

Trabajo Fin de Máster

Autoensamblado Coloidal y Reología bajo Campos Magnéticos Pulsantes

Guillermo Camacho Villar

Junio de 2021



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Tutor: Juan de Vicente Álvarez-Manzaneda

Física Aplicada

Universidad de Granada

Firma Tutor:

Resumen

En este trabajo se demuestra un incremento del esfuerzo umbral en fluidos magneto-reológicos tras su autoensamblado mediante campos alternos (AC) pulsados. Estos resultados se comparan con experimentos previos reportados en los que se aplica un campo continuo (DC) en un intervalo de concentraciones, en condiciones de campo de saturación usando un magneto-reómetro con una celda *double-gap*. Se demuestra que los datos obtenidos con campos AC se aproximan mejor a las predicciones teóricas que los campos continuos clásicos, sugiriendo que las estructuras generadas se encuentran más cerca de un mínimo local de energía. Además, se llevan a cabo simulaciones a nivel de partícula que muestran el mismo resultado, revelando una reducción de defectos en las estructuras cristalinas formadas.

Mediante experimentos de videomicroscopía se realiza un estudio de la dinámica de estructuración bajo campos AC pulsantes, encontrando la existencia de un rango de frecuencias para el que las estructuras convencionales en forma de cadena condensan formando agregados dispersos con estructura cristalina. Finalmente se exploran nuevas rutas para acelerar esta dinámica de evolución variando la intensidad del campo e introduciendo perturbaciones pulsadas de pequeña amplitud perpendiculares a la dirección principal de aplicación del campo.

Palabras clave: Fluidos magneto-reológicos, Campos magnéticos pulsantes, Simulación, Esfuerzo Umbral, Autoensamblado dirigido.

*Gracias a Juan, José, Matthew, Óscar, Alejandro, José Antonio,
Stefania y Fernando. Por enseñar, por ayudar y por vuestra paciencia.*

Gracias a mi familia y amigos, por hacerme feliz.

Y, sobre todo, gracias a Blanca.

Índice

1	Introducción	5
2	Materiales y Métodos	7
2.1	Preparación de fluidos magneto-reológicos	7
2.2	Reología	7
2.3	Simulaciones	8
2.4	Escalas temporales	13
2.5	Generador triaxial de campos magnéticos	15
2.6	Videomicroscopía y análisis de imagen	18
3	Resultados	20
3.1	Reología bajo campos magnéticos pulsantes	20
3.2	Autoensamblado dinámico dirigido	28
4	Conclusiones	37
	Referencias	38

1 Introducción

Los fluidos magneto-reológicos (MR) convencionales son suspensiones no-brownianas de partículas magnetizables en un líquido portador. En presencia de campos magnéticos, las partículas agregan formando estructuras que afectan profundamente a las propiedades físicas del compuesto, y particularmente a sus propiedades reológicas [1, 2]. Sin duda, desde el punto de vista reológico, una de las figuras de mérito más relevantes de estos materiales es el esfuerzo umbral. Este representa el mínimo esfuerzo que es necesario superar para hacer fluir el material [1, 3].

Existen numerosos trabajos previos en los que se demuestra una relación creciente del esfuerzo umbral con la intensidad de campo aplicada y con la concentración de partículas [4, 5]. Es por ello que resulta crucial entender el mecanismo físico subyacente a este fenómeno para mejorar el efecto magneto-reológico y encontrar respuesta a cuestiones fundamentales, como la existencia o no de un valor límite.

La dependencia con el campo es un problema resuelto hoy en día. El esfuerzo umbral aumenta con la intensidad de campo cuadráticamente a campos bajos, y se estabiliza para los campos correspondientes a la magnetización de saturación de las partículas magnéticas constituyentes [6–8]. Seguir aumentando la intensidad de campo más allá del valor de saturación no tiene efecto alguno. Sin embargo, la dependencia del esfuerzo umbral con la concentración de partículas no se comprende en su totalidad actualmente. Se ha encontrado una dependencia lineal para intensidades de campo bajas, avalada experimentalmente y por simulaciones [9].

Cuando trabajamos a campos suficientemente elevados, en el régimen de saturación, todas las partículas presentes se encuentran magnetizadas con el mismo valor M_s , por lo que interactúan en aproximación dipolar. Cuando se trabaja en este régimen se observa un máximo en el esfuerzo umbral con la concentración [10] que también predicen los cálculos de Elementos Finitos en estructuras modelo llevados a cabo en [8]. Por contra, en el régimen multipolar, por debajo del nivel de saturación, se observa un crecimiento monótono del esfuerzo umbral [11]. Desentrañar la dependencia del esfuerzo umbral con la concentración de partículas en campos de saturación es crucial para expandir las aplicaciones prácticas de estos fluidos.

Publicaciones recientes sugieren el uso de una geometría *double-gap* en las medidas reológicas para obtener resultados óptimos [12] y se han reportado valores del esfuerzo umbral para un amplio intervalo de concentraciones de partículas [8]. Sistemáticamente, los valores experimentales del esfuerzo umbral son inferiores a los calculados mediante

simulaciones de Elementos Finitos (ver Figura 4 en [8]), posiblemente debido a que las estructuras generadas mediante la aplicación de un campo continuo repentino presentan defectos y se encuentran atrapadas en un estado metaestable lejos de las configuraciones de mínima energía simuladas [13–15]. A priori, la presencia de defectos en estructuras en forma de cadena parece facilitar la ruptura de las mismas [16, 17].

Es también sabido que el autoensamblado dirigido de fluidos MR (Directed self-assembly) mediante un campo alterno pulsante permite eludir estos estados metaestables y alcanzar una fase de equilibrio [18, 19]. Para periodos cortos de tiempo tras la aplicación de estos campos pulsantes ocurre un crecimiento difusivo de las estructuras y se forma una red de cadenas percolantes. Sin embargo, cuando el tiempo de aplicación del campo supera un valor crítico, ocurre una depercolación y las estructuras columnares colapsan en agregados densos cercanos a la configuración de mínima energía [20]. Estudios en microgravedad [21] han demostrado que la frecuencia de los campos pulsantes es determinante para lograr estos estados de mínima energía, dadas las escalas temporales involucradas en el proceso. El tiempo de desactivación del campo ha de ser suficientemente largo como para permitir la difusión térmica y el reordenamiento de las partículas en las estructuras, al tiempo que suficientemente corto como para impedir la pérdida de las correlaciones espaciales. También se ha demostrado que intensidades mayores de campo aplicado aceleran la cinética del sistema, alcanzando antes el tiempo crítico de depercolación de las estructuras [22].

En este trabajo se estudia la influencia de la aplicación de campos pulsantes en la estructura y funciones materiales reológicas de fluidos MR. Se demuestra que para campos de saturación y lejos del régimen depercolado -a tiempos cortos-, estos campos generan estructuras con menos defectos que dan lugar a un aumento del esfuerzo umbral. Los valores de esfuerzo umbral obtenidos están en buen acuerdo con las simulaciones para estructuras cristalinas modelo. De manera complementaria, la formación de estas estructuras fortalecidas se observó mediante simulaciones a nivel de partícula. Finalmente, se llevó a cabo un estudio de las condiciones experimentales que dan lugar a una depercolación del sistema, indeseada para la mejora del efecto magneto-reológico, y que origina agregados elipsoidales dispersos cercanos al mínimo energético. Además se exploraron diversos mecanismos para acelerar la dinámica del sistema aumentando la intensidad de campo y lograr nuevas estructuras mediante la aplicación de perturbaciones pulsadas en un eje perpendicular al principal.

2 Materiales y Métodos

En esta sección se describen todas las técnicas experimentales y de simulación empleadas en la sección 3 de Resultados.

2.1 Preparación de fluidos magneto-reológicos

Los fluidos MR que se emplean en este trabajo se prepararon dispersando partículas de hierro carbonilo (grado EW, BASF) en una mezcla de agua y glicerina 50/50 en peso. La viscosidad de esta mezcla resultó ser de $4.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Para la determinación de la viscosidad se hizo uso de un reómetro torsional (MCR302, Anton Paar) en geometría cono-plato (50 mm , 1°). Como puede observarse en su distribución de tamaños (Figura 1), las partículas de hierro empleadas son altamente polidispersas, con diámetros que comprenden desde

$\sigma_{\min} = 0.65 \mu\text{m}$ hasta $\sigma_{\max} = 15 \mu\text{m}$ y con un valor medio de $\sigma_{50} = 3.5 \mu\text{m}$. La magnetización de saturación de estas partículas es aproximadamente $M_s \approx 1600 \text{ kA/m}$ [23].

Para lograr una dispersión homogénea se emplea una mezcladora centrífuga (Thinky ARE-310) que hace girar la muestra sobre su propio eje para alejar las partículas del centro junto a una rotación que hace fluir la muestra y un ángulo de inclinación que crea un flujo tridimensional.

2.2 Reología

La reología de los fluidos MR se estudió en una geometría plato-plato de tipo *double-gap* adaptada a un reómetro torsional comercial (MCR302, Anton Paar). En la Figura 2a se muestra un esquema. El plato utilizado es de hierro dulce, con un radio $R_r = 7.95 \text{ mm}$ y un grosor $h_r = 2.36 \text{ mm}$ (Tool # 2 en [12]). La altura de la celda que contiene el fluido MR es $h_t = 4.7 \text{ mm}$, con un radio de $R = 10 \text{ mm}$.

La geometría *double-gap* permite lograr una gran homogeneidad del campo magnético en toda la celda desplazando el plato hacia arriba, y dando lugar así a dos gaps asimétri-

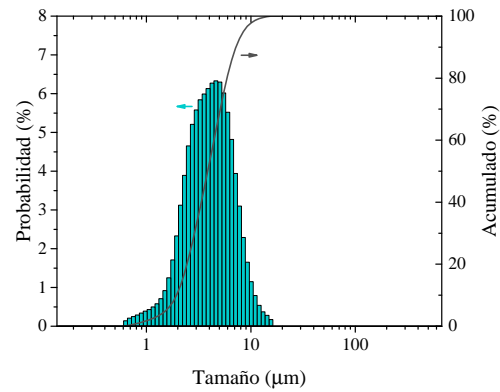


Figura 1: Distribución de tamaños de las partículas de hierro carbonilo.

cos (ver [12] para más detalles). En los experimentos que se describen en esta memoria se empleó un gap inferior de $h_b = 1.52mm$, que permite alcanzar un campo magnético homogéneo de $H = 1000kA/m$ en toda la muestra para una corriente aplicada de $5A$. De acuerdo con [23], este campo permite alcanzar el régimen de saturación magnética. Los pulsos de corriente se generaron con una fuente de alimentación programable Tektronix PWS4305.

