

00378

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

"CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES REOLÓGICAS Y DE AMORTIGUAMIENTO DE UN FLUIDO ELECTROACTIVO: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA FASE SÓLIDA"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

I.Q. HAIR SAMAYOA BRIONES

Asesor: Dr. Leonardo Rejón García

TESIS CON

FALLA DE ORIGEN



MÉXICO, DF

M 34507



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



.



DEDICATORIA:

A mis padres porque a pesar de su sencillez, me han dado las herramientas para construir y navegar mi propio barco.

A mis hermanos por apoyarme siempre y contagiarme de la fortaleza y calidez de sus corazones.

A Martha por darme el amor y el apoyo necesarios para ser mejor cada día y hacer menos tediosos los momentos difíciles.

A toda mi familia: abuelos, tíos, primos, sobrinos porque sé que comparten este logro conmigo.

A Rafael, Juana y su hermosa familia por su apoyo y cariño incondicionales.

A todos mis amigos y amigas por darle ese sentir tan ameno a los días.

A la pequeña Kariet porque no podría dejar de mencionarla.

A mi abuelita Sara en donde quiera que esté.

Autorizo a la Dirección Ganeral de Bibliotecas UNAM a difundir en formato electrónico e in trabajo FECHA: FIRMAL



AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrigarme como uno más de sus hijos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico, fundamental para este logro.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a todo el personal que allí labora.

Al Dr. Leonardo Rejón por tenerme paciencia y asesorarme en el desarrollo de esta tesis. Así mismo, al Dr. Enrique Geffroy y al MC. Carlos Guzmán por colaborar en esta tarea.

A mis profesores: MC. Armando Ortiz, Dra. Marcela Beltrán, Dr. Enrique Chávez, Dr. Octavio Manero, Dr. Manuel Torres, Dr. Luis A. Dávalos y muy en especial al Dr. Jorge Montemayor. De todos ellos me llevo consejos y enseñanzas.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas, por apoyarme durante el desarrollo de este trabajo. Muy en especial a quienes laboran en los laboratorios de Físico-Química, Polímeros y Ferromagnético.

iii

CONTENIDO

Hoja de aprobación	i
Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iii
Contenido	iv
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xv
Objetivos	xvi
Resumen	xvii

INTRODUCCIÓN

1

4

ANTECEDENTES

CAPÍTULO I COMPORTAMIENTO REOLÓGICOS: DIELÉCTRICO Y ESTRUCTURAL DE LOS FER

1.1	Materiales electro-reológicos	9
1.1.1	Fase líquida continua	13
1.1.2	Fase dispersa	15
1.1.2.1	Partículas sólidas-FER heterogéneos	15
1.2	Parámetros críticos en el efecto electro-reológico	20
1.2.1	Intensidad del campo eléctrico	20
1.2.2	Frecuencia del campo eléctrico	22
1.2.3	Conductividad de las partículas	22

iv

	POSGRAT Ciencia e Ingenie de Materie	M DO ales
1.2.4	Propiedades dieléctricas de las partículas	23
1.2.5	Fracción volumétrica de la partícula	23
1.2.6	Temperatura	24
1.2.7	Contenido de agua	25
1.2.8	Medio líquido	25
1.3	Comportamiento reológico de los FER	26
1.3.1	Comportamiento de los FER en estado estable	28
1.3.2	Comportamiento de los FER en estado dinámico	35
1.4	Comportamiento dieléctrico de los FER	42
1.4.1	Polaridad de materiales	42
1.4.2	Teoría dieléctrica	42
1.4.2.1	Mecanismos dieléctricos	45
1.4.3	Conductividad de materiales	51
1.4.4	Comportamiento dieléctrico experimental de los FER	53
1.5	Comportamiento estructural de los FER	56

CAPÍTULO II

MODELOS PROPUESTOS PARA EL FENÓMENO ELECTRO-REOLÓGICO

2.1	Mecanismo de fibrilación	61
2.2	Teoría de la doble capa	63
2.3	Mecanismo del puente agua/surfactante	65
2.4	Mecanismo de polarización de partículas	66
2.5	Modelo de conducción	68
2.6	Modelo del factor de pérdida dieléctrico	70



CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES CAPÍTULO III REOLÓGICAS Y DE AMORTIGUAMIENTO

3.1	Amortiguación	73
3.2	Amortiguadores electro-reológicos	75
3.3	Análisis de amortiguadores en modo de flujo	78
3.4	Modelo de Herschel-Bulkley no lineal	81
3.4.1	Relación entre esfuerzo y velocidad de corte	81
3.4.2	Cambio de velocidad y volumen	83
3.5	Capacidad de amortiguamiento	84
3.5.1	Fuerza de entrada constante	85
3.5.2	Velocidad de entrada constante	86

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1	Caracterización de materiales	88
4.2	Preparación de las suspensiones	90
4.2.1	Elaboración de partículas recubiertas	92
4.3	Caracterización reológica de las suspensiones	93
4.4	Caracterización dieléctrica de las suspensiones	95
4.5	Caracterización estructural de las suspensiones	96

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1	Análisis reológico	99
5.1.1	Pruebas de Viscosidad vs tiempo	101
5.1.2	Comportamiento de la Viscosidad	117
5.1.3	Comportamiento del esfuerzo de corte	135

	UNAN POSGRAD Ciencia e Ingenier	
5.2	Análisis dieléctrico	152
5.2.1	Análisis de la permitividad en función de la frecuencia	153
5.2.2	Análisis del factor de pérdida en función de la	
	frecuencia	161
5.3	Análisis estructural	170
5.4	Análisis de los módulos de almacenamiento y pérdida	
	en pruebas dinámicas	184
5.5	Análisis de los datos reológicos y su correlación con	
	las propiedades de amortiguamiento.	194
5.5.1	Modelo de Herschel-Bulkley	194
5.5.2	Modelo de Bingham-Krieger-Dougherty (BKD)	203

CONCLUSIONES 211

REFERENCIAS



_

LISTA DE FIGURAS

2

...

Número	Nombre	Pagina
	CAPÍTULO I	
Figura 1.1a	Suspensión ER sin campo eléctrico	10
Figura 1.1b	Suspensión ER con campo eléctrico	10
Figura 1.2	Comportamiento típico de un FER bajo la aplicación de un	
	campo eléctrico	11
Figura 1.3	Clasificación de los materiales ER	14
Figura 1.4a	Comportamiento del esfuerzo de cedencia vs. E, del FER LID 3354 a 30°C	21
Figura 1.4b	Comportamiento del esfuerzo de cedencia vs. E ² , del FER LID	
	3354 a 30°C	21
Figura 1.5	Estructuras de las suspensiones en presencia de campo eléctrico:	
	a) diluida y b) concentrada	27
Figura 1.6	Comportamiento de un cuerpo de Bingham	28
Figura 1.7	Regiones reológicas en el comportamiento típico de un FER	30
Figura 1.8	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de una suspensión de aceite de silicón y sílice irregular al 10% en peso, a diferentes campo eléctricos	31
Figura 1.9	Fig. 1.9 Viscosidad vs. Velocidad de corte de una emulsión ER	
	compuesta por aceite de silicón y parafina clorada en dos concentraciones: a) 8% Vol. (E1) y b) 16% Vol. (E2)	32
Figura 1.10	Viscosidad vs. velocidad de corte de las emulsiones E1 y E2 con partículas de sílice suspendidas con una fracción volumétrica de	
	$\phi = 0.02$	33
Figura 1.11	Comparación de τ , vs. E para dos tipos de FER's	34
Figura 1.12	G' y G'' como función de la frecuencia de una suspensión al 20%	
	en peso de particulas compuestas de polianilina a diferentes	26
Figure 1 12	campos electricos. Resouverte de esfuerzos cortentes a una amplitud de deformación	30
Figura 1.15	constante a varios campos eléctricos. La curva A es la	
	deformación la B el esfuerzo cortante con $F = 0$ la C es el	
	esfuerzo de corte con $E = 1.0 \text{ kV/mm}$ y la D es el esfuerzo de	
	corte con E = 2.5 kV/mm . (La curva D es ¹ / ₄ de la escala de las	
	otras curvas).	38
Figura 1.14	Ciclos de histeresis para un material ER sometido a una	*
	deformación de 0.001 con amplitud de 300 Hz. La curva A es en	
	ausencia de campo, B en E = 1.00 kV/mm y C en E = 2.50	

.

kV/mm.

39

Figura 1.15	Ciclos de histeresis reales registrados de un material ER bajo varios campos eléctricos. A: $E = 0$; B: $E = 1.00 \text{ kV/mm}$; C: $E =$	
	2.00 kV/mm; D: E = $3.00 kV/mm$.	40
Figura 1.16	Diagrama del vector de la tangente de pérdidas	44
Figura 1.17	Respuesta de la frecuencia de mecanismos dieléctricos	46
Figura 1.18	Mediciones del alcohol isopropílico que muestran la polarización	
	orientada.	48
Figura 1.19	Mediciones del tabaco mostrando el efecto de Maxwell-Wagner	50
Figura 1.20	Constante y dispersión dieléctricas de un sistema heterogéneo vs.	
	frecuencia.	51
Figura 1.21	Propiedades dieléctricas de suspensiones de sílice ($\phi = 0.02$) y	
	emulsiones E1 y E2. a) Factor de pérdida, b) Permitividad	54
Figura 1.22	Factor de pérdida vs frecuencia del S100 a dos distintas	
	concentraciones	54
Figura 1.23	Formación de estructuras fibrilares por acción del campo	
	eléctrico	56
Figura 1.24	Comportamiento estructural de la suspensión El al variar la	58
	intensidad del campo eléctrico: a) 0.50 kV/mm y b) 2.50 kV/mm	
Figura 1.25	Comportamiento estructural de la suspensión E2 al variar la	
	intensidad del campo eléctrico: a) 0.50 kV/mm y b) 2.50 kV/mm	59
Figura 1.26	Arreglos estructurales en suspensiones con partículas de sílice	
	irregular ($\phi = 0.02$).	59
	CAPÍTULO II	
Figura 2.1	Representación del modelo de la fibrilación.	62
Figura 2.2	Dos formas para visualizar la doble capa. La vista izquierda	
	muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide.	
	La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos	
	alrededor del coloide cargado.	64
Figura 2.3	Principales mecanismos de polarización.	67
Figura 2.4	Ilustración esquemática del comportamiento de las partículas	
0	electro-reológicas y no electro-reológicas antes y después de la	
	aplicación de un campo eléctrico. (a) Partículas electro-	
	reológicas; (b) partículas no electro-reológicas.	70
	CAPÍTULO III	
Figura 3.1	Efectos de la amortiguación en la vibración libre	74
Figura 3.7	Vibración libre de sistemas con diferentes niveles de	/+
i iguia J.2	amortiguamiento	75

÷.

ix

Figura 3.3Comportamiento típico de la viscosidad de un FER en funcióndeIa velocidad de corte78Figura 3.4Amortiguador en modo de flujo80Figura 35.Perfil de velocidades típico por el espaciamiento entre electrodos
para un FER en presencia de un gradiente de presión lineal axial.80

eniería

82

CAPÍTULO IV

Figura 4.1	Prensa hidráulica	89
Figura 4.2	Equipo para desgasificar las suspensiones	91
Figura 4.3	a) Vista general del dispersor tipo Cowles, b) Vista aumentada de la propela	91
Figura 4.4a	Platos paralelos	93
Figura 4.4b	Reómetro ARES con platos paralelos equipado	94
Figura 4.5	Analizador dieléctrico	96
Figura 4.6	Microscopio marca Nikon	97
Figura 4.7	Arreglo de los electrodos	98

CAPÍTULO V

Figura 5.1a	Viscosidad vs tiempo de la SA12	102
Figura 5.1b	Viscosidad vs tiempo de la SA17	102
Figura 5.2a	Viscosidad vs tiempo de la SA42	103
Figura 5.2b	Viscosidad vs tiempo de la SA47	104
Figura 5.3a	Viscosidad vs tiempo de la SB12	106
Figura 5.3b	Viscosidad vs tiempo de la SB17	106
Figura 5.4a	Viscosidad vs tiempo de la SB42	107
Figura 5.4b	Viscosidad vs tiempo de la SB47	107
Figura 5.5a	Viscosidad vs tiempo de la SC12	108
Figura 5.5b	Viscosidad vs tiempo de la SC17	108
Figura 5.6a	Viscosidad vs tiempo de la SC42	109
Figura 5.6b	Viscosidad vs tiempo de la SC47	109
Figura 5.7a	Viscosidad vs tiempo de la SD12	111
Figura 5.7b	Viscosidad vs tiempo de la SD17	112
Figura 5.8a	Viscosidad vs tiempo de la SD42	112
Figura 5.8b	Viscosidad vs tiempo de la SD47	113
Figura 5.9a	Tiempo para la estabilidad vs intensidad del campo eléctrico de la	
	SA	115
Figura 5.9b	Tiempo para la estabilidad vs intensidad del campo eléctrico de la	
-	SC	115
Figura 5.10	Proceso de estructuración de los FER	116
Figura 5.11a	Viscosidad vs velocidad de corte de la SA1 variando E	118

	UNAM POSGRADO Ciencia e Ingenieria	
Figura 5.11b	Viscosidad vs velocidad de corte de la SA2 variando E	118
Figura 5.11c	Viscosidad vs velocidad de corte de la SA3 variando E	119
Figura 5.11d	Viscosidad vs velocidad de corte de la SA4 variando E	119
Figura 5.12a	Viscosidad vs velocidad de corte de la SB1 variando E	121
Figura 5.12b	Viscosidad vs velocidad de corte de la SB2 variando E	122
Figura 5.12c	Viscosidad vs velocidad de corte de la SB3 variando E	122
Figura 5.12d	Viscosidad vs velocidad de corte de la SB4 variando E	123
Figura 5.13a	Viscosidad vs velocidad de corte de la SC1 variando E	126
Figura 5.13b	Viscosidad vs velocidad de corte de la SC2 variando E	126
Figura 5.13c	Viscosidad vs velocidad de corte de la SC3 variando E	127
Figura 5.13d	Viscosidad vs velocidad de corte de la SC4 variando E	127
Figura 5.14a	Viscosidad vs velocidad de corte de la SDI variando E	128
Figura 5.14b	Viscosidad vs velocidad de corte de la SD2 variando E	128
Figura 5.14c	Viscosidad vs velocidad de corte de la SD3 variando E	129
Figura 5.14d	Viscosidad vs velocidad de corre de la SD4 variando E	129
Figura 5.15	concentraciones	131
Figura 5 16	Viscosidad vs intensidad de campo de la SB a distintas	151
rigura 5.10	concentraciones	132
Figura 5.17	Viscosidad vs intensidad de campo de la SC a distintas	152
- iguid oir i	concentraciones	133
Figura 5.18	Viscosidad vs intensidad de campo de la SD a distintas	्यत्वर्षे
U	concentraciones	134
Figura 5.19a	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA1 variando E	135
Figura 5.19b	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA2 variando E	136
Figura 5.19c	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA3 variando E	136
Figura 5.19d	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA4 variando E	137
Figura 5.20a	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB1 variando E	138
Figura 5.20b	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB2 variando E	139
Figura 5.20c	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB3 variando E	139
Figura 5.20d	Estuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB4 variando E	140
Figura 5.21a	Estuerzo de corte vs velocidad de corte de la SCI variando E	142
Figura 5.216	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SC2 variando E	142
Figura 5.21c	Esfuerzo de corte ve velocidad de corte de la SC3 variando E	143
Figura 5.210	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD1 variando E	145
Figura 5.22a	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD1 variando E	145
Figura 5 22c	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD2 variando E	145
Figura 5.22d	Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD4 variando E	146
Figura 5.23a	Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico al cuadrado de la SA1	147
Figura 5.23b	Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico al cuadrado de la SA4	147
Figura 5.24c	Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico al cuadrado de la SC1	150
Figura 5.24d	Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico al cuadrado de la SC4	150

UNAM POSGRADO
Ciencia e Ingenieria

Figura 5.25	Permitividad vs frecuencia de las pastillas de sílice con y sin	
	recubrimiento	154
Figura 5.26	Permitividad vs frecuencia del aceite de silicón	155
Figura 5.27	Permitividad vs frecuencia de la PARACLOR S-52	156
Figura 5.28	Permitividad vs frecuencia de la SA1 y la SA4	157
Figura 5.29	Permitividad vs frecuencia de la SB1 y la SB4	158
Figura 5.30	Permitividad vs frecuencia de la SC1 y la SC4	159
Figura 5.31	Permitividad vs frecuencia de la SD1 y la SD4	159
Figura 5.32a	Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 (bajas frecuencias)	161
Figura 5.32b	Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 (altas frecuencias)	162
Figura 5.33a	Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 con recubrimiento	
J	(bajas frecuencias).	163
Figura 5.33b	Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 con recubrimiento	
0	(altas frecuencias).	163
Figura 5.34	Factor de pérdida vs frecuencia del aceite de silicón	164
Figura 5.35	Factor de pérdida vs frecuencia de la PARACLOR S-52	165
Figura 5.36	Factor de pérdida vs frecuencia de la SA1 v SA4	166
Figura 5.37	Factor de pérdida vs frecuencia de la SB1 v SB4	166
Figura 5.38	Factor de pérdida vs frecuencia de la SC1 v SC4	167
Figura 5.39	Factor de pérdida vs frecuencia de la SD1 v SD4	167
Figura 5.40	Estructuras formadas por la suspensión SA1 a varias intensidades	
	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	171
Figura 5.41	Estructuras formadas por la suspensión SA2 a varias intensidades	
1.9414 0.111	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	173
Figura 5.42	Estructuras formadas por la suspensión SB1 a varias intensidades	
1.8414.0112	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	175
Figura 5.43	Estructuras formadas por la suspensión SB2 a varias intensidades	
	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	176
Figura 5.44	Estructuras formadas por la suspensión SC1 a varias intensidades	
1.guid bill	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	178
Figura 5.45	Estructuras formadas por la suspensión SC2 a varias intensidades	
riguite of to	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	179
Figura 5.46	Estructuras formadas por la suspensión SD1 a varias intensidades	
	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm , c) 1.0 kV/mm y d) 2.0	
	kV/mm	180
Figura 5.47	Estructuras formadas por la suspensión SD2 a varias intensidades	
	de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm v d) 2.0	19 I
	kV/mm	182

xii



Figura 5.48	Módulo de almacenamiento vs % de deformación de la SA a	
	varias concentraciones, con E = 1.0 kV/mm y ω = 100 rad/s	185
Figura 5.49	Módulo de almacenamiento vs % de deformación de la SC a	
	varias concentraciones, con E = 1.0 kV/mm y ω = 100 rad/s	187
Figura 5.50a	Módulo de almacenamiento vs velocidad angular de la SA a	
	varias concentraciones, con $\gamma = 0.1$ y E = 1.0 kV/mm	188
Figura 5.50b	Módulo de almacenamiento vs velocidad angular de la SA a	
	varias concentraciones, con $\gamma = 0.1$ y E = 2.0 kV/mm	188
Figura 5.51a	Módulo de pérdida vs velocidad angular de la SA a varias	
	concentraciones, con $\gamma = 0.1$ y E = 1.0 kV/mm	189
Figura 5.51b	Módulo de pérdida vs velocidad angular de la SA a varias	
J	concentraciones, con $\gamma = 0.1$ y E = 2.0 kV/mm	189
Figura 5.52a	Módulo de almacenamiento ys velocidad angular de la SC	
8	a varias concentraciones, con $\gamma = 0.1 \text{ v E} = 1.0 \text{ kV/mm}$	191
Figura 5 52b	Módulo de almacenamiento ys velocidad angular de la SC	
1.8414 01020	a varias concentraciones, con $\nu = 0.1 \text{ y E} = 2.0 \text{ kV/mm}$	191
Figura 5 53a	Módulo de nérdida vs velocidad angular de la SC a varias	
i iguiu 5.55u	concentraciones con $v = 0.1$ v E = 1.0 kV/mm	192
Figura 5 53b	Módulo de nérdida vs velocidad angular de la SC a varias	172
i iguia 5.550	concentraciones con $v = 0.1 \text{ y} \text{ F} = 2.0 \text{ kV/mm}$	192
Figure 5 54	Esfuerzos de corte experimental y modelado ya velocidad do	172
Figura 5.54	corte de la SA14	106
Figura 5 55	Esfuerzos de corte experimental y modelado ys velocidad de	190
i iguiu 5.55	corte de la SA17	196
Figura 5.56	Esfuerzos de corte experimental y modelado ys velocidad de	170
	corte de la SA44	197
Figura 5.57	Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de	
	corte de la SA47	197
Figura 5.58	Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de	
	corte de la SC14	199
Figura 5.59	Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de	
	corte de la SC17	199
Figura 5.60	Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de	
	corte de la SC44	200
Figura 5.61	Estuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de	
E	corte de la SC4/	200
Figura 5.02	canacidad de amortiguamiento neutonione un compo eléctrico de	
	la SA1 v SA4	202
Figura 5.63	Razón de Canacidad de amortiguamiento de Herschel-Rulkley y	202
- iguite oitoo	capacidad de amortiguamiento newtoniana vs campo eléctrico de	
	NAL 26 COMPANY AND AND COMPANY AND	

		·
	Ciencia e l'Ageniería 🖄 de Materiales	Neto 1
	la SC1 y SC4	202
Figura 5.64	Viscosidad relativa vs fracción volumétrica de la suspensión SA	205
Figura 5.65	Viscosidad relativa vs fracción volumétrica de la suspensión SC	205
Figura 5.66a	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA14	206
Figura 5.66b	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA16	207
Figura 5.66c	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA44	207
Figura 5.66d	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA46	208
Figura 5.67a	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
-	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC14	208
Figura 5.67b	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC16	209
Figura 5.67c	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC44	209
Figura 5.67d	Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el	
11 .35 74	modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC46	210

ä



LISTA DE TABLAS

Número	Nombre	Página
	ANTECEDENTES	
Tabla 1.	Composiciones de materiales ER reportados en la literatura	7
	CAPÍTULO I	
Tabla 1.1	FER basados en óxidos	16
Tabla 1.2	FER inorgánicos no óxidos	17
Tabla 1.3	FER orgánicos y poliméricos	18
Tabla 1.4	FER homogéneos	19
	CAPÍTULO IV	
Tabla 4.1	Datos experimentales de los materiales utilizados	89
	CAPÍTULO V	
Tabla 5.1	Tiempo para alcanzar la estabilidad de 4 tipos de suspensiones a distintas concentraciones en peso y a diferentes intensidades de campo eléctrico	114
Tabla 5.2.	Valores de n y k para las suspensiones SA1, SA4, SC1 Y SC4	195



OBJETIVOS

Objetivo General

Establecer una correlación entre las propiedades reológicas y de amortiguamiento de un fluido electro-reológico atendiendo principalmente los efectos de la concentración de la fase sólida y analizando sus propiedades reológicas, dieléctricas y estructurales.

Objetivos Específicos

- Preparar cuatro tipos distintos de suspensiones electro-reológicas para su análisis reológico, dieléctrico y estructural.
- Caracterizar físicoquímicamente las suspensiones preparadas, así como sus componentes.
- Determinar el o los tipos de suspensión que muestren el mejor efecto electro-reológico con base en el análisis reológico, dieléctrico y estructural.
- Analizar el comportamiento los módulos de almacenamiento y pérdida de las suspensiones seleccionadas.
- 5. Establecer una correlación entre las propiedades reológicas y de amortiguamiento de las suspensiones seleccionadas utilizando un modelo reológico que represente adecuadamente los datos experimentales y analizar el efecto de la concentración de la fase sólida.

xvi



RESUMEN

Debido a que los estudios que relacionan las propiedades reológicas de los materiales con su posible capacidad de amortiguamiento son pocos, en este trabajo abordamos esta problemática mediante el análisis de un grupo de suspensiones electro-reológicas. Las propiedades reológicas de este tipo de suspensiones (viscosidad, esfuerzo de cedencia) se modifican bajo la acción de un campo eléctrico externo.

Para realizar este estudio se utilizaron suspensiones compuestas por combinaciones de aceite de silicón VR-1000 como fase continua, gel de sílice SF14 (recubierta y no recubierta por un compuesto organosilano) y parafina clorada PCS-52, ambas como fases dispersas.

El análisis reológico, dieléctrico y estructural de las suspensiones se realizó poniendo especial énfasis en la concentración de la fase sólida (gel de sílice) y en la intensidad del campo eléctrico (0 - 2.5 kV/mm).

Una vez caracterizadas las suspensiones y utilizando, tanto el modelo de Herschel-Bulkley como el Bingham-Krieger-Dougherty (BKD), se modelaron los comportamientos registrados con el fin de obtener una relación entre las propiedades reológicas y la capacidad de amortiguamiento del fluido.

Los resultados muestran que tanto la naturaleza de los componentes de las suspensiones, su homogeneidad y estabilidad, su concentración y la intensidad del campo eléctrico aplicado, son factores fundamentales que impactan directamente en el comportamiento de las mismas y en la magnitud de la capacidad de amortiguamiento que pueden desarrollar.

xvii



Finalmente, podemos afirmar que la suspensión que nos reporta una mayor estabilidad, comportamientos reológico, dieléctrico y estructural satisfactorios, y mayor capacidad de amortiguamiento, está constituida por aceite de silicón y gel de sílice recubierta.

Por otro lado, aunque con ciertas desviaciones en la zona de bajas velocidades de corte, es el modelo de Herschel-Bulkley el que mejor describe, en términos generales, el comportamiento observado en las suspensiones y nos permite además correlacionar las propiedades reológicas con la capacidad de amortiguamiento de la suspensión..



INTRODUCCIÓN

La habilidad para controlar los cambios en viscosidad de un material cuando se somete a la acción de un campo eléctrico (fenómeno electro-reológico) es de interés tanto en la comunidad industrial como en la académica. La motivación principal para el desarrollo de teorías y modelos que intentan explicar este fenómeno es el enorme mercado potencial para la aplicación comercial de la tecnología electro-reológica (ER), como el caso de amortiguadores, frenos, embragues, absorbedores de impacto, actuadores, etc., que hasta la fecha son solamente experimentales. Las ventas multimillonarias predichas para los materiales ER sólo han sido ensombrecidas por el valor de los dispositivos que utilizan estos materiales en el mercado potencial. Las barreras primarias para establecer un negocio comercial con los materiales ER han sido la falta de materiales satisfactorios y de un entendimiento adecuado del fenómeno^[1].

Los fluidos electro-reológicos (FER), se definen como aquellas sustancias que en presencia de un campo eléctrico experimentan un cambio repentino en sus propiedades reológicas. Estas propiedades, como son la viscosidad, el esfuerzo de cedencia o el módulo de corte, pueden cambiarse reversiblemente en varios órdenes de magnitud bajo la acción de un campo eléctrico externo^[2].

Considerando que sus propiedades mecánicas pueden controlarse fácilmente dentro de un amplio intervalo, los FER pueden usarse como una interfaz eléctrica y mecánica en varias áreas industriales. Por ejemplo, en la industria automotriz, para embragues, frenos y sistemas de amortiguamiento; en articulaciones de brazos y manos robóticas e incluso para propósitos militares^[1].

La evaluación reológica de los FER es de gran importancia dado que estudia los cambios en magnitud de las propiedades reológicas de la suspensión como función de la velocidad de deformación a diferentes intensidades de campo



eléctrico. Dicha evaluación también permite determinar la relación entre las fuerzas viscosas y las eléctricas presentes en el sistema, así como la capacidad de amortiguamiento que pueden desarrollar las suspensiones ER.

Uno de los aspectos que ha limitado el uso de los FER, más allá de los aspectos experimentales, es el escaso entendimiento de su comportamiento y sus propiedades, lo cual se origina principalmente en el hecho de que la electroreología es un campo de la ciencia relativamente nuevo. Aunque existen suspensiones que han sido muy estudiadas, también hay muchas otras que apenas están en etapa experimental y por ende su comportamiento y sus propiedades son menos conocidas. Tal es el caso de los sistemas de tres componentes y dos fases dispersas, una compuesta por una emulsión (fase líquida) y la otra por partículas suspendidas (fase sólida).

Debido a que los estudios de suspensiones electro-reológicas realizados hasta la fecha se han enfocado en gran medida al comportamiento reológico y en menor proporción al estudio de la relación entre propiedades reológicas y de amortiguamiento, en este trabajo analizaremos estos comportamientos en 4 tipos de suspensiones, variando la concentración de la fase sólida y sometiéndolas a diversas pruebas reológicas en estado estable y dinámico, a distintas intensidades de campo eléctrico. Todo esto, con la finalidad de definir el tipo de suspensión que presente el comportamiento más favorable y obtener la información necesaria que nos permita efectuar la correlación entre las propiedades reológicas y las de amortiguamiento.

Las suspensiones y cada uno de sus componentes se caracterizarán físicoquímicamente para obtener información acerca de propiedades básicas, como permitividad, factor de pérdida, conductividad, etc.



Por otro lado, se realizará un análisis estructural de las suspensiones a diferentes intensidades de campo eléctrico, para obtener evidencia visual de los procesos de fibrilación presentes en cada una de ellas.



ANTECEDENTES

El fenómeno conocido actualmente como electro-reológico fue observado por primera vez por A. W. Duff en 1896^[3], quien reportó un cambio reversible en la viscosidad aparente de un fluido cuando éste se encontraba bajo la influencia de un campo eléctrico. Sin embargo, Duff únicamente estudió el fenómeno en glicerinas, aceites y parafinas pesadas, observando sólo pequeñas variaciones en la viscosidad. Pero fue hasta 1947, con los trabajos de W. M. Winslow^[4], que el potencial de los FER empezó a ser reconocido. Winslow analizó el mismo comportamiento en suspensiones compuestas de partículas de sílice y aceites de baja viscosidad; además, encontró que la viscosidad aparente de algunos líquidos puros aislados se incrementaba al aplicársele un campo eléctrico. En aquel entonces el fenómeno se conoció como efecto electroviscoso debido a que se trataba de incrementos de viscosidad en sustancias puras. Al mismo comportamiento presentado en emulsiones y suspensiones compuestas se le conoció posteriormente como efecto electro-reológico o efecto Winslow. Después de muchas investigaciones se propusieron dos razones para explicar porqué se incrementaba la viscosidad; en primera instancia se afirmó que el efecto se debía a la reorientación de moléculas polarizadas en la dirección del campo eléctrico aplicado. La otra razón fue la agregación de iones cerca de la superficie de los electrodos, aunque según esta teoría, los líquidos no polares no podrían presentar el efecto electro-reológico^[5].

Otros estudios, posteriores a Winslow, trataron de explicar el fenómeno ER para diferentes sistemas, de lo cual se generaron varias ecuaciones y modelos que intentan explicar el comportamiento de los mismos.

De sus trabajos de investigación, Winslow observó que bajo la acción de un campo eléctrico se formaban estructuras fibrilares entre los electrodos y esto ocasionaba una mayor resistencia a la deformación y resultaba en un incremento



de la viscosidad^[6]. Antes de la aplicación de cualquier campo, las partículas están distribuidas aleatoriamente; estado que desaparece al aplicar el campo, dando como resultado la orientación de las partículas en la dirección de éste. Dicho cambio determina el tiempo de respuesta del material electro-reológico.

Los FER generalmente son materiales que involucran la dispersión de una fase sólida o dispersa en una fase líquida o continua, esta última debe tener características aislantes; generalmente se trata de un aceite de baja viscosidad y de menor conductividad y permitividad. La fase sólida es la parte activa de la suspensión que está en función de la capacidad de polarización^[1]. Además, suelen considerarse también otros componentes como los surfactantes que permiten utilizar fracciones de volumen de partículas mayores en el caso de los FER altamente concentrados y los aditivos o activadores que se aplican a la superficie de la fase sólida (ver tabla 1.)

