientas más útiles en el estudio de los fenómenos y propiedades físicas de una gran diversidad de sistemas [72].

El estudio de los sistemas desordenados puede requerir del uso de diversos formalismos físicos, entre estos la *Teoría de Respuesta Lineal* y las *Teorías de Medios Efectivos*. Esto depende de las características del sistema en consideración. En las secciones que siguen discutiremos los fundamentos de algunos de estos formalismos.

B.3 Respuesta lineal

Como resultado de la interacción con un agente externo, todo sistema físico genera una respuesta. La respuesta puede ser el resultado de varios procesos complicados que ocurren internamente en el sistema. Si consideramos por simplicidad que los factores que intervienen en esos procesos son constantes, su efecto podría incluirse en la regla que relaciona el estímulo con la respuesta [90].

Sea δ la regla que relaciona la respuesta con el estímulo, es decir

$$\delta \{f_i(x_i)\} = g_i(x_i), \quad (\text{B.4})$$

donde $f_i(x_i)$ es el estímulo y $g_i(x_i)$ es la respuesta, ambas son funciones de una propiedad en particular x , el subíndice i es para indicar que puede haber varias respuestas correspondientes a varios estímulos. Si para una misma propiedad x tenemos dos funciones estímulos $f_1(x)$ y $f_2(x)$ es decir

$$\delta \{f_1(x)\} = g_1(x) \quad (\text{B.5})$$

$$\delta \{f_2(x)\} = g_2(x) \quad (\text{B.6})$$

y dos constantes arbitrarias a_1 y a_2 , entonces se dice que el sistema es lineal si para el estímulo $a_1 f_1(x) + a_2 f_2(x)$, la respuesta está dada por

$$\delta \{a_1 f_1(x) + a_2 f_2(x)\} = \delta \{a_1 f_1(x)\} + \delta \{a_2 f_2(x)\} \quad (\text{B.7})$$

$$= a_1 \delta \{f_1(x)\} + a_2 \delta \{f_2(x)\} \quad (\text{B.8})$$

$$= a_1 g_1(x) + a_2 g_2(x) \quad (\text{B.9})$$

En otras palabras, los sistemas lineales se caracterizan porque en ellos se cumple el principio de superposición. Este principio implica que el comportamiento de un sistema es independiente de la intensidad del estímulo.

Hasta aquí, hemos establecido que la principal propiedad que caracteriza a un sistema lineal, es la superposición. Revisemos ahora cuáles son los fundamentos de la teoría de respuesta lineal. Sea H_o el hamiltoniano que caracteriza a un sistema cuando no actuaba sobre él ningún estímulo, es decir ninguna fuerza externa y sea H el hamiltoniano del sistema cuando está bajo la acción de una fuerza externa $F(t)$ que depende del tiempo, se cumple entonces que

$$H = H_o + H_1 \equiv H_o - A \cdot F(t) \quad (\text{B.10})$$

donde A es un desplazamiento asociado a la fuerza $F(t)$, la fuerza se aplica en el instante $t = 0$. Tanto A como $F(t)$ pueden ser escalares o vectores [91]. La ecuación de movimiento para la función de distribución total está determinada por la ecuación de Liouville

$$\frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0 \quad (\text{B.11})$$

donde $[f, H]$ es el paréntesis de Poisson. Se buscan ahora soluciones de la forma

$$f = f_o + f_1, \quad (\text{B.12})$$

donde f_o cumple que $[f_o, H_o] = 0$ cuando $t \rightarrow -\infty$, es decir f_o es la solución del hamiltoniano no perturbado. Si se ignoran términos de segundo orden, la ecuación diferencial para f_1 es

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + [f_1, H_1] = -[f_o, H_1]. \quad (\text{B.13})$$

Para resolver esta ecuación usamos la función de Green que satisface

$$\frac{\partial G(t-s)}{\partial t} + [G(t-s), H_o] = \delta(t-s). \quad (\text{B.14})$$