Para la medida del esfuerzo umbral se diseñó un protocolo experimental en tres pasos (ver Figura 2b). Una vez se deposita la muestra en el interior de la celda, se la somete a una precizalla con una velocidad angular de $\Omega = 33s^{-1}$ durante 30s para eliminar toda la historia mecánica previa. A continuación se estructura la suspensión en reposo aplicando un campo magnético de saturación. En este paso se exploran dos posibilidades: (1) Un campo continuo y constante aplicado durante 60s, y (2) un campo pulsado durante el tiempo necesario para que el periodo de encendido sume 60s y variando el tiempo de apagado. Finalmente, en un tercer intervalo, se incrementó el torque (Σ) logarítmicamente desde $20mN \cdot m$ hasta $200mN \cdot m$.

El esfuerzo umbral se puede obtener a partir del reograma, la curva de torque (Σ) frente a velocidad angular (Ω). Por debajo del esfuerzo umbral, la velocidad apenas varía cuando se incrementa el torque aplicado. Sin embargo, cuando se aplican torques muy altos las estructuras formadas se rompen y la velocidad del plato se incrementa varios órdenes de magnitud. De esta manera, identificando este punto donde la velocidad aumenta drásticamente podemos hallar el valor del torque correspondiente con el esfuerzo umbral (τ_y). La conversión entre el torque y el esfuerzo umbral, en base a consideraciones geométricas, viene dada por la expresión [12]:

$$\tau_y = \frac{3\Sigma}{2\pi R_r^3} \left[2 - \left(\frac{R_b}{R_r} \right)^3 \right]^{-1} \quad (2.1)$$

donde R_b es el radio del agujero superior de la celda (ver Figura 2a).

2.3 Simulaciones

Con el objetivo de comprender la evolución de la estructura de los fluidos MR bajo la aplicación de un campo pulsante se llevaron a cabo simulaciones a nivel de partícula mediante un código escrito en Fortran.

Se modela el fluido MR como un conjunto de $N = 1000$ partículas polidispersas con una densidad $\rho = 7600kg/m^3$ y un diámetro σ_i suspendidas en un fluido newtoniano no magnético con viscosidad $\eta = 4.7mPa \cdot s$. El dominio de simulación es una caja ortoédrica

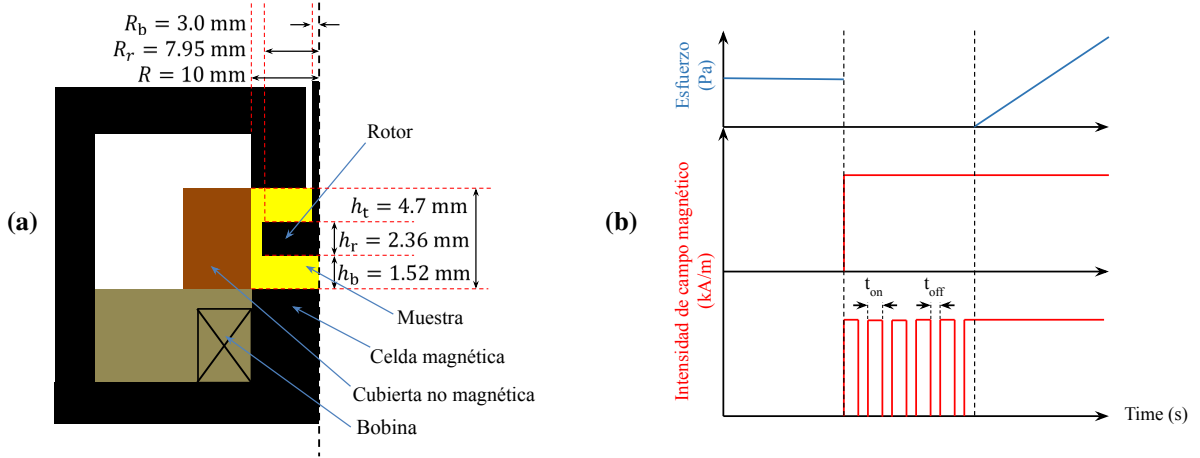


Figura 2: (a) Esquema de la celda double-gap. (b) Protocolo experimental

(ver Figura 3) con paredes rígidas en la dirección perpendicular al campo (plano XY) y condiciones periódicas de contorno en el resto de fronteras. La altura de la caja de simulación en la dirección del campo se escoge $L_z = 15\mu\text{m}$ (9 veces mayor que las partículas más grandes simuladas y 15 veces el diámetro medio) mientras que su anchura y longitud (L_x, L_y) son iguales y se escogen de manera que la fracción de volumen quede fijada a $\phi = 0.2$.

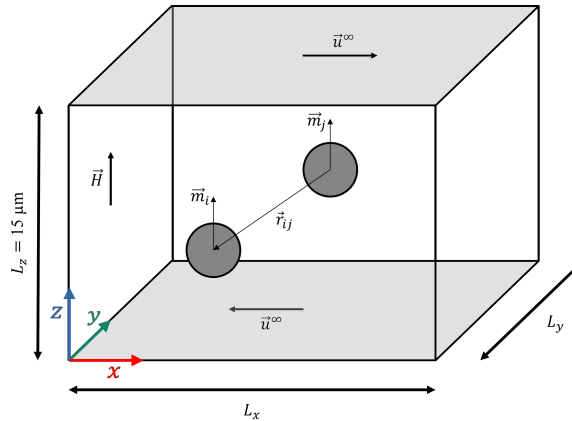


Figura 3: Esquema del dominio de simulación

El campo magnético se aplica en la dirección vertical ($\vec{H} = H\hat{z}$), y se tomó un valor de $H = 100\text{kA/m}$, diez veces menor que el valor experimental. Además, no se consideró corrección de campo local a la interacción dipolar entre partículas [24], con el objetivo de poder simular escalas temporales suficientemente grandes que permitan visualizar la evolución final del sistema y descartar cualquier transitorio inicial. Se ha de tener en cuenta que estas aproximaciones no introducen ninguna diferencia física con el sistema experimental, puesto que se trabajó en régimen de saturación: En saturación todas las partículas

tienen la misma magnetización (a pesar del campo local que sienten) y por tanto actúan como dipolos puntuales.

Considerando el sistema descrito, para estudiar la dinámica del sistema debemos resolver la ecuación de movimiento para cada partícula i del sistema. Esta se puede expresar de la siguiente forma [25]:

$$\rho_p \frac{\pi \sigma_i^3}{6} \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = -\zeta_i \left(\frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} - \vec{u}_i^\infty \right) + \vec{F}_i + \vec{f}_B(t) \quad (2.2)$$

donde $\zeta_i = 3\pi\eta\sigma_i$ es el coeficiente de fricción, \vec{u}_i^∞ es la velocidad del fluido portador en la posición de la partícula i , \vec{F}_i es la fuerza neta que actúa sobre la partícula i y $\vec{f}_B(t)$ es una fuerza aleatoria que emula el movimiento browniano. Las posiciones de las partículas en cada instante se obtienen integrando la ecuación 2.2 mediante un esquema de Verlet, con un paso temporal adaptativo en torno a $\Delta t = 10^{-8}s$. El empleo de un paso temporal tan corto es necesario para obtener convergencia en la trayectorias de las partículas dadas las diversas escalas temporales implicadas en el proceso.

El algoritmo de Verlet

Se trata de uno de los algoritmos más comúnmente utilizados en este tipo de simulaciones. Para derivarlo se parte de una expansión en serie de Taylor de la coordenada de la partícula alrededor del instante t [26].

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_{tot}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\vec{r}} + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

donde \vec{F}_{tot} es la fuerza total que actúa sobre la partícula, esto es, el miembro derecho de la ecuación 2.2.

De manera totalmente análoga

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_{tot}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{\vec{r}} + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Sumando estas dos ecuaciones se obtiene

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \frac{\vec{F}_{tot}(t)}{m}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Así podemos determinar la nueva posición tras el paso temporal Δt como

$$\vec{r}(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_{tot}(t)}{m}\Delta t^2 \quad (2.3)$$

y la velocidad de las mismas a partir de

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.4)$$

Para calcular las fuerzas \vec{F}_i se consideran tres contribuciones: La interacción magnetostática entre partículas, la repulsión Hertziana entre las partículas y finalmente la repulsión Hertziana entre las partículas y las paredes.

La interacción magnetostática entre las partículas i y j viene descrita por la siguiente ecuación para la fuerza:

$$\vec{F}_{ij}^{mag} = \frac{3\mu_0}{4\pi} \left[\frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)\vec{r}_{ij} + (\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})\vec{m}_j + (\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})\vec{m}_i}{r_{ij}^5} - 5 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^7} \right] \quad (2.5)$$

con $m_i = \pi\sigma_i^3 M/6$ el momento dipolar de la partícula i con una magnetización M . Esta última se puede relacionar con el campo magnético en el régimen lineal a través de la expresión $M = 3\beta H$, donde β es el factor de contraste, que se define como $\beta = \frac{\mu_p - \mu_f}{\mu_p + 2\mu_f}$, siendo μ_p la permeabilidad magnética de las partículas y μ_f la del fluido portador. En este trabajo, se tomó $\beta = 0.83$, obtenido a través de la ecuación de Fröhlich-Kennelly para μ_p en el caso de partículas de hierro carbonilo en medio no magnético [27].

Para evitar la interpenetración se introdujo una fuerza repulsiva que se modeló con fuerzas de contacto hertzianas. Así, en el caso de dos esferas en contacto, la fuerza de repulsión viene dada por:

$$\vec{F}_{ij}^{rep} = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{\frac{\sigma_{eff}}{2} h_{ij}^3} \hat{r}_{ij} \quad (2.6)$$

donde $\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_j^2}{E_j}$ y $\frac{1}{\sigma_{eff}} = \frac{1}{\sigma_i} + \frac{1}{\sigma_j}$, siendo E el módulo de Young, ν el coeficiente de Poisson y σ_{eff} el diámetro efectivo. $h_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 - r_{ij}$ es la penetración entre dos partículas, de forma que esta fuerza sólo se tendrá en cuenta cuando $h_{ij} > 0$. Para la repulsión con las paredes $z = 0$ y $z = L_z$ se emplea respectivamente $h_{i,0} = \sigma_i/2 - z_i$ y $h_{i,L_z} = z_i + \sigma_i/2 - L_z$, siendo z_i la posición vertical de la partícula i . El módulo de Young empleado para las partículas y las paredes es $E_i = E_j = 1\text{GPa}$ y el coeficiente de Poisson $\nu_i = \nu_j = 0.25$ [28].

Finalmente, la fuerza aleatoria $\vec{f}_B(t)$ representa el efecto del movimiento browniano y sigue una distribución de ruido blanco.

$$\langle f_B \rangle = 0 \quad \langle f_B(t) f_B(t + \Delta t) \rangle = 2k_B T \zeta_i \quad (2.7)$$

donde T es la temperatura, fijada a 298K . Esta fuerza aleatoria será crucial para facilitar la difusión de las partículas más pequeñas en el periodo de campo apagado. Sin embargo,

cuando el campo se encuentre activo, dados los campos tan altos con los que se trabaja, nos encontraremos en el régimen atómico y $f_B(t)$ será despreciable.