Analizando el efecto electro-reológico en fluidos dieléctricos de alta viscosidad, en los cuales se obstaculiza el desplazamiento de una fase sólida finamente dispersa en presencia de un campo eléctrico, D. Klass y T. Martinek^[7,8], sugirieron que el cambio en las propiedades mecánicas de las suspensiones está relacionado con la deformación de capas iónicas dobles.

Por otro lado, según Parthasarathy y Klingenberg^[9], en 1974 Mason estudió el alineamiento de las partículas esféricas bajo la aplicación de campo eléctrico y velocidades de corte, relacionando las posibles fuerzas que describen el fenómeno ER, de lo que obtuvo un grupo adimensional que relaciona las fuerzas viscosas con las eléctricas y que en su honor se conoce como número de Mason (Mn).

Posteriormente J. Stangroom^[10,11] sugirió que dentro de los poros de las partículas en una fase sólida hay iones con gran movilidad. Estos iones agrupan entre sí a



las moléculas de agua. Cuando se aplica el campo eléctrico los iones empiezan a moverse y transportan las moléculas de agua hacia uno de los extremos de las partículas, unidas por sus lados opuestos con la ayuda de una capa líquida intermedia que en principio, es similar a la formación de un dipolo.

Algunos estudios^[12] de los materiales ER se centraron en la fase sólida y en el contenido de agua (entre el 5 y el 10%) que ésta requiere para favorecer la respuesta ER. Sin embargo, el soportar la respuesta ER en el contenido de agua no fue del todo exitoso para situaciones reales. Otro problema presente en los FER es la sedimentación por diferencia de densidades entre los componentes. A este respecto, Adriani y Gast^[13] analizaron fluidos ER compuestos de partículas muy pequeñas (menores a 1 μ m) y concluyeron que, en este caso, existe una competencia entre el movimiento browniano de dichas partículas y el campo eléctrico. En ese mismo año (según Liu y Shaw^[14]), Block sugirió que el agua en los FER puede sustituirse con líquidos polares térmicamente más estables, como los alcoholes, etilenglicol, dimetilamina y formamida.

El funcionamiento generalmente poco satisfactorio de los FER ha limitado su aplicación en gran medida. Uno de los impedimentos es el pobre entendimiento de aspectos fundamentales de su comportamiento, que se debe parcialmente a la falta de materiales electro-reológicos cuidadosamente caracterizados. Algunos obstáculos para la aplicación práctica de los FER incluyen: la sedimentación de partículas, abrasión de equipo, desgaste de las partículas, intervalo limitado de temperatura y alta conductividad^[14].

Desde su descubrimiento, las suspensiones ER se han destacado por su enorme potencial en aplicaciones hidráulicas y de robótica, incluyendo embragues eléctricos y amortiguamiento en vehículos. Dentro de este amplio campo de aplicaciones también se encuentran dispositivos como válvulas hidráulicas, sistemas antivibración y trasmisiones de automóviles^[2].



La diversidad de aplicaciones de esta tecnología se debe a que el campo eléctrico afecta en distintas formas a los FER, incluyendo cambios en las propiedades reológicas, eléctricas, ópticas, térmicas, volumétricas y acústicas^[15]. Aunque hasta la fecha, la mayoría de las aplicaciones están vinculadas con el uso de las propiedades reológicas controlables, también se han propuesto usos para cada unos de los otros cambios mencionados.

Algunas de las composiciones de materiales ER reportados en la literatura se resumen en la siguiente tabla:

Partícula	Fluidos	Surfactantes	Aditivos
Almidón, piedra caliza, yeso, harina, carbón	Aceite de transformador, aceite de olivo, aceite mineral	No se mencionan	No se mencionan
Gel de sílice	Aceites blancos, aceite de tranformador, dibutil sebacato, di-2-etil-hexil adipato	Sorbitán Sesquiolato, oleato férrico, oleato de sodio, naftenato de sodio, bórax, hidratos metálicos	Agua, glicerina, dietilenglicol
Gel de sílice	Aceite mineral, queroseno	Diestearato de aluminio, triestearato de aluminio, estearato de litio, fenil alfa naftilamina, borax.	Agua, etilenglicol, dietilenglicol
Titanato de bario, silicato de magnesio, carbón de leña, oleato de aluminio, sílice coloidal.	Aceite de silicón, hidrocarburos basados en petróleo, aceite mineral, ésteres alifáticos.	Surfactantes no iónicos, aniónicos y catiónicos, estearato de litio.	Agua, alcoholes, aminas, hidróxidos de sodio, potasio y calcio.
Sílice (saturada con agua)	Vehículos oleaginosos no polares, aceite mineral	Monooleato de glicerol, sesquiolato de sorbitan, dialquilsulfosuccinato de sodio	Butilamina, hexilamina, etanolamina, dietilamina, di-isopropilamina, agua,
Sílice con superficie modificada por esterificación con monoésteres de glicerol de ácidos grasos	Vehículos oleaginosos no polares, aceite mineral	Surfactantes no iónicos, aniónicos y catiónicos, monooleato de glicerol	Agua, aminas, 1-hidroxi- etil-2-heptadecil imidazolina.

Tabla T. Composiciones de materiales Livreportados en la interatura	Tabla 1.	Composiciones	de materiales	ER reportados	en la literatura ^[2]
---	----------	---------------	---------------	---------------	---------------------------------



Boro, aerogel de sílice	Aceite mineral	Mono-oleato de glicerol	No se mencionan
Negro de carbón, todos los otros	Todos los fluidos, hidrocarburos no polares, sulfatos parafínicos	No se mencionan	Tinte soluble
Almidón electrolito modificado	Aceite dieléctrico	Monooletao de sorbitán	Agua, ion amonio, cloruros metálicos, sulfatos, acetatos
Resina de silicón con grupos hidrocarbonados sustituidos con el grupo amino o amonio	Líquidos aislantes	No se mencionan	Agua
Gel de sílice	Aceite de silicón	Polisiloxanos funcionales amino/hidroxi/acetoxi o alcoxi	Agua
Gel de sílice	Hidrocarburos líquidos, parafinas. Olefinas, aromáticos	Nitrógeno e hidroxilos que contienen polímeros hidrocarbonados	Agua
Sulfato hidrazinio de litio	Aceite de silicón	Polisiloxano amino- funcionalizado, copolímeros de bloque	Anhidro
Fibras de grafito	Queroseno, benceno, aceite dieléctrico	No se menciona	No se menciona
Silicato de aluminio (zeolita)	Aceite de silicón, aceite hidrocarbonado	Surfactantes no iónicos	Agua



CAPÍTULO I

MATERIALES ELECTRO-REOLÓGICOS: COMPORTAMIENTO REOLÓGICO, DIELÉCTRICO Y ESTRUCTURAL DE LOS FER

1.1. MATERIALES ELECTRO-REOLÓGICOS

Como ya se mencionó, los materiales electro-reológicos son aquellos cuyas propiedades dependen de la intensidad del campo eléctrico aplicado. Estos materiales, típicamente son fluidos en la ausencia de campo, pero bajo un esfuerzo de corte constante y a campos lo suficientemente altos pueden convertirse en sólidos viscoelásticos. En estado líquido, durante el flujo, estos materiales exhiben una viscosidad (η), que puede incrementarse en varios órdenes de magnitud bajo la acción del campo eléctrico. En el estado sólido, estos materiales son viscoelásticos y se caracterizan por un módulo complejo cuyas partes real e imaginaria también dependen del campo. Además, todos los cambios mecánicos inducidos son virtual e instantáneamente reversibles con la aplicación de un esfuerzo^[5].

Al incremento de las propiedades reológicas inducidas por el campo eléctrico se le conoce como efecto ER positivo. Por el contrario, cuando estas propiedades disminuyen, el fenómeno se conoce como efecto ER negativo. Generalmente, se considera que la electroforesis es el proceso responsable del efecto ER negativo, el cual podría ser utilizado para fines industriales, en aquellos casos en los que sea necesaria una disminución de la viscosidad; sin embargo, aún no se ha diseñado ningún dispositivo para tal uso. La electroforesis es la migración de moléculas cargadas en solución como respuesta a la presencia de un campo eléctrico. La razón de migración depende principalmente de la fuerza del campo, de la carga, forma, masa y tamaño de la moléculas se estén moviendo^[16].



Todas las propiedades físicas de las suspensiones electro-reológicas se estipulan por un factor estructural. La adquisición de imágenes a alta velocidad, la visualización directa del comportamiento de las partículas, además de la espectrointerferometría han revelado que cuando se aplica un campo eléctrico, las partículas de una fase sólida, distribuidas uniformemente hasta ese momento en un fluido y moviéndose aleatoriamente, cesan inmediatamente su movimiento y comienzan a oscilar de un electrodo a otro y forman asociados, grupos y puentes, mientras que en los FER muy concentrados forman un esqueleto estructural. Dependiendo de las condiciones, el tiempo de respuesta de un FER va desde 10^{-4} a 10^2 s.

En la figura 1.1 se muestra el efecto de la aplicación del campo eléctrico en una suspensión electro-reológica compuesta por sílice y aceite de silicón.



Fig. 1.1a Suspensión ER sin campo eléctrico^[1]



Fig. 1.1b Suspensión ER con campo eléctrico[1]

Cuando un sistema homogéneo y espacialmente extendido se lleva fuera del equilibrio su configuración original se ve modificada. Este desequilibrio origina la



formación de patrones (algunas veces llamados "estructuras disipativas") los cuales aceleran la disipación de energía y el movimiento del sistema hacia el equilibrio^[17]. Si analizamos la evolución de las estructuras disipativas de un FER homogéneo que se lleva repentinamente fuera del equilibrio aplicándole un campo eléctrico, vemos que el mecanismo conducente de tal evolución resulta ser una competición entre las fuerzas que intentan ordenar el sistema y la influencia destructiva del incremento de fluctuaciones térmicas.

La falla en la estructura de un FER está asociada con un consumo considerable de energía mecánica y depende de la composición del medio, la magnitud de la fuerza eléctrica y varios factores externos, como temperatura, presión y humedad^[18]. En la figura 1.2 se muestra el comportamiento de un FER desde su estado inicial (ausencia de campo eléctrico) hasta el momento previo a la falla, la cual se posibilita gracias al incremento en la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$).



Fig. 1.2 Comportamiento típico de un FER durante la aplicación de un campo eléctrico [19]

La mayoría de los FER se fabrican de materiales con partículas sólidas dispersas en un líquido aislante no polar. Los materiales de partículas sólidas incluyen materiales inorgánicos no metálicos, orgánicos y polímeros semiconductores. Los inorgánicos son básicamente materiales iónicos cristalinos, mientras que los



orgánicos y polímeros semiconductores tienen generalmente una estructura conjugada con enlace π y son materiales electrónicos conductores. La fase líquida continua generalmente es el aceite poli-dimetil-siloxano (aceite de silicón), aceite vegetal, aceite mineral, parafina y aceites de hidrocarburos clorados, etc. Estos aceites deben tener una baja conductividad y una alta resistencia a la degradación. En forma general, un buen FER debe tener las siguientes características^[5]:

- a) Un esfuerzo de cedencia alto, preferentemente igual o mayor a 5 kPa bajo un campo eléctrico de 2 kV/mm.
- b) Una densidad de corriente baja preferentemente menor a 20 μA/cm².
- c) Un amplio intervalo de temperatura de trabajo. Un buen FER debe proporcionar un fuerte efecto electro-reológico dentro del intervalo de temperatura de –30 a 120°C.
- d) Un tiempo de respuesta corto. El tiempo de respuesta de un FER tiende a los 10⁻³ s. Para algunos propósitos específicos se requiere una respuesta todavía más rápida.
- e) Una alta estabilidad. El FER debe ser química y físicamente estable. No deben presentarse problemas de sedimentación de partículas y degradación del material. Los tamaños de partícula deben oscilar entre 0.1 y 100 μm y la fracción volumétrica de la partícula entre 0.05 y 0.5. El campo eléctrico aplicado debe estar entre 0.5 y 3 kV/mm.

Antes de 1985 todos los FER contenían pequeñas cantidades de agua, lo cual representa muchos inconvenientes, como un estrecho intervalo de temperatura de trabajo debido a la evaporación del agua a altas temperaturas; alta densidad de corriente debido a la mayor conductividad del agua y un mecanismo de erosión originado también por el agua, etc. En 1985, Block^[20] desarrolló un FER libre de agua que se consideró como una nueva clase de fluido y se conoció como FER anhidro, el cual resultaba mucho más prometedor desde el punto de vista de las



aplicaciones industriales. A finales de los 80 los FER anhidros tenían un gran problema, la sedimentación de partículas, que podía provocar un mal funcionamiento del fluido, limitando severamente las aplicaciones prácticas.

En general, la mayoría de los FER tienen tres componentes: fase continua, fase dispersa y pequeñas cantidades de aditivos inevitables (como sales inorgánicas y agua) y en muchas ocasiones contienen también surfactantes. Los FER son homogéneos o heterogéneos. En el grupo heterogéneo hay partículas inorgánicas, orgánicas o poliméricas

1.1.1. FASE LÍQUIDA CONTINUA

La fase líquida continua de un FER generalmente es un aceite no conductor. Según Stangroom^[18] un material líquido dispersante ideal debe tener las siguientes cualidades:

- a) Alto punto de ebullición y bajo punto de solidificación. Es decir, no debe evaporarse fácilmente dentro del intervalo de temperatura de trabajo.
- b) Baja viscosidad, con la finalidad de mantener la viscosidad de la suspensión a un nivel bajo antes de aplicar el campo eléctrico.
- c) Alta resistencia a la descomposición.
- d) Alta densidad (mayor a 1.2 g/cm³). Puede evitarse el problema de la sedimentación de partículas si las densidades del líquido y el sólido son similares.
- e) Alta estabilidad química. El medio líquido no debe degradarse o reaccionar químicamente con otros materiales una vez que el FER se ha preparado.
- f) No absorber demasiada humedad del ambiente (hidrofobicidad).
- g) Baja toxicidad y bajo costo.

Actualmente se usan aceites minerales, incluido el aceite de silicón, aceite vegetal, aceite mineral, parafina, queroseno, hidrocarburos clorados, aceite de



transformador, etc. También se usan aceites de alta densidad. En la figura 1.3 se muestra una clasificación de los materiales electro-reológicos^[5].



Fig. 1.3 Clasificación de los Materiales ER



1.1.2 FASE DISPERSA

1.1.2.1. Partículas sólidas- FER heterogéneos

Materiales de óxidos inorgánicos. Se encontró que algunos óxidos metálicos o materiales cerámicos provenientes de varios óxidos dan un buen efecto electroreológico. Las composiciones de estos FER se resumen en la tabla 1.1. La mayoría de los FER óxidos contienen agua, lo cual representa una gran desventaja.

Materiales no-óxidos inorgánicos. Estos FER se desarrollaron principalmente entre 1980 y 1990 y pueden presentar un efecto electro-reológico extremadamente fuerte sin ninguna presencia de agua. El desarrollo de estos FER fue bastante alentador en aquella época. Entre ellos están los aluminosilicatos, especialmente materiales de la familia de la zeolita que se estudiaron en gran medida. La tabla 1.2 nos muestra algunos de estos materiales.

Materiales orgánicos y poliméricos. Aunque los FER inorgánicos no óxidos no contiene agua y tienen un efecto ER fuerte, su conductividad es demasiado alta, especialmente en un ambiente con temperaturas elevadas. La densidad de la fase dispersa es mucho más alta comparada con la del medio dispersante y la suspensión es usualmente inestable. Las partículas además son muy duras y abrasivas para los dispositivos ER. Los materiales orgánicos y poliméricos se consideraron mejores que los inorgánicos y fueron estudiados ampliamente. Algunos FER orgánicos y poliméricos se muestran en la tabla 1.3.



Tabla 1.1. FER basados en óxidos ^[5]				
Fase Dispersa	Dispersante	Aditivos		
Cerámica piezoeléctrica	Aceite mineral o xileno	Agua y oleatos de glicerol		
Óxido de Fierro (II/III)	Fracciones de petróleo o dibutil sebacato.	Agua o surfactantes		
Sílice	Queroseno, o sebacato dibutil Aceite mineral, aceite de silicón	Agua y jabones Agua y oleatos de glicerol		
Óxido de estaño (II)	Fracciones de petróleo	Agua o surfactantes		
Dióxido de titanio	Aceite mineral o p-xileno o polifenilmetilsiloxano	Agua y oleatos de glicerol		
AI_2O_3 , Cu_2 , MgO , ZnO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_3 , MnO_2 , CoO , Nb_2O_3 , etc.	Aceite mineral	Polibutil succimida		

Los FER orgánicos y poliméricos pueden clasificarse en dos categorías. La primera la constituyen materiales que poseen enlaces π conjugados. Generalmente se usan dos métodos para el control de la conductividad de un material conjugado: dopado de iones metálicos u óxidos metálicos y control de la temperatura de carbonatación. El radical polímero aceno-quinona y el poliacrilonitrilo son ejemplos de un enlace π conjugado. Este tipo de materiales puede polarizarse en gran medida bajo la influencia de un campo eléctrico. y tienen, por lo tanto, una constante dieléctrica grande.


Tabla 1.2 FER Inorgánicos No Óxidos ^[5]			
Fase Dispersa	Dispersante	Aditivos	
Aluminosilicato	Aceite de silicón o hidrocarburos	Surfactantes	
Zeolita cristalina	Aceite de silicón o aceite de hidrocarburos con alta constante dieléctrica	Agua o surfactantes, agua	
Zeolita	Aceite de silicón o aceite de hidrocarburos o aceite de transformador	Agua y jabones Agua y oleatos de glicerol	
Aluminosilicatos con 1-25% de agua cristalizada	Aceite de silicón	Polihidroxisiloxano	
Silicato, sílice-alumina	Aceite mineral, polialquilenos, aceite mineral de parafina, ácido fosfórico	Sulfonatos, fenatos, fosfonatos, ácido succínico	
LiN ₂ H ₅ SO ₄ ,	Aceite de silicón	Polímero bloque	
BN, AIN, B₄C	Aceite de silicón	Succimida	

La segunda categoría la constituyen materiales que tienen un grupo altamente polarizable en su cadena molecular, como en caso del hidroxilo el ciano o amido, etc. El ácido polimetilacrílico y el almidón pertenecen a este grupo. Estos materiales son polielectrolitos que tienen alto peso molecular y alta densidad de carga. Casi todos los polielectrolitos incluyendo los naturales y los sintéticos pueden presentar un obvio efecto ER que está posiblemente relacionado a su gran



absorción de humedad. Sin embargo, el efecto ER de los FER es más débil comparado con el de los materiales inorgánicos no óxidos^[5].

Tabla 1.3. FER orgánicos y poliméricos ^[5]			
Fase Dispersa	Dispersante	Aditivos	
Materiales de celulosa	Aceite de transformador, aceite vegetal, etcétera	Agua u otros electrolitos	
Polianinilinas	Aceite de silicón	No mencionado	
Poliacrilonitrilo oxidado	Aceite de silicón	No mencionado	
Almidón	Aceite mineral, aceite de transformador hidrocarbonado	Agua	
Sales	Aceite de fluoro-silicón u otro aceite modificado de silicón	No mencionado	

Materiales líquidos- Materiales ER homogéneos. Un FER homogéneo (un líquido disperso en un medio aislante) se consideró por mucho como el mejor FER ya que no presenta el problema de sedimentación que generalmente aparece en el caso de los FER heterogéneos. Sin embargo tal sistema homogéneo no puede darnos un fuerte efecto ER y se separa fácilmente en dos fases. Tiene además una viscosidad muy grande en ausencia de campo eléctrico lo cual no es muy útil para usos prácticos. En la tabla 1.4 se muestran algunos FER homogéneos.

Aditivos. Como se describió antes, la mayoría de los FER contienen aditivos que constituyen menos del 5% en peso. En muchos de los casos, los aditivos son



importantes. Los más comunes son agua, ácidos (inorgánicos y orgánicos), álcalis, sales y surfactantes. El aditivo ER generalmente puede hidrolizarse y ser incapaz de activar el sistema ER sin agua. La cantidad de aditivo es muy importante. Menos del 0.01% en peso puede no dar ningún aumento y una mayor al 5% en peso puede darnos una gran corriente eléctrica^[5].

Al igual que el agua, otros líquidos polares como el alcohol, la dimetilamina, la acetamida, la dietilamina, el glicerol, etc., pueden incrementar sustancialmente el efecto ER. Una pequeña cantidad de un líquido polar puede incrementar dramáticamente la constante dieléctrica de las partículas dispersas, lo cual se ha considerado como la posible razón de que se manifieste el efecto ER.

Otro aditivo usado normalmente son los surfactantes, es decir, oleatos, sorbitan, etc. En los sistemas ER se han usado surfactantes iónicos, catiónicos y no iónicos, y rara vez los surfactantes atmosféricos, que son compuestos presentes en el ambiente que tienen esta facultad. Este aditivo puede ayudar a la suspensión ER a ser más estable y por ende a incrementar el efecto ER.

Tabla 1.4. FER Homogéneos ^[5]			
Fase Dispersa	Dispersante	Aditivos	
Emulsión de aceite de silicón y parafina clorada			
Poli (γ-glutamato)	Cetona cíclica		
Jabón de aluminio	Aceite mineral, aceite de silicón	Fenol 2,6-diterbutil	



1.2 PARÁMETROS CRÍTICOS EN EL EFECTO ELECTRO-REOLÓGICO

El efecto ER depende de la magnitud y la frecuencia del campo eléctrico aplicado, de la conductividad, las propiedades dieléctricas y la fracción volumétrica de la fase dispersa, de la temperatura, el contenido de agua, la fase continua, etc^[1]. A continuación se explica brevemente la influencia que tienen estos parámetros.

1.2.1 Intensidad del Campo Eléctrico

El esfuerzo de cedencia depende enormemente de la intensidad del campo eléctrico aplicado. Existe una intensidad de campo eléctrico crítica, E_c, por debajo de la cual el FER no podría mostrar ningún efecto. Por otro lado, se ha reportado^[21] que el esfuerzo de cedencia se incrementa linealmente con el campo eléctrico.

$$\tau_{\rm y} = {\rm k}({\rm E} - {\rm E}_{\rm c}) \tag{1.1}$$

Donde τ_y representa el esfuerzo de cedencia, k es una constante y *E* es la intensidad de campo eléctrico. Sin embargo, otros investigadores^[4,22] consideran que el esfuerzo de cedencia debe ser directamente proporcional al cuadrado de la intensidad del campo eléctrico. Es decir:

$$\tau_v = KE^2 \tag{1.2}$$

Cuando el campo eléctrico es demasiado alto el esfuerzo de cedencia y la viscosidad tienden a un punto en donde su variación es mínima. En la figura 1.4a se presenta el comportamiento del esfuerzo de cedencia de un FER con respecto a la intensidad del campo eléctrico expresado por la ecuación 1.1. Por otro lado, la figura 1.4b representa el comportamiento propuesto en la ecuación 1.2. El comportamiento en ambos casos es similar aunque la región lineal es más clara



en la figura 1.4a. Es importante aclarar que estas ecuaciones son meramente empíricas.



Fig. 1.4a Comportamiento del esfuerzo de cedencia vs. E, del FER LID 3354^[23] a 30ºC



Fig. 1.4b Comportamiento del esfuerzo de cedencia vs. E, del FER LID 3354^[23] a 30ºC



1.2.2. Frecuencia del Campo Eléctrico

En general se usa un campo eléctrico en corriente directa (CD) para generar un efecto ER detectable. Por otro lado, los campos de corriente alterna son muy útiles para el estudio del mecanismo del efecto ER y para determinar el tiempo de respuesta de un FER. Debido a que un FER tiene un tiempo de respuesta de aproximadamente 1 ms, se espera que su viscosidad y esfuerzo de cedencia disminuyan al incrementarse la frecuencia, cuando debería ser incapaz de ajustarse al cambio en el campo eléctrico a altas frecuencias. Klass^[7,8] encontró que la viscosidad de un sistema sílice-aceite de silicón disminuye al incrementarse la frecuencia.

Hao^[24] utilizó la polarización de Maxwell-Wagner para entender la dependencia que presenta el esfuerzo de cedencia de la frecuencia y encontró que la disminución del esfuerzo de cedencia corresponde a una disminución de la constante dieléctrica de toda la suspensión al incrementarse la frecuencia. En este aspecto, es la conductividad de las partículas la que determina si el decremento en el esfuerzo de cedencia aparece a frecuencias altas o bajas. Las partículas altamente conductoras producen un afecto ER obvio incluso en campos de frecuencias muy altos, indicando un tiempo de respuesta corto.

1.2.3 Conductividad de las Partículas

Block^[25] estudió cómo la conductividad de las partículas repercute en el efecto ER. Para esto usó un radical polímero aceno-quino y aceite de silicón, y encontró que los picos del esfuerzo de cedencia estático se presentan a una conductividad eléctrica de una partícula de aproximadamente 10⁻⁵ S/m (la unidad de conductividad en el Sistema Internacional es el siemens por metro). Además de la influencia sobre el efecto ER, la conductividad de la partícula también determina la



densidad de corriente de la suspensión y el tiempo de respuesta del FER. En forma teórica y experimental se ha encontrado que el tiempo de respuesta es inversamente proporcional a la conductividad de la partícula.

Varios autores^[26-28] han ilustrado el rol de la conducción en el efecto ER y han señalado que la formación de estructuras sólo es posible si la conductividad de la fase sólida (σ_p) es mayor que la conductividad de la fase líquida (σ_L). Por otro lado, cuando σ_p presenta valores muy altos el efecto ER puede desaparecer, presumiblemente debido a que dos partículas que entran en contacto pueden intercambiar cargas muy rápidamente y separarse.

1.2.4 Propiedad Dieléctrica de las Partículas

Debido a que el efecto ER se induce por un campo eléctrico externo, se cree que la polarización juega un papel importante y que la propiedad dieléctrica de las partículas debería ser dominante en el efecto ER. Por tanto, el análisis dieléctrico se usa muy a menudo al investigar cómo afectan las propiedades dieléctricas de la partícula al efecto ER. En el sistema de sílice / aceite de silicón se encontró una relación de incremento lineal entre la constante dieléctrica de la suspensión ER total y la fracción volumétrica de la partícula^[5].

1.2.5 Fracción Volumétrica de la Partícula

El esfuerzo de cedencia y la viscosidad de una suspensión ER dependen enormemente de la fracción volumétrica de la partícula. En base al modelo de la fibrilación se ha derivado una relación lineal entre el esfuerzo de cedencia y este factor, aunque otros investigadores han encontrado que teóricamente el esfuerzo de cedencia tiende a un máximo cuando se incrementa la fracción volumétrica de la partícula y que este máximo aparece a valores muy altos de esta fracción. Experimentalmente Uejima^[29] encontró que el esfuerzo de cedencia alcanza su



máximo a un porcentaje de peso de la partícula del 10%. Block^[25] y Xu^[22] encontraron que el esfuerzo de cedencia incrementa en forma parabólica con la fracción volumétrica de la partícula. Hao^[24] encontró que hay una fracción crítica para cada suspensión ER. Cuando esta fracción excede su valor crítico generalmente se observa un agudo incremento en las propiedades reológicas.

1.2.6 Temperatura

Existen dos razones por las cuales la temperatura afecta sustancialmente el efecto ER. La primera es que la temperatura puede cambiar definitivamente la polarizabilidad de la suspensión ER, cuando la conductividad de la partícula y la constante dieléctrica varían con ella. La segunda es que la temperatura impactaría directamente el movimiento térmico de la partícula. Si se intensificara el movimiento browniano a altas temperaturas y se hace lo suficientemente fuerte para competir con la fibrilación de partículas entonces el efecto ER podría debilitarse.

Se ha encontrado una respuesta ER obviamente mejorada a temperaturas más altas en varias suspensiones ER incluyendo sistemas inorgánicos y poliméricos. Hao^[24] encontró que el hecho de que el esfuerzo de cedencia dependa de la temperatura se da en función de la conductividad de la partícula.

Se tiene entonces que en una suspensión con conductividad de partículas mayores que el valor óptimo, con temperaturas elevadas, generalmente se presenta una disminución en el esfuerzo de corte, mientras que se observa un incremento si la conductividad de las partículas fuera menor que dicho valor.

Se cree que las suspensiones ER húmedas tienen un estrecho intervalo de temperaturas, quizás entre -20 y 70°C, esto debido posiblemente a la solidificación y a la evaporación de agua. Por el contrario, una suspensión ER

24



anhidra trabajo en un amplio intervalo de temperaturas, sin embargo, esto se limita debido a la gran conductancia presente a altas temperaturas, pues la mayoría de los FER anhidros se componen de materiales iónicos.

1.2.7 Contenido de Agua

Antes del desarrollo de los FER anhidros se creía que el agua jugaba un papel primordial en la respuesta ER. Se encontró claramente que el esfuerzo de cedencia de una suspensión ER tiende a un máximo al aumentar el contenido de agua. Por su parte, Uejima^[29] encontró que la viscosidad se incrementa con el contenido de agua y llega a un punto máximo, cuando se excede el porcentaje de humedad óptimo. En primera instancia, se supuso que la función del agua en el efecto ER, era incrementar la constante dieléctrica de la partícula que por su parte origina un refuerzo de la interacción de partículas. Otra hipótesis es que el agua podría aglomerar las partículas debido a su alta tensión superficial.

1.2.8 Medio Líquido

El medio líquido proporciona una diferencia pronunciada para el efecto ER, pues cambia la sedimentación de las partículas debido a su densidad y a la viscosidad de la suspensión total en ausencia de campo eléctrico^[30]. Un ejemplo es que el mismo material sólido particulado despliega un efecto ER en un medio, efecto que desaparece al dispersar las partículas en otro medio^[31]. El desajuste dieléctrico de la constante dieléctrica de sólido a líquido se considera como una razón principal de las diferencias ya mencionadas.



1.3 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LOS FER

En cuanto a los FER se han estudiado principalmente emulsiones y suspensiones. Las primeras se refieren a dispersiones líquido-líquido y sobre ellas se han realizado muchos estudios^[15,32-35]. Debido a la ausencia de partículas, las emulsiones presentan un efecto ER moderado.

Por su parte, las suspensiones se conocen como dispersiones sólido-líquido y en cuanto a los FER se ha detectado que la gran parte de las estructuras formadas están muy relacionadas con la fracción volumétrica de las partículas presentes en la suspensión. Un aspecto muy importante en el diseño de los FER es definir los límites de concentración y tamaño de partícula. Debido a lo anterior, las suspensiones se han clasificado en diluidas y concentradas. Esta clasificación resulta muy interesante ya que, dependiendo del tipo de suspensión, la interacción entre las partículas puede ser mayor o relativamente despreciable.

La forma más común de definir una suspensión diluida es con base a las estructuras que forma, pues generalmente son muy delgadas y presentan una baja tendencia al crecimiento (es decir, las fibrilas no se engruesan). Otra observación importante es que, al mismo tiempo que se alinean las partículas, existen otras que en forma individual se mueven de un electrodo a otro, lo cual significa que su movimiento térmico es mayor que la fuerza electrostática interparticular.

Al aumentarse la concentración de la fase sólida en una suspensión, las estructuras que se forman son de mayor grosor, debido a que el volumen que ocupan las partículas es mayor con respecto al volumen total de la suspensión y esto provoca que la probabilidad de unión entre partículas sea mayor. La fuerza y



presencia de estas interacciones es primordial en el cambio de las propiedades que experimenta el FER cuando se le aplica el campo eléctrico.

La fibrilación es muy obvia, aunque no siempre se observan uniones lineales y en ocasiones pueden aparecer ramificaciones, lo que se traduce en un incremento en la viscosidad de la suspensión. Si se incrementa aún más la concentración de la fase sólida dentro de la suspensión se puede llegar a un estado en el cual la interacción entre las partículas es tal, que se forman estructuras muy ordenadas (ver Fig. 1.5).