Formalmente uno consigue

$$G(t-s) = \exp iL(t-s), \quad t > s, \quad (\text{B.15})$$

donde el operador de Liouville es definido de tal forma que $iLG + [G, H] = 0$, así $f_i(t)$ queda de la forma

$$f_1(t) = - \int_{-\infty}^t [\exp iL(t-s)][f_o, H_1]_s ds. \quad (\text{B.16})$$

El promedio en un estado de no equilibrio de una cantidad B es obtenido como

$$\langle B(t) \rangle_{noeq} = Tr \{ Bf(t) \} \equiv \int Bf(t) d\Gamma, \quad (\text{B.17})$$

donde $d\Gamma = d\vec{p}d\vec{q}$ representa un volumen en el espacio fase (\vec{p}, \vec{q}) . Usando B.12 podemos expresar $\langle B \rangle_{noeq} \equiv \langle B \rangle_{eq} + \Delta \langle B \rangle$, es decir con una parte en equilibrio y otra parte proveniente de la perturbación esta última se expresa como

$$\Delta \langle B \rangle = \int Bf_1(t) d\Gamma = - \int d\Gamma \int_{-\infty}^t [f_o, A]_s B(t-s) \cdot F(s) ds. \quad (\text{B.18})$$

Una función de repuesta lineal puede ser definida como

$$\chi_{AB}(t-s) = \int d\Gamma [A, f_o]_s B(t), \quad (\text{B.19})$$

donde $[a, f_o] = -[f_o, A]$, usando esta ecuación podemos expresar la contribución a $\langle B \rangle$ de la parte de la respuesta que depende del tiempo, esto es

$$\Delta \langle B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \chi_{AB}(t-s) \cdot F(s) ds. \quad (\text{B.20})$$

Esta forma general puede ser expresada de otra manera mediante el formalismo de las funciones de correlación.

Una cantidad dinámica $B(t)$ tiene fluctuaciones temporales respecto de su estado de equilibrio, definido mediante el promedio $\langle B_o \rangle$, las fluctuaciones están definidas como $\Delta B(t) = B(t) - \langle B \rangle$. La correlación entre las fluctuaciones de una cantidad $B(t)$ y de otra $A(t)$ se definen como

$$C_{AB}(t) = \langle \Delta A(0) \Delta B(t) \rangle = \langle A(0) B(t) \rangle - \langle A(0) \rangle \langle B(t) \rangle. \quad (\text{B.21})$$

Después de definir una función de correlación, reescribamos la ecuación para χ . Para esto expresemos f_o como

$$f_o = \frac{\exp(-\beta H_o)}{Tr \{ \exp(-\beta H_o) \}}, \quad \beta = 1/kT, \quad (\text{B.22})$$

entonces

$$[A, f_o] \equiv [A(s), f_o] = \beta f_o [H_o, A(s)] = \beta f_o \dot{A}(s). \quad (\text{B.23})$$

Así la respuesta lineal χ puede expresarse como

$$\chi_{AB} = \beta \int d\Gamma f_o \dot{A}(0) B(t) \equiv \beta \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle, \quad (\text{B.24})$$

$$\chi_{AB} = \beta \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle = -\beta \frac{d}{dt} \langle A(0) B(t) \rangle. \quad (\text{B.25})$$

Para una entrada de la forma

$$F(t) = F_o \theta(-t), \quad (\text{B.26})$$

donde θ es una función de paso y considerando que $d\theta(s)/dt = -\delta(t)$, de la ec. B.20 obtenemos que

$$\langle B(t) \rangle / F_o = \int_t^\infty \chi_{AB}(s) ds \equiv \Phi_{AB}(t). \quad (\text{B.27})$$