Una vez que las partículas se estructuran en cadenas, se las somete a un ensayo *start-up* para calcular el esfuerzo umbral y así compararlo con los experimentos. En los ensayos *start-up* se aplica repentinamente una velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ constante y se mide el esfuerzo frente al tiempo o equivalentemente la deformación $\gamma = \dot{\gamma}t$. El flujo de cizalla que se genera se introduce en el sistema a través de la velocidad del medio portador en la posición de cada partícula:

$$\vec{u}_i^\infty = \dot{\gamma}z_i\hat{x} \quad (2.8)$$

En las simulaciones que se llevan a cabo en este trabajo se fija la velocidad de cizalla en $\dot{\gamma} = 4s^{-1}$, un valor suficientemente pequeño como para poder observar un esfuerzo umbral [29–31]. Además se impone la condición de no deslizamiento en las paredes rígidas cuando las partículas están a una distancia de ellas igual a su radio, esto es, las partículas y las paredes se desplazan a la misma velocidad ($v = 0$ para la pared inferior y $v = \dot{\gamma}L_z$ para la superior).

Para calcular el tensor de esfuerzos se empleó la expresión microscópica de Irving y Kirkwood [32].

$$\tau_{\alpha\beta} \approx -\frac{1}{V} \sum_{i \neq j} r_{ij}^\alpha F_{ij}^\beta \quad (2.9)$$

donde V es el volumen del sistema y F_{ij} las fuerzas de interacción a pares (magnética y repulsiva).

De esta manera, el esfuerzo umbral se obtiene a partir de la curva de esfuerzo frente a deformación de manera similar a [25]. En estas curvas de esfuerzo-deformación pueden identificarse tres zonas: En primer lugar, una región elástica donde el esfuerzo crece linealmente con la deformación. A continuación se encuentra un pico en el esfuerzo, que se asocia con el esfuerzo umbral *estático*. Finalmente, se encuentra un valor aproximadamente constante asociado con el esfuerzo umbral *dinámico*. Las curvas esfuerzo-deformación que se presentan en este trabajo son promedios de al menos tres simulaciones independientes con distintas configuraciones iniciales aleatorias.

2.4 Escalas temporales

Dada la gran variedad de escalas temporales involucradas en la evolución de estos fluidos MR, se hace necesario un estudio de las mismas, con el objetivo de diseñar correctamente los experimentos y las simulaciones.

En el caso de campos pulsados, distinguimos dos intervalos temporales: t_{on} se corresponde con el periodo en el que el campo está siendo aplicado mientras que t_{off} se corresponde con el periodo en el que el campo se encuentra desactivado. A priori, t_{on} debería ser suficientemente largo como para que las partículas puedan entrar en contacto, mientras que t_{off} debería ser suficientemente largo como para que las partículas difundan y puedan explorar otras posibles configuraciones.

Para determinar t_{on} consideremos dos dipolos alineados con el campo en condiciones de saturación. El tiempo necesario para que dos dipolos entren en contacto bajo la acción de un campo para una fracción en volumen ϕ dada, viene determinado por [33]:

$$t_f = \frac{18\eta}{5\mu_0 M_s^2} \left(\frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (2.10)$$

donde η es la viscosidad del fluido portador, μ_0 es su permeabilidad magnética y M_s es la magnetización de saturación de las partículas.

Sustituyendo en la ecuación 2.10 los parámetros de nuestro fluido MR ($\eta = 4.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T} \cdot \text{m/A}$, $\phi = 0.2$) y los campos de interés en este trabajo ($H = 1000 \text{ kA/m}$, $M_s = 1600 \text{ kA/m}$), obtenemos $t_f = 2.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$. En los experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo se empleó $t_{on} \sim 1 \text{ s} \gg t_f$. Por tanto, estos tiempos son más que suficientes para conseguir que se formen las estructuras en este periodo.

Podemos hacer un análisis equivalente en términos del radio de captura, es decir, la distancia entre partículas para la que la energía de interacción magnética sea igual a la energía térmica [20]:

$$R_c = \sigma \lambda^{\frac{1}{3}} \quad (2.11)$$

Aquí σ es el diámetro de las partículas y λ es el cociente entre energía magnética en saturación y energía térmica [4].

$$\lambda = \frac{\pi\mu_0\sigma^3 M_s^2}{144k_B T} \quad (2.12)$$

Asociado al radio de captura podemos definir el tiempo de captura t_c que se corresponde con el tiempo necesario para que una partícula recorra una distancia R_c [20]:

$$t_c = \frac{3\pi\eta\sigma^3}{2k_B T} \left(\lambda^{\frac{1}{3}} - 1 \right)^2 \quad (2.13)$$

La distancia promedio entre partículas distribuidas aleatoriamente en un espacio tridimensional viene dada por la fórmula de Wigner-Seitz $R_{0,r} = \frac{\sigma}{2\phi^{\frac{1}{3}}}$ mientras que la distancia lateral entre cadenas viene dada por la expresión $R_{0,c} = \sigma \sqrt{\frac{\pi}{6\phi}}$ [8]. En cualquier caso, en presencia de campos de saturación se cumple que $\frac{R_c}{R_0} \gtrsim \mathcal{O}(10^3)$, y por tanto las fuerzas magnetostáticas de interacción entre partículas dominarán sobre la agitación térmica en los periodos en los que el campo se encuentra encendido, y ocurrirá una agregación determinista [34].

Para determinar t_{off} calculamos el tiempo de característico de difusión t_d , el tiempo necesario para que una partícula recorra una distancia igual a su diámetro debido al movimiento browniano en ausencia de campo [20]:

$$t_d = \frac{3\pi\eta\sigma^3}{2k_B T} \quad (2.14)$$

Como ya se ha comentado anteriormente en la sección 2.1, el fluido MR investigado en este trabajo está constituido por partículas de hierro carbonilo muy polidispersas con tamaños $\sigma_{min} = 0.65\mu m$, $\sigma_{50} = 3.5\mu m$, $\sigma_{max} = 15\mu m$. Por tanto, sus respectivos tiempos de difusión son $t_{d,min} = 1.4s$, $t_{d,50} = 225s$ y $t_{d,max} = 17400s$. En los experimentos que se llevan a cabo en este trabajo, se eligió un t_{off} suficientemente largo como para que, al menos, las partículas más pequeñas exploraran sus inmediaciones durante el periodo de campo apagado. Al mismo tiempo, se vió conveniente adoptar un valor máximo para t_{off} con objeto de impedir que las estructuras quedaran completamente destruidas y se perdiera la correlación espacial entre partículas.

Otra complicación en magneto-reología es la sedimentación de las partículas por efecto de la gravedad. La sedimentación introduce otra escala temporal. De esta manera, el tiempo que necesita una partícula para sedimentar por efecto de la gravedad puede estimarse a partir de la fuerza de arrastre de Stokes:

$$t_s = 18 \frac{\eta h_{gap}}{(\rho_p - \rho_f)g\sigma^2} \quad (2.15)$$

En nuestro caso $\rho_p = 7600kg/m^3$ es la densidad de las partículas, $\rho_f \approx 1130kg/m^3$ es la densidad del fluido portador, g es la aceleración de la gravedad y h_{gap} es la altura del gap de la celda de medida. Para el fluido MR investigado en este trabajo tenemos $t_{s,50} \approx 100s$.

Por tanto, puesto que $t_{d,min} = 1.4s$, se escogió que experimentalmente $t_{off} \gtrsim 1s$ para

que las partículas más pequeñas difundan. Además, teniendo en cuenta que $t_{s,50} \approx 100s$, se fijó también que $t_{off} \lesssim 100s$ para evitar que las partículas sedimenten en la celda *double-gap* bajo la acción de la gravedad. Por tanto, todos los experimentos llevados a cabo se encuentran en el intervalo $t_{off} \in [1 - 100]s$.

Finalmente, otra problemática que se debe tener en cuenta consiste en la depercolación de las estructuras en forma de cadena. Existen numerosos trabajos previos en los que se demuestra que las cadenas se rompen para formar agregados condensados cuando el periodo del campo pulsado es comparable con el tiempo de captura [20, 21, 35]. No obstante, para los campos en saturación empleados en este trabajo, el tiempo de captura es $t_c \sim 10^8s$, mientras que los periodos de los campos pulsados varían entre 7s y 200s. Por tanto, podemos asegurar que se trabaja en condiciones muy lejanas a las necesarias para que el sistema depercole, hecho que sería perjudicial para el esfuerzo umbral.

2.5 Generador triaxial de campos magnéticos

Con el objetivo de poder generar campos magnéticos no estacionarios suficientemente intensos en las tres direcciones del espacio y poder investigar las condiciones que dan lugar a la depercolación de las estructuras, se empleó el generador triaxial esquematizado en la Figura 4. Este sistema está formado por cinco bobinas con núcleos de mu-metal alimentadas independientemente. Gracias a los núcleos de mu-metal se consiguen campos suficientemente intensos como para ordenar las partículas y además, pérdidas por histéresis muy bajas debido a su reducida coercitividad y magnetostricción.

Cuatro de los cinco bobinados son idénticos y sus ejes se encuentran en el plano XY. Dos de ellos se encuentran a lo largo del eje X y los otros dos a lo largo del eje Y. Esta configuración de Helmholtz permite obtener un campo bastante uniforme en la región de interés central. El quinto bobinado se encuentra en la parte inferior del dispositivo, con su eje orientado a lo largo de la dirección Z. La parte superior está abierta para facilitar la observación de la muestra mediante técnicas de videomicroscopía.