Fig. 1.5. Estructuras de las suspensiones en presencia de campo eléctrico: a) diluida y b) concentrada^[36]



1.3.1 Comportamiento de los FER en estado estable

El comportamiento reológico de los materiales ER bajo la influencia de un campo eléctrico se caracteriza normalmente observando sus propiedades durante el flujo en estado estacionario^[7,8]. Bajo estas condiciones, las propiedades del material ER se describen adecuadamente como fluidos de Bingham. Según este comportamiento, los materiales se comportan como un sólido bajo condiciones estables y se requiere un esfuerzo de cedencia (τ_y), para que se inicie el flujo. Una vez superado este esfuerzo, el material presenta un comportamiento newtoniano. La ecuación representativa para un fluido de Bingham es:

$$\tau = \tau_y + \eta \dot{\gamma} \tag{1.3}$$

 τ representa el esfuerzo de corte, $\dot{\gamma}$ la velocidad de corte o rapidez de deformación y η , la viscosidad plástica constante. En figura 1.6, se representa gráficamente el comportamiento de un fluido de Bingham.



Fig. 1.6 Comportamiento de un cuerpo de Bingham^[33]



Generalmente los materiales ER son fluidos cuando se someten a corte unidireccional, sin la aplicación de campo eléctrico. Sin embargo, al mantener constantes las condiciones de corte y aplicar el campo, el esfuerzo de cedencia se incrementa en función de éste. De acuerdo al comportamiento ideal de Bingham, los materiales ER son fluidos en la ausencia de campo, pero se transforman en sólidos viscoelásticos cuando éste está presente. Aunque el modelo es adecuado en situaciones de flujo estacionario en donde se desprecian los efectos transitorios o de arranque, no lo es en situaciones donde éstos efectos transitorios son importantes o bien bajo cargas dinámicas.

Es importante apreciar que la reología de los FER es bastante compleja. Al respecto, Gamota y Filisko^[37] señalaron que puede presentarse una descripción reológica total en término de tres regiones características: el estado sólido (la zona de pre cedencia), la región o punto de cedencia y el estado líquido en flujo (región de post cedencia). En la Fig. 1.7, presentamos una ilustración de estos comportamientos. Por simplicidad, supondremos que en ausencia de campo eléctrico el fluido tiene un comportamiento newtoniano y que muestra el comportamiento de un fluido de Bingham al aplicarse el campo, con una región de estado sólido (región A). En el comienzo del flujo en el punto de cedencia estático (τ_y , punto B), y en un caso ideal, la obtención de un incremento en el esfuerzo inducido por acción del campo eléctrico, está presente en toda la región C.

Una situación muy común es la reducción del incremento en este esfuerzo ($\Delta \tau$) que puede acentuarse hasta permitir que el efecto ER se colapse a velocidades de corte más altas (marcada con una X).

En el caso más simple, el comportamiento reológico de los materiales ER en la región de pre cedencia puede caracterizarse por un módulo y un esfuerzo de



cedencia, en contraste con la región de post cedencia, en el que el material se caracteriza por una viscosidad (η_a). Además el comportamiento del material ER es viscoelástico lineal cuando la deformación se restringe al estado de pre cedencia y se caracteriza por constantes de tiempo y factores de amortiguamiento que son funciones complejas de la intensidad del campo.

Como ya se ha dicho, las propiedades reológicas de los FER se modifican con la aplicación del campo eléctrico, de lo que se originan cambios en el esfuerzo de cedencia y en la viscosidad. El voltaje requerido para inducir estos cambios reológicos a través del espesor de determinado FER es relativamente pequeño y oscila aproximadamente entre 1 y 4 kV/mm.



Fig. 1.7 Regiones reológicas en el comportamiento típico de un FER^[33]



Típicamente, las densidades de corriente de los FER están entre 10⁻⁶ y 10⁻³ A/cm² (las densidades de corriente medidas se utilizan para predecir el consumo de potencia de un FER en particular)^[1].

Una de las propiedades más importantes de un FER es su esfuerzo de cedencia dinámico ($\tau_{y,d}$), que es el esfuerzo mínimo requerido para lograr que el fluido fluya bajo la acción del campo eléctrico. Generalmente, se buscan los $\tau_{y,d}$ más altos y en los FER actuales éstos oscilan entre 100 Pa y 3 KPa^[1], aunque recientemente se han reportado^[34] algunos $\tau_{y,d}$ mucho mayores, en el caso de algunas grasas electro-reológicas. El esfuerzo de cedencia dinámico se calcula extrapolando el valor τ cuando $\dot{\gamma} = 0$.

En la figura 1.8 se muestra el comportamiento típico del esfuerzo de corte de un FER constituido por aceite de silicón y partículas de sílice a una concentración de 10% en peso, en función de la velocidad de corte y del campo eléctrico.



Fig 1.8. Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de una suspensión de aceite de silicón y sílice irregular al 10% en peso a diferentes campos eléctricos^[36]

31



Típicamente el esfuerzo de corte se ve afectado en forma más notoria a velocidades de corte y campos eléctricos pequeños.

Por otro lado, la figura 1.9 representa el cambio en la viscosidad en función de la velocidad de corte, el campo eléctrico y la concentración de la fase dispersa para un FER determinado. En este caso se trata de una emulsión de aceite de silicón (Spectrum 1000) y parafina clorada (Paraclor S-52, de Charlotte Chemical Inc.) en dos distintas concentraciones^[38]. Aquí se hace notoria la importancia de las partículas dispersas para lograr un efecto ER más fuerte. Esto se hace evidente al agregar partículas de sílice a las emulsiones anteriores (Fig. 1.10^[38]).



Fig. 1.9 Viscosidad vs. Velocidad de corte de una emulsión ER compuesta por aceite de silicón y parafina clorada en dos concentraciones: a) 8% Vol. (E1) y b) 16% Vol. (E2)

Es importante señalar que a velocidades de corte altas el efecto en la viscosidad tiende a desaparecer hasta llegar, finalmente, a un comportamiento que puede considerarse newtoniano. Dependiendo de ciertos factores como la concentración de la fase dispersa y el campo eléctrico aplicado, esta transición en el



comportamiento del FER puede aparecer a partir de una velocidad de corte aproximada de 100 s⁻¹.



Fig. 1.10 Viscosidad vs. velocidad de corte de las emulsiones E1 (a la izquierda) y E2 (a la derecha) con partículas de sílice suspendidas con una fracción volumétrica de $\phi = 0.02$

Las propiedades de los FER pueden modificarse variando los componentes y las composiciones de las partículas y del líquido base. En general, un incremento en la concentración de las partículas en el fluido o en la intensidad del campo aplicado originará un incremento en la magnitud del efecto ER. Las propiedades de estas suspensiones también dependen de la densidad y tamaño de la partícula, de las propiedades del fluido base, de los aditivos y de la temperatura (ver figura 1.11).

La gel de sílice es uno de los tipos de partículas más comúnmente usados para la fabricación de los FER, pues tiene esfuerzos cortantes altos e intensidad de campo mínima baja (para inducir el efecto ER), aunque también presenta ciertas desventajas, como una conductividad relativamente alta, una poca estabilidad, además de ser abrasiva y no muy resistente a la sedimentación^[39].



Por otro lado, los aceites de silicón poseen ciertas propiedades muy deseables que a menudo los hacen la elección más común para líquidos base. Tienen muy buena estabilidad y bajo coeficiente temperatura-viscosidad, es decir, pueden utilizarse en un intervalo de temperatura muy amplio. Así también, el aceite de silicón permite un desempeño razonable de los esfuerzos cortantes en comparación con otros tipos de aceite utilizados como fase continua.



Fig. 1.11 Comparación de $\tau_{y,d}$ vs. *E* para dos tipos de FER^[39]



1.3.2. Comportamiento de los FER en estado dinámico

La mayoría de los estudios realizados se han enfocado a las propiedades en corte estacionario de los FER, limitando en gran medida el estudio de sus propiedades dinámicas, las cuales son de gran importancia para el diseño de dispositivos ER como actuadores y absorbedores de impacto. Además, a partir de los estudios en estado estable, es difícil extrapolar a situaciones dinámicas las propiedades como el esfuerzo de cedencia y la viscosidad.

La respuesta de los materiales ER a cargas dinámicas puede discutirse en términos de las tres regiones reológicas ya mencionadas (de pre cedencia, de cedencia y de post cedencia).

Considerando los efectos transitorios en la región de pre cedencia podremos estudiar efectivamente la aplicación de esfuerzos oscilatorios al material ER, tal como puede ocurrir en el amortiguamiento de vibraciones^[37,40,41]. Los efectos transitorios son aquellas situaciones que experimenta el fluido antes de estabilizar su comportamiento y son más evidentes a bajas velocidades de deformación. Durante una deformación por corte oscilatorio, el material ER se deformará como un sólido lineal viscoelástico en una parte del ciclo de deformación y como un líquido en la otra.

La ruptura de la estructura de cadena en flujo estacionario es responsable del desarrollo del esfuerzo de cedencia bajo campos eléctricos. Cuando la suspensión estática bajo campos eléctricos se somete a deformación cortante, la ruptura ocurre por arriba de una deformación crítica. Jordan y Shaw^[42] reportaron que el esfuerzo observado como respuesta a una deformación sinusoidal es también sinusoidal a pequeñas deformaciones y el incremento en la deformación induce la no linealidad asociada con la cedencia de la estructura. Recientemente Gamota y Filisko^[40] analizaron la energía disipada bajo deformaciones oscilatorias como



función de la amplitud de la deformación y el campo eléctrico. La efectividad de un FER como un material absorbedor de energía se analiza en conexión con el esfuerzo y la deformación en el punto de cedencia. Es de interés examinar la viscoelasticidad dinámica a diferentes deformaciones bajo campos eléctricos. Sin embargo, la función de la respuesta de esfuerzos se desvía marcadamente del comportamiento sinusoidal a deformaciones grandes.

Las figuras 1.12 a y b muestran los módulos de almacenamiento y pérdida (*G*',*G*'') como función de la frecuencia a diferentes intensidades de campo eléctrico para una suspensión de partículas compuestas de polianilina (20% en peso) y aceite de silicón (KF-96, 50 cSt). Según Jun y colaboradores^[43] G' y G" incrementan sustancialmente con el campo eléctrico en un amplio intervalo de frecuencias. A campos eléctricos bajos (1.0 kV/mm), G' presenta una planicie en un intervalo de frecuencias amplio, aunque incrementa en forma monótona a campos eléctricos mayores. Por el contrario, G" disminuye gradualmente con la frecuencia en cada campo, lo cual significa que la fuerza elástica es dominante al incrementarse la frecuencia de deformación, como resultado del cruce de las cadenas de partículas entre los dos electrodos, lo cual funciona en forma similar a una red entrecruzada en los polímeros.



Fig. 1.12 G' y G" como función de la frecuencia de una suspensión al 20% en peso de partículas compuestas de polianilina a diferentes campos eléctricos^[43]



En general, el módulo de almacenamiento de suspensiones ordinarias en ausencia de campo eléctrico es constante a deformaciones muy pequeñas y decrece rápidamente al incrementarse la deformación reflejando la ruptura de enlaces, los cuales transmiten las fuerzas elásticas a través de la red^[44]. También se acepta que la ruptura estructural se acompaña por un decremento en el tiempo de relajación. Para suspensiones de sílice bajo campos eléctricos, el módulo de almacenamiento disminuye con el incremento en la deformación a frecuencias mayores a los 10 s⁻¹ pero el efecto de la amplitud de la deformación sobre el módulo de almacenamiento es más complejo a bajas frecuencias. Adicionalmente, la curva de la dependencia de la frecuencia del módulo de perdida tiene un máximo a deformaciones muy bajas y el máximo se desplaza hacia bajas frecuencias con un incremento en la deformación.

Cuando las suspensiones se someten a deformaciones oscilatorias grandes muestran aparentemente respuestas viscoelásticas bajo campos eléctricos. Sin embargo, debe señalarse que la fuerza conducente para la formación de cadenas se induce por la polarización eléctrica. Durante un ciclo de ruptura y deformación de cadenas, la energía se alimenta eléctrica y continuamente al sistema para compensar la disipación viscosa por la ruptura mecánica de las cadenas.

En la figura 1.13 se presentan series representativas de respuestas de esfuerzos para el material ER cuando éste se somete a deformación cortante sinusoidal^[33]. La curva A es la deformación cortante sinusoidal aplicada con una frecuencia de 15 Hz y una amplitud de 0.25. La curva B es la respuesta del esfuerzo cortante de material en la ausencia de campo eléctrico. La respuesta del esfuerzo cortante tiene forma sinusoidal y el ángulo de fase entre la deformación cortante aplicada y la respuesta del esfuerzo de corte es de 90°, sugiriendo que el material se deforma como un cuerpo viscoso. Sometiendo el material ER a una intensidad de campo eléctrico de 1.0 kV/mm, obtenemos la curva C; la amplitud de la respuesta



del esfuerzo de corte aumenta y el ángulo de fase disminuye. Por lo tanto, cuando el material se somete a un campo eléctrico se comportará como un material viscoelástico.

Si la intensidad del campo eléctrico se aumenta hasta 2.5 kV/mm, la respuesta del esfuerzo de corte se desvía del comportamiento sinusoidal (curva D). La respuesta no sinusoidal sugiere que el material sigue un comportamiento viscoelástico no lineal. Además cuando el material se somete a un campo de 2.5 kV/mm, el armónico fundamental de la respuesta del esfuerzo de corte incrementa y el ángulo de fase entre éste y la deformación de corte aplicada disminuye. Por tanto, cuando la intensidad del campo eléctrico se incrementa desde 0.00 kV/mm hasta



Fig. 1.13 Respuesta de esfuerzos cortantes a una amplitud de deformación constante a varios campos eléctricos. La curva A es la deformación, la B el esfuerzo cortante con E = 0, la C es el esfuerzo de corte con E = 1.0 kV/mm y la D es el esfuerzo de corte con E = 2.5 kV/mm. (La curva D es ¼ de la escala de las otras curvas).

2.5 kV/mm el material ER se transforma de un cuerpo viscoso a uno viscoelástico lineal y luego a uno viscoelástico no lineal. Además, las propiedades de la energía



almacenada y la energía disipada del material ER dependen fuertemente de la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Una segunda técnica para observar el efecto del campo eléctrico bajo cargas cíclicas es analizando los ciclos de esfuerzo cortante – deformación cortante (ciclos de histéresis) para estos materiales a una amplitud y frecuencia de deformación constantes, mientras se varía la intensidad del campo eléctrico. En la figura 1.14 se muestra una secuencia de ciclos de histéresis generados cuando el material ER se deforma como un cuerpo viscoelástico^[33].

Cuando la intensidad del campo eléctrico aumenta, el área dentro del ciclo de histéresis y el ángulo que hace su eje mayor con la abscisa también se incrementan. Los ciclos de histéresis son todos elípticos, lo cual sugiere una respuesta viscoelástica lineal del material. La componente viscosa (energía disipada) se determina mediante el área dentro del ciclo y la componente elástica (energía almacenada) por la inclinación del eje mayor.



Fig. 1.14 Ciclos de histéresis para un material ER sometido a una deformación de 0.001 con amplitud de 300 Hz. La curva A es en ausencia de campo, B en E = 1.00 kV/mm y C en E = 2.50 kV/mm.



La existencia de una transición en la deformación limita la aplicabilidad de las matemáticas de la viscoelasticidad lineal para cuantificar las propiedades de almacenamiento y disipación de energía del material ER. La cantidad de energía disipada por el material durante un ciclo de deformación, sin importar si la respuesta del material, es viscoelástica lineal o no lineal, puede obtenerse generando un ciclo de histéresis. La energía disipada por estos materiales se obtiene calculando el área dentro del ciclo. Los ciclos de histéresis registrados para un material ER sometido a una deformación de frecuencia y amplitud moderada, y en ausencia de campo eléctrico, es elíptica y el eje mayor del ciclo es paralelo a la abscisa; esta respuesta es indicativa de un material viscoso^[33] (Fig. 1.15A). Cuando el material ER se somete a una intensidad de campo de 1.00 kV/mm, el área dentro del ciclo se incrementa, y el ángulo formado entre su eje mayor y la abscisa aumenta (Fig. 1.15B). El incremento de área dentro del ciclo sugiere que el material disipa más energía, mientras que el incremento en el ángulo se relaciona con las propiedades de almacenamiento que posee el material ER. Si continuamos aumentando la intensidad del campo eléctrico obtenemos ciclos de histéresis que rodean áreas mayores, sugiriendo que el material disipa más energía (Figs. 1.15C y 1.15D).

Sin embargo, los ciclos ya no son elípticos y por tanto, el material ER se comporta como un material viscoelástico no lineal. Además, las propiedades de almacenamiento de energía del material no pueden calcularse cuando se registran ciclos de histéresis no elípticos. Por lo tanto, si la intensidad del campo eléctrico aplicado es suficientemente grande, se registran ciclos que indican una respuesta viscoelástica no lineal.





Fig. 1.15 Ciclos de histeresis reales registrados de un material ER bajo varios campos eléctricos. A: E = 0; B: E = 1.00 kV/mm; C: E = 2.00 kV/mm; D: E = 3.00 kV/mm.



1.4 COMPORTAMIENTO DIELÉCTRICO DE LOS FER

1.4.1. Polaridad de Materiales

La polaridad de los compuestos se da en virtud del tipo de átomos que lo conforman y del tipo de enlace químico presente.

El enlace polar se presenta cuando dos átomos unidos comparten electrones y sus núcleos están sujetos por una misma nube electrónica, la cual se distorsiona cuando la compartición electrónica de los núcleos es desigual, lo que promueve que la nube se vuelva más densa del lado de uno de los átomos, originando que el extremo del enlace se haga relativamente negativo en relación al otro. De lo anterior, se dice que una molécula es polar cuando el centro de carga negativo no coincide con el positivo. Dicha molécula es lo que constituye un dipolo, es decir, dos cargas iguales y opuestas y separadas en el espacio. La molécula posee un momento dipolar μ , definido como la magnitud de la carga "e", multiplicada por la distancia "d" existente entre los centros de cargas:

 $\mu = e * d \qquad (1.4)$

1.4.2. Teoría Dieléctrica

Cada material tiene un conjunto único de características eléctricas que dependen de sus propiedades dieléctricas.

Una de las propiedades dieléctricas importantes es la permitividad y es importante señalar que no es constante, pues cambia con la frecuencia del campo eléctrico, la temperatura, la orientación, la homogeneidad en la mezcla, la presión y la estructura molecular de los materiales.



Un material se clasifica como dieléctrico si tiene la habilidad de almacenar energía cuando se aplica un campo eléctrico. Si se aplica una fuente de voltaje en CD a través de un capacitor de platos paralelos y se coloca un material dieléctrico entre ellos se almacena más carga que en ausencia de dicho material, es decir en un vacío. El material dieléctrico incrementa la capacidad de capacitor para almacenar energía neutralizando cargas en los electrodos que, ordinariamente, contribuirían al campo eléctrico externo. La capacitancia con materiales dieléctricos se relaciona con la constante dieléctrica por:

$$k' = \frac{C}{C_0} \tag{1.5}$$

Donde k' es la constante dieléctrica del material, C es la capacitancia con el material y C_0 es la capacitancia sin el material.

Si se aplica un voltaje sinusoidal a través del mismo capacitor, la corriente resultante estará compuesta por una corriente de carga y una de pérdida que está relacionada con la constante dieléctrica.

$$k^* = k' - ik''$$
 (1.6)

La constante dieléctrica compleja (k^*) consiste en una parte real (k') que representa el almacenamiento y una parte imaginaria (k'') que representa las pérdidas.

La permitividad (ε) describe la interacción de un material con un campo eléctrico. La constante dieléctrica (k) es equivalente a la permitividad relativa (ε_r) o a la permitividad del espacio libre.



$$\varepsilon_{r}^{*} = k^{*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_{0}} - i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_{0}}$$
(1.7)

Donde ε_r^* es la permitividad relativa compleja y ε_0 es la permitividad del espacio libre (8.854x10⁻¹² F/m).

La parte real de la permitividad (ε_r) es una medida de la cantidad de energía proveniente de un campo externo que se almacena en un material. ε_r es >1 para la mayoría de los sólidos y líquidos. La parte imaginaria de la permitividad (ε_r) se llama factor de pérdida y es una medida de qué tan disipativo es el material para un campo eléctrico externo. ε_r es siempre mayor a cero y generalmente menor a ε_r . El factor de pérdida incluye los efectos de las pérdidas dieléctricas y la conductividad.

Cuando se representa la permitividad compleja como un diagrama vectorial simple (Fig. 1.16), los componentes de las partes real e imaginaría están 90° fuera de fase. El vector suma forma un ángulo δ con el eje real (ε_r). La pérdida relativa de un material es la razón de la energía perdida y la energía almacenada.



Fig. 1.16 Representación vectorial de la tangente de pérdidas^[45]

44



$$tg \quad \delta = \frac{k''}{k'} = \frac{\varepsilon_r^{"}}{\varepsilon_r'} = \frac{\varepsilon^{"}}{\varepsilon'}$$
(1.8)

1.4.2.1 Mecanismos Dieléctricos

Un material puede tener varios mecanismos dieléctricos o efectos de polarización que contribuyen a su permitividad total y además tiene un arreglo de transportadores de carga eléctrica que puede desplazarse por acción de un campo eléctrico. Las cargas se polarizan para compensar al campo, de tal forma que las cargas positivas y negativas se muevan en direcciones opuestas.

El efecto de cada mecanismo dieléctrico tiene una frecuencia de resonancia característica o frecuencia de relajación. Cuando la frecuencia aumenta, el mecanismo más lento deja de participar, permitiendo que los mecanismos más rápidos contribuyan al almacenamiento (ε_r). El factor de pérdida presentará los picos correspondientes en cada frecuencia crítica (Ver Fig. 1.17). El efecto resonante se asocia, en general, con la polarización electrónica o atómica y el efecto de relajación con la polarización orientada.

La polarización electrónica ocurre en átomos neutrales cuando un campo eléctrico desplaza al núcleo con respecto a los electrones que lo rodean. La polarización atómica ocurre cuando los iones adyacentes positivos y negativos se "estiran" por la acción del campo. Para muchos sólidos secos estos son los mecanismos de polarización dominantes en frecuencias de microondas, aunque la resonancia real ocurre a frecuencias mucho mayores, en el caso de la polarización electrónica a frecuencias de 10¹⁵ Hz y para la polarización atómica a 10¹² Hz.





Fig. 1.17 Respuesta de la frecuencia de mecanismos dieléctricos^[45]

La polarización orientada se origina por el hecho de que algunas moléculas tienen momentos dipolares permanentes, como en el caso del agua. Estos momentos se orientan de forma aleatoria en ausencia de campo, de tal forma que no exista la polarización. Bajo los efectos del campo eléctrico, los dipolos rotan para alinearse con éste provocando la polarización orientada. La rotación de los dipolos origina una variación en ε_r y $\varepsilon_r^{"}$ en la frecuencia de relajación, que por lo general ocurre en la región de microondas.

El tiempo de relajación (t_{relax}) es una medida de la movilidad de las moléculas que existen en un material. Es el tiempo requerido para que un sistema desplazado alineado en un campo eléctrico avance (exponencialmente) 1/e hacia su valor de equilibrio aleatorio. Los materiales líquidos y sólidos tienen moléculas que están en un estado condensado con una limitada libertad para moverse. Las moléculas giran lentamente y se aproximan en forma exponencial al estado final de la



polarización orientada con un tiempo de relajación t_{relax} . Cuando el campo se suspende la distribución aleatoria se restaura con la misma constante de tiempo.

$$f_{relax} = \frac{1}{2\pi \cdot t_{relax}} \tag{1.9}$$

A frecuencias por debajo de la relajación el campo eléctrico alterno es lo suficientemente débil para que los dipolos sean capaces de mantenerse sin cambios con las variaciones eléctricas. Debido a que la polarización es capaz de desarrollarse totalmente, la pérdida (ε_r^{*}) es directamente proporcional a la frecuencia. Cuando la frecuencia incrementa ε_r^{*} sigue incrementando, pero el almacenamiento (ε_r^{*}) empieza a disminuir, debido al desfasamiento entre la alineación de los dipolos y el campo eléctrico. Por arriba de la frecuencia de relajación, tanto ε_r^{*} como ε_r^{*} disminuyen, pues el campo es demasiado rápido para influir en la rotación de dipolos y por ello la polarización orientada desaparece. La relación de Debye puede modelar materiales que exhiben un tiempo de relajación único (Fig. 1.18). El tiempo de relajación para la polarización de Debye es^[45]:

$$t_{Debye} = \frac{\pi}{2\omega_e} A.e^{\frac{H}{kT}}$$
(1.10)

Donde $\pi/2\omega_a$ es el tiempo promedio requerido por una molécula excitada para girar de una dirección de equilibrio a otra, *A* es un factor que sólo varía lentamente con la temperatura *T*, *H* es la barrera de energía entre las dos posiciones de equilibrio y *k* es la constante de Boltzman.



Isopropyl Alcohol



Fig. 1.18 Mediciones del alcohol isopropílico que muestran la polarización orientada^[45]

La polarización electrónica, atómica y la orientación de ésta ocurren cuando las cargas están enlazadas localmente en átomos, moléculas o estructuras de sólidos o líquidos. También existen los transportadores de carga que pueden migrar una distancia a través del material cuando se aplica un campo eléctrico de baja frecuencia. La polarización interfacial ocurre cuando se impide el movimiento de estas cargas en migración, las cuales se atrapan en las interfaces del material. La distorsión del campo originada por la acumulación de estas cargas incrementa la capacitancia total de un material, lo cual se presenta como un incremento en ε_{r}^{i} .

Las mezclas de materiales con regiones de conducción que, eléctricamente, no están en contacto unas con otras (se hayan separadas por regiones no conductoras tales como una fase gaseosa) exhiben el efecto de Maxwell-Wagner a bajas frecuencias (Fig. 1.19), en las cuales las cargas tienen tiempo para



acumularse en las fronteras de las regiones no conductoras, originando que ε'_r se incremente. A frecuencias mayores el desplazamiento de cargas es pequeño comparado con las dimensiones de la región conductora. Cuando la frecuencia aumenta ε'_r disminuye y las pérdidas exhiben la misma pendiente 1/f como una conductividad iónica normal. El tiempo de relajación característico del efecto de Maxwell-Wagner de un sistema en el cual $\sigma_p \rangle \sigma_L$, puede expresarse como:

$$t_{MW} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_L^*}{\sigma_p + 2\sigma_c} \approx \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_p^* + 2\varepsilon_L^*}{\sigma_p}$$
(1.11)

En esta relación el subíndice "L" se refiere a la fase continua o líquida y el subíndice "p" a la partícula o fase dispersa.

Para entender qué es lo que origina el fenómeno ER, de tal manera que éste pueda ser aplicado, se han propuesto muchos modelos, algunos de los cuales están basados en la orientación de la polarización o en la polarización de Maxwell-Wagner. El primer tipo de modelo se conoce como de polarización electrónica idealizada y está basado en la polarización orientada. Este tipo de modelo parte de la suposición de que los FER pueden describirse como esferas dieléctricas duras, monodispersas y neutralmente flotantes (con constante dieléctrica real ε_p y diámetro d) dispersas en una fase continua newtoniana (con constante dieléctrica ε_L y viscosidad η_L). Ambas fases se suponen sin carga y con conductividad cero.

Desafortunadamente, estos modelos no son capaces de explicar todos los resultados experimentales.





Fig. 1.19 Mediciones del tabaco mostrando el efecto de Maxwell-Wagner^[45]

Para determinar si el efecto de polarización dominante es el de orientación o el Maxwell-Wagner, Hao y colaboradores^[45] observaron la oxidación de dos tipos de FER (partículas de poliacrilonitrilo y alumino-silicato en aceite de silicón) y prepararon dos partículas de alumino-silicato diferentes. Al analizar la tangente de pérdidas vieron que la discrepancia apareció a frecuencias por debajo de 10³ Hz. Como se ve en las figuras 1.17 y 1.20, en estas frecuencias la polarización de Maxwell-Wagner podría ser dominante (si la conductividad es suficientemente alta).

A partir del hecho de que las dos suspensiones diferentes de alumino-silicato sólo tuvieron diferencias en conductividad ($6.0 \times 10^{-7} \text{ y} 8.4 \times 10^{-10} \text{ S/m}$) y en tiempos de relajación (0.6 0.22 ms) concluyeron que es la polarización interfacial la que gobierna el efecto ER.





Fig. 1.20 Constante y dispersión dieléctricas de un sistema heterogéneo vs. frecuencia^[45]

1.4.3. Conductividad de Materiales

La conductividad eléctrica es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista funcional de los materiales. La eficiencia con la que la energía eléctrica se transmite depende de ella y se sabe que está relacionada con el calentamiento del material. La necesidad de materiales superconductores también ha hecho que se preste cada vez más atención a esta materia. Los valores de la conductividad para materiales típicos pueden ser encontrados en múltiples referencias, pero se debe tomar en cuenta que aún pequeñas variaciones en la composición afectan esta propiedad, de manera que los datos para los materiales



con los que un investigador trabaja en el laboratorio normalmente no están disponibles.

La conductividad eléctrica de un material se define como su capacidad para transferir carga eléctrica (transporte de electrones). Los conductores eléctricos pueden ser de dos tipos: conductores metálicos o electrónicos y conductores iónicos o electrolíticos. Las suspensiones pertenecen al segundo tipo y el hecho de que conduzcan la electricidad se debe al movimiento de los iones en disolución, los cuales transfieren los electrones a la superficie de los electrodos para completar el paso de corriente^[46].

La conductividad eléctrica depende del voltaje aplicado, del tipo, número, carga y movilidad de los iones presentes y de la viscosidad del medio en el que se encuentran.

La ecuación básica de la conducción es^[46]:

$$\sigma = q.g.z \tag{1.12}$$

Donde:

σ es la conductividad, q es la carga, g es la concentración de carga, y z es la movilidad.

La unidad de conductividad en el Sistema Internacional (SI) es el siemens por metro (S/m).

52


1.4.4 Comportamiento Dieléctrico Experimental de los FER

En las figuras 1.21a y 1.21b^[47] se muestran los comportamientos de la permitividad y el factor de pérdida en función de la frecuencia para un grupo de emulsiones y suspensiones que se especifican de la siguiente manera: E1 y E2 son emulsiones de aceite de silicón (Spectrum 1000) y parafina clorada (Paraclor S-52, Charlotte Chemical Inc.) al 8 y 16% Vol. respectivamente. El resto son suspensiones compuestas por las emulsiones E1 y E2 más partículas de sílice de forma irregular (Merck 60, 0.015-0.040 mm) con una fracción volumétrica de $\phi = 0.02$ y además una suspensión de aceite de silicón y sílice en la misma fracción volumétrica.

Según Rejón y colaboradores^[38] las suspensiones preparadas a partir de las emulsiones E1 y E2, muestran un incremento en la permitividad con la adición de las partículas de sílice. El máximo observado en los datos de pérdida dieléctrica refleja un proceso de relajación de tipo Debye, pero es probable que los picos de relajación que se presentan a bajas frecuencias puedan atribuirse al tipo de polarización interfacial de Maxwell-Wagner. En general, los tiempos de relajación dependen fuertemente de las cantidades relativas de la fase dispersa en la composición. Las emulsiones E1 y E2 tienen tiempos de relajación menores que las suspensiones preparadas a partir de ellas.

En la figura $1.22^{[47]}$ presentamos ahora el comportamiento del factor de pérdida de una suspensión de aceite de silicón (Spectrum 100) y partículas de sílice de forma irregular (Merck 60, 0.015-0.040 mm) en dos concentraciones, una diluida ($\phi = 0.030$) y otra más concentrada ($\phi = 0.16$).



de Materiales

Fig. 1.21 Propiedades dieléctricas de suspensiones de sílice ($\phi = 0.02$) y emulsiones E1 y E2. a) Factor de pérdida, b) Permitividad^[47]



Fig. 1.22 Factor de pérdida vs frecuencia del S100 a dos distintas concentraciones

Rejón y colaboradores^[38] encontraron que una característica muy interesante de la suspensión diluida es la presencia de un pico de relajación en la variación de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia con una magnitud de 0.88,



localizada entre los 40 y 60 Hz. A una concentración mayor ($\phi = 0.16$) el pico de relajación se desplaza a una frecuencia más alta (~1000 Hz) y su magnitud ha crecido el doble en comparación con la suspensión diluida.