Que significa que el sistema antes de la perturbación está en un estado de equilibrio y después de la perturbación caracterizada por una función paso, cae en otro estado de equilibrio. Esta forma de la perturbación, caracterizada por una función de paso, es de particular importancia en varias situaciones físicas en las que interesa conocer su respuesta cuando se someten a estímulos, que aproximadamente se caracterizan por una función de paso. Por ejemplo, tenemos un material dieléctrico, en un determinado momento se somete a un campo eléctrico que a partir de ese momento es constante, matemáticamente este estímulo está caracterizado por una función de paso del campo eléctrico. La teoría de respuesta lineal nos dice que el sistema pasará de un estado de equilibrio a otro. A la respuesta le llamamos polarización y es proporcional al campo eléctrico, a la constante de proporcionalidad le llamamos susceptibilidad eléctrica χ , es decir

$$P = \chi E \quad (\text{B.28})$$

donde E es el campo aplicado, P es la polarización del material y χ es la susceptibilidad eléctrica. Análogamente en sistemas magnéticos, las cantidades correspondientes son el campo magnético, la magnetización del material y la susceptibilidad magnética.

B.4 Medios efectivos

Un compuesto es un material heterogéneo compuesto de dos o más fases. El objetivo de las teorías de medios efectivos es el cálculo de las propiedades de un compuesto en

términos de las propiedades de las fases que lo componen. Dado un compuesto, una teoría de medios efectivos trata a este material como macroscópicamente homogéneo caracterizado por propiedades efectivas. Existen varias clases de compósitos, por ejemplo, granulares, aglomerados, laminares, etc. Por la naturaleza de los fluidos ER y MR, nosotros estamos interesados en el tratamiento de compósitos granulares. Entre estos podemos distinguir dos tipos: en el primero de ellos, hay una clara asimetría entre las fases, una le sirve de soporte a la otra y se considera como un medio continuo, en cambio la otra fase está dividida en varias porciones dispersas en la fase continua. En el otro tipo de compósitos, existe una simetría en cuanto a la función de ambas fases y no puede diferenciarse alguna de ellas que sirva de soporte a la otra, ambas sirven de soporte y están embebidas una en la otra.

Para el desarrollo de las teorías de medios efectivos, la propuesta de Lorentz del campo eléctrico en un medio macroscópico resultó esencial. Básicamente la propuesta de Lorentz se deriva del siguiente argumento [46]. Consideremos una sustancia contenida entre dos placas paralelas que generan un campo E_o cuando se someten a una diferencia de potencial. El sistema responde a este campo generando cargas de polarización. Las cargas de polarización generan a su vez un campo eléctrico que se superpone al campo E_o . Así el campo eléctrico macroscópico en el material es $\mathbf{E} = \mathbf{E}_o - 4\pi\mathbf{P}$, donde \mathbf{P} es la polarización. Lorentz propone que el campo local \mathbf{E}_{loc} que polariza a una molécula de la sustancia es diferente del campo macroscópico en la misma. Para calcular este campo se define una cavidad esférica alrededor de una molécula y se expresa el campo \mathbf{E}_{loc} como

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_o + \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_{cerc}, \quad (\text{B.29})$$

donde \mathbf{E}_o es el campo externo, \mathbf{E}_d es el campo depolarizante generado por las cargas ligadas en la superficie exterior de la sustancia, \mathbf{E}_s es el campo generado sobre la superficie de la cavidad, y finalmente \mathbf{E}_{cerc} es el campo generado por las moléculas contenidas dentro de la cavidad esférica, usualmente llamado campo cercano. Usando que

$$\mathbf{E}_d = 4\pi\mathbf{P}, \quad (\text{B.30})$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E}_o = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad (\text{B.31})$$

$$\mathbf{E}_s = \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}, \quad (\text{B.32})$$

se obtiene que

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} + \mathbf{E}_{cerc}. \quad (\text{B.33})$$

Sólo resta por calcular el campo generado por la distribución de moléculas en la cavidad esférica \mathbf{E}_{cerc} . En la mayoría de los líquidos y sistemas desordenados este término es despreciable, incluso también lo es en sistemas donde las moléculas forman un arreglo cúbico. Se supone entonces que \mathbf{E}_{cerc} es despreciable y por lo tanto el campo local está dado por