Puesto que se necesita un control independiente del campo magnético en las tres direcciones del espacio, el dispositivo emplea tres circuitos R-L que trabajan separadamente. Estos circuitos cuentan con un banco de condensadores para obtener una distribución cuasi-continua de frecuencias resonantes, permitiendo generar campos no estacionarios con frecuencias de hasta $\sim 4kHz$. El generador triaxial es controlado por un programa de LabView, mediante el cual se pueden ajustar todos los parámetros experimentales del sistema: Intensidad de corriente, forma de la señal, frecuencia, etc. Puesto que el parámetro de control es la corriente que circula a través de las bobinas, la relación entre campo

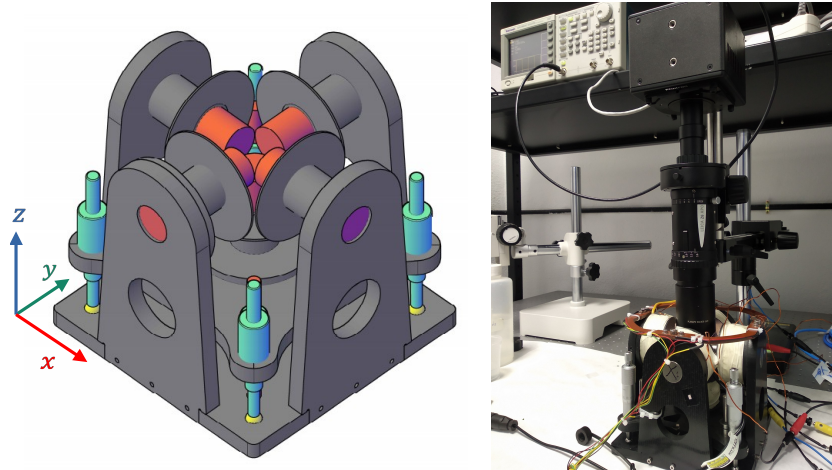


Figura 4: Izquierda: Esquema del generador triaxial de campos magnéticos, constituido por 5 bobinados con núcleos de mu-metal (color naranja). La regulación de la altura del dispositivo se lleva a cabo por tornillos micrométricos (color celeste). Derecha: Montaje experimental completo con cámara y reloj externo.

magnético y corriente ha sido medida, obteniendo las siguientes relaciones, que se muestran independientes de la frecuencia:

$$\text{Ejes X e Y: } H_{x,y}[\text{kA/m}] = 7.77 \cdot I_{x,y}[\text{A}] \quad (2.16)$$

$$\text{Eje Z: } H_z[\text{kA/m}] = 2.80 \cdot I_z[\text{A}] \quad (2.17)$$

En este trabajo se investigan diversas configuraciones de campos magnéticos para estudiar su influencia en la estructuración del sistema y conocer el régimen de depercolación. Esencialmente, en esta memoria se exploran campos pulsantes cuadrados en los ejes X e Y, de manera idéntica a la fase de estructuración representada en la Figura 2b para campos alternos. Como es lógico, las intensidades de campo que permite aplicar el dispositivo son muy inferiores a las generadas por la celda magneto-reológica de las medidas reométricas, por lo que se trabajó en el rango $[0.8 - 13 \text{ kA/m}]$.

Como se ha comentado en la sección 2.4, los fluidos MR preparados para la medida del esfuerzo umbral se encuentran muy alejados del régimen depercolante, dado el tamaño relativamente grande de las partículas empleadas y los campos magnéticos de saturación aplicados. De esta manera, para acercarnos a tiempos críticos (ecuación 2.13) experimentalmente accesibles se hace necesario la preparación de otros fluidos MR, que junto a la intensidad de campo magnético adecuada, permita obtener un valor crítico del orden del segundo.

Con este objetivo, para los experimentos de videomicroscopía en el generador triaxial

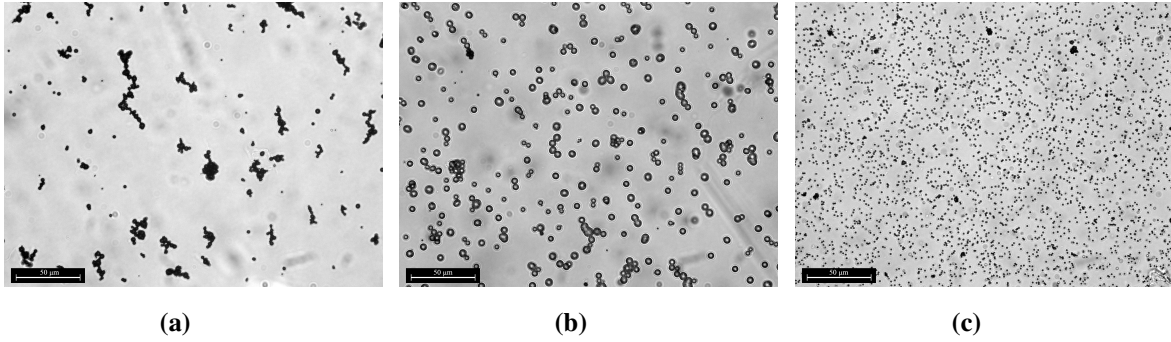


Figura 5: Imágenes de microscopía óptica de las partículas empleadas en los distintos fluidos magnéticos (Leica DMI3000 B). a) Hierro carbonilo CIP ($\sigma_{50} = 3.5\mu m$). b) Látex magnético AMS ($\sigma = 4.87\mu m$). c) Látex magnético Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$).

se prepararon dos fluidos acuosos en base a látex magnético con distintos tamaños de partícula:

- *AMS (Spherotech)*. Estas partículas tienen estructura *core-shell* y están funcionalizadas con grupos amino superficiales. Se trata de unas partículas monodispersas con un contenido en magnetita entre el 10% y el 15%. El tamaño de estas partículas es $\sigma = 4.87\mu m$ y la fracción en volumen con la que se prepara el fluido es $\phi = 0.00182$.
- *Dynabeads (ThermoFisher)*. Estas partículas están constituidas por poliestireno entrecruzado con material magnético distribuido uniformemente. Las partículas se recubren además con una capa hidrófila de éter diglicídico, conteniendo el óxido de hierro en su interior. La superficie de estas partículas está funcionalizada con grupos carboxilo. El tamaño de partícula es $\sigma = 1.05\mu m$, con una distribución muy monodispersa. La concentración de la muestra preparada es de $\phi = 0.000392$.

En la Figura 5 se muestran imágenes de microscopía óptica de luz blanca en un estereomicroscopio de las partículas de hierro carbonilo (5a), AMS (5b) y Dynabeads (5c) donde se aprecian la morfología y tamaño de las mismas. En la tabla 1 se recogen algunas propiedades de interés.

Partículas	σ (μm)	β	ρ ($g cm^{-3}$)
CIP	3.5 ^a	0.65 ^a	7.86
AMS	4.87	0.018 ^a	1.1 ^a
Dynabeads	1.05	0.31 ^b	1.8 ^b

Tabla 1: Propiedades de interés de las distintas partículas empleadas. Referencias: a [34], b [20].

2.6 Videomicroscopía y análisis de imagen

Con el objetivo de observar la evolución de la estructura con la aplicación de los sucesivos pulsos de campo magnético se llevaron a cabo experimentos de microscopía óptica durante el proceso de autoensamblado. Para ello, se acopló al generador triaxial de campos magnéticos un tubo de estereomicroscopio Leica Z6 APO unido a una cámara Photron MiniUX, controlada por un reloj externo (Generador de señales Tektronix AFG3021C) para capturar una imagen por segundo con una velocidad de obturador $1/2000s$. Además, bajo la muestra se colocó un retroiluminador Effflux EFFI-BHS Led que permite obtener imágenes con un fondo blanco brillante y un buen contraste con las partículas oscuras. El montaje experimental completo se muestra en la Figura 4.

En todos los experimentos llevados a cabo en este trabajo se emplean $35\mu l$ de muestra que se depositan en una celda circular de $7mm$ de diámetro y $2mm$ de altura con un fondo de vidrio (Fischer Scientific) que permite la observación a través de ella. Al depositar la muestra se espera 20 min para lograr la sedimentación de las partículas y trabajar en un sistema bidimensional en el plano XY del generador triaxial. Es por esto que se emplearon fracciones en volumen tan bajas para las muestras de látex magnético, de forma que al sedimentar formen una única capa de partículas en la parte inferior de la celda con un alto grado de fracción en superficie $\phi_{2D} = 0.45$. La aplicación de los campos pulsantes se extendió por distintos periodos de tiempo, hasta alcanzar un estado estacionario, siempre entre $2000s$ y $4000s$.

Cuando se aplica un campo magnético pulsante uniaxial, las partículas se estructuran formando cadenas percolantes o agregados condensados, dependiendo de la frecuencia de trabajo. Podemos estudiar cualitativamente la evolución de estas estructuras mediante técnicas de análisis de imagen [36]. Las imágenes captadas por el microscopio constituyen la señal a analizar. Si trabajamos con una imagen en escala de grises de 8-bit, la intensidad de cada pixel estará caracterizada por un número entero comprendido entre 0 si es negro (presencia de partículas) y 255 si es blanco (ausencia de partículas). De esta manera, cuando al estructurar las muestras tenemos cadenas o agregados densos, nos encontramos con regiones de píxeles claros y oscuros sucesivas y así, calculando el espectro de potencias (es decir, la descomposición de la señal en sus frecuencias constituyentes) de estas sucesiones, podemos obtener una frecuencia característica del sistema, que a su vez podemos relacionar con una escala de tamaño característica.

Para implementar esta técnica, en primer lugar se convirtieron las imágenes obtenidas por el microscopio a 8-bit y se corrigió la iluminación empleando el software de tratamiento de imágenes IMAGEJ. A continuación se desarrolló un código en Python con el

que se calculó el espectro de potencias de cada una de las líneas horizontales de píxeles de la imagen (601×510 px) evaluando su transformada de Fourier, y estos espectros se promediaron para obtener uno representativo de la imagen correspondiente a un instante de tiempo particular de la evolución. Estos espectros presentan un pico que identificamos con un vector de onda característico q_{max} , y que se calcula como el valor promedio de la distribución. De acuerdo con la teoría de dispersión de luz, q_{max} se asocia con la transformada de Fourier (espacio recíproco) de la estructura del sistema, permitiendo obtener una longitud característica a través de la expresión [37]:

$$L_{carac} = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (2.18)$$

Un ejemplo de este análisis se muestra en la Figura 6.

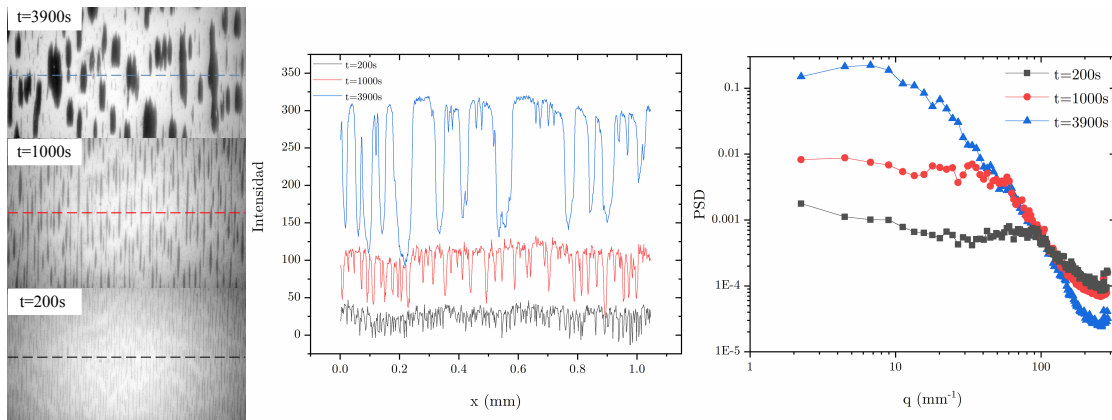


Figura 6: Procedimiento de análisis de imagen. Izquierda: Imágenes tomadas por el microscopio. Centro: Intensidad en una línea horizontal (las curvas correspondientes a distintos instantes se encuentran desplazadas verticalmente para una mejor visualización). Derecha: Espectro de potencia de las distintas curvas de intensidad. La longitud de onda característica se identifica con la posición del pico de estas curvas.