Hao y colaboradores^[45] propusieron el modelo del factor de pérdida dieléctrica para entender el mecanismo ER basados en descubrimientos experimentales. En este modelo se enfatizaron dos procesos dinámicos. El primero es el proceso de polarización de la partícula, en el que domina la constante dieléctrica de la partícula. El segundo, el giro que le permite a las partículas alinearse con la dirección del campo eléctrico. Este último se determina mediante el factor de pérdida y es el más importante, porque distingue a las partículas electro-reológicas de las partículas no electro-reológicas, pues ambas pueden polarizarse bajo un campo eléctrico, pero únicamente las partículas electro-reológicas pueden reorientarse en la dirección del campo eléctrico, formando puentes fibrilados entre los dos electrodos. La posible explicación para lo anterior es que las partículas electro-reológicas en comparación con las no electro-reológicas tienen una tangente de pérdida dieléctrica de aproximadamente de 0.1 a 1000 Hz, que puede generar una gran cantidad de carga superficial. Las partículas no electroreológicas no pueden adquirir suficiente carga superficial debido a su bajo factor de pérdida dieléctrico.



1.5. COMPORTAMIENTO ESTRUCTURAL DE LOS FER

La actividad electro-reológica implica la polarización y subsecuente interacción entre las partículas suspendidas. En condiciones de reposo dichas partículas originan una estructuración extensiva mediante la formación de fibrilas que dan origen a la resistencia mecánica del estado sólido^[6,48].



Fig. 1.23. Formación de estructuras fibrilares por acción del campo eléctrico^[32]

La estructuración de los FER en reposo bajo la aplicación de campo eléctrico (ver figura 1.23) fue descubierta por observación microscópica directa y ha sido este tipo de observación el que se ha repetido con una gran variedad de fluidos^[32]. Las dificultades inherentes a la observación directa consisten en que la mayoría de los fluidos son opacos y para visualizar los efectos de la aplicación del campo es necesario usar espesores muy delgados entre los electrodos o concentraciones muy bajas de partículas.

También se ha intentado estudiar la estructuración de los FER mediante dispersión de luz, pero los resultados son poco satisfactorios, pues los FER son demasiado turbios. Este problema se ha superado utilizando micro esferas de sílice o de cristal y ajustando el índice de refracción del fluido base^[33].



Por el microscopio puede observarse que es el campo eléctrico el que inicia el movimiento de las partículas relacionadas con el fluido, provocando que las partículas no isodiamétricas orienten su eje mayor a lo largo de las líneas del campo de fuerza^[49]. Las partículas cercanas se aproximan unas a otras y se orientan a lo largo de las líneas de fuerza formando un puente desde uno o ambos electrodos. Al mismo tiempo las partículas individuales saltan desde un electrodo, o las partículas adyacentes a él, lo hacen hacia el otro electrodo, uniendo así al puente que se está formando. Estas vibraciones naturales de las partículas a lo largo de las líneas del suspensión ER se convierte en la estructura fija del puente que une a los electrodos. El flujo se caracteriza por un movimiento no uniforme de puentes intactos a lo largo de la separación de las placas, su destrucción, la oscilación activa de las partículas, la creación de nuevos puentes, etc.

En muchos de los fluidos, el mecanismo primario que compite con la fibrilación es la migración hacia uno o ambos electrodos. En varios fluidos, la tendencia de las partículas de revestir los electrodos suplanta totalmente a la fibrilación. La fuerza conducente para esta aparente separación de fase se origina por un decremento en la energía del sistema^[50].

En las figura 1.24 se muestran las características estructurales observadas en la emulsión E1^[38] ya mencionada anteriormente, a 0.50 y 2.50 kV/mm.

Las emulsiones generan diferentes tipos de micro estructuras dependientes del tiempo. La emulsión E1 presenta una baja respuesta a campos pequeños, mientras que la emulsión E2 (ver figura 1.25) muestra la coalescencia de gotas, proporcionando una mejor respuesta. Cuando se incrementa el voltaje a 2.50 kV/mm en la emulsión E1, la amplitud de las estructuras en las columnas

57



alargadas es menor que la de las estructuras generadas en la emulsión E2, lo cual puede explicar la mayor resistencia a la ruptura a velocidades de corte mayores, observada en la emulsión E2.



a) 0.50 kV/mm

b) 2.50 kV/mm

Fig. 1.24 Comportamiento estructural de la suspensión E1 al variar la intensidad del campo eléctrico: a) 0.50 kV/mm y b) 2.50 kV/mm^[38]

La adición de partículas sólidas a estas emulsiones (E1 y E2) genera las estructuras mostradas en la figura 1.26. La suspensión basada en la emulsión E2 produce estructuras con columnas más gruesas y, por tanto, un efecto ER mayor, lo cual revela interacciones más grandes entre la parafina clorada que compone la emulsiones y las partículas de sílice.

En el caso del efecto ER negativo observado en algunas emulsiones, se ha observado^[22] que se debe a la presencia de una fase dispersa con una conductividad mayor, inmersa en una fase continua menos conductora ($\sigma_p \gg \sigma_L$). En suspensiones ER convencionales, también se ha reportado^[28] la dependencia bien de las discrepancias entre las propiedades eléctricas de las partículas y el fluido base o de las condiciones en las que se aplica el campo, tales como la magnitud y la frecuencia. En ausencia de corte, las observaciones microscópicas^[38], muestran la migración de partículas hacia el electrodo positivo



bajo la acción del campo eléctrico (electroforesis), de lo cual se forma una estructura de dos zonas entre los electrodos, una rica en la fase líquida y la otra en partículas. El grosor de la zona rica en la fase líquida se incrementa con el campo eléctrico, lo cual origina una disminución del esfuerzo cortante, produciendo la respuesta ER negativa.



a) 0.50 kV/mm

b) 2.50 kV/mm

Fig. 1.25 Comportamiento estructural de la suspensión E2 al variar la intensidad del campo eléctrico: a) 0.50 kV/mm y b) 2.50 kV/mm^[38]







Por otro lado, cuando las partículas dieléctricas poseen una permitividad diferente a la del fluido base y se someten a un campo eléctrico uniforme, éstas se polarizan y el campo local se distorsiona. Una vez polarizadas, las partículas migran hacia las zonas en donde la intensidad de campo es mayor, lo cual origina la formación de las estructuras fibrilares (dielectroforesis). Si la permitividad de las partículas es mucho mayor a la de la fase líquida ($\varepsilon_p >> \varepsilon_L$), la migración de las partículas también forma dos zonas, una rica en la fase dispersa y la otra en la fase líquida, lo cual también origina un efecto ER negativo.



CAPÍTULO II

MODELOS PROPUESTOS PARA EL FENÓMENO ELECTRO-REOLÓGICO

Generalmente se acepta que el fenómeno electro-reológico se origina de la polarización de partículas inducida por un campo eléctrico^[2,34]. Aunque se han propuesto muchos modelos^[51-55] para la interacción de un campo eléctrico con partículas suspendidas en un fluido bajo corte, no hay un mecanismo considerado general para este fenómeno. Esto es desafortunado ya que el entendimiento del mecanismo es necesario para optimizar adecuadamente las composiciones de un fluido para aplicaciones específicas. Recientemente se han hecho intentos para validar estos modelos correlacionándolos con datos experimentales. Las interpretaciones teóricas propuestas para las interacciones entre partículas que ocurren en los materiales ER incluyen el modelo de la fibrilación, de la doble capa distorsionada, del puente de agua y la polarización de partículas, entre otros.

2.1 MECANISMO DE FIBRILACIÓN

Antes de discutir los posibles mecanismos del fenómeno electro-reológico, es importante comprender la reestructuración física de los componentes de un material ER, que ocurre cuando dicho material se expone a un campo eléctrico. Los primeros trabajos de Winslow^[4,6] demostraron la formación de masas fibrosas cuando las partículas suspendidas en aceites de baja viscosidad se exponen a un campo eléctrico. Esta fibrilación inducida es similar a la orientación de partículas cuya ocurrencia se ha observado en partículas coloidales cargadas, en partículas de silicón en medio acuoso^[56] y en varios sistemas biológicos^[57]. Winslow sugirió que la atracción mutua de partículas esféricas en regiones de alta intensidad de campo eléctrico conduce a la formación de cadenas entre los electrodos. También observó que la fibrilación inducida en materiales ER fue similar a la que se indujo por medios magnéticos en suspensiones de hierro^[58]. Muchos investigadores subsecuentes han



atribuido a esta fibrilación^[53,59-63] el comportamiento observado de varias suspensiones de partículas con una corriente directa continua, pulsatoria o un campo eléctrico de corriente alterna.

Cuando las partículas dieléctricas que tienen una permitividad diferente a la del fluido en el cual están suspendidas se someten a un campo eléctrico uniforme, las partículas se polarizan y el campo local se distorsiona. La migración de estas partículas polarizadas hacia áreas con mayor intensidad de campo, fenómeno que Pohl^[64] llamó dielectroforesis, promueve la formación de estructuras fibrilares entre los electrodos. Estas cadenas de partículas se mantienen formadas por fuerzas entre las partículas y pueden tener suficiente resistencia para inhibir o evitar que el fluido fluya. En presencia de un esfuerzo de corte, el equilibrio que se establece entre la formación y la ruptura de cadenas entre los electrodos^[54,65] corresponde al esfuerzo de cedencia definido en el modelo del plástico de Bingham. Cuando el campo eléctrico se remueve, las partículas vuelven a su distribución aleatoria, permitiendo que continúe el flujo del fluido. En la figura 2.1 se esquematiza el modelo de la fibrilación.



Fig. 2.1 Representación del modelo de la fibrilación^[8]

La crítica primaria de la fibrilación de partículas ha sido que la cantidad de tiempo requerida para la migración de masa no se correlaciona con el tiempo de respuesta de milisegundos observado para el efecto ER. Es esta crítica la que originó que Klass y Martinek^[8] propusieran la distorsión de una doble capa como una explicación para



este fenómeno. Recientemente se ha reportado que en suspensiones muy diluidas sometidas a pequeños campos eléctricos, el movimiento de partículas puede observarse por no menos de 20 segundos^[52]. Esta observación no debe confundirse con la fibrilación de partículas que ocurre en materiales ER típicos que contienen una alta concentración de partículas. En estos materiales, las partículas necesitan moverse únicamente una distancia equivalente a una fracción del diámetro de la partícula, por ejemplo micrones, para formar cadenas. El rearreglo de las masas fibriladas a bajas velocidades de corte por ruptura o reformación de fibras creadas por la interacción de partículas ha sido observada en investigaciones recientes utilizando técnicas de visualización de flujo^[54]. A un alto nivel de deformación, se presenta la formación de una región fluida y una sólida, manteniéndose intacta la estructura de la fibra dentro de la región sólida.

2.2 TEORÍA DE LA DOBLE CAPA

Como ya se mencionó, fueron Klass y Martinek^[7,8] los primeros en proponer la polarización inducida de una doble capa rodeando a cada partícula individual en el fluido, como un mecanismo plausible para el fenómeno ER. Esta doble capa puede definirse como la distribución asimétrica de cargas originada por la influencia de un potencial externo. Klass pensó que el proceso de fibrilación sería más lento comparado con el tiempo de respuesta ER y por tanto, el modelo de fibrilación es inadecuado para describir el fenómeno ER. Si hay agua en la suspensión ER, cada partícula debería estar rodeada por la doble capa eléctrica (DCE). La DCE podría polarizarse y distorsionarse. Las DCE distorsionadas se traslaparían unas con otras generando fuertes fuerzas de repulsión electrostáticas y provocando con ello el efecto ER. Uejima^[29] desarrollaron un modelo más detallado de la DCE para explicar la dependencia del efecto del agua, la frecuencia del campo y la temperatura. El efecto ER puede mejorarse, si el transportador de cargas se moviera únicamente dentro de la región difusa, mientras que se debilitaría si este transportador se transfiriera entre partículas. Sin embargo, el modelo de la DCE es incapaz de



explicar cómo el traslape de las DCE puede provocar un incremento en las propiedades reológicas de varios órdenes de magnitud.



Fig. 2.2. Dos formas para visualizar la doble capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

En la figura 2.2^[66] podemos visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de un coloide cargado y esto nos sirve para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas se sacan repentinamente. Analicemos primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la suspensión. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente



alrededor de la superficie del coloide: esta capa de contra-iones se conoce como capa de Stern.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la suspensión.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que conforman la doble capa.

2.3 MECANISMO DEL PUENTE AGUA / SURFACTANTE

Stangroom propuso que el agua actúa como un puente entre partículas mediante un proceso de electro-ósmosis^[59,67], sugiriendo que los requerimientos mínimos necesarios para que un material exhiba una respuesta ER incluyen la presencia de un líquido hidrofóbico, una partícula porosa e hidrofílica y una cantidad apreciable de agua absorbida en la partícula. Este mecanismo supone que los iones atrapados dentro de los poros de la partícula incrementan su movilidad disolviéndose en el agua. En presencia de un campo eléctrico, estos iones móviles mueven la capa de agua que rodea a la partícula hacia el electrodo cargado opuestamente. Por lo tanto, un extremo de la partícula se sobresatura con agua. El traslape de agua entre las partículas se considera como un puente o "unión" que causa el efecto ER. El agua y los iones regresan a los poros dentro de la partícula hasta que se remueve el campo eléctrico, lo cual resulta en la disipación del dipolo inducido. Aunque es posible que



este mecanismo esté activo en sistemas que inherentemente contienen agua, el desarrollo de materiales ER que contienen partículas semiconductoras^[68], sulfato hidratado de litio^[69] y aluminosilicatos sustancialmente anhídridos han eliminado la posibilidad de la presencia de agua, siendo ésta un prerrequisito para la observación del efecto ER. Kim^[23] observó un puente similar del surfactante. See^[70] y colaboradores, modificaron ligeramente esta teoría para considerar la distribución de energía electrostática en el área que rodea a las partículas.

2.4 MECANISMO DE POLARIZACIÓN DE PARTÍCULAS

Varios autores han propuesto un tercer mecanismo, la polarización de partículas, para explicar los mismos aspectos del fenómeno ER, como ya se ha descrito con anterioridad. Hay 5 modos reconocidos por medio de los cuales puede ocurrir la polarización de partículas en un material ER^[71]. El más común de estos modos llamado polarización electrónica, surge de las pequeñas distorsiones que ocurren en la distribución de cargas negativas y positivas de los átomos. Aunque la contribución de la polarización electrónica a la polarización total de la partícula es pequeña, puede influir directamente en la constante dieléctrica de la partícula. Otro factor que contribuye a la constante dieléctrica de la partícula es el movimiento dentro de la red sólida de átomos cargados cuando se someten a un campo eléctrico, este tipo de polarización, llamada polarización atómica, contribuye a la constante dieléctrica de partículas inorgánicas para ser mayores que las de las partículas orgánicas, en virtud del tipo de enlace que presentan las sustancias de esta naturaleza. La ocurrencia de una forma de polarización rotacional, llamada polarización bipolar, es posible si la partícula contiene átomos que poseen un dipolo permanente. Esta forma de orientación de la partícula puede jugar un rol importante en la polarización de las macromoléculas. Un cuarto mecanismo de polarización, llamado polarización nomádica, ocurre por el movimiento de cargas generadas térmicamente en una partícula sobre varios intersticios de red. Este tipo de polarización puede implicar el movimiento de electrones ("hiper electrónico") o protones ("hiper protónico"). Debe hacerse notar que el efecto de polarización inducido por este modo nomádico puede



ser bastante grande comparado con los modos de polarización electrónica o atómica. El modo final de polarización surge del amontonamiento o acumulación de cargas en las interfaces entre las partículas y se conoce como polarización interfacial o de Maxwell-Wagner. En este modo, las cargas, electrónicas o iónicas, son libres de migrar de un lado de la partícula a otro. Tal movimiento global de cargas conduce a la creación de enormes momentos dipolares. La migración de las cargas puede darse a través del volumen real de la partícula o por las áreas superficiales exterior o interior. Para una partícula altamente porosa con un área superficial interior grande, la distinción entre conducción volumétrica y superficial no es particularmente crucial. La polarización interfacial generalmente ocurre en sistemas no homogéneos donde varios materiales poseen diferentes conductividades y las cargas tienen libertad de movimiento. Desde una perspectiva macroscópica, es difícil distinguir a la polarización interfacial de la polarización intrínseca electrónica y de la atómica. En la figura 2.3 se muestran los mecanismos principales de polarización.



Fig. 2.3 Principales mecanismos de polarización



2.5 MODELO DE CONDUCCIÓN.

Debido a muchas limitaciones del modelo de polarización se hicieron algunas modificaciones, con el fin de explicar mejor el comportamiento de los FER. Se consideró que la diferencia de conductividades entre la partícula y el medio líquido, más que la diferencia de las constantes dieléctricas era un factor dominante para una frecuencia de corriente directa^[74-76]. Sin embargo, el modelo de polarización

68



generalizado es todavía muy pobre en muchos aspectos por ejemplo, no podría explicar por qué en algunas suspensiones ocurre un efecto ER negativo. Por ello, Atten^[76] y Foulc^[77] propusieron un modelo de conducción en el cual se pensó que el efecto ER era determinado por la relación de conductividad de la partícula al líquido $\frac{\sigma_p}{\sigma_L}$, si σ_p es mayor que σ_L ; y si σ_p es menor que σ_L , se esperaría un efecto ER negativo.

El modelo de conducción puede explicar exitosamente el fenómeno ER que no es posible explicar usando el modelo de polarización y además, puede predecir cómo la suspensión ER depende de la densidad, el esfuerzo de cedencia y la temperatura. Sin embargo Khusid y Acrivos^[79] indicaron que el modelo de conducción sólo puede ser utilizado en los casos en que la estructura de la suspensión se ha formado completamente. Sin embargo no puede dar una explicación de un fenómeno dinámico, como el tiempo de respuesta. Más importante aún es que algunos resultados experimentales arrojan evidencia en contra de este mecanismo. Por ejemplo, una suspensión de hidróxido de magnesio y polimetilfenilsiloxano debería exhibir un efecto ER positivo de acuerdo al modelo de conducción, sin embargo, muestra un obvio efecto ER negativo^[80].

El inconveniente de los modelos de polarización y de conducción es que ambos son estáticos, y no toman en cuenta los procesos dinámicos que ocurren en los FER. Khusid^[79] consideró los efectos dinámicos en los fluidos electro-reológicos y examinó los efectos de la conductividad en los procesos de polarización interfacial y en los procesos de agregación de partículas de campo eléctrico inducido. De esto se derivó una teoría cualitativa, y es mucho más poderosa que los modelos de polarización y de conducción, aún así todavía existen algunas discrepancias con los resultados experimentales. Las presunciones de Khusid no son siempre válidas para los FER, pues asumió que tanto las partículas dispersas y el medio líquido no tienen dispersión dieléctrica intrínseca, y que la variación del campo eléctrico aplicado es muy lenta comparada con la velocidad de polarización.



2.6. MODELO DEL FACTOR DE PÉRDIDA DIELÉCTRICO.

Hao y colaboradores^[81-83] propusieron este modelo para entender el mecanismo ER basado en sus descubrimientos experimentales. En este modelo se enfatizaron dos procesos dinámicos. El primer es el proceso de polarización de la partícula, en el cual domina la *constante dieléctrica* de ésta. El segundo es el giro de la partícula, es decir, que ésta una vez polarizada puede ser capaz de alinearse en dirección del campo eléctrico (Fig. 2.4). Este último proceso está determinado por el *factor de pérdida* y es el más importante, pues distingue las partículas electro-reológicas de las no electro-reológicas. En otras palabras, tanto las partículas electro-reológicas como las no electro-reológicas pueden polarizarse bajo la acción de un campo eléctrico. Sin embargo, las partículas electro-reológicas, a diferencia de la no electro-reológicas, pueden reorientarse en dirección de éste, formando puentes fibrilados entre los dos electrodos.



Fig. 2. 4. Ilustración esquemática del comportamiento de las partículas electro-reológicas y no electro-reológicas antes y después de la aplicación de un campo eléctrico. (a) Partículas electro-reológicas; (b) partículas no electro-reológicas^[83]



La posible explicación de esto es que, comparativamente, las partículas electroreológicas tienen una tangente de pérdida dieléctrica de aproximadamente de 0.1 a 1000 Hz, que puede generar una cantidad grande de carga superficial. La partícula podría incluso girar bajo un campo eléctrico débil^[82]. Las partículas no electroreológicas no podrían ganar suficiente carga superficial debido a su bajo factor de pérdida dieléctrico.

Con el propósito de entender por qué es necesario un factor de pérdida grande para obtener una respuesta electro-reológica, se desarrolló una aproximación teórica^[83]. Puesto que un FER cambia desde un estado estable (partículas distribuidas al azar en el medio líquido) a un estado sólido (red de cadenas fibrilares tetragonales centradas en el cuerpo), la entropía del sistema ER puede disminuir dramáticamente. Con base en esto, Hao^[83] Ilegó teóricamente a la conclusión de que el valor máximo de la tangente del factor de pérdida dieléctrico debe ser mayor que 0.10, lo cual concuerda bien con el criterio empírico considerado antes^[44].

El criterio para el efecto ER positivo y el efecto ER negativo fueron derivados de la suposición de que la polarización interfacial contribuiría principalmente al efecto ER. Asumiendo que la constante dieléctrica estática del medio líquido y de la partícula son ε_{sm} , y ε_{sp} , respectivamente, y T es la temperatura, ocurrirá un fuerte efecto ER positivo si: $\varepsilon_{sp} > 4\varepsilon_{sm}$ y $d\varepsilon_{sp} / dT > 0$. Se espera un efecto electro-reológico débil o ninguno si: $\varepsilon_{sp} < 4\varepsilon_{sm}$, $d\varepsilon_{sp} / dT < 0$, y se satisface la ecuación 2.1; se anticipa un efecto electro-reológico negativo si: $\varepsilon_{sp} < 4\varepsilon_{sm}$, $d\varepsilon_{sp} / dT < 0$, y se satisface la ecuación 2.1; se anticipa ecuación 2.2^[83].

$$\frac{d\varepsilon_{sp}/dT}{d\varepsilon_{sm}/dT} \langle \frac{(1+3\phi)(2\varepsilon_{sm}+\varepsilon_{sp})^3 + 54\phi^2\varepsilon_m(\varepsilon_{sp}^2 - 1.5\varepsilon_{sm}\varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sm}^2)}{27\phi^2\varepsilon_{sm}^2(\varepsilon_{sp} - 4\varepsilon_{sm})}$$
(2.1)



$$\frac{d\varepsilon_{sp} / dT}{d\varepsilon_{sm} / dT} > \frac{(1+3\phi)(2\varepsilon_{sm} + \varepsilon_{sp})^3 + 54\phi^2 \varepsilon_m (\varepsilon_{sp}^2 - 1.5\varepsilon_{sm} \varepsilon_{sp} - \varepsilon_{sm}^2)}{27\phi^2 \varepsilon_{sm}^2 (\varepsilon_{sp} - 4\varepsilon_{sm})}$$
(2.2)

Si ε_{sp} es menor que $4\varepsilon_{sm}$, sería improbable físicamente que $d\varepsilon_{sp}$ / dT fuera menor que cero, de esta manera se haría posible un efecto ER negativo en estas condiciones.



CAPÍTULO III CORRELACIÓN ENTRE PROPIEDADES REOLÓGICAS Y DE AMORTIGUAMIENTO

3.1 AMORTIGUACIÓN

Todos los materiales reales, de una u otra forma exhiben una desviación del comportamiento elástico ideal, incluso a muy pequeños valores de deformación. Bajo deformación cíclica, estas desviaciones se convierten en pérdidas de energía irreversibles en el material. Las causas de estas pérdidas son muchas e incluyen: la transferencia irreversible de energía mecánica en calor, el crecimiento de grietas y otros defectos y la deformación microplástica de cristales, por mencionar sólo unas cuantas. Para definir este fenómeno se han sugerido varios términos incluyendo la amortiguación, la disipación de energía, la elasticidad imperfecta y la fricción interna.

La amortiguación es el proceso por el cual la vibración disminuye en forma estable su amplitud^[84]. Ésta ocurre cuando la energía cinética y de deformación de un sistema vibratorio se disipan mediante varios mecanismos, tales como calor o fricción. La figura 3.1 muestra la respuesta al desplazamiento de estructuras amortiguadas y sin amortiguar. La estructura no amortiguada mantiene la oscilación permanentemente con la misma amplitud y periodo, mientras que en la estructura amortiguada estos factores decrecen gradualmente con el tiempo.

El movimiento de la mayoría de los sistemas de oscilación libre eventualmente disminuye y se reduce a cero con el tiempo. La vibración libre ocurre cuando una estructura se lleva fuera de su equilibrio estático y se le permite vibrar sin interferencia de fuerzas externas^[84].

73





Fig. 3.1. Efectos de la amortiguación en la vibración libre

En la figura 3.1 también se ilustran las llamadas curvas envolventes (líneas punteadas) que tocan a la curva tiempo-desplazamiento en puntos ligeramente a la derecha de sus valores máximos^[84]. La ecuación $\pm \rho e^{\zeta \omega_n t}$ denota el decaimiento de las curvas envolventes. El periodo T del sistema puede determinarse a partir de la gráfica tiempo-desplazamiento, midiendo el tiempo requerido para completar un ciclo de vibración. La razón a la que decae el movimiento en la vibración libre se controla mediante la razón de amortiguamiento ζ , la cual es una medida adimensional del amortiguamiento expresada como un porcentaje del amortiguamiento crítico. La figura 3.2 muestra la respuesta de vibración libre de varios sistemas variando los niveles de la razón de amortiguamiento. Podemos observar que la disminución de la amplitud de la vibración es más rápida que el incremento del valor de la razón de amortiguamiento.



El decremento logarítmico, δ , es una medida del amortiguamiento mecánico y se calcula a partir del logaritmo natural de la razón de amplitudes de dos oscilaciones cualquiera (U_i y U_{i+j}), además está correlacionada con la razón de amortiguamiento mediante:

$$\delta = \ln \frac{U_i}{U_{i+i}} = 2\pi\zeta \tag{3.1}$$



Fig. 3.2. Vibración libre de sistemas con diferentes niveles de amortiguamiento



3.2 AMORTIGUADORES ELECTRO-REOLÓGICOS

Los amortiguadores pueden diseñarse para ser pasivos (amortiguadores de aire), activos (motores) o semiactivos (cilindros hidráulicos con orificio de diámetro controlable). Los amortiguadores semiactivos son los más atractivos para los diseñadores ya que proporcionan el funcionamiento de los amortiguadores activos, mientras consumen sólo una fracción de la potencia requerida por estos^[85].

Los fluidos electro-reológicos son altamente receptivos para un control eficiente de la transmisión de fuerzas y son potencialmente útiles para aplicaciones en sistemas hidráulicos y dispositivos automotrices, tales como: embragues, cojinetes de motores y absorbedores de impacto.

Recientemente se han propuesto muchos tipos de amortiguadores electroreológicos semiactivos para la atenuación de varios sistemas dinámicos incluyendo la suspensión en vehículos. Mediante la realización de experimentos se ha demostrado que las vibraciones no deseadas de los sistemas de aplicación pueden controlarse efectivamente empleando amortiguadores ER asociados con estrategias de control apropiadas^[86,87]. Uno de los factores importantes para alcanzar exitosamente el funcionamiento deseable del control es tener un modelo de fuerza de amortiguamiento exacto que pueda capturar el comportamiento de histéresis inherente de estos amortiguadores. Para la realización de un ciclo abierto de control (que es mucho más fácil de implementar y mejor en costo que un ciclo cerrado) se requiere un modelo de amortiguador más exacto. Hasta el momento, se han propuesto varios modelos para predecir el comportamiento de histéresis en función del campo eléctrico de varios amortiguadores ER. Dentro de estos, están el modelo de Bouc-Wen^[88], el modelo biviscoso histerético no lineal^[89] y el modelo del plástico de Bingham modificado^[90]. La validez de estos modelos para predecir el comportamiento de histéresis ha sido probada favorablemente por comparación con resultados experimentales. Sin embargo, usando estos modelos,



es muy difícil obtener un sistema de control (de ciclo abierto o cerrado) para alcanzar un seguimiento deseable del funcionamiento del control de la fuerza de amortiguamiento dependiente del campo. Esto se debe a que los parámetros fundamentales usados en estos modelos varían principalmente con respecto a la intensidad del campo aplicado.

Los FER tienen la habilidad única de incrementar su esfuerzo de cedencia dinámico bajo la acción de un campo eléctrico. Los amortiguadores basados en ellos se estudian comúnmente utilizando el análisis de flujo cortante de un plástico de Bingham, el cual supone que el fluido podrá fluir una vez que el esfuerzo de corte local supere al esfuerzo de cedencia dinámico. Debido a su simplicidad, este modelo se ha utilizado ampliamente para describir el comportamiento de los FER^[91], aunque se limita a la zona de post cedencia cuando el material exhibe un comportamiento newtoniano.

Los FER controlables exhiben generalmente un módulo de corte que depende del campo eléctrico y un esfuerzo de cedencia que se opone al flujo del material, hasta que el esfuerzo cortante alcanza un valor crítico. En el modelo del plástico de Bingham se asume que los fluidos son newtonianos en el régimen de post cedencia. Además, se supone que la viscosidad plástica es constante pero esta suposición no es válida en los casos donde el fluido experimenta adelgazamiento o engrosamiento por corte.

Aunque los FER exhiben un esfuerzo de cedencia similar al supuesto por el modelo del plástico de Bingham, una vez excedido este esfuerzo, el comportamiento no es necesariamente lineal.

Si representamos el comportamiento de la viscosidad aparente de un FER en función de la velocidad de corte en forma logarítmica, obtendremos el dibujo mostrado en la figura 3.3.

77





Fig. 3.3 Comportamiento típico de la viscosidad de un FER en función de la velocidad de corte

Claramente podemos observar tres zonas principales, dos de ellas (zonas I y III) presentan una viscosidad constante y por lo tanto, un comportamiento newtoniano, que puede analizarse mediante el modelo de Bingham. La zona intermedia (zona II) muestra un comportamiento distinto, caracterizado por una viscosidad variable que depende de la velocidad de corte. Obviamente esta zona no puede analizarse utilizando el modelo de Bingham, por lo que se hace necesario usar un modelo de ley de potencia, el cual considera estos cambios en la viscosidad. Uno de los modelos de este tipo más usados es el de Herschel-Bulkley, que se detalla en secciones posteriores.



3.3 ANÁLISIS DE AMORTIGUADORES EN MODO DE FLUJO

En investigaciones previas se han desarrollado amortiguadores de FER, los cuales operan en modo de corte^[92-95], en modo de flujo^[96] y en modo de compresión^[97,98]. A continuación analizaremos el modo de flujo.