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} \quad (\text{B.34})$$

Este campo local es usado para relacionar las propiedades macroscópicas con las microscópicas en la conocida fórmula de Clausius-Mossotti, en la cual se usa que

$$\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_{loc}. \quad (\text{B.35})$$

Suponiendo que el campo local es idéntico para todos los sitios se tiene que la polarizabilidad está dada por

$$\mathbf{P} = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left(\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} \right) \quad (\text{B.36})$$

donde la suma es sobre todas las moléculas j con polarizabilidad α_j y N_j es el número de moléculas por unidad de volumen. Sea $\chi = \frac{P}{E}$, este valor lo podemos obtener de la ecuación anterior y si además usamos la permitividad eléctrica $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$, obtenemos el resultado

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j \quad (\text{B.37})$$

Esta expresión nos proporciona el promedio de la constante dieléctrica en términos de la polarizabilidad molecular. Esta última deberá ser determinada de manera independiente.

En la clase de materiales en los que se puede diferenciar una fase presente en forma de partículas dispersas en la otra fase que es continua, se puede calcular la polarizabilidad de una molécula suponiendo que es una esfera de cierta constante dieléctrica inmersa en un medio caracterizado por una constante dieléctrica efectiva y que la polarizabilidad de la esfera se debe al acoplamiento dieléctrico. De esta manera se obtiene que [92]

$$\alpha = \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \right) a^3. \quad (\text{B.38})$$

Sustituyendo este valor en la ecuación anterior, obtenemos finalmente la bien conocida fórmula de Maxwell-Garnett.

$$\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2\varepsilon_o} \right) = \eta_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_o}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_o} \right), \quad (\text{B.39})$$

donde el índice o se refiere al material que sirve de soporte y el índice 1 indica al material del que están hechas las inclusiones, que se han supuesto esféricas. Uno de los puntos débiles de esta teoría es que no es simétrica al intercambio de los índices. Otro punto es que no presenta una transición de fase. Por ejemplo si la matriz es un conductor y las inclusiones son de un material aislante entonces, según la expresión B.39, el material compuesto continuará siendo un conductor hasta que se sustituya completamente la matriz por el material aislante.

Para partículas elipsoidales se tiene

$$\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_o}{\varepsilon + 2\varepsilon_o} \right) = \frac{\eta_1}{3} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_o}{1 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_o)P_i} \right), \quad (\text{B.40})$$

donde P_i son los factores de depolarización. En el caso de partículas elipsoidales con semiejes a, b, c . En el caso $a > b = c$ se tiene

$$P_i = \frac{1 - \xi^2}{2\xi^3} \left[\ln \left(\frac{1 + \xi}{1 - \xi} \right) - 2\xi \right]. \quad (\text{B.41})$$

Por otra parte en los compósitos en los que no es posible asignar el papel de soporte a alguno de los materiales ni de fase dispersa al otro, se usa la aproximación de Bruggeman.

$$\eta_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \right) + \eta_2 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} \right) = 0, \quad (\text{B.42})$$

donde el índice 1 se refiere a uno de los materiales y el otro índice al otro material. Esta fórmula sí es simétrica y tiene un punto crítico en $\eta = \frac{1}{3}$. La extensión de la fórmula para varios componentes es

$$\sum_i \eta_i \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} \right) = 0. \quad (\text{B.43})$$

En el límite de bajas concentraciones de uno de los componentes, esta fórmula está de acuerdo con la teoría de Maxwell-Garnett.

Para partículas elipsoidales se tiene

$$\eta_1 \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1(P_i^{-1} - 1)\varepsilon} \right) + \eta_2 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2(P_i^{-1} - 1)\varepsilon} \right) = 0. \quad (\text{B.44})$$

Matemáticamente el problema de cómo promediar la constante dieléctrica es equivalente al cálculo del promedio de otras cantidades como la conductividad

térmica, difusividad, y la conductividad eléctrica, entre otros, ya que estas propiedades están descritas por ecuaciones matemáticamente equivalentes. Con algunas modificaciones también es posible tratar otras cantidades como la viscosidad, el módulo elástico, etc.