En los casos en los que se obtuvieron agregados depercolados se llevó a cabo otro tipo de análisis complementario. En concreto, estableciendo una intensidad umbral, se puede obtener una imagen binaria en la que los agregados se representan mediante un único color negro y el fondo con un único color blanco. De esta manera se hace muy sencillo identificar los agregados y promediar sus tamaños, aportando información adicional.

3 Resultados

3.1 Reología bajo campos magnéticos pulsantes

En primer lugar, se midió el esfuerzo umbral para el fluido magneto-reológico descrito en la sección 2.1 en los casos de campo DC y AC pulsado. En la Figura 7 se representa el esfuerzo umbral τ_y en función de la fracción en volumen de partículas ϕ en campos de saturación. Por un lado, el campo DC se aplica repentinamente al comienzo de la fase de estructuración (ver Figura 2b), y se representan los valores obtenidos (cuadros negros) junto a resultados previos reportados en [8] (círculos rojos). Como se observa, los resultados obtenidos son muy similares a los medidos en la referencia indicada, con condiciones experimentales similares. Junto a ellos se representan los valores obtenidos para fluidos MR estructurados mediante campos AC pulsados (triángulos azules).

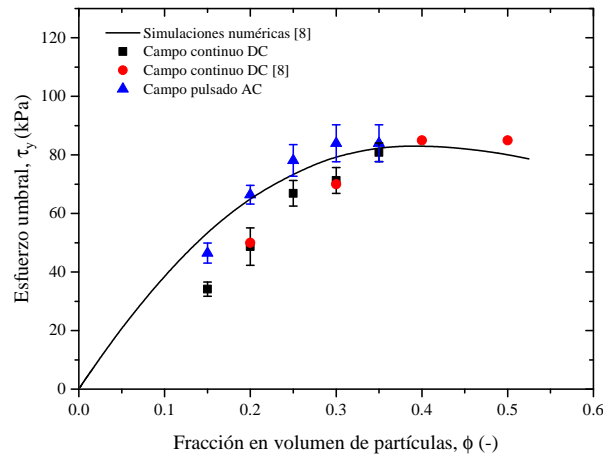


Figura 7: Esfuerzo umbral en función de la fracción en volumen de partículas. La línea continua se corresponde con los cálculos de Elementos Finitos en suspensiones monodispersas dispuestas en una red tetragonal simple [8]. Los cuadrados negros se corresponden con los experimentos en campo continuo DC. Los círculos se corresponden con los datos experimentales en campos continuos reportados por [8]. Los triángulos azules se corresponden con los datos experimentales para fluidos MR estructurados mediante campos pulsados AC. La intensidad de campo aplicada fue $H = 1000 \text{ kA/m}$ y los tiempos $t_{on} = 4 \text{ s}$ y $t_{off} = 4 \text{ s}$. Este tiempo t_{off} se corresponde con el tiempo de difusión típico para una partícula de $\sigma = 1 \mu\text{m}$.

Como se observa, en el caso DC, los resultados experimentales quedan debajo de las predicciones teóricas obtenidas a partir de un modelo de cadenas homogéneas de partículas monodispersas, desarrollado en [8], a fracciones de volumen más bajas. Esta diferencia se

atribuye a la presencia de defectos en las estructuras formadas experimentalmente, así como a la polidispersidad de las partículas, que impiden la formación de una red cristalina como la asumida en el modelo.

Sin embargo, cabe destacar que los datos experimentales para campos AC se encuentran significativamente más cerca de las predicciones del modelo. Esto puede justificarse por la formación de estructuras más compactas, más cercanas al estado de mínima energía.

Se ha de señalar que los resultados para $\phi < 0.15$ no se muestran en la Figura 7 puesto que las estructuras de cadenas inducidas por el campo probablemente no conectan los platos de la celda *double-gap* del reómetro. Por otro lado, tampoco se muestran medidas para $\phi > 0.35$ por encontrarse en el límite máximo del torque que puede medir el reómetro.

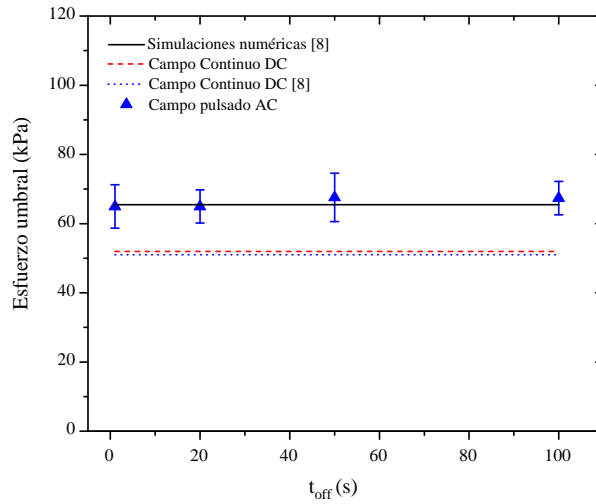


Figura 8: Influencia de t_{off} en el esfuerzo umbral experimental obtenido tras la estructuración mediante campos alternos pulsados. La fracción en volumen de partículas se fijó en $\phi = 0.2$, con una intensidad de campo aplicada de $H = 1000kA/m$. Para todos los t_{off} explorados en este trabajo, el número de pulsos (10) y su duración ($t_{on} = 6s$) se mantuvieron constantes, de forma que el tiempo de estructuración es el mismo para todas las muestras. Las líneas se corresponden con las medidas obtenidas en campos continuos DC y las simulaciones numéricas en estructuras modelo. El error para la estructuración en campo DC es 6.4kPa.

Los experimentos que se muestran en la Figura 7 se corresponden con $t_{off} = 4s$. No obstante, también se llevaron a cabo experimentos con otros t_{off} fijando la fracción de volumen en $\phi = 0.2$. Los resultados se muestran en la figura 8, y en ellos se ve que, independientemente del valor de t_{off} en el intervalo entre 1s y 100s, el esfuerzo umbral obtenido con campos pulsados es siempre mayor que en el caso DC y además coincide en gran medida con el obtenido mediante simulaciones numéricas.

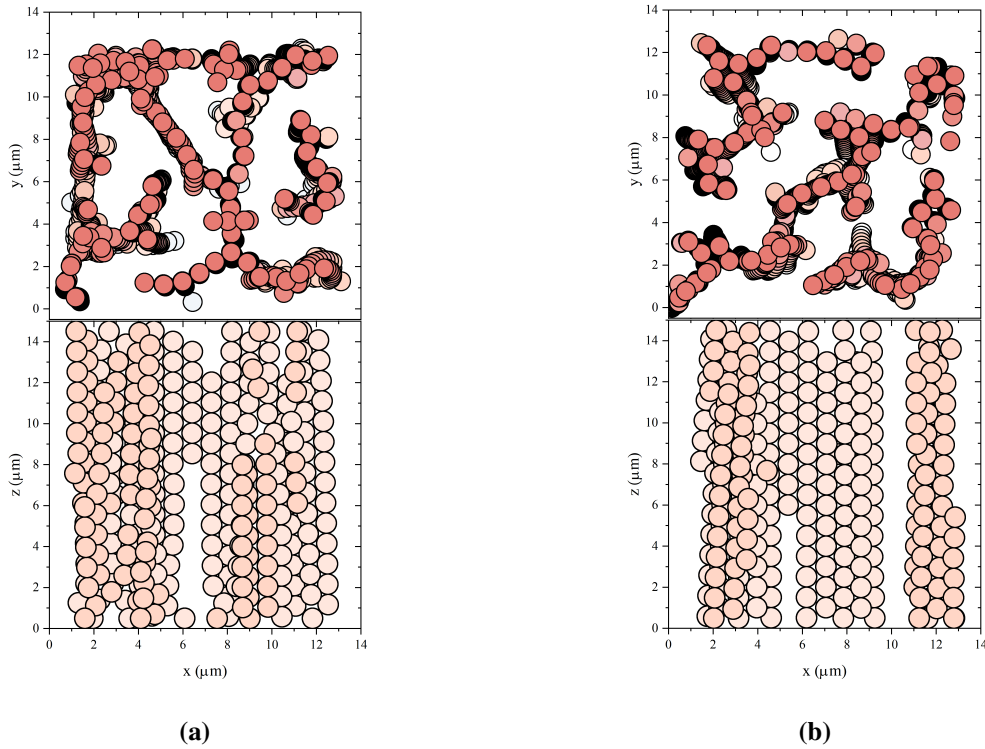


Figura 9: Posiciones de las partículas al final de la fase de estructuración obtenidas mediante simulaciones a nivel de partícula en fluidos MR monodispersos. El diámetro de las partículas es $\sigma = 1\mu m$ y la fracción en volumen es $\sigma = 0.2$. El campo aplicado $H = 100kA/m$ se aplica durante un tiempo $t_{on} = 0.02s$ y se apaga durante un tiempo $t_{off} = 0.1s$. a) Campo continuo DC. b) Tras la aplicación de 10 pulsos de campo AC. Arriba: Vista superior a lo largo del eje Z. Abajo: Vista lateral para una lámina entre $9\mu m < y < 13\mu m$

Por otro lado, las simulaciones a nivel de partícula demuestran que la estructura se ve afectada por la aplicación de un campo pulsado. Las primeras simulaciones que se discuten en esta memoria corresponden a un conjunto de partículas monodispersas, con un diámetro $\sigma = 1\mu m$. El campo se aplica durante un tiempo $t_{on} = 0.02s$ y se apaga durante un tiempo $t_{off} = 0.1s$ en cada periodo. Estos tiempos son considerablemente menores que los experimentales, y tiene su explicación en el pequeño paso temporal empleado ($\Delta t \sim 10^{-8}s$), el cual limita los tiempos totales accesibles con un coste computacional razonable. No obstante, como veremos a continuación, estos tiempos son suficientes para lograr la estructuración de las partículas y su difusión, dada la intensidad de campo empleada ($H = 100kA/m$) y el tamaño de las mismas.