En la figura 3.4 se muestra un amortiguador derivado del modo de flujo, que consiste en un cilindro hidráulico con una derivación lateral que ha sido adecuada al sistema^[99]. Esta derivación tiene electrodos tubulares, por los cuales puede activarse el FER que atraviesa el ánulo aplicando un campo eléctrico. Cambiando la geometría unidimensional por la geometría de platos paralelos, en el equilibrio, la ecuación gobernante se convierte en:

$$\frac{d\tau}{dy} = \frac{\Delta p}{L} \tag{3.2}$$

En el caso de un fluido newtoniano, el mecanismo de corte es:

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} \tag{3.3}$$

Aquí, η es la viscosidad plástica. Para un fluido newtoniano y asumiendo la geometría de platos paralelos, el amortiguamiento viscoso se expresa mediante:

$$C = \eta \frac{12A_{p}^{2}L}{A_{d}d^{2}}$$
(3.4)

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA 79



Fig. 3.4. Amortiguador en modo de flujo

Donde A_d es el área de sección transversal del ánulo formado entre los dos electrodos de la derivación, A_p es el área de la cabeza del pistón, d es el espaciamiento entre los electrodos y L es la longitud del electrodo interno. Para el caso en el que el fluido no puede considerarse newtoniano (es decir que la viscosidad no sea constante), es necesario emplear otro modelo para calcular la razón de amortiguamiento. Para ello, en la siguiente sección, presentamos el modelo de Herschel-Bulkley, que como ya se ha explicado, describe satisfactoriamente el comportamiento de ley de potencia del FER.



3.4. MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY NO LINEAL

3.4.1. Relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte

Debido a que los FER exhiben un comportamiento no newtoniano cuando se someten a cargas eléctricas externas, las relaciones entre τ y $\frac{du}{dy}$ para fluidos no newtonianos independientes del tiempo, pueden representarse adecuadamente para muchas aplicaciones ingenieriles por el modelo de Herschel-Bulkley. La relación constitutiva para un flujo cortante unidimensional de este modelo es:

$$\tau = \tau_y + k (\frac{du}{dy})^n \tag{3.5}$$

Donde $|\tau|$ debe ser mayor a $|\tau_y|$ para iniciar el flujo. El exponente *n*, se conoce como índice del comportamiento del flujo y *k* como el índice de consistencia.

Dependiendo de la elección, el índice *n* se usa para expresar si el comportamiento es de engrosamiento o adelgazamiento por corte en la zona de post cedencia. Las posibilidades son: A) n > 1, comportamiento dilatante o de engrosamiento por corte; B) n = 1, comportamiento de Bingham; y C) n < 1, comportamiento pseudoplástico o de adelgazamiento por corte.

Rearreglando la ecuación 3.5 para tener una expresión similar a la de los fluidos newtonianos, obtenemos una expresión para la viscosidad aparente (η_a), expresada como:

$$\tau = \tau_y + \eta_a \frac{du}{dy} \tag{3.6}$$

81



donde:

$$\eta_a = k \left| \frac{du}{dy} \right|^{n-1} \tag{3.7}$$

En la figura 3.4 se muestra un esquema del perfil de velocidades. Hay tres regiones de flujo en el espaciado entre los electrodos. Las regiones 1 y 3 son regiones de post cedencia, en donde $|\tau| > |\tau_y|$, mientras que la región 2 es la región de pre cedencia o región de arranque, donde $|\tau| < |\tau_y|$.



Fig. 3.5. Perfil de velocidades típico por el espaciamiento entre electrodos para un FER en presencia de un gradiente de presión lineal axial



3.4.2. Cambio de velocidad y volumen

Los perfiles de velocidad de esfuerzos cortantes deben satisfacer varias condiciones, como son: condiciones de frontera, condiciones de compatibilidad y condiciones de simetría. Por conveniencia, denominamos al perfil de velocidad de la i-ésima región como $u_i(y)$.

$$u_{1}(y) = \frac{n}{n+1} \left(-\frac{\Delta p}{kL} \right)^{1/n} \left[\left(\frac{d-\delta}{2} \right)^{1+1/n} - \left(\frac{d-\delta}{2} - y \right)^{1+1/n} \right]$$

$$u_{2}(y) = \frac{n}{n+1} \left(-\frac{\Delta p}{kL} \right)^{1/n} \left(\frac{d-\delta}{2} \right)^{1+1/n}$$

$$u_{3}(y) = \frac{n}{n+1} \left(-\frac{\Delta p}{kL} \right)^{1/n} \left[\left(\frac{d-\delta}{2} \right)^{1+1/n} - \left(y - \frac{d+\delta}{2} \right)^{1+1/n} \right]$$
(3.8)

Donde δ es la amplitud de la región de pre cedencia.

Por otro lado, el flujo volumétrico total está dado por la suma de:

$$\left|Q_{f}\right| = b\left[\int_{0}^{y_{pi}} u_{1}(y)dy + \int_{y_{pi}}^{y_{po}} u_{2}(y)dy + \int_{y_{po}}^{d} u_{3}(y)dy\right]$$
(3.9)

Así que:

$$\left|Q_{f}\right| = bn\left(-\frac{\Delta p}{kL}\right)^{1/n} \left(\frac{d-\delta}{2}\right)^{1+1/n} \frac{n(d+\delta)+d}{(2n+1)(n+1)} = A_{p}\upsilon_{o}$$
(3.10)



3.5. AMORTIGUAMIENTO

Ahora desarrollaremos una expresión para la constante de amortiguamiento viscoso equivalente del modelo de Herschel-Bulkley C_{eqH} , y para el número de Herschel-Bulkley H_b . A partir de la relación de la ecuación 3.10, la fuerza resultante, después de sustituir $\Delta p = F/A_p$, se convierte en:

$$F = \frac{kL}{n^n} \frac{A_p^{n+1}}{A_d^n} \frac{1}{d^{n+1}} \left(\frac{2}{1-\overline{\delta}}\right)^{n+1} \left[\frac{(2n+1)(n+1)}{n(1+\overline{\delta})+1}\right]^n \upsilon_0^n$$
(3.11)

Donde $\overline{\delta}$ es la amplitud adimensional de la región de pre cedencia y es la relación entre la amplitud de la región de pre cedencia y la longitud característica del sistema *d*, es decir, $\overline{\delta} = \frac{\delta}{d}$.

Un segundo grupo adimensional, el número de Herschel-Bulkley, se define como:

$$H_{B} = \frac{\tau_{y}}{k \left(\frac{du}{dy}\right)^{n}}$$
(3.12)

El número de Herschel-Bulkley es la razón entre el primer y el segundo término de la ecuación 3.5 y es un parámetro adimensional que expresa la relación entre el esfuerzo de cedencia y el comportamiento del esfuerzo de corte una vez que se ha iniciado el flujo. Además, nos proporciona información sobre el comportamiento del fluido ya que está afectado por los índices k y n.

Si se considera que la velocidad en el centro de la distancia entre los electrodos v_d , aumenta linealmente desde la pared de los electrodos hacia el centro, entonces la velocidad de corte $\frac{du}{dy}$, puede aproximarse como $2\frac{v_d}{d}$. Entonces H_B puede expresarse como:



$$H_B = \frac{\tau_y}{k} \left(\frac{d}{2\nu_d}\right)^n \tag{3.13}$$

El esfuerzo de cedencia dinámico y la amplitud adimensional de la región de pre cedencia pueden expresarse como:

$$\tau_{y} = \frac{\delta F d}{2A_{p}L} \tag{3.14}$$

Por lo tanto, la constante de amortiguamiento viscoso equivalente para el modelo de Herschel-Bulkley es:

$$C_{eqH} = \frac{F}{v_o} = \frac{4\eta_a L}{n^n d^2} \frac{A_p^2}{A_d} \left(\frac{1}{1-\overline{\delta}}\right)^{n+1} \left[\frac{(2n+1)(n+1)}{n(1+\overline{\delta})+1}\right]^n$$
(3.15)

Enseguida analizaremos dos situaciones principales:

- Fuerza de entrada constante, y
- Velocidad de entrada constante.

3.5.1- Fuerza de Entrada Constante

La razón de amortiguamiento o la constante de amortiguamiento viscoso equivalente del modelo de Herschel-Bulkley en relación a la constante de amortiguamiento newtoniano puede expresarse como:

$$\frac{C_{eqH}}{C} = \frac{1}{3} \frac{\eta_a}{\eta} \frac{1}{n^n} \left(\frac{1}{1 - \overline{\delta}} \right)^{n+1} \left[\frac{(2n+1)(n+1)}{n(1 + \overline{\delta}) + 1} \right]^n$$
(3.16)

La amplitud adimensional de la región de pre cedencia $\overline{\delta}$, está dada explícitamente en términos de la fuerza de entrada, F, de la ecuación 3.14. Cuando el número de Herschel-Bulkley tiende a cero, como en el caso de zonas



de post cedencia dominantes o velocidades angulares altas, entonces la amplitud adimensional de la región de pre cedencia también tiende a cero. Por tanto, la razón de amortiguación de la ecuación 3.16 será:

$$\frac{C_{eqH}}{C} = \frac{1}{3} \frac{\eta_a}{\eta} \left(2 + \frac{1}{n}\right)^n \tag{3.17}$$

Éste depende del valor de la razón de la viscosidad y el índice de comportamiento del flujo. Para el caso de n = 1:

$$\underset{H_{B} \to 0}{Lim} \frac{C_{eqH}}{C} = \underset{\overline{\delta} \to 0}{Lim} \frac{C_{eqH}}{C} = 1$$
(3.18)

O la constante de amortiguamiento viscoso equivalente tiende a la constante de amortiguamiento newtoniano cuando el amortiguador en modo de flujo opera en una condición de post cedencia dominante.

3.5.2.- Velocidad de Entrada Constante.

Dada la velocidad de entrada v_0 , la H_B puede calcularse a partir de la ecuación 3.13. De las ecuaciones 3.11, 3.13 y 3.14 podemos calcular analíticamente $\overline{\delta}$ a partir de:

$$\left(\frac{n-1}{2n}\right)\overline{\delta}^{4} + \left(\frac{2n^{2}+n-1}{2n^{2}}\right)\overline{\delta}^{3} - \frac{(n^{2}-1)(2n+1)}{2n^{2}}\overline{\delta}^{2} - \left(\frac{2n+1}{n}\right)\overline{\delta} - \frac{(2n+1)(n+1)}{n}\left(\frac{\overline{\delta}}{H_{B}}\right)^{1/n} + (n+1) = 0$$
(3.19)



La raíz físicamente sensible es la que satisface $0 < \overline{\delta} < 1$. Esta es una metodología de solución general alternativa para los ya conocidos polinomios adimensionales introducidos por Phillips^[100]. Entonces, la fuerza resultante, F, puede calcularse de la ecuación 3.11, para una velocidad de entrada dada. Cuando n = 1, el caso es el de un plástico de Bingham.

El modelo de Herschel-Bulkley se desarrolló para predecir los comportamientos de adelgazamiento y engrosamiento por corte en la zona de post cedencia. Dependiendo del valor del índice de comportamiento de flujo, este modelo puede usarse para analizar los comportamientos ya mencionados.

La viscosidad aparente y el índice de comportamiento de flujo tienen un impacto sustancial en las relaciones esfuerzo de corte - velocidad de corte y fuerza – velocidad. La viscosidad aparente para un fluido en engrosamiento, incrementa principalmente la fuerza resultante que disminuye para un fluido adelgazante a la misma velocidad de entrada.

La C_{eqH} es función del índice de comportamiento del flujo, la viscosidad aparente y la amplitud adimensional de la región de pre cedencia. La viscosidad aparente también es función de la velocidad de corte con una razón exponencial del índice de comportamiento menos uno. Para una velocidad de entrada constante, el índice de comportamiento en la viscosidad aparente impacta principalmente en el amortiguamiento. δ hace que se profundice la diferencia del coeficiente de amortiguamiento.

El índice *n* es un factor principal para distinguir las características entre el adelgazamiento y el engrosamiento por corte y debe definirse cuidadosamente.

87



CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este proyecto se prepararon 4 suspensiones en las que se utilizaron partículas de sílice hueca esférica (Extendospheres SF-14) marca PQ, con un intervalo de tamaño de partícula de 10 a 90 micras y con tamaño promedio aproximado de 55 micras y una densidad efectiva de 0.73g/cm³ y parafina clorada PCS-52 de Charlotte Chemicals Inc., con una viscosidad de 1.70 Pa.s como fase dispersa. Para la fase continua se utilizó aceite de silicón VR1000 de la marca General-Electric, con una viscosidad de 0.95 Pa.s

Es importante señalar que también se analizaron suspensiones compuestas únicamente por aceite de silicón y sílice SF-14. Además, para lograr que la sílice se dispersara e incrementara la respuesta ER de las suspensiones se le aplicó un proceso de recubrimiento con un compuesto perteneciente a la familia de los organosilanos, el cual se describe en detalle más adelante.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Para caracterizar los materiales sólidos, es decir, para la obtención de los datos de permitividad y conductividad (ver tabla 4.1), se elaboraron pastillas de un diámetro de 1.94 cm y un espesor de 0.0479 cm con una fuerza de 3.5 ton en una prensa hidráulica con capacidad de 40 ton (Fig. 4.1). Dichas pastillas fueron evaluadas en el analizador dieléctrico (DEA), con la celda para sólidos. Para la caracterización de la fase continua, también se utilizó el mismo equipo, pero con la celda para el análisis de líquidos o pastas.


Material	Permitividad a 100 Hz	Conductividad (S/cm)	Viscosidad (Pa*s) 	
Sílice SF14	3.35	1.9 x 10 ⁻¹⁴		
Sílice SF14 recubierta	5.60	6.18 x 10 ⁻⁹		
Parafina Clorada PC-S-52	6.53	1.1 x 10 ⁻¹¹	1.70	
Silicón 1000	2.43	7.6 x10 ⁻¹⁵	0.95	

Tabla 4.1 Datos experimentales de los materiales utilizados



Fig. 4.1. Prensa Hidráulica



4.2 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Como ya se ha mencionado se prepararon 4 tipos de suspensiones consistentes en:

- Aceite de silicón y gel de sílice SF14.
- Aceite de silicón, parafina clorada PCS52 y gel de sílice SF14.
- Aceite de silicón y gel de sílice SF14 con recubrimiento
- Aceite de silicón, parafina clorada PCS52 y gel de sílice SF14 con recubrimiento.

Estas suspensiones se prepararon en un dispersor tipo Cowles (Fig. 4.2), a una velocidad entre 2300 y 2600 rpm, por un periodo de 10 minutos. Debido a que durante el proceso de dispersión se forman burbujas de aire dentro de la suspensión, se hizo necesario desgasificarlas antes de realizar las mediciones, para ello se utilizó una cámara de vacío. El proceso de desgasificación se aplicó hasta eliminar cualquier burbuja de aire presente y el promedio de tiempo empleado osciló entre 2 y 4 minutos, dependiendo de la concentración de la fase dispersa dentro de la suspensión.

En total se prepararon 16 suspensiones distintas, los 4 grupos mencionados arriba en 4 distintas concentraciones: 5, 10,15 y 20% en peso.

En el caso de la suspensión compuesta por aceite de silicón, parafina clorada y sílice se presentaron ciertos problemas en el proceso de dispersión y desgasificación (Figuras 4.2 y 4.3), ya que éste último provocó cierta separación de la fase dispersa, lo cual se tradujo en una considerable inhomogeneidad en el sistema. En el caso de la sílice recubierta la estabilidad mejoró considerablemente y únicamente se presentaron ciertos problemas de agregación en la suspensión preparada a partir de la emulsión de aceite de silicón y Paraclor S-52.

90





Fig. 4.2 Equipo para desgasificar las suspensiones



Fig.4.3 a) Vista general del dispersor tipo Cowles, b) Vista aumentada de la propela



4.2.1 Elaboración de Partículas Recubiertas

Específicamente el tipo de organosilano utilizado en el recubrimiento de la sílice se conoce en forma comercial como silano A1100, cuyo nombre químico es γ -aminopropiltrimetoxisilano y se representa mediante la fórmula, H₂NCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃.

El método para realizar el recubrimiento de las partículas de sílice consiste en preparar soluciones del silano A1100 mediante un procedimiento proporcionado por *PROSIL organofunctional silane coupling agents*^[36]. Dicho método consiste en los siguientes pasos:

- Primero se prepara una solución de silano A1100 al 20% de la siguiente manera: Esta solución estará compuesta por el 20% de silano y 80% de una mezcla de alcohol etílico-agua destilada (a su vez esta solución contiene 5% de alcohol y 95% de agua destilada y su pH debe estar entre 3.5 y 5) para acelerar la hidrólisis. El silano se agrega lentamente a la mezcla alcohol-agua mientras se agita por lapso de 30 minutos.
- Enseguida se pesan 7 gramos de Sílice SF14 y se depositan en una cantidad de solución de silano que oscila entre los 30-40 ml, mientras se agita vigorosamente por un lapso de 2 hrs.
- Ahora se filtra la sílice humedecida y se lava con una mezcla de alcoholagua con concentración igual a la ya mencionada.
- 4. A continuación se seca la pasta obtenida en un sistema similar a un lecho fluidizado por espacio de una hora. (NOTA: la sílice debe mantenerse en movimiento mientras se seca para evitar la formación de grumos y lograr que el espesor del recubrimiento sobre la partícula sea uniforme después
- Por último se lleva el polvo obtenido a un proceso de secado de 2 hr. a 120°C

del tratamiento).



4.3 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS SUSPENSIONES.

Las propiedades reológicas de las suspensiones se evaluaron en un reómetro modelo Ares de la marca Rheometrics en la geometría de platos paralelos (el diámetro utilizado fue de 50 mm), con deformación controlada y adaptado para las pruebas electro-reológicas con un amplificador de alto voltaje marca TREK modelo 609E-6 como fuente de poder, un osciloscopio marca tektronic modelo TDS 3012 y un generador de funciones marca GW modelo GFG 8016G (ver figura 4.4)



Fig. 4.4a. Platos Paralelos

En la geometría de platos paralelos, la muestra ocupa el espacio entre los dos platos, el plato superior es estático y el inferior se mueve a una velocidad controlada. Este tipo de geometría presenta las siguientes ventajas: se pueden evaluar fácilmente materiales con partículas suspendidas, pues la separación entre los platos puede variarse a conveniencia en función del tamaño de la





partícula y, en este caso, el reómetro es un dispositivo capaz de evaluar líquidos de alta viscosidad.



Fig. 4.4b. Reómetro ARES con platos paralelos equipado

Además, este tipo de geometría permite tener una distancia homogénea en toda la superficie que se evaluará, lo cual implica que el voltaje aplicado sea también homogéneo. Además en el reómetro Ares existe la opción de realizar pruebas estacionarias y dinámicas

En todos los experimentos realizados se utilizó únicamente corriente directa (CD) y la separación entre los platos fue de 1 mm. Los campos eléctricos aplicados fueron de 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00 y 2.50 kV/mm y la temperatura utilizada en todas las pruebas se mantuvo en un intervalo de 24-26°C. La primera serie de pruebas fueron de tiempo de respuesta, esto con la finalidad de determinar en qué tiempo la suspensión alcanza estabilidad en sus estructuras cuando se aplica el



voltaje. Una vez conocido este tiempo puede procederse con las pruebas normales.

Las primeras pruebas fueron estacionarias y consistieron en el análisis del comportamiento de la viscosidad y el esfuerzo de corte al variar la velocidad de corte (γ)

Las condiciones de estas pruebas fueron las siguientes:

- Tipo de prueba: barrido de velocidades de deformación.
- Velocidad inicial: 0.030 s⁻¹.
- Velocidad final: 300 s⁻¹.
- Tiempo antes de la medición: 10 s.
- Dirección de movimiento de los platos: en la dirección de las manecillas del reloj.
- Tiempo antes de iniciar la prueba: depende de la suspensión.

Las pruebas restantes fueron dinámicas y básicamente estuvieron encaminadas al análisis del comportamiento de los módulos de almacenamiento y de pérdida en función de la velocidad angular en un porcentaje de deformación constante. Para la realización de estas pruebas es necesario determinar el porcentaje de deformación en el cual se manifiesta el comportamiento viscoelástico y esto se determinó con la ayuda de pruebas en las que analizamos el comportamiento de los módulos ya mencionados en función del porcentaje de deformación a una frecuencia constante. Cabe aclarar que los módulos de almacenamiento y pérdida son independientes o ligeramente dependientes a bajos porcentajes de deformación y que luego se incrementan rápidamente cuando la deformación aumenta.



4.4. CARACTERIZACIÓN DIELÉCTRICA DE LAS SUSPENSIONES

Las mediciones dieléctricas de permitividad y factor de pérdida se llevaron a cabo en un analizador dieléctrico (DEA) marca DuPont modelo 2970, utilizando un sensor de líquidos con superficie de cerámica (Fig. 4.5).



Fig. 4.5. Analizador Dieléctrico

El análisis dieléctrico es una técnica mediante la cual se pueden medir las propiedades dieléctricas de un material en función del tiempo, la temperatura y la frecuencia. Las condiciones experimentales fueron un barrido de frecuencias de 0.04 a 100 000 Hz en forma isotérmica, a una temperatura de 25°C.

4.5. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS SUSPENSIONES.

Para observar el arreglo espacial que sufren las partículas de las suspensiones al ser sometidas a distintas intensidades de campo eléctrico, se utilizó un microscopio estereoscópico Nikon SMZ2-T, equipado con una cámara y una



fuente de poder HV DC Bertrán (ver fig. 4.6), de tal modo que fue posible estudiar y registrar el desarrollo del fenómeno al aplicarse los diferentes voltajes.

Para analizar la formación de estructuras se diseñó el siguiente sistema: Se prepararon láminas de cobre con un espesor de 1 mm y de 1 cm de ancho por 3.5 cm de largo, las cuales fueron usadas como electrodos. Dichos electrodos se unieron con una base de vidrio, separándolos uno de otro aproximadamente 1mm y conectándolos a la fuente de poder con la cual se controla el voltaje requerido. La suspensión se colocó a lo largo de la abertura formada entre los dos electrodos.



Fig. 4.6. Microscopio Marca Nikon





Fig. 4.6 Arreglo de los electrodos

El equipo completo para la caracterización de estructuras se conformó de la siguiente manera: La celda se colocó en un microscopio Nikon por medio del cual se observaron las suspensiones con aumentos de 50 a 60 veces, adaptando un sistema de transmisión de luz. El microscopio Nikon tiene adaptada una cámara de video que, a su vez, está conectada a un monitor en el cual se observaron los cambios presentados en la estructura del FER. Las imágenes se registran y almacenan mediante una tarjeta de adquisición de imágenes y un software desarrollado por el Instituto de Investigaciones Eléctricas.

La concentración de las suspensiones fue un factor limitante en este análisis, ya que no fue posible observar el fenómeno en suspensiones con concentración mayor al 10% en peso, debido a la turbiedad inherente de éstas.

Las pruebas se realizaron a temperatura controlada de 25±1°C los voltajes aplicados estuvieron comprendidos en un intervalo de 0 a 2.5 kV/mm



CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS REOLÓGICO.

En esta sección se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la evaluación reológica de las suspensiones utilizadas a diferentes concentraciones e intensidades de campo eléctrico. Para simplificar las referencias a estas suspensiones adoptaremos la siguiente nomenclatura:

- SA: Suspensión compuesta por aceite de silicón VR1000 y gel de sílice SF14.
- SB: Suspensión compuesta por una emulsión de aceite de silicón VR1000 y parafina clorada PCS-52 (al 10% en peso) y gel de sílice SF14.
- SC: Suspensión compuesta por aceite de silicón VR1000 y gel de sílice SF14 sometida a un proceso de recubrimiento con organosilano.
- SD: Suspensión compuesta por una emulsión de aceite de silicón VR1000 y parafina clorada PCS-52 (al 10% en peso) y gel de sílice SF14 sometida a un proceso de recubrimiento con organosilano.

Para definir la concentración de cada suspensión agregaremos un número a las letras de cada una de ellas en base a la siguiente convención:

- 1: Concentración al 5% en peso.
- 2: Concentración al 10% en peso.
- 3: Concentración al 15% en peso.
- 4: Concentración al 20% en peso.

Y finalmente para especificar a qué campo eléctrico se ha sometido la suspensión agregaremos otro número a la notación que ya tenemos, en base al siguiente acuerdo:



- 0: Sin campo eléctrico (0.00 kV/mm)
- 1: Campo eléctrico de 0.25 kV/mm.
- 2: Campo eléctrico de 0.50 kV/mm.
- 3: Campo eléctrico de 0.75 kV/mm.
- 4: Campo eléctrico de 1.00 kV/mm.
- 5: Campo eléctrico de 1.50 kV/mm.
- 6: Campo eléctrico de 2.00 kV/mm.
- 7: Campo eléctrico de 2.50 kV/mm.

Así, por ejemplo, al expresar **SA10**, sabremos que se trata de una suspensión de aceite de silicón VR1000 y gel de sílice al 5% en peso, que se ha evaluado sin campo eléctrico; **SA23** sería la misma suspensión al 10% en peso, evaluada con un campo eléctrico de 0.75 kV/mm, y así sucesivamente.



5.1.1 Pruebas de viscosidad vs tiempo

La finalidad de estas pruebas es obtener un estimado del tiempo que necesita la suspensión para alcanzar la estabilidad en sus estructuras y así poder iniciar las pruebas de corte en un intervalo confiable, sin la presencia de problemas relacionados con la zona de arranque en la formación de estas estructuras. Esta pruebas constan de dos etapas de barrido, una en ausencia de campo con $\dot{\gamma} = 100 \ s^{-1}$ y otra en presencia de campo con una $\dot{\gamma} = 0.025 \ s^{-1}$. La primera etapa tiene la finalidad de romper cualquier estructura formada en la suspensión antes de la aplicación del campo. La segunda consiste en analizar la respuesta de la viscosidad a bajas velocidades de corte e ir incrementando la intensidad del campo eléctrico con el objetivo de conocer el tiempo que le toma a la suspensión presentar una respuesta estable a la acción del campo.

Analizando las gráficas de viscosidad en función del tiempo (t), podemos conocer el comportamiento de cada suspensión y calcular el tiempo en el cual alcanza la estabilidad (t_e). Con base en esto, determinamos las condiciones para efectuar las pruebas de barrido de velocidades de corte.

Para simplificar el análisis presentaremos sólo unos ejemplos de la determinación de este tiempo para las suspensiones que presentaron el comportamiento más satisfactorio. Posteriormente mostraremos una tabla detallando los demás resultados. Además mostraremos gráficamente el comportamiento de t_e para cada suspensión en función del campo eléctrico (*E*). Las gráficas se presentan en forma logarítmica.





Fig. 5.1a Viscosidad vs tiempo de la SA12



Fig. 5.1b Viscosidad vs tiempo de la SA17



En el caso de la suspensión compuesta por aceite de silicón y sílice SF14 al 5% de concentración en peso (SA1), vemos que t_e disminuye considerablemente al incrementarse el campo eléctrico, pasando de 40 a 20 segundos, esto puede atribuirse a que el incremento en *E* permite que el proceso de polarización de las partículas suspendidas en el medio mejore en relación a lo sucedido a campos más pequeños y como consecuencia, la estabilidad de la suspensión se logra rápidamente.

En suspensiones diluidas la distancia que deben recorrer las partículas para unirse unas con otras es mayor. El campo eléctrico promueve la polarización de estas partículas cuya movilidad aumenta al incrementarse E y por ello el tiempo que necesitan para agruparse disminuye. Lo anterior se ve reflejado en las figuras 5.1a y b.



Fig. 5.2a Viscosidad vs tiempo de la SA42





Fig. 5.2b Viscosidad vs tiempo de la SA47

Cuando la concentración aumenta (Figs. 5.2a y b) la distancia interparticular disminuye y la distancia que una partícula debe recorrer para agruparse con otras es menor. Considerando lo anterior, t_e debe disminuir con la concentración, pero en ciertos casos la alta concentración de las partículas en combinación con la intensidad del campo eléctrico, promueven la aparición de fenómenos de repulsión entre partículas o grupos de partículas, debido a que el campo eléctrico se disloca y origina que las fuerzas interparticulares se desestabilicen y como consecuencia algunas partículas se separen. Cuando una partícula se separa de su grupo trata de reubicarse en otro sitio de la fibrila o columna en la cual puede ser aceptada o rechazada. Si es rechazada seguirá migrando hasta encontrar un sitio estable y si es aceptada posiblemente originará que otras partículas se separen de ese grupo debido a la inestabilidad en las cargas. En la suspensión evaluada es posible que se dé el comportamiento mencionado, dando como resultado un aumento en t_e con el campo eléctrico.



En las figuras 5.3 y 5.4, se presentan ejemplos de la respuesta del segundo tipo de suspensión, es decir, la que incluye un segundo componente en la fase dispersa, la parafina clorada (PCS-52).

La presencia de la parafina clorada provoca una mayor inestabilidad en las suspensiones SB principalmente cuando la concentración es baja (5%) y el campo eléctrico es alto, tal como se presenta en la figura 5.3b en la cual observamos una gran inestabilidad en el comportamiento de la viscosidad. Por otro lado, en las figuras 5.4a y b podemos apreciar que el aumento en la concentración de la fase sólida mejora la estabilidad de la suspensión. Es importante aclarar que la concentración de la PCS-52 se mantuvo en un valor constante del 10% con respecto a la fase continua en todas las suspensiones SB y SD.

La inestabilidad de la suspensión a bajas concentraciones se debe a una separación entre las fases dispersa y continua y a la formación de aglomerados. La superioridad de las fuerzas hidrodinámicas sobre las electrostáticas es la que promueve dicha separación. Como ya se ha comentado, el tamaño de las partículas y la viscosidad de la fase continua son factores fundamentales que determinan la magnitud de la inestabilidad.

Por otro lado, analizando el efecto que tiene la PCS-52 en el efecto ER vemos que la viscosidad relativa máxima de las suspensiones SB (η_{rmax}) que resulta al dividir la viscosidad máxima entre la viscosidad en ausencia de campo ($\frac{\eta_{max}}{\eta_0}$) mejora en relación a la suspensión SA. Chin y Park^[101] al igual que Rejón y colaboradores^[35] señalan que este efecto se debe a que las parafinas cloradas forman columnas debido a la agregación de las gotas por influencia del campo y dichas columnas forman un efecto sinérgico con las fibrilas de la sílice, lo que resulta en una viscosidad relativa mayor.





Fig. 5.3a Viscosidad vs tiempo de SB12



Fig. 5.3b Viscosidad vs tiempo de la SB17

106









Fig. 5.4b Viscosidad vs tiempo de la SB47



En las figuras 5.5 y 5.6 presentamos los resultados obtenidos para la suspensión SC1 y SC4 respectivamente.



Fig. 5.5a Viscosidad vs tiempo de la SC12



Fig. 5.5b Viscosidad vs tiempo de la SC17





Fig. 5.6a Viscosidd vs tiempo de la SC42



Fig. 5.6b Viscosidad vs tiempo de la SC47



Este tipo de suspensión (SC), compuesta por aceite de silicón y gel de sílice SF14 recubierta tiene un mejor comportamiento si hablamos desde el punto de vista de la estabilidad, pues t_e disminuye al aumentarse el campo eléctrico y también con los incrementos en la concentración, aunque esto último es más notorio a bajas intensidades de campo eléctrico. También pueden observarse pequeñas inestabilidades al inicio de las pruebas que pueden deberse a impurezas presentes en las partículas sólidas o bien a pequeñas imperfecciones en el recubrimiento de las mismas.

La presencia del organosilano impacta directamente en los valores de t_e , mejora la dispersión y como consecuencia la estabilidad de la suspensión, además de mejorar la capacidad de polarización global de las partículas, eliminando los problemas de separación y formación de aglomerados y aumentando el efecto ER en función del campo eléctrico y la concentración.

Una posible explicación de comportamiento de t_e para estas suspensiones es que las partículas están más separadas entre sí cuando la concentración es pequeña y necesitan determinado tiempo para desplazarse y formar las estructuras fibrilares. Cuando la concentración aumenta la distancia interparticular disminuye por lo que el tiempo que se toman las partículas en estructurarse y formar las fibrilas también disminuye. La presencia del recubrimiento evita la distorsión del campo eléctrico y como consecuencia los problemas presentados en la suspensión SA.

Por otro lado, la suspensión SC presenta los valores de $\eta_{r_{max}}$ más altos, lo cual significa que la eficiencia de las fuerzas electrostáticas también mejora con la presencia del recubrimiento.