Por ejemplo, en el caso de la viscosidad se obtendría

$$\left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta + \frac{3}{2}\eta_o} \right) = \phi \left(\frac{\eta_1 - \eta_o}{\eta_1 + \frac{3}{2}\eta_o} \right). \quad (\text{B.45})$$

B.5 Algunos conceptos de sistemas dinámicos

Frecuentemente las ecuaciones no lineales que describen el comportamiento físico de un sistema, conducen a un comportamiento caótico del mismo. Un sistema caótico se caracteriza por la dependencia sensible a condiciones iniciales, ésta deriva en la impredecibilidad de las órbitas del sistema en el espacio fase. Si conocemos el comportamiento del sistema para unas condiciones, el comportamiento del mismo para otras condiciones muy cercanas a éstas, puede ser muy diferente [93, 94]. Una técnica muy usada para estudiar estos sistemas, es la de las llamadas secciones de Poincaré, en la que se realizan mapeos a espacios fase de dimensiones menores. En muchos sistemas caóticos se encuentran estructuras que no son completamente desordenadas, presentan un tipo de ordenamiento especial y varias de ellas presentan autosimilaridad. Un sistema que presenta autosimilaridad se caracteriza porque tiene la misma estructura a cualquier nivel de magnificación. Una de sus subestructuras convenientemente reescalada nos reproduce la estructura original [74]. Los objetos a los que nos referimos se llaman fractales. Éstos además tienen la característica de que el crecimiento de algunas de sus cantidades como función de su tamaño sigue una ley de potencias fraccionaria, en contraste con el crecimiento de estas cantidades en función del tamaño en estructuras con las que estamos más familiarizados como líneas, planos y espacios tridimensionales, los cuales tienen un crecimiento que sigue una ley de potencias donde el exponente es un número entero.

Una cantidad que caracteriza a los fractales es su dimensión. La dimensión fractal puede ser definida de varias maneras. Para un fractal que presenta una autosimilaridad exacta, la dimensión fractal define también las propiedades de escalamiento. Como ilustración de esto revisemos brevemente el siguiente ejemplo.

El conjunto de Cantor es uno de los fractales más conocidos y fáciles de generar. Por ejemplo, consideremos un segmento de línea, dividámoslo en tres partes iguales

y retiremos el tercio de enmedio, este sería el primer nivel de magnificación. Ahora realicemos lo mismo en cada uno de los tercios restantes y obtendremos el segundo nivel de magnificación. Se procede así para los tercios restantes en cada nivel de magnificación. Obtenemos así una estructura en la cual dado un nivel de magnificación, si se magnifica tres veces uno de los tercios que la forman, entonces recuperamos el siguiente nivel. Para objetos de este tipo la dimensión fractal puede ser calculada por

$$D = \frac{\ln r}{\ln m} \quad (\text{B.46})$$

donde m es el número de subestructuras que contiene una estructura y r es el número de veces que tenemos que amplificar a una subestructura para recuperar la estructura original. Otros objetos que también se identifican como fractales no tienen aparentemente una estructura que pueda ser identificada como autosimilar. Sin embargo, muestran un crecimiento caracterizado por una ley de potencias con exponente fraccionario. En este tipo de fractales se mide la llamada *dimensión de masa*. El procedimiento para medir esta dimensión se basa en la medición de la cantidad que nos interesa en una serie de círculos concéntricos, si el crecimiento sigue una ley de potencias

$$M = cR^D \quad (\text{B.47})$$

donde M es la cantidad de la propiedad que nos interesa contenida en uno de los círculos concéntricos de radio R , entonces se dice que es un fractal y el exponente fraccionario D se le conoce como *dimensión de masa*.