En la Figura 9 se muestran la posiciones de las partículas tras la aplicación de una secuencia de 10 pulsos junto a las posiciones tras la aplicación de un campo continuo aplicado durante el mismo tiempo. Las estructuras formadas son compactas en ambos

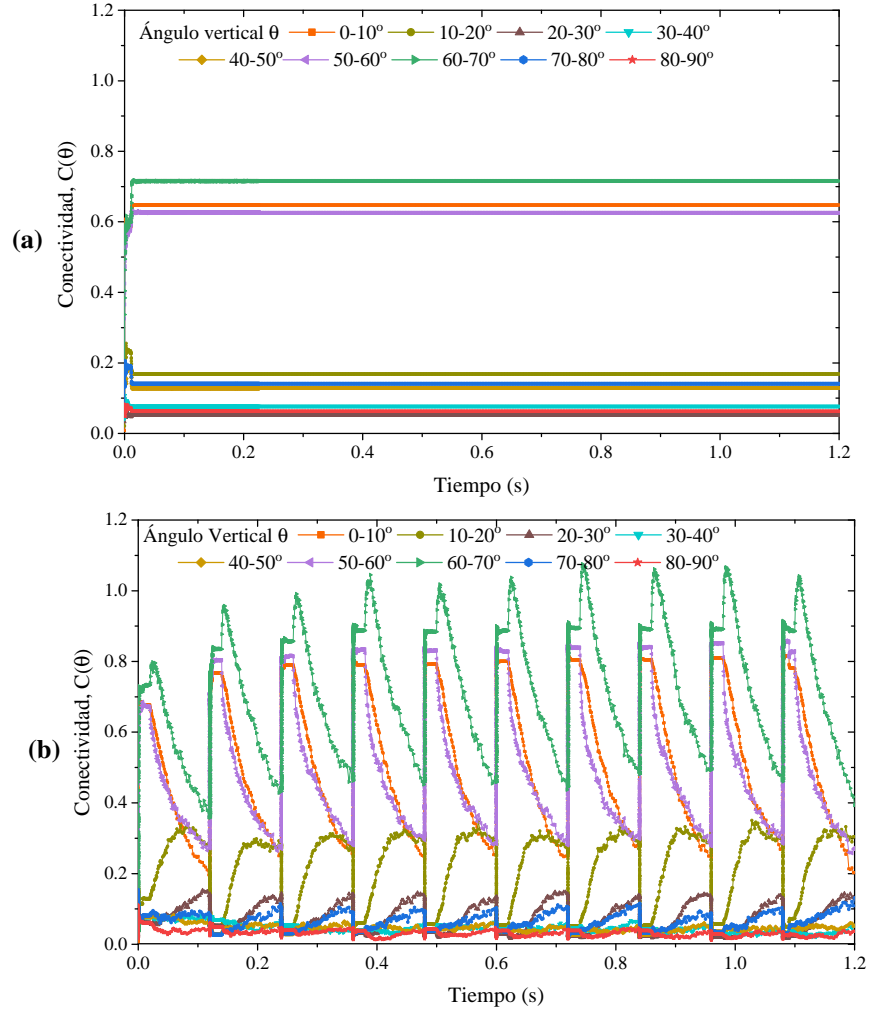


Figura 10: Conectividad en función del tiempo para distintos ángulos verticales en un fluido MR monodisperso ($\sigma = 1\mu m$) con una fracción en volumen $\phi = 0.2$: a) durante una campo DC aplicado repentinamente. b) durante una secuencia de 10 pulsos. θ es el ángulo entre la línea que une dos partículas y la dirección del campo (vertical). La intensidad de campo aplicado es en ambos casos $H = 100kA/m$.

casos, pero puede observarse que se obtienen estructuras más elongadas y con menos defectos en el caso de la aplicación de una secuencia de pulsos (Figura 9b). Cuando dos dipolos se alinean en la dirección del campo su fuerza de atracción es máxima, por lo que cabe esperar que las estructuras formadas sean más fuertes. Esto se comprobará más adelante (ver Figura 13).

En la Figura 10 se muestran las conectividades entre las partículas en función del tiempo tanto para campos DC como para campos AC. Dos partículas i y j se consideran en contacto cuando la distancia entre sus centros es inferior a $1.05(\sigma_i + \sigma_j)/2$. La conectividad $C(\theta)$ se define como el número promedio de partículas en contacto con una central, con una orientación entre θ y $\theta + d\theta$ respecto al eje z :

$$C(\theta) = \frac{N(\theta)}{N-1} \quad (3.1)$$

donde $N(\theta)$ es el número de partículas conectadas entre θ y $\theta + d\theta$. Los resultados de la Figura 10 muestran que tanto para campos DC como AC, las conectividades son altas para ángulos en el intervalo $\theta \in [0^\circ - 10^\circ]$ (conexiones verticales) y $\theta \in [50^\circ - 70^\circ]$ (conexiones horizontales), mientras que el resto de conectividades alcanzan un valor muy pequeño. Esta distribución de conectividades revela una estructura basada en columnas como se describe en [38]. Además, se puede ver que la suma de conectividades para ángulos inferiores a 30° es cercana a 1, lo que nos indica que la mayoría de las partículas pertenece a cadenas verticales [39]. Respecto a las conexiones horizontales, dada la alta fracción en volumen $\phi = 0.2$, tenemos un mayor valor que para las conexiones verticales debido a la formación de agregados gruesos en lugar de cadenas lineales [14, 25, 38].

La Figura 10 revela importantes diferencias entre la evolución en campos DC y campos AC. Bajo la aplicación de campos continuos, la conectividad alcanza pronto un valor constante, momento en el que el crecimiento de los agregados se detiene y las partículas se encuentran atrapadas en esa estructura, de manera similar a lo expuesto en [39]. Por contra, en el caso de estructuración AC, las conectividades evolucionan en el tiempo. Las conectividades para $\theta \in [0^\circ - 10^\circ]$ y $\theta \in [50^\circ - 70^\circ]$ crecen hasta que se alcanza un valor constante, mientras que el resto disminuyen hasta valores realmente pequeños. Esto demuestra que la estructura cristalina se mejora bajo la aplicación de campos pulsados. En los periodos en los que se deja de aplicar el campo magnético algunas de las conexiones se pierden, aunque no por completo, de forma que se mantienen las correlaciones espaciales entre partículas.

La función de distribución radial $g(r)$ da una prueba más clara del empaquetamiento inducido por el campo en los agregados [40]. Esta función nos da la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra de referencia, y que podemos calcular como [26]:

$$g(r) = \frac{\pi}{6\phi N} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \quad (3.2)$$

Por construcción, $g(r) = 1$ para partículas distribuidas aleatoriamente, de forma que cualquier desviación de este comportamiento refleja correlaciones entre partículas debido a sus interacciones.

En la Figura 11 se muestra la función de distribución radial correspondiente a la configuración alcanzada al final de cada uno de los pulsos. En ella se observan picos

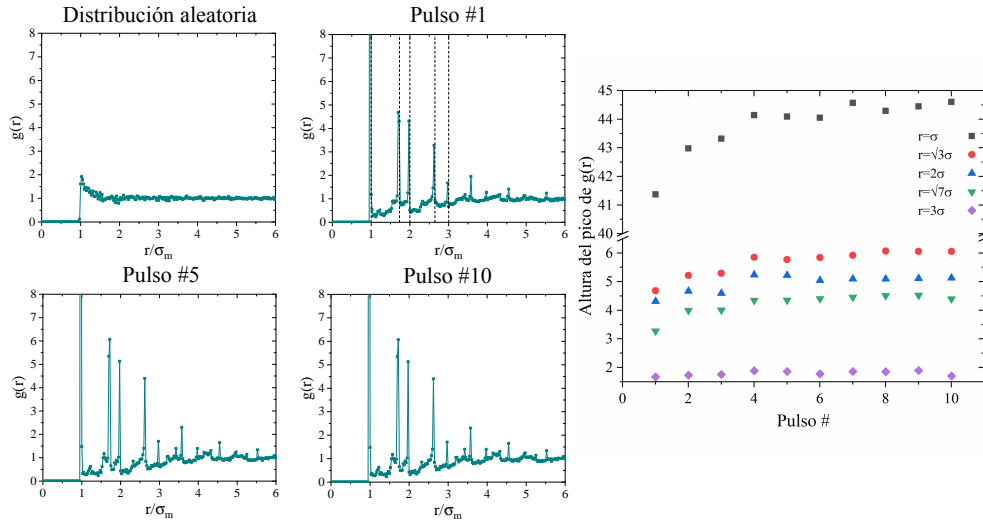


Figura 11: Función de distribución radial $g(r)$ al final de cada pulso para un fluido MR monodisperso ($\sigma = 1\mu m$). Izquierda: Distribuciones representativas. Derecha: Altura de los 5 picos principales de la función $g(r)$ frente al número de pulsos. La fracción de volumen es $\phi = 0.2$ con un campo aplicado de $H = 100kA/m$. Los picos en $r^* = r/\sigma = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3$, correspondientes a una estructura cristalina compacta, se señalan como guía visual.

muy bien definidos tras la aplicación del primer pulso, lo que demuestra la formación de una estructura cristalina. De acuerdo con [41], los picos que se observan a $r^* = r/\sigma = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3$ se corresponden con una estructura cristalina con empaquetamiento compacto. El pico $r^* = 1$ aparece como consecuencia de los pares de partículas en contacto en el rango atractivo de las fuerzas dipolares ($\theta < 54.7^\circ$), y esta atracción junto con las fuerzas repulsivas para $\theta > 54.7^\circ$ dan lugar al valor mínimo entre $1 < r^* < 1.6$. Los picos para $r^* = 2, 3$ son indicativos de la alineación vertical. Además, los picos $r^* = \sqrt{3}$ y $r^* = \sqrt{7}$ indican la agregación horizontal cuando las partículas se encuentran atrapadas en mínimos locales de potencial adyacentes a las cadenas [42]. El hecho de que no observemos picos en $r^* = \sqrt{2}, \sqrt{5}, \sqrt{6}$ sugiere la formación de una estructura cuasi-2D, en lugar de 3D [41]. De acuerdo con los datos de conectividad, la altura de los picos crece con la sucesiva aplicación de los pulsos, evidenciando el refortalecimiento de la estructura cristalina; este incremento ocurre fundamentalmente en los primeros cinco pulsos hasta que alcanza un valor constante.