Finalmente, en las figuras 5.7 y 5.8 presentamos la respuesta de la suspensión SD, compuesta por la emulsión de aceite de silicón y PCS-52, y sílice SF14 recubierta.



Observamos que los comportamientos más estables se dan a bajas concentraciones e intensidades de campo eléctrico. Nuevamente, t_e aumenta con el campo y la concentración de la fase dispersa y las inestabilidades pueden explicarse por fenómenos de separación y distorsión momentánea de *E* que propician la destrucción y reconstrucción de las estructuras. Si comparamos estos últimos resultados con los obtenidos para la suspensión SB, vemos que el proceso de recubrimiento mejora notablemente la estabilidad, tal como se mencionó anteriormente. En la figura 5.7b observamos un máximo en el comportamiento de la viscosidad que se puede atribuir a la presencia de la parafina clorada, la cual no permite una estructuración progresiva de las estructuras fibrilares y ocasiona este tipo de fluctuaciones.

De los resultados obtenidos, podemos afirmar que la suspensión que muestra los mejores resultados es la SC.



Fig. 5.7a Viscosidad vs tiempo de la SD12





Fig. 5.7b Viscosidad vs tiempo de la SD17





112





Fig 5.8b Viscosidad vs tiempo de la SD47

A continuación presentamos en forma detallada una tabla con los t_e para cada suspensión en sus distintas concentraciones y campos eléctricos.

Además, para tener una idea global del comportamiento de t_e , representamos los resultados de las dos suspensiones más estables (SA y SC según la tabla 5.1), en función del campo eléctrico y a cuatro diferentes concentraciones. Los resultados se presentan en las figuras 5.9a y b.

En la figura 5.9a vemos que existe una transición en el comportamiento del t_e al superar la concentración del 10% en peso. A concentraciones bajas t_e disminuye al incrementarse E, aunque en la concentración del 10% podemos ver que la razón a la cual decrece t_e empieza a decaer. Esto se hace evidente a concentraciones mayores (15% y 20%), donde la tendencia del t_e es de crecimiento. Como ya se explicó este



comportamiento puede deberse a distorsiones en el campo eléctrico que afectan la capacidad de polarización de las partículas y el tiempo que necesitan para formar estructuras estables.

TIPO DE SUSPENSIÓN	INTENSIDAD DE CAMPO ELÉCTRICO (kV/mm)								
	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50		
	$t_e(\mathbf{s})$								
SA1	46	40	32	28	24	15	20		
SA2	48	45	42	42	39	46	42		
SA3	23	27	34	38	42	45	48		
SA4	20	30	33	42	48	50	48		
SB1	24	20	30	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE		
SB2	22	35	47	60	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE		
SB3	37	28	38	60	INESTABLE	INESTABLE	INESTABLE		
SB4	36	30	38	40	45	INESTABLE	INESTABLE		
SC1	51	42	40	36	25	22	16		
SC2	41	32	30	26	18	16	14		
SC3	34	29	27	22	18	15	13		
SC4	31	28	26	19	17	14	12		
SD1	50	42	20	15	10	9	35		
SD2	45	60	35	18	30	27	30		
SD3	50	47	40	15	50	47	42		
SD4	50	44	38	18	43	50	55		

 Tabla 5.1
 Tiempos para alcanzar la estabilidad de 4 tipos de suspensiones a distintas concentraciones en peso y a diferentes intensidades de campo eléctrico





Fig. 5.9a Tiempo para la estabilidad vs intensidad de campo eléctrico de la SA



Fig. 5.9b Tiempo para la estabilidad vs intensidad de campo eléctrico de la SC



En el caso de la figura 5.9b, nos encontramos con un comportamiento más estable, en el cual t_e disminuye tanto al incrementarse el campo eléctrico como la concentración, lo cual se debe a una mejora sustancial en la capacidad de polarización de las partículas.

Por último en la figura 5.10, mostramos gráficamente el comportamiento de las partículas bajo la aplicación del campo, tanto para suspensiones diluidas como concentradas. Según nuestra hipótesis, la distancia existente entre las partículas en una suspensión concentrada es menor que en el caso de una suspensión diluida y por ello la estabilidad debe alcanzarse en un menor tiempo, lo cual se verifica en el caso de la suspensión SC. Es importante mencionar que las propiedades eléctricas del sistema (disperso-continuo) juegan un papel importante para que dicha hipótesis sea válida, es decir, el campo eléctrico interno del sistema no debe distorsionarse con un aumento en el potencial aplicado.

a)





Fig. 5.10 Proceso de estructuración de los FER: a) Suspensión diluida, b) Suspensión concentrada



5.1.2 Comportamiento de la viscosidad

En esta sección analizaremos el comportamiento de la viscosidad η de las distintas suspensiones al incrementarse la velocidad de corte. Además, también consideraremos los efectos de la intensidad del campo eléctrico y la concentración de la fase dispersa. Las gráficas que se presentan a continuación están en forma logarítmica y se obtuvieron de pruebas estacionarias de barrido de velocidades de corte.

Las figuras 5.11a-d muestran el comportamiento de la viscosidad de la suspensión SA en sus distintas concentraciones y a varios campos eléctricos. Como puede observarse, los valores de la viscosidad se incrementan sustancialmente cuando la intensidad de *E* aumenta, lo cual se debe a que las estructuras que se forman entre los electrodos se fortalecen y oponen mayor resistencia al corte.

Debido a que las partículas se polarizan en función de la intensidad de E, la fuerza electrostática de las partículas también aumenta y promueve que éstas se mantengan unidas con una fuerza de mayor intensidad, oponiendo una mayor resistencia al corte. La superioridad de las fuerzas eléctricas en relación a las viscosas es más evidente a bajas velocidades de corte. Cuando esta velocidad se incrementa la acción de las fuerzas eléctricas es superada por las fuerzas viscosas, lo que origina que las estructuras formadas por las partículas cedan.

De las figuras 5.11a-d vemos que el incremento de la viscosidad es más evidente a campos eléctricos bajos (entre 0.25 y 1.00 kV/mm), para después presentar variaciones muy pequeñas, debido a que la capacidad de polarización de las partículas llega a un punto en el cual la influencia de E empieza a disminuir.









Fig. 5.11b Viscosidad vs velocidad de corte de la SA2 variando E









Fig. 5.11d Viscosidad vs velocidad de corte de la SA4 variando E



También se observa que la viscosidad alcanza un valor estable a velocidades de corte altas (~100 s⁻¹), por arriba de las cuales el comportamiento de la suspensión se puede considerar newtoniano. Esto se debe a que cuando los valores de $\dot{\gamma}$ son altos las fuerzas electrostáticas que mantienen unidas a las partículas son superadas por las fuerzas hidrodinámicas y como consecuencia la capacidad de regeneración de las estructuras disminuye hasta desaparecer.

A concentraciones mayores (Fig. 5.11c y d), el valor inicial de la viscosidad (en ausencia de campo) se incrementa. Por otro lado, el incremento en la concentración también origina un aumento en la viscosidad a distintos campos.

En las figuras 5.12a-d vemos el comportamiento de la viscosidad de la suspensión SB en función de γ , variando *E* y la concentración. En general la viscosidad de la suspensión presenta una tendencia de crecimiento en función de *E* con ciertas zonas de inestabilidad que se presentan principalmente a bajas velocidades de corte, aunque también pueden observarse antes de entrar a la zona newtoniana, lo cual puede deberse a un intento de las partículas para reformar las estructuras que es contrarrestado por las fuerzas hidrodinámicas cuando la velocidad de corte se incrementa. Cuando *E* = 1.50 kV/mm, la viscosidad cae dramáticamente en relación a su comportamiento general, para después recuperar su tendencia de crecimiento. Las fuerzas electrostáticas ahora están afectadas por la presencia de la parafina clorada y esto origina el efecto ER negativo, que se manifiesta cuando la velocidad de corte y *E* son competitivos. La magnitud del efecto ER negativo (reducción en la viscosidad) depende en gran medida de la razón de conductividad entre las fases dispersa y

continua ($\frac{\sigma_p}{\sigma_L} = \lambda$) y en menor grado de la razón de viscosidades entre ellas

 $(\frac{\eta_d}{\eta_L} = \chi)$, para el caso de emulsiones. La adición de la PCS-52 hace que la



conductividad global de la suspensión (σ_s) se incremente, pues $\sigma_{PCS-52} > \sigma_{SF14} > \sigma_{VR1000}$ y como consecuencia, los valores de λ y χ serán mayores. A pesar de que σ_s aumenta, también origina un desequilibrio de cargas por la presencia de la PCS-52 que distorsiona las estructuras y acentúa el efecto ER negativo.

Es conveniente aclarar que este tipo de suspensiones ya han sido utilizadas en otros estudios^[2,35,38], pero en nuestro caso el aceite de silicón y las partículas de sílice tienen distintas características, lo cual arroja resultados muy diferentes.

Las figuras 5.12a-d muestran que la suspensión presenta un comportamiento estable antes de superar los 0.5 kV/mm, por lo que a excepción de la suspensión SB1, este puede considerarse como un campo crítico, que al ser excedido impacta en forma distinta en la viscosidad de la suspensión. El efecto ER negativo aparece al superar este valor.

Físicamente, la suspensión tiende a formar aglomerados y experimentar procesos de sedimentación en pocos minutos, lo que se manifiesta en mayor grado cuando la concentración de la fase sólida es pequeña. Según Bares y Carlson^[102] existen dos posibles explicaciones a los problemas de sedimentación presentes en esta suspensión; la electroforesis de las partículas hacia uno o ambos electrodos y su separación a partir de la fase continua durante el flujo. El grado de electroforesis depende de varios factores como el tamaño de la partícula, la viscosidad de la fase continua y la intensidad del campo eléctrico. El tiempo de relajación de la carga de la partícula juega un papel muy importante pues si es lo suficientemente pequeño no se observará electroforesis debido a que cualquier carga acumulada por una partícula se disipará antes de que ésta se haya movido una distancia apreciable.



Otro aspecto importante en la separación de las fases es la tendencia de las partículas a rezagarse en el flujo en presencia de un campo eléctrico con respecto a la fase continua^[102]



Fig. 5.12a Viscosidad vs velocidad de corte de la SB1 variando E



Fig. 5.12b Viscosidad vs velocidad de corte de la SB2 variando E



Fig. 5.12c Viscosidad vs velocidad de corte de la SB3 variando E



Fig. 5.12d Viscosidad vs velocidad de corte de la SB4 variando E



Las partículas se rezagan en virtud de la fuerza electrostática, la cual depende de E y de su propio tamaño. La fase continua ejerce una fuerza hidrodinámica opuesta relacionada con el tamaño de la partícula y su propia viscosidad, para tratar de "arrastrar" a la fase dispersa en el flujo.

Para partículas y fases continuas de alta viscosidad, la fuerza hidrodinámica sobre las partículas se impone a la fuerza electrostática y como consecuencia la separación no se observa. Sin embargo, cuando se incrementa el diámetro de las partículas o se disminuye la viscosidad de la fase continua, se alcanza un punto en donde la fuerza electrostática que mantiene a la partícula en el flujo supera a la fuerza hidrodinámica que ejerce la fase continua sobre ella. En el caso extremo de partículas muy grandes en una fase líquida de baja viscosidad, ésta se separa de la suspensión, mientras que el campo eléctrico provoca que las partículas se separen. Al respecto, Parthasarathy y Klingenberg^[9] mencionan que fue Mason quien propuso un número adimensional que relaciona las fuerzas viscosas con las eléctricas. En este sentido las fuerzas viscosas son función de la viscosidad y la velocidad de corte $(F_v, f(\eta, \dot{\gamma}))$ y las fuerzas eléctricas de la conductividad, la permitividad y el campo eléctrico $(F_E f(\sigma, \varepsilon, E))$ y por lo tanto el número de Mason (Mn) puede expresarse como:

$$Mn = \frac{F_{\nu}f(\eta,\gamma)}{F_{E}f(\sigma,\varepsilon)} = \frac{\eta_{T}\gamma}{2\varepsilon_{0}\varepsilon_{T}(\beta E)^{2}}$$
 5.1

Donde η_T se refiere a la viscosidad de la suspensión y $\beta = \frac{\sigma_P - \sigma_L}{\sigma_P + 2\sigma_L}$.

Así, si Mn > 1 las fuerzas viscosas predominan sobre las eléctricas. Por el contrario, si Mn < 1 el predominio es de las fuerzas eléctricas. En el caso de que Mn = 1, entendemos que se ha alcanzado un punto en el cual las fuerzas se equilibran.


En las figuras 5.13a-d presentamos los resultados de las pruebas realizadas a la suspensión SC variando el campo eléctrico y la concentración. Analizando el comportamiento de esta suspensión evaluaremos el impacto que tiene el recubrimiento aplicado a la sílice. Vemos que los resultados son bastante satisfactorios, pues el incremento en la viscosidad es evidente, además de la estabilidad que presenta la suspensión. También son claros los efectos de la concentración y del campo eléctrico. En la figura 5.13d, podemos observar con mayor claridad esta tendencia.

La presencia del recubrimiento propicia una mejora considerable en la capacidad de polarización y minimiza los problemas de separación de fases presentados en los casos anteriores.

El régimen newtoniano de la suspensión se alcanza a velocidades de corte menores para intensidades de campo eléctrico pequeñas, los incrementos en este último provocan que el comportamiento newtoniano se obtenga a velocidades de corte ligeramente mayores debido al fortalecimiento de las estructuras fibrilares y a la mejora en la capacidad de polarización que origina el recubrimiento.

En todas las concentraciones, el fluido tiene un comportamiento newtoniano al aproximarse a una velocidad de corte de 100 s⁻¹. Naturalmente, esto se debe a la ruptura de las estructuras formadas en virtud del campo eléctrico y a la supremacía de las fuerzas hidrodinámicas en relación a las electrostáticas.

Finalmente presentamos el comportamiento de la viscosidad de la suspensión SD (Figs. 5.14a-d), compuesta por aceite de silicón, Paraclor S-52 y sílice recubierta. A bajas concentraciones (5 y 10%, Fig. 5.14a y b), el comportamiento de la viscosidad es consistente y aumenta con la intensidad del campo eléctrico, aunque difícilmente supera un orden de magnitud. Por el contrario a



concentraciones mayores (15 y 20%, Fig. 5.14c y d), el comportamiento de la viscosidad es muy inestable y tiende a disminuir con el incremento en el campo.



Fig. 5.13a Viscosidad vs velocidad de corte de la SC1 variando E



Fig. 5.13b Viscosidad vs velocidad de corte de la SC2 variando E





Fig. 5.13c Viscosidad vs velocidad de corte de la SC3 variando E



Fig 5.13d Viscosidad vs velocidad de corte de la SC4 variando E









Fig. 5.14b Viscosidad vs velocidad de corte de la SD2 variando E



Fig. 5.14c Viscosidad vs velocidad de corte de la SD3 variando E



Fig. 5.14d Viscosidad vs velocidad de corte de la SD4 variando E

129

Materia



La suspensión SD conjuga los efectos de la parafina clorada y el recubrimiento de las partículas de sílice y esto se hace evidente en un comportamiento distinto en relación con la suspensión SB. A velocidades de corte pequeñas (por debajo de 0.1 s⁻¹), el fluido experimenta poca resistencia al flujo, lo cual se evidencia con valores de viscosidad bajos que aumentan progresivamente con la velocidad de corte hasta llegar a un máximo, el cual puede observarse claramente en las figuras 5.14 a-d. Esto se debe a que al aplicar el campo eléctrico las partículas inician un proceso de estructuración y buscan una configuración estable. Durante este proceso las estructuras formadas por las partículas son más susceptibles y ofrecen poca resistencia al flujo. Cuando las partículas dentro de la suspensión alcanzan una configuración espacial estable, ofrecen la máxima resistencia al flujo para posteriormente ser separadas por el incremento en la velocidad de corte.

Un aspecto importante, (que resulta más evidente en las suspensiones SA y SC) es la presencia de un mayor efecto ER positivo a campos eléctricos pequeños, lo cual se ve reflejado en los cambios que sufre la viscosidad al pasar de 0.00 a 0.75 kV/mm, cuando la velocidad de corte es pequeña. Esto nos da idea de un punto crítico por arriba del cual un incremento en *E* ya no aporta efectos considerables sobre la viscosidad.

Para poder analizar con mayor claridad los efectos que tienen en las suspensiones la parafina clorada y del recubrimiento aplicado a la sílice, confrontaremos y analizaremos las suspensiones en función de sus diferencias. Así, empezaremos por analizar las suspensiones SA y SB las cuales difieren en la presencia de la parafina clorada. De los comportamientos presentados en las gráficas 5.11 y 5.12, podemos constatar la estabilidad que presenta la suspensión SA pues la viscosidad tanto en ausencia de campo como bajo la acción de éste, se incrementa en forma considerable. Por su parte la suspensión SB presenta una estabilidad muy pobre y aunque sus viscosidades se





La suspensión SD conjuga los efectos de la parafina clorada y el recubrimiento de las partículas de sílice y esto se hace evidente en un comportamiento distinto en relación con la suspensión SB. A velocidades de corte pequeñas (por debajo de 0.1 s⁻¹), el fluido experimenta poca resistencia al flujo, lo cual se evidencia con valores de viscosidad bajos que aumentan progresivamente con la velocidad de corte hasta llegar a un máximo, el cual puede observarse claramente en las figuras 5.14 a-d. Esto se debe a que al aplicar el campo eléctrico las partículas inician un proceso de estructuración y buscan una configuración estable. Durante este proceso las estructuras formadas por las partículas son más susceptibles y ofrecen poca resistencia al flujo. Cuando las partículas dentro de la suspensión alcanzan una configuración espacial estable, ofrecen la máxima resistencia al flujo para posteriormente ser separadas por el incremento en la velocidad de corte.

Un aspecto importante, (que resulta más evidente en las suspensiones SA y SC) es la presencia de un mayor efecto ER positivo a campos eléctricos pequeños, lo cual se ve reflejado en los cambios que sufre la viscosidad al pasar de 0.00 a 0.75 kV/mm, cuando la velocidad de corte es pequeña. Esto nos da idea de un punto crítico por arriba del cual un incremento en *E* ya no aporta efectos considerables sobre la viscosidad.

Para poder analizar con mayor claridad los efectos que tienen en las suspensiones la parafina clorada y del recubrimiento aplicado a la sílice, confrontaremos y analizaremos las suspensiones en función de sus diferencias. Así, empezaremos por analizar las suspensiones SA y SB las cuales difieren en la presencia de la parafina clorada. De los comportamientos presentados en las gráficas 5.11 y 5.12, podemos constatar la estabilidad que presenta la suspensión SA pues la viscosidad tanto en ausencia de campo como bajo la acción de éste, se incrementa en forma considerable. Por su parte la suspensión SB presenta una estabilidad muy pobre y aunque sus viscosidades se



incrementan a campos eléctricos menores a 1 kV/mm, al superar esta cantidad caen dramáticamente. Los incrementos en la viscosidad de ambas suspensiones van desde 1 a 2 órdenes de magnitud, pero a diferencia de la suspensión SA, la cual presenta un crecimiento progresivo en función de la concentración y el campo eléctrico, la suspensión SB se comporta de distinta manera, presentando efectos ER negativos al superar 1 kV/mm, los cuales se pueden atribuir a procesos electroforéticos que hacen que las partículas migren hacia los electrodos o a la separación de fases.

En las figuras 5.15 y 5.16 presentamos el comportamiento de la viscosidad de las suspensiones SA y SB en función del campo eléctrico a una velocidad de corte específica ($0.1 \ s^{-1}$), esto con la finalidad de percibir con mayor claridad las diferencias entre ambas suspensiones.

De la figura 5.15, vemos que la viscosidad aumenta en forma proporcional con la intensidad del campo eléctrico al igual que con la concentración. Como es evidente, el comportamiento es más satisfactorio a campos y concentraciones altas.

Por otro lado, en la figura 5.16 se observa la poca estabilidad de la viscosidad de la suspensión SB. Es importante hacer notar que esta inestabilidad se acentúa al superar la intensidad de campo de 1.0 kV/mm, alrededor del cual se presentan los valores más altos.





Fig. 5.15 Viscosidad vs Intensidad de campo de la SA a distintas concentraciones







En la siguiente comparación analizaremos los efectos del recubrimiento aplicado a las partículas, confrontando las suspensiones SA y SC, las cuales difieren únicamente en este factor. En las figuras 5.15 y 5.17 podemos observar el comportamiento de la viscosidad en función de la intensidad de campo eléctrico de estas suspensiones. El incremento en la viscosidad en el caso de la suspensión SC es notable (3 órdenes de magnitud) en comparación con el de la SA, esto se debe al recubrimiento de las partículas el cual mejora tanto la estabilidad (sedimentación de partículas), como la capacidad de polarización de las mismas.



Fig. 5.17 Viscosidad vs intensidad de campo de la SC a distintas concentraciones

Es importante notar el cambio que se presenta en la viscosidad de la suspensión SC al 20% (SC4) en relación a las demás concentraciones. Esto puede deberse a la mejoras que promueve la presencia del recubrimiento de las partículas de sílice, además de los efectos inherentes del aumento de la concentración. En el



caso de las otras concentraciones se observa que la pendiente de crecimiento de η al superar 1 kV/mm es menor que en campos eléctricos bajos, lo que indica la presencia de un campo eléctrico crítico (E_c) a partir del cual la influencia de *E* deja de ser importante.

Por último, tenemos la comparación entre las suspensiones SB y SD, las cuales difieren en la presencia del recubrimiento de las partículas y cuentan con la participación de la parafina clorada. Los comportamientos se presentan en las figuras 5.16 y 5.18. Para la suspensión SD observamos que el incremento en la viscosidad es muy pobre y sólo es consistente a bajas concentraciones y campos eléctricos. La estabilidad mejora considerablemente en relación a la suspensión SB, pero esto sólo se hace evidente a bajas concentraciones. La razón de esta mejora nuevamente se atribuye al recubrimiento aplicado a las partículas suspendidas, es decir la presencia del organosilano retarda el efecto electro-negativo del sistema.



Fig. 5.18 Viscosidad vs intensidad de campo de la SD a distintas concentraciones



5.1.3 Comportamiento del esfuerzo de corte

A continuación analizaremos el comportamiento del esfuerzo de corte (τ) en función de la intensidad del campo eléctrico para las 4 diferentes suspensiones a diferentes concentraciones y campos eléctricos. El objetivo principal de este análisis es obtener los parámetros que relacionan el esfuerzo de cedencia con estas variables.

En las figuras 5.19a-d presentamos el comportamiento del esfuerzo de corte de la suspensión SA en función de la velocidad de corte, variando la intensidad de campo eléctrico y la concentración.









Fig. 5.19b Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA2 variando E



Fig. 5.19c Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA3 variando E





Fig. 5.19d Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SA4 variando E

En las figuras anteriores vemos que la magnitud de τ es afectada tanto por el campo eléctrico como por la concentración de la fase dispersa y que esta influencia es más clara a velocidades de corte menores a los 10 s⁻¹. En general, la diferencia más significativa en la magnitud de τ se presenta al pasar de la concentración de 5% al 10% en peso (Figs. 5.19a y b). A partir de esta última concentración las variaciones son pequeñas.

Como ya se ha discutido, la aplicación del campo eléctrico hace que la movilidad de las partículas se incremente y que éstas se unan mediante fuerzas electrostáticas para formar estructuras fibrilares que se oponen al flujo de la suspensión. Una vez alcanzado el esfuerzo necesario para iniciar el flujo (esfuerzo de cedencia, τ_y) la magnitud de τ se incrementa progresivamente en función de $\dot{\gamma}$.



Cuando la γ es pequeña las estructuras formadas por las partículas se rompen y regeneran con rapidez, pues la fuerza electrostática que mantiene unidas a las partículas domina sobre la fuerza hidrodinámica que ejerce la fase continua. Cuando $\dot{\gamma}$ incrementa, la fuerza hidrodinámica iguala y supera a la fuerza electrostática haciendo que la regeneración de las estructuras disminuya y finalmente desaparezca.

Cuando la suspensión está concentrada se requiere un mayor esfuerzo para iniciar el flujo, debido a la resistencia que oponen las partículas, las cuales se encuentran cercanas unas de otras y forman estructuras más fuertes.

Las figuras 5.20a–d, representan el comportamiento del esfuerzo de corte de la suspensión SB en función de la velocidad de corte a distintos campos eléctricos y concentraciones.



Fig. 5.20a Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB1 variando E





Fig. 5.20b Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB2 variando E



Fig. 5.20c Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB3 variando E





Fig. 5.20d Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SB4 variando E

Nuevamente observamos inestabilidad de la suspensión al superar el campo eléctrico de 1.0 kV/mm, antes del cual el comportamiento puede considerarse estable. Además, los esfuerzos de cedencia no presentan incrementos considerables

También podemos ver que la inestabilidad se presenta a campos y concentraciones bajos. En el caso de las suspensiones concentradas la estabilidad mejora. Los comportamientos anteriores reafirman la respuesta ER poco satisfactoria de esta suspensión, lo cual se debe principalmente a los fenómenos de sedimentación y formación de aglomerados que presenta, lo cual origina que los valores de τ se desvíen del comportamiento observado en la suspensión SA.

La participación de la parafina clorada aunada al tamaño de partícula grande de la sílice (55 µm) provocan tanto la formación de aglomerados como la presencia



de ciertos procesos de sedimentación, que se reflejan en valores poco predecibles de τ .

En las figuras 5.21a-d, presentamos el comportamiento de τ para la suspensión SC variando tanto el campo eléctrico como la concentración. Claramente observamos un aumento satisfactorio en los esfuerzos de cedencia, principalmente a concentraciones altas (SC4), en donde se marca una gran diferencia.

El incremento en τ_y está relacionado con la resistencia que oponen las estructuras fibrilares a ser deformadas y finalmente disgregadas en su totalidad. El fortalecimiento de las fibrilas se debe a que el aumento del campo eléctrico promueve que las partículas se polaricen con mayor intensidad y formen una estructura más compacta, es decir las fuerzas eléctricas gobiernan sobre las viscosas hasta que la velocidad de corte es lo suficientemente grande para que las fuerzas viscosas superen a las eléctricas. Desde luego, las propiedades de las partículas dispersas en el medio aislante y del medio mismo son las que definen la capacidad de polarización.

En este caso, el proceso de recubrimiento aplicado a la sílice mejora los procesos de conducción y la estabilidad de las partículas y colabora para la formación de estructuras que oponen mayor resistencia al flujo, lo cual se traduce en valores de τ_v más elevados.

El aumento de la concentración hace aún más evidente la aportación del proceso de recubrimiento, lo cual se ve reflejado con mayor claridad en la figura 5.21d.









Fig. 5.21b Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SC2 variando E









Fig 5.21d Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SC4 variando E



El comportamiento de la suspensión SD en función de la velocidad de corte se presenta en las figuras 5.22a-d.

El comportamiento presenta inestabilidades al superar la concentración del 10%, después de la cual los puntos que delinean el comportamiento se entrecruzan y caen, principalmente a concentraciones altas. Aun así, los esfuerzos de cedencia son pobres y poco satisfactorios. Aunque el recubrimiento mejora notablemente el comportamiento de esta suspensión (Figs. 5.22a y b), cuando la concentración aumenta se empieza a notar la participación de la parafina clorada que provoca los fenómenos de sedimentación y aglomeración ya mencionados (Figs. 5.22c y d).



Fig. 5.22a Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD1 variando E





Fig. 5.22b Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD2 variando E



Fig. 5.22c Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD3 variando E





Fig. 5.22d Esfuerzo de corte vs velocidad de corte de la SD4 variando E

Con la finalidad de mostrar en forma global las tendencias de τ_y ante las variaciones del campo eléctrico y de la concentración analizaremos separadamente las suspensiones SA y SC, las cuales presentaron los mejores resultados.

En las figuras 5.23a-b presentamos los comportamientos de τ_y de la suspensión SA en función del campo eléctrico (*E*) en concentraciones de 5 y 20% (SA1 y SA4, respectivamente), con el objetivo de definir el tipo de relación que existe entre estas dos variables.





Fig. 5.23a Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico de la SA1



Fig. 5.23b Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico de la SA4



Los valores de τ_y se obtuvieron al extrapolar a $\dot{\gamma} = 0$ los valores de τ presentados en las figuras 5.19 y 5.21.

Se han desarrollado diferentes teorías para explicar la relación entre el esfuerzo de cedencia y el campo eléctrico. Klass y Martinek^[7] propusieron una relación cuadrática, mientras que Sprecher^[103] observó un efecto lineal. Por otro lado, las teorías de Marshall y colaboradores^[104] y Klingenberg y colaboradores^[105] sobre cómo se forman las estructuras fibrilares a consecuencia de las fuerzas de polarización, están relacionadas con la fracción volumétrica de las partículas (φ) y predicen que el esfuerzo de cedencia es proporcional al producto de φ y el cuadrado del campo eléctrico (E^2). Cabe aclarar que este modelo supone la formación de cadenas lineales simples.

Por otro lado, Otsubo^[106] encontró que para suspensiones formadas por partículas de sílice y aceite de silicón, el esfuerzo de cedencia es proporcional a $(\varphi E^2)^{\alpha}$. Los valores de α están relacionados con las propiedades dieléctricas y el tipo de estructura formada. Por convención, asignamos un valor de $\alpha = 1$ a la formación de cadenas lineales en fracciones volumétricas pequeñas (suspensiones diluidas), para concentraciones mayores los valores de α serán superiores a 1, lo que representa la formación de estructuras ramificadas o entrecruzadas. Según Rejón y colaboradores^[107], los valores de α menores a la unidad suponen la formación de estructuras incompletas, con una respuesta ER pobre.



En las figuras 5.23a y b, observamos la influencia que tiene le concentración en el comportamiento del esfuerzo de cedencia. La relación entre τ_y y *E* para las suspensiones se puede aproximar con un ajuste lineal y un buen margen de confiabilidad. Así, para el caso de la suspensión SA1 tenemos una relación que se puede expresar mediante $\tau_y \approx 0.444E$. Para la SA4 el comportamiento se puede expresar mediante $\tau_y \approx -0.2 + 0.85E$.

De lo anterior podemos decir que aunque el efecto de la concentración sobre el esfuerzo de cedencia es evidente al pasar del 5 al 20%, las diferencias en magnitud no son determinantes. En el análisis estructural posterior, podremos observar que en el caso de la suspensión SA1 aparecen estructuras fibrilares incompletas que propician que el efecto ER que desarrolla esta suspensión no tenga una magnitud considerable. Dicha magnitud se incrementa con la concentración (suspensión SA4) y esto puede atribuirse a que los procesos de polarización se vuelven más efectivos y las estructuras fibrilares más completas. Además, también podemos observar que a campos eléctricos elevados la magnitud del esfuerzo de cedencia empieza a estabilizarse, lo cual nos da idea de un campo eléctrico crítico. Esto puede deberse a que una vez alcanzado este punto crítico, los campos internos del sistema se distorsionan y se vuelven inestables, lo cual provoca que los esfuerzos de cedencia dejen de crecer.

En las figuras 5.24a y b se presentan los comportamientos del esfuerzo de cedencia en función de E para la suspensión SC en dos de sus concentraciones 5 y 20% (SC1 y SC4, respectivamente).





Fig. 5.24a Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico de la SC1



Fig. 5.24b Esfuerzo de cedencia vs campo eléctrico de la SC4



En la figura 5.24a observamos nuevamente que la influencia de E tiende a disminuir a campos elevados, lo cual reafirma la existencia un valor crítico a partir del cual los incrementos en E pierden influencia sobre el efecto ER.

El comportamiento de la suspensión SC1 puede representarse mediante $\tau_y \approx -0.88 + 5.49E$, lo cual manifiesta cierta diferencia en relación a las suspensiones SA y puede explicarse en función del proceso de recubrimiento aplicado a la fase sólida que beneficia los procesos de polarización y como consecuencia la formación de fibrilas completas. En el caso de la suspensión SC4 (Fig. 5.24b) el comportamiento es claro y puede aproximarse con bastante exactitud mediante la siguiente relación $\tau_y \approx E^2$. Esta relación cuadrática reafirma que los procesos de polarización mejoran sustancialmente y que el incremento en la concentración propicia que la suspensión sea más estable y produzca un efecto ER mayor.



5.2 ANÁLISIS DIELÉCTRICO

Como ya hemos mencionado, el efecto ER se origina por la formación de estructuras fibrilares en las suspensiones en presencia de un campo eléctrico. La formación de estas estructuras está ligada íntimamente con las fuerzas electrostáticas (de polarización) que son las que originan la atracción entre las partículas que componen la fase dispersa. Dicha polarización es causada en principio por la diferencia entre las permitividades de las fases dispersa y continua. Si la permitividad de la partícula (ε_p) es mayor a la de la fase líquida (ε_L) se forman las cadenas alineadas con el campo, pero si ε_p es mucho mayor que ε_L , la migración de las partículas por el fenómeno electroforético forma dos zonas, una rica en la fase dispersa y la otra en la fase líquida, lo cual origina un efecto ER negativo.

Sin embargo, Anderson^[74] menciona que la formación de estructuras fibrilares en el caso de corriente directa o corriente alterna a bajas frecuencias sólo es posible si la conductividad de la fase sólida (σ_p) es mayor que la de la fase continua (σ_L). Cuando esta diferencia existe el resultado es una acumulación de cargas libres en la interface, dando lugar a la polarización interfacial, también conocida como polarización de Maxwell-Wagner. Por otro lado si σ_p tiene valores muy altos en relación a σ_L el efecto ER tiende a disminuir debido a que las partículas que entran en contacto pueden intercambiar cargas muy rápido y separarse.

Considerando lo antes mencionado, el efecto ER tiene una fuerte dependencia de la frecuencia con la que se aplica el campo eléctrico.



Las gráficas del comportamiento dieléctrico nos permiten tener una idea del comportamiento o respuesta de polarización que tienen las suspensiones cuando se someten a la acción del campo eléctrico.

El análisis dieléctrico es de suma importancia debido a que las características dieléctricas de los componentes del FER determinan en gran medida el mecanismo responsable de su respuesta ER.

En esta sección analizaremos el comportamiento dieléctrico tanto de las suspensiones ER, como de sus componentes individuales y evaluaremos el impacto de sus propiedades en el efecto electro-reológico.



5.2.1 Análisis de la permitividad en función de la frecuencia.

Iniciaremos estudiando los comportamientos de la permitividad de la sílice pura y con el proceso de recubrimiento para visualizar la diferencia entre ellas. En la figura 5.25 se presentan los resultados obtenidos al evaluar la permitividad de las pastillas en un intervalo de frecuencia de 0.04 a 10^5 Hz, manteniendo la temperatura constante a $25^{\circ}C$.



Fig. 5.25 Permitividad vs frecuencia de las pastillas de silice con y sin recubrimiento

De la figura 5.25 vemos que existe una diferencia en cuanto a los valores de la permitividad entre la sílice pura y la recubierta y que esta diferencia es más evidente a bajas frecuencias y disminuye cuando ésta se incrementa hasta ser casi nula a frecuencias muy altas.

La diferencia entre las permitividades hace evidente que el proceso de recubrimiento le da a la sílice una condición más permisiva y menos resistiva a



los procesos de conducción. La presencia de una permitividad alta en la fase dispersa le da al sistema una mayor capacidad para almacenar la energía que proviene del campo externo.

En la figura 5.26 se presenta ahora el comportamiento de la permitividad del aceite de silicón VR1000.



Fig. 5.26 Permitividad vs frecuencia del aceite de silicón

En este caso el comportamiento de la permitividad es más estable y las variaciones entre bajas y altas frecuencias son relativamente pocas. Lo cual supone que la permitividad del aceite de silicón es casi independiente de la variación de la frecuencia.

Finalmente, en la figura 5.27 presentamos el comportamiento de la permitividad de la parafina clorada en función de la frecuencia.



Fig. 5.27 Permitividad vs frecuencia de la PARACLOR S-52

La parafina clorada presenta una permitividad alta a muy bajas frecuencias, la cual se estabiliza rápidamente al superar 1 Hz en un valor aproximado de 7, lo que implica una buena diferencia con respecto a la fase continua, es decir, el aceite de silicón. Es importante enfatizar que una condición necesaria para una buena polarización es una diferencia entre las permitividades de la fase dispersa y la fase continua en el caso de corrientes alternas a altas frecuencias. De la figura 5.27 podemos concluir que la dependencia de la permitividad de la PCS-52 con respecto a la frecuencia es sólo perceptible a valores menores a 1 Hz, debido a que al incrementarse la frecuencia los dipolos ya no pueden alinearse con el campo debido a que los cambios de dirección de éste son muy rápidos.

Una vez presentado el comportamiento individual de las permitividades de los compuestos mencionados, trataremos ahora con el comportamiento global de las suspensiones que contienen dos o más de estos compuestos. Empezaremos



el análisis con la suspensión SA, compuesta por aceite de silicón y sílice SF14, en dos distintas concentraciones. En la figura 5.28, presentamos los comportamientos de sus permitividades y vemos cómo a bajas frecuencias ésta se incrementa ligeramente con la concentración. Cuando la frecuencia aumenta la permitividad de la SA4 disminuye en relación con la suspensión SA1, lo cual sugiere que cuando las frecuencias son elevadas la capacidad de almacenar energía es ligeramente mayor en las suspensiones diluidas.



Fig. 5.28 Pemitividad vs frecuencia de la SA1 y la SA4

La figura 5.29 representa las tendencias de la permitividad presentadas por la suspensión SB en el mismo intervalo de frecuencias. El efecto de la concentración es muy pequeño y podemos notar que a bajas frecuencias los valores de la permitividad son mayores y que luego presentan una tendencia de disminución. Cuando las frecuencias son bajas las partículas pueden orientarse en la dirección del campo, pero cuando la frecuencia aumenta esta orientación



se retrasa y los dipolos son incapaces de seguir las oscilaciones del campo y su capacidad de almacenar energía disminuye.



Fig. 5.29 Permitividad vs frecuencia de la SB1 y la SB4

En la figura 5.30, mostramos ahora el comportamiento de la suspensión SC en concentraciones de 5 y 10% (SC1 y SC4) en un amplio intervalo de frecuencias. La diferencia que muestra la permitividad al pasar de la suspensión diluida a la más concentrada es evidente y se mantiene aun a frecuencias altas. Esto significa que la capacidad de polarización se ha beneficiado por la existencia de una razón de conductividades satisfactoria entre las fases dispersa y continua, es decir, el hecho de que $\sigma_p >> \sigma_L$, además justifica los buenos resultados de la suspensión SC en las pruebas reológicas. Estas mejoras pueden atribuirse a la presencia del recubrimiento con organosilano que, como ya se ha mencionado, impacta directamente en la capacidad de polarización interfacial de las partículas.





Fig. 5.30 Perimitividad vs frecuencia de SC1 y la SC4



Fig. 5.31 Permitividad vs frecuencia de la SD1 y la SD4


Por su parte, la suspensión SD (Figura 5.31) presenta un comportamiento distinto y puede verse la diferencia en las permitividades al pasar de una concentración baja (SD1) a una concentración alta (SD4). Es importante enfatizar que las permitividades más altas se presentan en la suspensión más concentrada, lo cual nos da evidencia de la disminución del efecto ER cuando se aumenta la concentración debido a que las partículas almacenan una mayor cantidad de energía



5.2.2 Análisis del factor de pérdida en función de la frecuencia.

En esta sección analizaremos los distintos comportamientos del factor de pérdida en función de la frecuencia para las distintas suspensiones, así como sus componentes en forma individual.

Nuevamente iniciaremos con el análisis de la sílice SF14 pura y recubierta, el aceite de silicón y la parafina clorada, es decir, los componentes de las suspensiones.

En el caso de la sílice pura, los resultados se presentan en la figura 5.32a y b.



Fig. 5.32a Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 (bajas frecuencias)



Fig. 5.32b Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 (Altas frecuencias)

Observamos que la relajación de la sílice pura se presenta a frecuencias elevadas y con valores de ε '' muy pequeños, lo cual nos indica que la aportación de ésta es únicamente conductiva, considerando los valores altos de ε '' a frecuencias bajas y su disminución con el crecimiento de la frecuencia. Los procesos de relajación se presentan en un sistema ER cuando sus componentes tienen diferencias en sus permitividades y conductividades, siendo esto un requisito importante para que un sistema disperso pueda presentar el fenómeno ER.

En el caso de la sílice recubierta (Fig. 5.33a y b) no se aprecian procesos de relajación a bajas frecuencias y únicamente se observa un pequeño pico a frecuencias muy altas ($\approx 60000 \cdot Hz$) y a valores de ε '' muy pequeños, por lo que se entiende que la aportación del recubrimiento es meramente conductiva y eso se hace evidente en las pruebas reológicas, con la presencia de un efecto ER satisfactorio y la disminución de problemas de separación de fases y formación de aglomerados.

162





Fig. 5.33a Factor de pérdida vs frecuencia de la SF14 con recubrimiento (bajas frecuencias)





163



En las figuras 5.34 y 5.35 presentamos los resultados del factor de pérdida obtenidos para el aceite de silicón VR1000 y para la parafina clorada, respectivamente. En el caso del aceite de silicón, podemos observar que no existe evidencia de procesos de relajación en el intervalo de frecuencias evaluado y por lo tanto la aportación nuevamente es conductiva.

En la figura 5.35 podemos observar que tampoco se presentan procesos de relajación en la parafina clorada y que su aportación es solamente conductiva al menos en el intervalo de frecuencias evaluado.



Fig. 5.34 Factor de pérdida vs frecuencia del aceite de silicón



Fig. 5.35 Factor de pérdida vs frecuencia de la PARACLOR S-52

A continuación analizaremos los comportamientos del factor de pérdida de los 4 tipos de suspensión.

En la figura 5.36, observamos el comportamiento del factor de pérdida de la suspensión SA en concentraciones del 5 y 20% (SA1 y SA4, respectivamente), y observamos pequeños procesos de relajación que se presentan alrededor de los 100 Hz para la suspensión SA1 y se desplazan hacia frecuencias mayores para la SA4, lo que nos indica que las partículas presentan una polarización de tipo interfacial que ocurre cuando se impide el movimiento de las cargas en migración, las cuales se retienen en las interfaces del material. La distorsión del campo debida a la acumulación de estas cargas provoca incrementos en la capacitancia total del material lo cual se traduce como un incremento en la permitividad.





Fig. 5.36 Factor de pérdida vs frecuencia de la SA1 y SA4



Fig. 5.37 Factor de pérdida vs frecuencia de la SB1 y la SB4





Fig. 5.38 Factor de pérdida vs frecuencia de la SC1 y la SC4



Fig. 5.39 Factor de pérdida vs frecuencia de la SD1 y SD4



Para la suspensión SB (Fig. 5.37) vemos que los fenómenos presentados, más que de relajación, son de inestabilidad debido a la tendencia de las partículas a aglomerase y presentar fenómenos de separación de fases, en virtud de la presencia de procesos conductivos poco predecibles, los cuales tienden a mejorar cuando se incrementa la concentración. Además, también podemos argumentar que la interacción entre las partículas no es muy eficiente, lo cual propicia que los procesos conductivos tampoco lo sean. Debido a lo anterior, la respuesta de las partículas a los cambios en el campo eléctrico pueden parecer imperceptibles en el intervalo de frecuencia evaluado.

Un estimado de la constante de tiempo de relajación (t_{rel}) asociado con el proceso de retraso de la polarización en un material ER puede obtenerse a partir de su espectro dieléctrico. El t_{rel} obtenido de esta manera es una medida del tiempo necesario para que las partículas individuales respondan a un cambio en el campo eléctrico. Por lo tanto, esto proporciona un límite inferior para el intervalo de tiempo en el que se espera la respuesta de un FER. El conocimiento de este límite inferior es ventajoso para el desarrollo de dispositivos continuamente variables.

En el caso de la suspensión SC1 (Fig. 5.38) puede notarse una relajación que se prolonga en un intervalo de frecuencias grande (entre 10² y 10⁴ Hz) y con valores muy pequeños, que resulta menos perceptible en el caso de la suspensión SC4. Esto puede atribuirse a la aportación conductiva del recubrimiento que mejora la respuesta de las partículas a la oscilación del campo y permite que les sea más fácil cambiar de dirección con éste. En general el factor de pérdida al igual que la permitividad se incrementan con la concentración de la fase dispersa y en este caso con la presencia del recubrimiento, el cual impacta directamente en la capacidad de polarización.



Por su parte, la suspensión SD (Fig. 5.39) muestra también inestabilidad y es muy difícil afirmar que los fenómenos marcados en la figura sean procesos de relajación. Las inestabilidades pueden atribuirse a la deficiencia de las partículas para polarizarse y transmitir el efecto del campo eléctrico mediante la formación de estructuras compactas, cosa que no se observa en este tipo de suspensión, pues el efecto conjunto de la parafina clorada y las partículas recubiertas produce fenómenos de separación de fases y aglomeración de partículas.



5.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL

En ese apartado analizaremos las estructuras formadas por las distintas suspensiones al aplicarles el campo eléctrico. Dicho análisis incluye únicamente a las suspensiones diluidas (5 y 10%) debido a que a concentraciones mayores la visualización se hace muy difícil.

Como ya sabemos la forma y el grosor de las cadenas están muy influenciadas por las propiedades eléctricas de los constituyentes del FER, como la constante dieléctrica y la conductividad de las partículas suspendidas y el medio continuo.

Como ya lo hemos hecho, iniciaremos con la suspensión SA en concentraciones de 5 y 10%, las cuales se evaluaron con y sin campo a 7 diferentes intensidades. Debido a que los cambios más notorios se presentaron a 0.5, 1.0 y 2.0 kV/mm, utilizaremos únicamente estos resultados para realizar nuestro análisis.

En la figura 5. 40 presentamos las imágenes registradas en el microscopio para la suspensión SA1 (5%) en los campos mencionados.

Podemos observar una considerable homogeneidad en ausencia de campo eléctrico, que favorece la formación de fibrilas. Al aplicarse el campo, se presentan estructuras fibrilares que pueden considerarse lineales, las cuales empiezan a separase y conformarse en columnas ramificadas con el aumento del campo, presentándose también estructuras incompletas que se engruesan en la cercanía de los electrodos. Las partículas se mantienen unidas por la acción de fuerzas interparticulares que les permiten tener la suficiente resistencia para inhibir o retardar el flujo cuando se aplica un esfuerzo cortante. Bajo la influencia de este esfuerzo el equilibrio que se establece entre la formación y la ruptura de las cadenas que atraviesan los electrodos corresponde al esfuerzo de cedencia definido en el modelo del plástico de Bingham.

170



Un mecanismo primario que compite con la fibrilación es la migración de las partículas hacia uno o ambos electrodos. Cuando el campo eléctrico es alto, la tendencia de las partículas de revestir los electrodos empieza a suplantar a la fibrilación, en virtud de fenómenos electroforéticos, lo que explica la poca influencia de *E* sobre la viscosidad.



a) 0.0 kV/mm



b) 0.50 kV/mm



c) 1.0 kV/mm

d) 2.0 kV/mm





En las figuras 5.40c y d podemos observar que si E es alto las estructuras formadas se separan un poco más y ofrecen menos resistencia al flujo, lo cual explica que los valores de viscosidad y esfuerzo de cedencia sean menores y presenten poco crecimiento.

Sin embargo, cuando la concentración y el campo eléctrico son bajos el fenómeno de fibrilación es más lento, debido a que la movilidad de las partículas es pequeña y la distancia existente entre ellas es mayor.

En el caso de la suspensión SA2 (Fig. 5.41a-d), el aumento en la concentración de las partículas promueve que la formación de las estructuras fibrilares sea más visible, así como la presencia de columnas conformadas por la agrupación de éstas. Debido a que las distancias interparticulares disminuyen, la velocidad de formación de las estructuras aumenta y el efecto ER mejora. El engrosamiento de las columnas explica los incrementos en la viscosidad de la suspensión pues este tipo de estructura ofrece mayor resistencia al corte. También podemos notar que a campos eléctricos elevados las partículas tienden a aglomerarse en los electrodos y esto origina la presencia de estructuras incompletas. La migración de las partículas hacia los electrodos por acción del campo también origina que se formen regiones ricas en partículas y otras ricas en la fase continua y esto puede originar deficiencias en la intensidad del efecto ER.

Cuando el campo eléctrico incrementa (Figs. 5.41c y d) también se presenta una mayor separación entre las estructuras que originan espacios "muertos" dentro del sistema que impactan en el crecimiento del efecto ER positivo. Es decir, lo anterior explica que la viscosidad y los esfuerzos de cedencia de la suspensión SA presenten una razón de crecimiento mayor a campos eléctricos bajos y que esta razón disminuya cuando *E* se incrementa.





a) 0.0 kV/mm



b) 0.5 kV/mm



c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm

Fig. 5.41 Estructuras formadas por la suspensión SA2 a varias intensidades de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm y d) 2.0 kV/mm

La figura 5.42 presenta la formación de estructuras registrada para la suspensión SB a una concentración del 5%. Es evidente la poca homogeneidad que muestra esta suspensión en ausencia de campo, debido a la participación de la parafina clorada y al tamaño promedio de las partículas de sílice, lo cual promueve la separación de las fases y como consecuencia aportan un efecto ER negativo. La presencia de aglomerados en la suspensión origina que se formen



columnas gruesas de partículas débilmente unidas que no ofrecen una gran resistencia al corte aun cuando el campo eléctrico se incrementa. La presencia de columnas gruesas también explica una gran interacción entre la PCS-52 y las partículas de sílice que favorecen un incremento en la viscosidad pero a la vez originan inestabilidad y separación de fases.

Cuando el campo es incrementa la conductividad global de la fase dispersa se mejora, sin embargo existe un campo crítico a partir del cual la mejora en la conducción es demasiado pequeña y los campos locales se distorsionan, provocando que las partículas migren hacia zonas de mayor intensidad o hacia los electrodos, originando la separación de fases y como consecuencia una disminución del efecto ER.

Cuando la concentración aumenta (Suspensión SB2, figura 5.43), podemos observar que hay un poco más de homogeneidad, aunque a causa de la concentración, la visualización se hace un poco difícil.

Debido al incremento en la concentración, las cadenas perladas son más evidentes, aunque no presentan un orden lineal y más bien tienden a formar ramificaciones incompletas (Fig. 5.43c). Aun así, la participación de la PCS-52 hace que la viscosidad y los esfuerzos de cedencia de esta suspensión se mejoren en relación con la suspensión SA, debido a su efecto conjunto con las partículas de sílice y al efecto de las conductividades. Es decir, la adición de la parafina contribuye al incremento en la conductividad pero origina problemas de inestabilidad y distorsión de cargas.

También se observa una acumulación de partículas, principalmente en el electrodo superior (Fig. 5.43d), que puede explicarse por conductividades muy elevadas que promueven la migración de las partículas (electroforesis) y separación de fases.





a) 0.0 kV/mm



b) 0.50 kV/mm



c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm

Fig. 5.42 Estructuras formadas por la suspensión SB1 a varias intensidades de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm y d) 2.0 kV/mm

La figura 5.44 muestra el comportamiento estructural de la suspensión SC1 (5%), al someterla a varios campos eléctricos. Esta suspensión presenta una estructura más homogénea en ausencia de campo (Fig. 5.44a) y más estable debido a la participación del recubrimiento aplicado a la sílice, la cual al modificar la superficie de las partículas mejora notablemente los procesos de conducción y la capacidad de polarización de las partículas y debido a eso las fuerzas electrostáticas que las mantienen unidas se impone a las fuerzas



hidrodinámicas que intentan separarlas. Sin embargo, a pesar de las mejoras sustanciales que aporta el recubrimiento, todavía se puede observar la acumulación de partículas en las zonas de mayor intensidad de campo y esto puede atribuirse a imperfecciones que pueden existir en el recubrimiento de algunas de ellas.



a) 0.0 kV/mm



b) 0.5 kV/mm



c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm

Fig. 5.43 Estructuras formadas por la suspensión SB2 a varias intensidades de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm y d) 2.0 kV/mm



La influencia del campo eléctrico es aun más evidente, así como la formación de pequeñas fibrilas ramificadas (Fig. 5.44b), que al aumentar la intensidad del campo, se agrupan para formar columnas más gruesas, lo cual explica el incremento considerable en la viscosidad de este tipo de suspensión.

Sin embargo, cuando E se incrementa también se produce una mayor separación entra las estructuras formadas y aparecen de nuevo zonas "muertas" que tienden a reducirse con los incrementos en la concentración. Lo anterior se puede relacionar con el comportamiento reológico presentado por esta suspensión, pues la viscosidad y los esfuerzos de cedencia dependen en gran medida de la concentración y del campo eléctrico, al menos cuando este no es muy elevado.

Aunque la suspensión SC1 mejora notablemente en cuanto a la formación de las fibrilas, puede notarse aun la presencia de muchas estructuras incompletas que restan efectividad al fenómeno ER y que se originan por la migración de las partículas a las zonas de mayor intensidad de campo.







a) 0.0 kV/mm





c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm



En la figura 5.45 presentamos las estructuras formadas por la suspensión SC2 y observamos cómo la estabilidad de la suspensión mejora. En ausencia de campo la homogeneidad del sistema es mayor (Fig. 5.45a) y cuando *E* aumenta, la tendencia al agrupamiento de las partículas en columnas sugiere que las fuerzas de atracción entre ellas mejora, así como la capacidad de polarización. Además, con el incremento en la concentración las partículas se encuentran a distancias menores y esto favorece su interacción cuando el campo eléctrico aumenta.





a) 0.0 kV/mm



b) 0.5 kV/mm



c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm



Finalmente, en la figuras 5.46 y 5.47 presentamos el comportamiento estructural de la suspensión SD en sus concentraciones del 5 y 10% (SD1 y SD2) en los campos eléctricos hasta ahora usados.

Es evidente la poca estabilidad que presentan las dos suspensiones y la fuerte tendencia a formar columnas gruesas al incrementarse la intensidad del campo eléctrico debidos al efecto global de la conductividad de la fase dispersa cuando el campo eléctrico se incrementa, lo cual favorece que las partículas se agrupen en zonas de mayor intensidad.





a) 0.0 kV/mm

b) 0.5 kV/mm



c) 1.0 kV/mm





Fig. 5.46 Estructuras formadas por la suspensión SD1 a varias intensidades de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm y d) 2.0 kV/mm

En caso de la suspensión SD1 (figura 5.46) el efecto del campo es perceptible al alcanzar 0.5 kV/mm, en donde empiezan a formarse columnas con cierto orden y ligeros indicios de ramificaciones que desaparecen al incrementarse la intensidad del campo eléctrico y las columnas se definen con mayor claridad,



aunque se distorsionan, se deforman y se mueven debido a la inestabilidad de los campos internos. Los fenómenos de distorsión, deformación y movilidad favorecen la presencia del efecto ER negativo pues provocan que tanto la viscosidad como los esfuerzos de cedencia disminuyan cuando se incrementa el campo eléctrico

Cuando *E* es muy alto la suspensión SD1 responde con menor intensidad y aparece una disociación de las estructuras. Según Rejón y colaboradores^[35] esta ruptura de las estructuras puede deberse a la rotación de las partículas y gotas dispersas inducida por *E* que se conocen como movimientos electrohidrodinámicos y pueden atribuirse a la combinación de altas conductividades con campos eléctricos grandes.

Sin embargo, el comportamiento mejora en relación a la suspensión SB presentada en las figuras 5.42 y 5.43 y esto puede atribuirse al efecto aportado por el recubrimiento de la sílice que impacta directamente en una mejora de la capacidad de polarización.





a) 0.0 kV/mm







c) 1.0 kV/mm



d) 2.0 kV/mm

Fig. 5.47 Estructuras formadas por la suspensión SD2 a varias intensidades de campo: a) Sin Campo, b) 0.5 kV/mm, c) 1.0 kV/mm y d) 2.0 kV/mm

En el caso de la suspensión SD2 (Fig. 5.47), el efecto del campo no aparece claramente sino hasta una intensidad de 1 kV/mm. Es importante señalar que las estructuras formadas son columnas gruesas que presentan varias ramificaciones, las cuales disminuyen al aumentar la intensidad del campo. La formación de ramificaciones puede atribuirse al incremento en la concentración, la cual promueve una mayor interacción entre las partículas y origina que se agrupen en función de su polaridad.



Sin embargo, también podemos observar que las estructuras se deforman y se distorsionan cuando el campo eléctrico es grande, lo cual también contribuye a una reducción en la viscosidad.

De lo anterior resulta evidente que la razón de conductividad entre las fases dispersa y continua es un factor importante en los procesos de estructuración de los FER cuando aplicamos CD, pues nos permite explicar fenómenos ER tanto positivos como negativos.



5.4 ANÁLISIS DE LOS MÓDULOS DE ALMACENAMIENTO Y PÉRDIDA EN PRUEBAS DINÁMICAS.

Para hacer más efectivo este análisis sólo se utilizaron las suspensiones SA y SC, ya que fueron las que presentaron mayor estabilidad y mejores resultados en las pruebas reológicas, dieléctricas y estructurales.

En general, el módulo de almacenamiento (G') de suspensiones ordinarias sin campo eléctrico es constante a deformaciones pequeñas y decrece rápidamente cuando ésta se incrementa. Este módulo representa la habilidad de un material para almacenar energía elásticamente

Según Otsubo^[44], para suspensiones de sílice bajo campos eléctricos, G' disminuye al incrementarse la deformación a frecuencias mayores de 10 s⁻¹, pero el efecto de la amplitud de la deformación sobre G' es muy complicado a bajas frecuencias. Adicionalmente, la curva de G' en función de la frecuencia tiene un máximo a deformaciones muy bajas mismo que se desplaza a frecuencias menores al incrementarse la deformación.

A frecuencias pequeñas la deformación se determina completamente por el desplazamiento de las esferas unidas a los electrodos (la resistencia hidrodinámica al movimiento de las esferas es insignificante a velocidades de corte pequeñas). Cuando las frecuencias son mayores el movimiento de las esferas se controla primordialmente mediante las fuerzas hidrodinámicas. Cuando los grupos se deforman, las esferas aun experimentan una fuerza electrostática-repulsiva neta que intenta moverlas a posiciones de menor energía. Sin embargo durante un periodo medio de oscilación no hay tiempo suficiente para que las partículas se muevan a esas posiciones preferentes. Este tiempo, proporcional a $1/\omega$ se desvanece cuando $\omega \rightarrow \infty$. Por lo tanto, a



frecuencias grandes cada esfera se desplaza únicamente en la dirección de la velocidad global y el movimiento es afín^[106].

Para dar inicio a nuestro análisis, presentaremos las pruebas de barrido de deformaciones realizadas para determinar el porcentaje de deformación en el cual aparece un valor máximo en G'. Esto con la finalidad de determinar la zona en la cual el módulo empieza a sufrir variaciones. En la figura 5.48, vemos el comportamiento de G' en función del porcentaje de deformación a una velocidad angular constante de 100 rad/s (suficiente para que cada esfera se desplace en dirección de la velocidad del sistema), y con una intensidad del campo eléctrico de 1.0 kV/mm, para concentraciones de 5, 10, 15 y 20% (SA1, SA2, SA3, Y SA4, respectivamente).







El valor máximo de G' se presenta alrededor de 0.1% de deformación. El valor de G' se incrementa en aproximadamente dos órdenes de magnitud al pasar de la concentración del 5 al 20% y disminuye rápidamente al incrementarse la deformación, lo cual sugiere que a deformaciones bajas los fenómenos de almacenamiento y pérdida de energía crecen en forma similar y que cuando la deformación se incrementa domina el proceso disipativo. A bajas deformaciones el sistema es predominantemente elástico, debido a que las fuerzas electrostáticas mantienen unidas a las partículas en forma compacta en virtud de la intensidad del campo. Cuando la deformación aumenta domina el comportamiento viscoso pues las fuerzas electrostáticas son superadas por las hidrostáticas y el comportamiento es más el de un fluido. De lo anterior se deduce que la concentración de las partículas dispersas en el medio tiene un papel importante en estos comportamientos

Los resultados tomados en las mismas condiciones para la suspensión SC se presentan en la figura 5.49.

Podemos observar que la tendencia del máximo en G' es nuevamente hacia el 0.1 de deformación y que sus valores oscilan desde 10² hasta 10⁴. Nuevamente G' disminuye rápidamente al incrementarse la deformación. Es importante enfatizar que la aplicación del recubrimiento a las partículas de sílice promueve que éstas mejoren su interacción y como consecuencia opongan una mayor resistencia a la deformación, lo que se ve reflejado en valores altos de G'.



Con base en lo anterior, realizamos las pruebas para analizar los módulos de almacenamiento y pérdida (G' y G'', respectivamente) en función de la frecuencia a una deformación constante (0.1 s⁻¹).

En la figura 5.50 y 5.51, presentamos el comportamiento de G' y G" para la suspensión SA en sus distintas concentraciones. Hemos seleccionado dos intensidades de campo eléctrico representativas que permiten observar con mayor claridad los cambios.

El comportamiento tanto de G' como de G" es bastante similar, lo cual significa que los fenómenos de almacenamiento y de pérdidas son compensatorios.

de Materiales









enteria

Materiales

de









de Materiales



En forma general, vemos que, para cada concentración G' cambia a valores mayores y además aumenta con la velocidad angular (ω). Cuando los valores de ω son pequeños, los incrementos en G' son notables pero cuando son altos G' tiende a estabilizarse, aunque sigue existiendo una tendencia de crecimiento. También es importante resaltar el incremento que experimenta G' al pasar de 1 a 2 kV/mm (Figs. 5.50a y b). La dependencia de la respuesta elástica de las partículas es mayor a velocidades angulares bajas debido a que los reacomodos en su estructura son mínimos y predomina su comportamiento elástico. Cuando ω incrementa las perturbaciones que tiene que contrarrestar la estructura son mayores y algunas de ellas empiezan a ceder debido al debilitamiento de las fuerzas electrostáticas que las mantiene unidas.

Por su parte, el módulo de pérdida (G"), presenta un comportamiento similar, aunque al superar los 40 rad/s, la tendencia de crecimiento se hace más pronunciada que en el caso de G'. A velocidades angulares altas los procesos de disipación crecen debido a que el sistema ocupa la energía en la destrucción y reformación de estructuras que se verifica en virtud del fortalecimiento de las fuerzas hidrostáticas en relación a las electrostáticas.

En el caso de la suspensión SC (Figs. 5.52 y 5.53), los comportamientos de G' y G" son muy similares a los presentados por la suspensión SA, aunque en este caso, destaca notablemente la suspensión SC4, la cual presenta valores por arriba de las 4 décadas. Nuevamente G" presenta una evidente tendencia de crecimiento a valores de ω altos.

La presencia de la planicie en el comportamiento de ambos módulos a esta deformación (0.1), es una manifestación de la cedencia con un tiempo de relajación infinito.



P

a e Ingenieria de Materiales













Fig. 5.53b Módulo de pérdida vs velocidad angular de la SC a varias concentraciones, con γ = 0.1 y E = 2.0 kV/mm

de Materiales



Cuando las suspensiones se someten a grandes deformaciones oscilatorias muestran respuestas aparentemente viscoelásticas bajo la acción de campos eléctricos. Sin embargo, debe enfatizarse que la fuerza conducente para la formación de estructuras se induce mediante la polarización eléctrica. Durante un ciclo de ruptura y reformación de cadenas, se alimenta continuamente energía eléctrica al sistema, para compensar la disipación viscosa originada por la ruptura mecánica de las cadenas. Cuando se combinan campos eléctricos y corte, la parte del esfuerzo que está en fase con la deformación aplicada, se acopla no sólo con la energía almacenada en virtud de la elasticidad, sino también con la energía eléctrica suministrada para reformar la estructura de las cadenas. Sin embargo, las mediciones dinámicas bajo campos eléctricos no aportan necesariamente una cantidad física para caracterizar la relajación viscoelástica.