Para comprobar si este proceso de estructuración va acompañado de una reducción de la energía magnetostática se calculó la contribución dipolar de la energía a partir de la siguiente expresión:

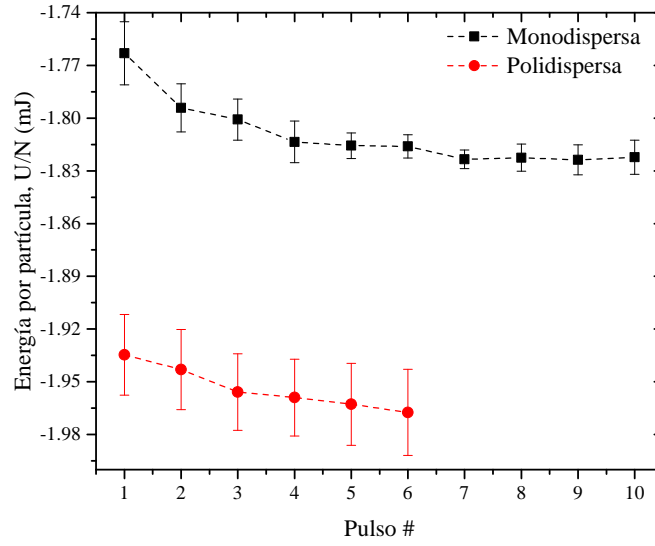


Figura 12: Energía por partícula tras cada pulso para sistemas monodispersos y polidispersos de partículas. La fracción de volumen se fija en $\phi = 0.2$ con una intensidad de campo magnético de $H = 100kA/m$ en ambos casos. El tamaño medio de las partículas es $\sigma_m = 1\mu m$ con un índice de polidispersidad $PDI = 1.12$.

$$U_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{m}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (3.3)$$

En la Figura 12 se muestra la energía de las estructuras al final de la aplicación de cada pulso. La energía desciende al aplicar los pulsos hasta alcanzar un valor constante, cuando las estructuras formadas no pueden ser mejoradas más allá para el t_{off} seleccionado y se alcanza un mínimo local de energía. Se alcanzan estructuras con menor energía, lo que prueba una estructuración más fuerte de las partículas.

Finalmente, para corroborar los resultados previamente obtenidos, se simuló ensayos *start-up* para determinar el esfuerzo umbral. Las curvas de esfuerzo-deformación se muestran en la Figura 13a. Como se observa, el valor máximo del esfuerzo (esto es, el esfuerzo umbral estático) es mayor en el caso de estructuración bajo campos pulsados. Para campos AC, el módulo de almacenamiento crece hasta un 50%. Cualitativamente, se encuentra una gran concordancia entre las simulaciones y los resultados experimentales.

Sin embargo, como hemos visto, en la práctica los fluidos MR suelen ser altamente polidispersos, por lo que resulta lógico preguntarse por el papel que juega la polidispersidad en el autoensamblado de las partículas y su respuesta ante un esfuerzo de cizalla. Con esta motivación, se llevaron a cabo simulaciones idénticas a las anteriores para fluidos MR

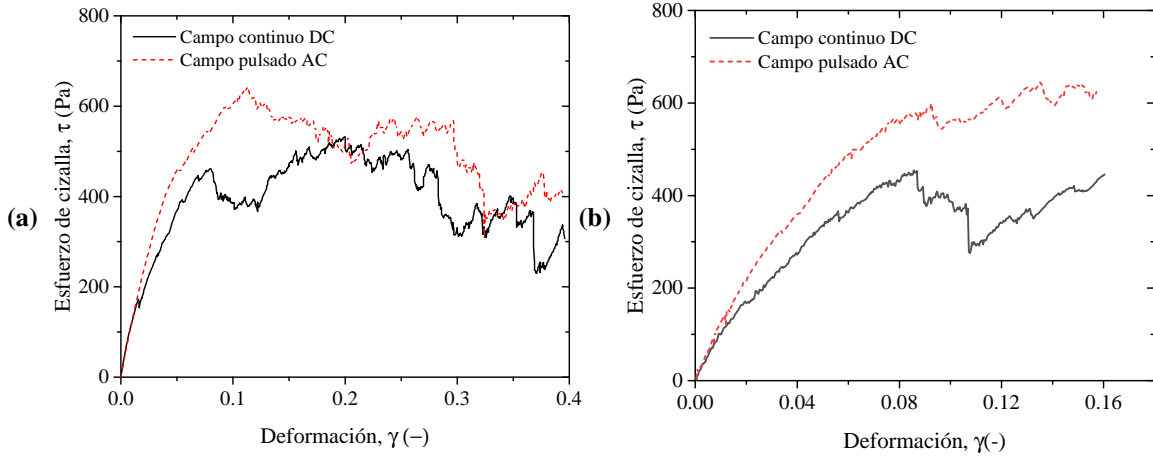


Figura 13: Curvas de esfuerzo-deformación durante un ensayo *start-up*. a) Fluido MR monodisperso. b) Fluido MR polidisperso. La fracción de volumen se fija en $\phi = 0.2$ con una intensidad de campo magnético de $H = 100kA/m$ en ambos casos. El tamaño medio de las partículas es $\sigma_m = 1\mu m$ con un índice de polidispersidad $PDI = 1.12$.

polidispersos. En este caso, el conjunto de partículas se generó usando la distribución de Schulz, propuesta en [43]:

$$P(\sigma) = \left(\frac{z+1}{\sigma_m}\right)^{z+1} \frac{\sigma^z}{\Gamma(z+1)} \exp\left(-\frac{z+1}{\sigma_m}\sigma\right) \quad (3.4)$$

siendo $\sigma_m = 1\mu m$ el tamaño medio de las partículas, $\Gamma(x)$ la función gamma, y z un parámetro que mide la anchura de la distribución, relacionada con la polidispersidad χ de la muestra.

$$\chi^2 = \frac{1}{\sigma_m^2} \int (\sigma - \sigma_m)^2 P(\sigma) d\sigma = \frac{1}{z+1} \quad (3.5)$$

En las simulaciones llevadas a cabo, el índice de polidispersidad es $PDI = 3\chi^2 + 1 = 1.12$ ($\chi = 0.2$). Los resultados se muestran en la Figura 14 para la función de distribución radial. En este caso, la polidispersidad provoca que se pierda la estructura cristalina, obteniéndose una $g(r)$ característica de una estructura líquida. No obstante, los dos picos observados también aumentan cuando se aplican los pulsos. La evolución de la energía con los pulsos también se muestra en la Figura 12. Ha de señalarse que la energía del sistema polidisperso tiene un valor absoluto mayor que el caso monodisperso, resultado similar a lo obtenido en [25]. Atendiendo a su evolución temporal, de nuevo obtenemos valores decrecientes de la energía, demostrando así una mejora de la estructuración del sistema.

Finalmente, también se llevaron a cabo ensayos *start-up* para estos fluidos MR poli-dispersos para comprobar si, en este caso, la imposición de un campo AC pulsado tiene alguna influencia en la respuesta reológica. Los resultados se muestran en la Figura 13b. A pesar de las diferencias estructurales evidentes, se obtienen valores muy similares para el esfuerzo umbral en muestras monodispersas y polidispersas, de forma que en ambos casos se observa una sustancial mejora magneto-reológica.

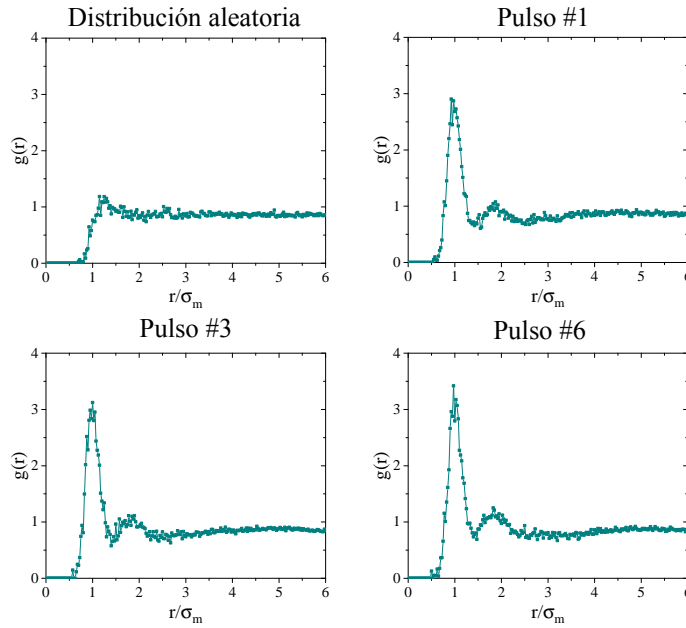


Figura 14: Función de distribución radial $g(r)$ para un fluido MR polidisperso. La fracción de volumen se fija en $\phi = 0.2$ con una intensidad de campo magnético de $H = 100kA/m$ en ambos casos. El tamaño medio de las partículas es $\sigma_m = 1\mu m$ con un índice de polidispersidad $PDI = 1.12$.

3.2 Autoensamblado dinámico dirigido

En esta sección se describen los ensayos de autoensamblado dirigido. Se discutirá el efecto del tamaño de las partículas, la intensidad del campo magnético aplicado y la superposición de pulsos ortogonales.

Efecto del tamaño de partícula

Para investigar el efecto del tamaño de partícula se hizo uso de los dos fluidos descritos en la sección 2.5. De acuerdo con la ecuación 2.13, existe un tiempo de captura crítico

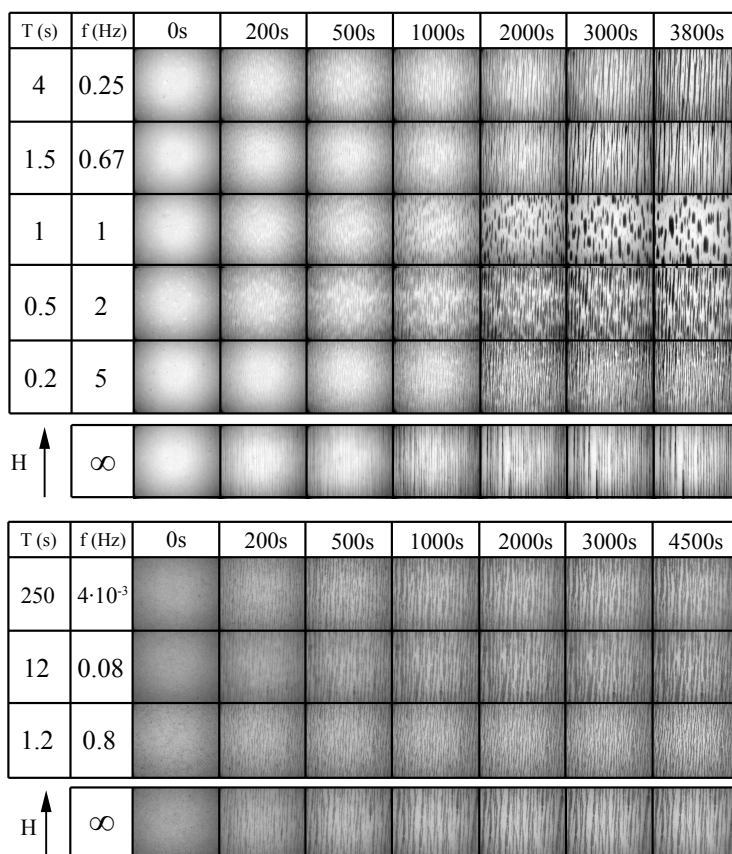


Figura 15: Evolución de las estructuras para distintas frecuencias del campo pulsante. Se representa también el caso continuo, correspondiente a frecuencia infinita. a) Partículas Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$) con un campo aplicado $H = 1.5kA/m$ ($\lambda = 15$). b) Partículas AMS ($\sigma = 4.87\mu m$) con un campo aplicado de $H = 12kA/m$ ($\lambda = 300$).

para el que se pierden las estructuras percolantes y se alcanza una configuración de mínima energía con agregados densos. A modo ilustrativo, para una intensidad de campo que cumple $\lambda = 20$ (Ecuación 2.12), tenemos que este tiempo de captura para las partículas Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$) es de $t_c \sim 3s$ mientras que para las AMS ($\sigma = 4.87\mu m$) es de $t_c \sim 400s$. Aunque estos tiempos son estimativos, pues estamos obviando consideraciones como la concentración de partículas o la fricción entre las partículas y el vidrio de la celda de medida, se espera observar depercolación en escalas temporales del orden del segundo en el caso de las partículas Dynabeads, mientras que se requieren tiempos mucho mayores al aumentar el tamaño de partícula (caso del AMS).