5.5. ANÁLISIS DE LOS DATOS REOLÓGICOS Y SU CORRELACIÓN CON LAS PROPIEDADES DE AMORTIGUAMIENTO.

En esta sección analizaremos el comportamiento reológico de las suspensiones estudiadas en las secciones anteriores, con la finalidad de establecer una relación entre esas propiedades y la capacidad de amortiguamiento que pueden desarrollar. El análisis se realiza utilizando el modelo de Herschel-Bulkley (o modelo HB) que se presentó en la sección 3.4 y que se expresa mediante la ecuación 3.5.

$$\tau = \tau_y + k \left(\frac{du}{dy}\right)^n$$

Además se plantea, en forma complementaria, una combinación del modelo de Bingham con una ecuación propuesta por Krieger-Dougherty, la cual describe el comportamiento de la viscosidad de una suspensión en función de parámetros estructurales de la fase sólida. Esta combinación se conoce como modelo de Bingham-Krieger-Dougherty o modelo BKD^[36].

5.5.1 Modelo de Herschel-Bulkley

En primer lugar analizaremos los datos utilizando el modelo HB, el cual nos permitirá determinar en forma cuantitativa una constante de amortiguamiento para las suspensiones. De acuerdo a las posibilidades para la elección del índice n para expresar el comportamiento de la viscosidad en la zona de post-cedencia y conociendo que la viscosidad de las suspensiones seleccionadas para este análisis (SA y SC), se incrementa en función de la intensidad de campo y disminuye en función de la velocidad de corte, podemos establecer que el valor de n debe ser menor a 1.



Los valores de n y k obtenidos a partir de la evaluación de las suspensiones SA y SC en dos de sus concentraciones a distintos campos se especifican en la tabla 5.2.

Con base en estos datos y a la ecuación 3.5 modelamos el comportamiento del esfuerzo de corte y lo comparamos con el obtenido experimentalmente para cerciorarnos de que los valores propuestos para n y k se ajustan satisfactoriamente a los datos de esfuerzo de corte obtenidos experimentalmente. Para el caso de la suspensión SA los resultados se presentan en las figuras 5.54-5.57.

SUSPENSIÓN	k	n	SUSPENSIÓN	k	n
SA11	1.27	0.980	SC11	1.20	0.990
SA12	1.30	0.976	SC12	1.30	0.970
SA13	1.34	0.968	SC13	1.38	0.958
SA14	1.38	0.966	SC14	1.43	0.952
SA15	1.42	0.964	SC15	1.45	0.950
SA16	1.46	0.962	SC16	1.47	0.943
SA17	1.47	0.955	SC17	1.51	0.939
SA41	2.60	0.983	SC41	2.51	0.998
SA42	2.64	0.975	SC42	2.70	0.996
SA43	2.65	0.975	SC43	2.90	0.981
SA44	2.70	0.972	SC44	3.10	0.965
SA45	2.68	0.970	SC45	3.30	0.952
SA46	2.73	0.968	SC46	4.00	0.916
SA47	2.76	0.966	SC47	4.00	0.910

Tabla 5.2 Valores de n y k para las suspensiones SA1 y SA4


de Materiales

Fig. 5.54 Esfuerzos de corte experimental y modelados vs velocidad de corte de la SA14







de Materiales





Fig. 5.57 Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de corte para la SA47



Observamos que los comportamientos pueden modelarse con mayor exactitud a una baja concentración (SA1, Fig. 5.54) y que al superarla aparece una considerable desviación en la zona de bajas velocidades de corte (entre 0.1 y 10 s⁻¹), esto debido a que el proceso de formación de estructuras fibrilares tiene una zona de mayor susceptibilidad a los efectos del campo y a su naturaleza misma, por lo cual presenta esta diferencia con relación al modelo aplicado. A velocidades de corte mayores, los comportamientos se ajustan con mayor facilidad.

En las figuras 5.58-5.61 presentamos los resultados para el modelado de la suspensión SC y observamos que el ajuste a los datos experimentales es más satisfactorio a bajas concentraciones (Fig. 5.58), para luego desviarse considerablemente en la zona de bajas velocidades de corte (Figs. 5.59-5.60) y finalmente, asemejarse al modelo aplicado en la concentración más alta (SC4, Fig. 5.61). Esta última, es la que presenta buen ajuste, además de tener el valor de n más bajo (n = 0.91). En general, vemos que los valores de n que se registraron están muy cercanos a la unidad, lo cual supone que estas suspensiones tienen un comportamiento similar al de un cuerpo de Bingham y que está similitud se puede observar con mayor claridad a velocidades de corte altas en donde los cambios en la viscosidad son muy pequeños. A bajas velocidades de corte, el comportamiento de las suspensiones es de adelgazamiento por corte (Shear thinning), pues el hecho de que el esfuerzo de corte sufra una ligera disminución implica que el valor de la viscosidad también se vea afectado en este sentido. Como puede verse, n tiene una estrecha vinculación con los cambios en la concentración, pues es muy cercana a la unidad para concentraciones diluidas y decrece para concentraciones altas. Esto se debe a que los valores iniciales de la viscosidad (a velocidades de corte bajas) son mayores en suspensiones concentradas, lo cual supone que la tendencia al adelgazamiento por corte sea mayor. La poca variabilidad de n es



más evidente en la suspensión SA debido a que ésta presenta un efecto ER positivo menor que en el caso de la suspensión SC.



Fig. 5.58 Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de corte para la SC14



Fig. 5.59 Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de corte para la SC17



PO

enie





Fig. 5.61 Esfuerzos de corte experimental y modelado vs velocidad de corte para la SC47



Con los datos del índice del comportamiento del fluido (n) y el de consistencia (k), el cual representa, desde el punto de vista reológico, la desviación en el comportamiento de la viscosidad del fluido en relación con un fluido de ley de potencia. Considerando que la región de pre cedencia es muy pequeña, podemos calcular directamente la relación expresada en la ecuación 3.17 del capítulo III, la cual expresa la razón entre la constante de amortiguamiento viscoso equivalente del modelo de Herschel-Bulkley y la constante de amortiguamiento viscoso para un fluido newtoniano.

$$\frac{C_{eqH}}{C} = \frac{1}{3} \frac{\eta_a}{\eta} \left(2 + \frac{1}{n}\right)^n$$

El cálculo de este cociente nos permite realizar una evaluación cuantitativa del comportamiento de la constante de amortiguamiento cuando existe la aportación de un campo eléctrico externo en relación a un fluido newtoniano convencional.

Con la finalidad de analizar el comportamiento de la razón expresada en la ecuación anterior en función de la intensidad del campo eléctrico, realizamos los cálculos para cada suspensión en dos de sus concentraciones, seleccionando una $\dot{\gamma} = 0.3 \ s^{-1}$ y tomando la viscosidad a campo eléctrico cero como la viscosidad newtoniana. Con base en lo anterior se obtuvieron los comportamientos presentados en las figuras 5.62 y 5.63.





Fig. 5.62 Razón de Capacidad de amortiguamiento de Herschel-Bulkley y capacidad de amortiguamiento newtoniana vs Campo eléctrico de la SA1 y SA4



Fig. 5.63 Razón de Capacidad de amortiguamiento de Herschel-Bulkley y capacidad de amortiguamiento newtoniana vs Campo eléctrico de la SC1 y SC4



En ambos casos resulta evidente el efecto de la intensidad de campo eléctrico así como de la concentración en la capacidad de amortiguamiento viscoso equivalente de Herschel-Bulkley (C_{eqH}). En la figura 5.62, observamos que para la suspensión SA y concentraciones mayores se presenta un mejor resultado, aunque la magnitud de C_{eqH} es en sus valores más altos solamente 10 veces mayor que C_N .

Por otro lado, en la figura 5.63, vemos que para la suspensión SC, los comportamientos a bajas concentraciones son similares a los de la SA a excepción de la concentración del 20% (SC4), la cual presenta un mejoría sustancial en relación a las otras llegando a tener magnitudes superiores a las 60 veces C_N .

Resulta claro entonces que un factor importante en el incremento de C_{eqH} , además del campo eléctrico, es la concentración de la fase sólida y la presencia del recubrimiento del tipo organosilano al que fue sometida, lo cual mejora sustancialmente nuestros resultados.

5.5.2 Modelo de Bingham-Krieger-Dougherty (BKD)

Como se mencionó antes, el modelo BKD es una combinación del modelo de Bingham y la ecuación de Krieger-Dougherty (KD), las cuales se expresan de la siguiente manera.

$$\tau = \tau_{y} + \eta_{s} \gamma$$
 (Modelo de Bingham) (5.1)

$$\frac{\eta_s}{\eta_L} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-(2.5\phi_{\max})}$$
(Ecuación de KD) (5.2)



 η_s es la viscosidad de la suspensión

 $\eta_{\rm L}$ es la viscosidad de la fase líquida

 ϕ es la fracción volumétrica

 ϕ_{max} es la fracción volumétrica máxima o fracción de empaquetamiento máximo.

El factor 2.5 se refiere a una viscosidad intrínseca para el caso de partículas esféricas. La viscosidad intrínseca es un parámetro empleado para comparar la viscosidad de soluciones diluidas, en las cuales las interacciones entre las moléculas no contribuyen significativamente a la viscosidad. Por lo tanto, la viscosidad intrínseca depende del tamaño y forma de las moléculas.

La combinación de las ecuaciones 5.1 y 5.2, puede expresarse de la siguiente forma:

$$\tau = \tau_{y} + \dot{\gamma} \eta_{L} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{-(2.5\phi_{\max})}$$
(5.3)

De acuerdo con Tadros^[109,110] ϕ_{max} se puede calcular a partir de los datos experimentales comparando la viscosidad relativa (viscosidad de la suspensión con respecto a la viscosidad de la fase continua) $(\eta_{rs})^{-0.5}$ contra la fracción volumétrica de la suspensión. La gráfica proporciona una línea recta la cual se extrapola a $(\eta_{rs})^{-0.5} = 0$ para obtener el valor de ϕ_{max} .

En las figuras 5.64 y 5.65 se presenta el procedimiento para encontrar los valores de la ϕ_{max} de las suspensiones SA y SC, los valores obtenidos son 0.63 y 0.561 respectivamente.





Fig. 5.64 Viscosidad relativa vs fracción volumétrica de la suspensión SA



Fig. 5.65 Viscosidad relativa vs fracción volumétrica de la suspensión SC



Conociendo todas las variables de la ecuación 5.3, podemos modelar el comportamiento del esfuerzo de corte de las suspensiones SA y SC y compararlo con el experimental. Los resultados se presentan en las figuras 5.66a-d y 5.67a-d.

En el caso de la suspensión SA14 y SA44 (Fig. 5.66a y 5.66d) podemos observar que el modelo BKD describe en forma satisfactoria el comportamiento experimental en campos eléctricos pequeños. Cuando *E* incrementa, como en el caso de la suspensión SA16 y SA46 (Fig. 5.66b), el comportamiento se desvía considerablemente de los datos experimentales, lo cual lo hace poco viable para una aplicación general en donde se requiere una mayor congruencia en el modelado de los datos.



Fig. 5.66a Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA14



iencia

de Materiales





Fig. 5.66c Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SA44







Fig. 5.67a Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC14

de Materiales



lencia

a e Ingenieria de Materiales

Fig. 5.67b Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC16



Fig. 5.67c Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC44



Fig. 5.67d Comparación entre los esfuerzos de corte experimental y el modelado mediante el modelo BKD de la suspensión SC46

Para el caso de la suspensión SC vemos que el modelo se ajusta con mayor exactitud a los resultados experimentales en relación a la suspensión SA. Aunque en el caso de la suspensiones SC14 y SC16 (Fig. 5.67a y 5.67b) se siguen observando algunas desviaciones, principalmente en zonas de baja velocidad de corte. Para concentraciones mayores (Fig. 5.67c y 5.67d) el modelo se ajusta con mayor precisión y presenta pocas variaciones con relación a los datos experimentales. Esto indica que el modelo BKD representa con mayor exactitud el comportamiento de la suspensión SC y en menor grado el de la SA, lo cual puede atribuirse a los efectos del recubrimiento aplicado a la suspensión SC que estabiliza en gran medida su comportamiento. Desafortunadamente, este modelo no aporta parámetros que nos permitan calcular una constante de amortiguamiento no newtoniana y además su efectividad depende en gran medida del tipo de suspensión, como ya se observó en los casos previos.



CONCLUSIONES

Con base al análisis y discusión de resultados se puede concluir lo siguiente:

- Del comportamiento de los cuatro tipos de suspensión podemos afirmar que los factores fundamentales que impactan directamente en los resultados son la presencia del recubrimiento aplicado a las partículas de sílice y de la parafina clorada. El recubrimiento mejora tanto la conductividad como la estabilidad de la partícula y la parafina aporta inestabilidad al sistema, mediante fenómenos de aglomeración y separación de fases.
- El tiempo para alcanzar la estabilidad disminuye al mejorarse la capacidad de polarización de las partículas en el medio dispersante y esto se logra mediante el recubrimiento del tipo organosilano.
- Las mejoras en la viscosidad y el esfuerzo de cedencia, así como en los módulos de almacenamiento y pérdida alcanzan sus valores más altos cuando la concentración de la fase dispersa se incrementa y las partículas cuentan con el tratamiento superficial que proporciona el organosilano.
- Las pruebas dieléctricas sugieren que la razón de conductividades entre la fase dispersa y la continua impactan en mayor grado en el comportamiento del sistema que la diferencia de permitividades. Además, el recubrimiento aplicado a la sílice le permite tener una aportación más conductiva en el fenómeno de la polarización.
- Las pruebas estructurales nos dan evidencia visual de los problemas de separación que origina en las suspensiones la presencia de la parafina clorada y de las mejoras que aporta el recubrimiento, a pesar de que siguen



existiendo tendencias en las partículas para aglomerarse en los electrodos y para formar columnas en vez de fibrilas.

 Los valores de la relación entre los coeficientes de amortiguamiento de Herschel-Bulkley y newtoniano, muestran claramente la influencia tanto del recubrimiento de la sílice como de su concentración en los procesos de disipación y almacenamiento de energía y los valores del índice del comportamiento del fluido sugieren un comportamiento cercano al de un plástico de Bingham. En general, aunque el modelo de Herschel-Bulkley presenta algunas variaciones con relación al comportamiento real de las suspensiones, principalmente a velocidades de corte bajas, resulta más general que el modelo BKD el cual se ve afectado por los componentes de la suspensión.



REFERENCIAS

- Rejón, L. et al (2003) "Fluidos electro-reológicos", Boletín IIE enero-marzo, Instituto de Investigaciones Eléctricas, 26-30.
- Weiss, K. D. et al (1994) "Material aspects of electrorheological systems" Advances in Intelligent Material Systems and Structures: Advances in Electrorheological Fluids, Vol. 2. 30-52, Technomic Publishing.
- Coulter, J.P Et Al. (1994), "Engineering applications of electrorheological material", Advanced in Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 2: Advanced in Electrorheological Fluids, Technomic Publishing, 64-75.
- 4. Winslow, W.M. (1947), U.S patent 2417850
- Hao, T. (2002) "Electrorheological suspensions" Advances in Colloid and Interface Science, ELSEVIER, 97: 1-35.
- Winslow, W.M. (1949) "Induced fibrillation of suspensions". J. Appl. Phys., 20:1137-1140.
- Klass, D.L. y T.W. Martinek. (1967). "Electroviscous fluids I. Rheological properties" J. Appl. Phys., 38(1): 67-74.
- Klass, D.L. y T.W. Martinek. (1967), "Electroviscous fluids II. Rheological properties" J. Appl. Phys., 38(1): 75-80.
- Parthasarathy, M. y D. Klingenberg. (1996), "Electrorheology: mechanisms and models", J. Mat. Sci. Eng. R17: 57-103.
- 10. Stangroom, J. E. (1983). Phys Technol., 14: 290-296.
- Stangroom, J. E. (1984). In Proceedings Conf. Mat. Eng. London: Inst. Of metallurgists, pp. 81-85
- Wong, W. y M. T. Shaw. (1990). In Proceedings 2nd International Conference on ER Fluids, J. D. Carlson, A. F. Sprecher y H. Conrad. Eds., Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., Inc. pp. 191-195.



- Adriani, P. M. y A. P. Gast (1988). "A microscopic model of electrorheology", *Phys. Fluids*, 31(10): 2757-2768.
- Liu, B. and M. T Shaw. (2001) "Electrorheology of silicone elastomers" J. of Rheol. 45(3), 641-657.
- Havelka, K. O., "Novel materials for electrorheological fluids", Progress in Electrorheology: Science and Technology of Electrorheological Materials, Plenum Press. Pp. 43-54.
- 16. http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/cnq533/cnq533g.html
- Bezryadin, A. Et. Al. (1999) "Evolution of avalanche conduction states in electrorheological liquids" Phys. Rev. E, Vol. 59, No. 6: 6896-6902.
- 18. Stangroom, J. E. Y I. Harness, (1985), GB Patent 2153372.
- Mäkelä, K. K. (1999) "Characterization and performance of electrorheological fluids based on pine oils". Espoo: Technical Research Centre of Finland (VTT). Pag. 69.
- Block, H. y Kelly, J. P., (1987), "Electrorheological fluids" U.S. Patent 4,687, 589.
- 21. Stangroom, J. E. (1983),"Electrorheological fluids" GB Patent 2119392.
- Xu, Y. y Liang, R. (1991),"Electrorheological properties of semiconducting polymer-based suspensions" J. Rheol. 35: 1355.
- 23. Kim, D. Y. Et. Al. (1996), "Two roles of nonionic surfactants on the electrorheological response" J. Colloid Interface Sci. 183: 568.
- 24. Hao, T. (1998),"The interfacial polarization-induced electrorheological effect" J. Colloid Interface Sci. 206: 240.
- 25. Block, H. Et. Al. (1990),"Materials and mechanisms in electrorheology" Langmuir 6: 6-14.
- Anderson, R. A. (1992) "Effects of finite conductivity in electrorheological fluids", in R. Tao (Ed) Proceedings of the Third International Conference on ER Fluids, World Scientific, Singapore: 81-90.
- Davis, L. C. (1992) "Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids", J. Appl. Phys. 72: 1334-1340.



- Felici, J. N. Et. Al. (1994), "A conduction model of electrorheological effect", in R. Tao, G. D. Roy (Eds.), Proceedings of the Fourth International Conference on ER Fluids, World Scientific, Singapore: 139-152.
- Uejima, H. (1972), "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids" Jpn. J. Appl. Phys. 11: 319.
- Zhou, L. W. Et. Al, (1995), "Relations of high-field non-linear dielectric properties and electrorheological effects", *Progress in Electrorheology: Science and Technology of Electrorheological Materials*, 335-349. *Plenum Press.*
- Garino, T. Et. Al. (1992), In: Tao, R. (Ed.), Proc. Intern. Conf. On ER
 Fluids, World Scientific, pp. 167.
- Filisko, Frank E. (1995), "Overview of ER technology", Progress in Electrorheology: Science and Technology of Electrorheological Materials, 3-18. Plenum Press.
- Block, H. and Rattray, Paul. (1995) "Recent developments in ER fluids" Progress in Electrorheology: Science and Technology of Electrorheological Materials, 19-42. Plenum Press.
- Korobko, E. V. (1994),"Some aspects of electrorheology" Advances in Intelligent Material Systems and Structures: Advances in Electrorheological Fluids, Vol. 2. 16-29, Technomic Publishing.
- Rejón, L. Et. Al. (2004) "Rheological and dielectric behavior of electrorheological emulsions" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 232: 87-92.
- García, L. Y. (2002) "Propiedades electro-reológicas de una suspensión de partículas de sílice recubiertas con organosilanos", *Tesis de Licenciatura*, *Ingeniería Química*, UDLA, Puebla.
- Gamota, D.R. y F.E. Filisko (1991), "High frequency dynamic mechanical study of an aluminosilicate electrorheological material", J. Rheol. 35(7), 1411-1426.
- 38. Rejón, L. Et. Al. (2002) "Rheological and dielectric characterization of electrorheological fluids composed of both dispersed particles and liquids



drops in a dielectric medium", Int. Journal of Mod. Phys. B, Vol. 16, No. 17 y 18: 2583-2589.

- Craig, B. (2003) "One fluid, multiple viscosities-numerous applications. Active fluids are changing damping technology forever" AMPTIAC, Technical Staff-Vol. 7, No. 2: 15-19.
- Gamota, D.R. y F.E. Filisko (1991),"Dynamic mechanical studies of electrorheological materials: Moderate frequencies", J. Rheol. 35(3), 399-426.
- 41. Stanway, R. Et. Al. (1989), "Identification of damping law on an electrorheological fluid: a sequential fitting approach", J. Dynamic Systems:
 Measurement & Control 111, 91-95.
- 42, Jordan, T. C. y M. T. Shaw, (1990) "Structure in electrorheological fluids" Proceedings of the Second International Conference on ER Fluids (Technomic, Lancaster, PA): 231-251.
- Jun, J. B. Et. Al. (2002) "Electrorheological properties of monodispersed micron-sized polyaniline composite particles", Macromol. Chem. Phys. 205: 1163-1170.
- Otsubo, Y. Et. Al. (1992), "Electrorheological properties of silica suspensions" J. Rheology, V. 36, No. 3: 479-498.
- 45. Hao, T. Et. Al (1999), "The role of interfacial polarization in the electrorheological effects" Int. J. Of Mod. Phys B, Vol. 13, No 14,15 y 16: 1758-1766.
- 46. www.horticom.com/tem aut.
- Rejón, L. Et. Al. (2001) "Rheological behavior of electrorheological fluids: effect of the dielectric properties of liquid phase" Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 182: 93-107.
- Blackwood, K.M. Et. Al. "The polarization, structuring and rheology of ER fluids", *Electrorheological Fluids: Mechanisms, Properties, Technology and Applications, World Scientific (1994) 3-21.*
- 49. Shulman, P. Z. y A.D. Matsepuro (1985). "Structural changes in electrorheological fluids", *Proceedings of 2nd International Conference on*



ER Fluids. Editors J. D. Carlson, A. F. Sprecher, and H. Conrad. pp. 207– 213.

- Schwarz, G. (1962), "A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution" J. Phys Chem., 66(12): 2636-2642.
- Gast, A. P. y C. F. Zukoski, (1989). Advances in Colloid and Interface Science, 30: 153-202.
- 52. Brooks D. Et. Al. (1986),"Visco-elastic studies on an electro-rheological fluid" Colloids and Surfaces, 18: 293-312.
- 53. Arguelles, J. Et. Al. (1974), "A theoretical model for steady electroviscous flow between parallel plates" *J. Mech. Eng. Sci.*, 16 (4): 232-238.
- 54. Klingenberg, D. J. y C.F. Zukoski. (1990), "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions" *Langmuir*, 6: 15-24.
- Stanway, R. y J. E. Mottershead. (1989)"Modeling of the behavior of some complex suspensions", J. Modal Analysis (Julio): 89-92.
- 56. Takashima, S. y H. P. Schwan. (1985)"", J. Biophysical Soc., 47: 513.
- 57. Zimmerman, U. (1983), "Electrofusion of cells: principles and industrial potential" *Trends in Biotechnology*, 1: 149.
- Foster, W. C. (1948) Technical News Bull. J. Research Bur. Stand., 32(Mayo): 54-60.
- Stangroom, J. E. (1983), "Electrorheological fluids" J. of Phys. Technol., 14: 290-296.
- 60. Cerda, C. M. Et. Al. (1981), J. Coll. Int. Sci., 82(2): 577-579.
- Korobko, E. V. y I. A. Chernobai. (1985), "Influence of an external electric field on the propagation of ultrasound in electrorheological suspensions" *J. Eng. Phys.*, 48(2): 153-157.
- 62. Krasikov, N. N. y A. E. Kovylov. (1970), J. Appl. Chem. URSS., 43: 1851.
- Sugimoto, N. (1977), "Winslow effect in ion exchange-resin dispersions" Bull. JSME., 20(149): 1476-1483.
- 64. a) Pohl, H. A. (1958), J. Appl. Physics, 29(8): 1182-1188; b)Pohl, H. A. y J.
 P. Schwarz. (1959), J. Appl. Phys., 30 (69); c) Pohl, H. A. (1961), J. Appl. Phys., 32(9): 1784-1785.



65. Shul'man, Z. P. Et. Al. (1974), J. Eng. Phys., 27(6): 1569-1572.

66.www.zeta-meter.com/5min.pdf

- Stangroom, J. E. (1984), In Proceedings Con. Mat. Eng. London: Inst. Of Metallurgists, pp: 81-85
- Block, H. y J. P. Kelly. (1989), In *Proceedings 1st International Symposium* on *ER Fluids*, H. Conrad, A. F. Sprecher y J. D. Carlson, Eds., Raleigh, NC: NCSU Engineering Publications, pp. 1-26.
- 69. Carlson, D., US Patent 4,772,407, (1988).
- See, H. Et. Al. (1993), "The role of water capillary forces in electrorheological fluids", J. phys. D: Appl. Phys 26: 746.
- 71. Pohl, H. A. (1978), "Dielectrophoresis". London: Cambridge University Press.
- Block, H. y J. P. Kelly. (1988), "Electrorheology" J. Phys. D: Appl. Phys., 21: 1661-1677.
- Okawa, A. y S. G. Mason. (1974), "Particle behavior in shear and electric fields. VII: Orientation distribution of cylinders", *J. Coll. Interface Sci.* 47(2): 568-587
- Anderson, R. A. (1994), "Electrostatic forces in an ideal spherical-particle electrorheological fluid", *Langmuir* 10: 2917.
- 75. Davis, L. C. (1992), "Polarization forces and conductivity effects in electrorheological fluids" J. Appl. Phys. 72: 1334.
- Atten, P. Et. Al. (1994), "A conduction model of the electrorheological effect" Int. J. Mod. Phys. B8: 2731-2745.
- Foulc, J. N. Et. Al (1994), "Macroscopic model of interaction between particles in an electrorheological fluid", *J. Electrostatic*, 33: 103.
- Trlica, J. Et. Al. (1996)," An anomalous electrorheological behavior of magnesium, hydroxide suspensions in silicone oil", *J. Rheol.*, 40: 943.
- Khusid, B y A. Acrivos. (1995), "Effects of conductivity in electric-fieldinduced aggregation in electrorheological fluids", *Phys. Rev.*, E52: 1669.
- Hao, T. Et. Al. (1999), "The dielectric criteria of the electrorheological effect", Langmuir, 15: 918.



- Hao, T. Et. Al. (2000), "The yield stress equation for the electrorheological fluids ", *Langmuir*, 14: 3058.
- Hao, T. Et. Al. (1998), "Mechanism of the electrorheological effect: evidence from the conductive, dielectric, and surface characteristics of water-free ER", *Langmuir*, 14: 1256.
- Hao, T. Et. Al. (1997), "Correlation of the dielectric properties of dispersed particles with the electrorheological effect", *J. Colloids Interface Sci.* 190: 334.
- 84. Chopra, A.K. (1995), "Dynamics of structures: theory and applications to earthquake engineering", *Prentice Hall, Englewood Cliffs*, NJ.
- -85. Karnopp, D. C. y A. K. Trikha. (1969), "Comparative study of optimization techniques for shock and vibration isolation", J. of Eng. for Industry, pp: 1128-1132.
- 86. Choi, S. B. Et. Al. (200), "A sliding model control of a full-car ER suspension via hardware in the loop simulation" J. Of Dynamic Sys. Measurement and Control, 122: 114.
- 87. Carlson, J. D. y J. L. Sproston (2000) "Controllable fluid in 2000-status of ER and MR fluid technology", 7th International Conference on New Actuators, Actuator 2000: 126.
- Spencer Jr., B. F. Et. Al. (1997), "Phenomenological model for a magnetorheological damper" J. of Eng. Mech. American Society of Civil Engineers, 123: 230.
- Wereley, N. M. Et. Al. (1998) "Idealized hysteresis modeling of electrorheological and magnetorheological dampers" J. of Intelligent Mat. Systems and Structures, 9: 642.
- 90. Sims, N. D. Et. Al. (2000), "The electrorheological long-stroke damper: a new modeling technique with experimental validation" J. of Sound and Vibration, 229: 207.
- 91. Kamath, G. M. Et. Al. (1996) "Analysis and testing of Bingham plastic behavior in semi-active electrorheological fluid dampers", Smart Materials and Structures, Vol. 5, No. 5: 576-590.



- Ehrgott, R. C. y S. F. Masri (1992) "Modeling of oscillatory dynamic behavior of electrorheological materials in shear" Smart Mater. Struc., 4:275-285.
- 93. Gavin, G. P. Et. Al. (1994) "Design and control of electrorheological dampers", Proc. Of the First World Conference on Structural Control, Pasadena, C.A, 1: WP3-83-WP3-92.
- Gordaninejad, F. y R. Bindu (1997) " A scale study of electro-rheological fluid dampers", Journal of Structural Control, 4: 5-17.
- 95. Gordaninejad, R. Et. Al (1997), "Control of forced vibration using multielectrode electro-rheological fluid dampers", ASME Journal Of Vibrations and Acoustics, 119: 527-531.
- Stanway, R. Et. Al (1992), "ER fluids in squeeze-flow mode: an application to vibration isolation", J. Electrostatics, 28: 89-94.
- '97. Stanway, R. Et. Al. (1987), "Non-linear modeling of an electro-rheological vibration damper", J. Electrostatics, 20: 167-184.
- Makris, N. Et Al. (1995), "Electrorheological fluid dampers for siesmic protection of structures", Proc of SPIE Conf. On Smart Struct. And Materials (I. Chopra Ed.), San Diego, California, pp. 184-194.
- Lee, D. Y. y N. M. Werely (1999) "Quasi-Steady Herschel-Bulkley Analysis of Electro and Magneto-Rheological Flow Mode Dampers" Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions: 579-586.
- 100. Phillips, R. W. (1969) "Engineering applications of fluids with a variable yield stress", Ph.D. Thesis, Mechanical Engineering, U. California at Berkeley.
- 101. Chin, B. D. y Park O. O. (2000) "Rheology and microstructures of electrorheological fluids containing both dispersed particles and liquids drops in a continuous phase" J. of Rheology, 44 (2): 397-412.
- 102. Bares, J. E. y J. D. Carlson (1985) "Electrorheological fluid design: An Overview", Proceedings of 2nd International Conference on ER Fluids. Editors J. D. Carlson, A. F. Sprecher y H. Conrad. Pp. 93– 114.



- 103. Sprecher, A. F. Et. Al. (1987), "Electrorheology at small strains and strain rates of suspensions of silica particles in silicone oil", Mater. Sci. Eng., Vol. 16: 187-197.
- 104. Marshall, L. Et. Al. (1989), "Effects of electrical field on the rheology of non-aqueous concentrate suspensions", J. Chem. Soc.; 85: 2785-2795.
- 105. Klingenberg, D. J. Et. Al. (1991), "Stress-transfer suspensions" J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 87: 425-430.
- 106. Otsubo, Y. (1995), "Rheology control of suspensions by soluble polymers"; Langmuir, 11: 1893-1898.
- 107. Rejón, L. Et. Al. (1995), "Effect of the dielectric constant of the liquid phase of electrorheological fluids"; J. Mat. Sys. And Struct.; 6: 840-845.
- 108. Ahn, K. H. y D. J. Klingenberg, (1994) "Relaxation of polydisperse electrorheological suspensions", J. Rheol. 38 (3): 713-741.
- 109. Tadros, T. F. (1989) Seminar on Colloids; Part II Edmond, 7: 3-15.
- Tadros, T. F. (1990) "Use of viscoelastic measurements in studying interactions in concentrated dispersions", Langmuir, 6: 28-35.