En la Figura 15 se muestran las imágenes de microscopía para distintos instantes y frecuencias del campo pulsante. También se incluyen fotografías para el caso del campo DC (equivalente a frecuencia infinita). En el caso de partículas más grandes (AMS), el periodo de los pulsos es mucho menor que su tiempo de relajación característico, y por lo

tanto no se permite un reordenamiento de las estructuras, las cuales permanecen atrapadas en un estado lejano al mínimo de energía.

Sin embargo, las partículas más pequeñas (Dynabeads) presentan un comportamiento radicalmente distinto. Cuando el periodo de los pulsos es del orden del tiempo de relajación característico de la muestra ($\sim 1s$), las estructuras se reconfiguran en los sucesivos periodos de campo apagado gracias al movimiento browniano, dando lugar a una configuración más cercana al mínimo de energía. Esto es lo que se observa para frecuencias de en torno a $f = 1Hz$ en la Figura 15. Dicha Figura muestra cómo se pierde la percolación para formar agregados densos con una estructura tetragonal centrado coexistente con el fluido [20, 44]. Para frecuencias inferiores o superiores a $1Hz$ el crecimiento se ralentiza y la depercolación de las estructuras se retrasa sustancialmente. En el caso de frecuencias muy altas, al igual que ocurre con la muestra de AMS, la suspensión permanece cinéticamente atrapada, pues las partículas apenas difunden. Por el contrario, cuando las frecuencias son muy bajas, en los periodos sin campo aplicado las partículas difunden una distancia suficientemente grande como para destruir las correlaciones espaciales entre ellas, perdiéndose así las estructuras previamente formadas.

Se demuestra así que para un tamaño de partícula cercano a la micra, una frecuencia de campo pulsante en torno a $1Hz$ confiere a las partículas la movilidad suficiente para reordenarse en los periodos de apagado, pero no les permite alejarse grandes distancias y redispersarse. Por el contrario, partículas mayores en tamaño (de aproximadamente 5 micras en este estudio) difunden muy lentamente y no son capaces de explorar nuevas configuraciones durante los periodos de campo apagado.

El espectro de potencias proporciona información cuantitativa sobre la evolución temporal de la microestructura. En la Figura 16 se muestra el espectro obtenido mediante análisis de imagen, en la dirección perpendicular al campo aplicado. En la Figura se representa el valor del vector de ondas para el que encontramos un máximo del espectro de potencias q_{max} (es decir, la inversa de la longitud característica) frente al tiempo.

Para las partículas más grandes (AMS) vemos que rápidamente q_{max} alcanza un estado estacionario y, por tanto, el tamaño característico del sistema se estabiliza en un valor constante del orden de $L_{carac} \in [200 - 320\mu m]$. Por el contrario, en el caso de las partículas más pequeñas (Dynabeads), la evolución de las estructuras es significativa, especialmente cerca de la frecuencia crítica de depercolación. Para tiempos cortos, todas las suspensiones evolucionan mediante una ley de potencias con exponente inferior a la unidad. La longitud característica escala como $q_{max}^{-1} \sim t^{0.3}$, representativo de un proceso limitado por difusión, e indistinguible entre $t^{0.25}$ característico de difusión superficial y $t^{0.33}$ característico de

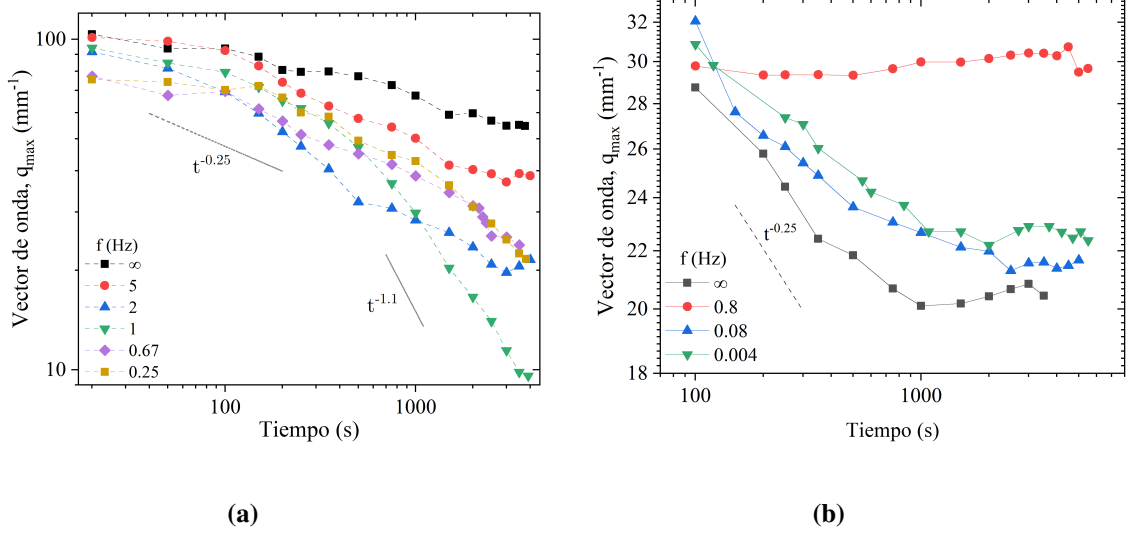


Figura 16: Máximo del vector de ondas del espectro de potencias frente al tiempo para las distintas frecuencias de campos pulsantes exploradas. a) Partículas Dynabeads con un campo aplicado $H = 1.5kA/m$ ($\lambda = 15$). b) Partículas con un campo aplicado de $H = 12kA/m$ ($\lambda = 300$).

difusión volumétrica [45]. Para tiempos largos, en los casos en los que se produce depercolación, el vector de onda frente al tiempo disminuye rápidamente su valor, sealando la formación de los agregados densos. El instante en el que se produce este cambio de pendiente se denomina tiempo crítico t_{crit} , y a partir de este punto, la evolución del tamaño característico de la suspensión escala con un exponente superior a la unidad. Este exponente es característico de un proceso balístico o dirigido [46]. Los resultados obtenidos por [20, 21] demuestran que el tiempo crítico escala exponencialmente con la frecuencia por encima ($t_{crit} \sim e^{0.92\omega}$) y por debajo ($t_{crit} \sim e^{-7.9\omega}$) de la óptima ($f = 1Hz$), por lo que esta frecuencia será la que ofrezca una evolución más rápida hacia el estado depercolado.

Efecto de la intensidad del campo magnético aplicado

En este apartado se estudia el efecto de la intensidad del campo magnético aplicado en la cinética del proceso de autoensamblado. En la Figura 17 se muestran las imágenes de microscopía de las estructuras mientras que en la Figura 18 se muestra la evolución temporal de q_{max} . En este caso, el análisis se limitar a las partículas Dynabeads, pues dado su tamaño presentan gran variabilidad de comportamientos en escalas temporales fácilmente accesibles experimentalmente.

En primer lugar, observamos que para campos los campos más bajos ($H = 0.8kA/m$, $\lambda = 3$) las estructuras no se encuentran bien definidas. En este caso el cociente entre

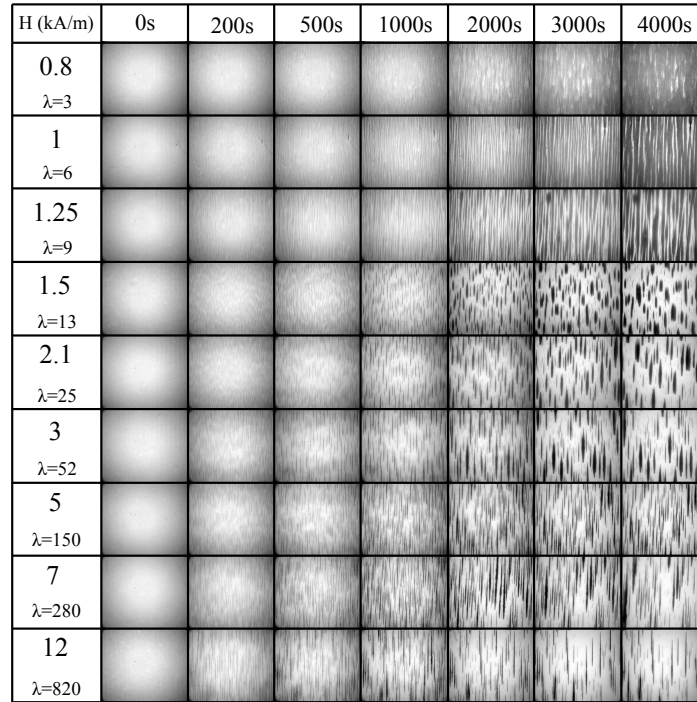


Figura 17: Imágenes de microscopía de la evolución de las estructuras para distintas intensidades de campo magnético. Partículas Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$) estructuradas mediante campos pulsantes de frecuencia $1Hz$.

energía magnética y térmica (λ) es muy cercano a la unidad, de forma que la contribución de la agitación browniana es muy significativa, impidiendo la formación de estructuras compactas alineadas con el campo externo. A medida que se aumenta el campo, observamos en primer lugar la formación de estructuras en forma de cadena ($3 < \lambda \leq 9$) y para campos más altos, superiores a un valor crítico ($\lambda > \lambda_{crit}$), tenemos la formación de agregados densos. La forma de las distintas estructuras viene determinada por el balance de tres contribuciones: La magnetización volumétrica, que tiende a formar agregados alargados en la dirección del campo; la energía superficial, que favorece la formación de agregados esféricos; y la gravedad, que comprime las estructuras destruyendo su simetría axial [35].

Las imágenes de microscopía nos indican que la evolución hacia la estructura de equilibrio se produce a través de la inestabilidad de Rayleigh-Plateau, en la que participan la tensión superficial y las fuerzas de cuerpo gravitatorias. Si el material es incompresible su volumen ha de conservarse, y la deformación hace que se adopte una estructura que reduzca su área superficial y por tanto la energía superficial en comparación a los agregados columnares. De esta manera, Rayleigh demostró que estas condiciones son satisfechas por una deformación sinusoidal con una longitud de onda más grande que el perímetro de las

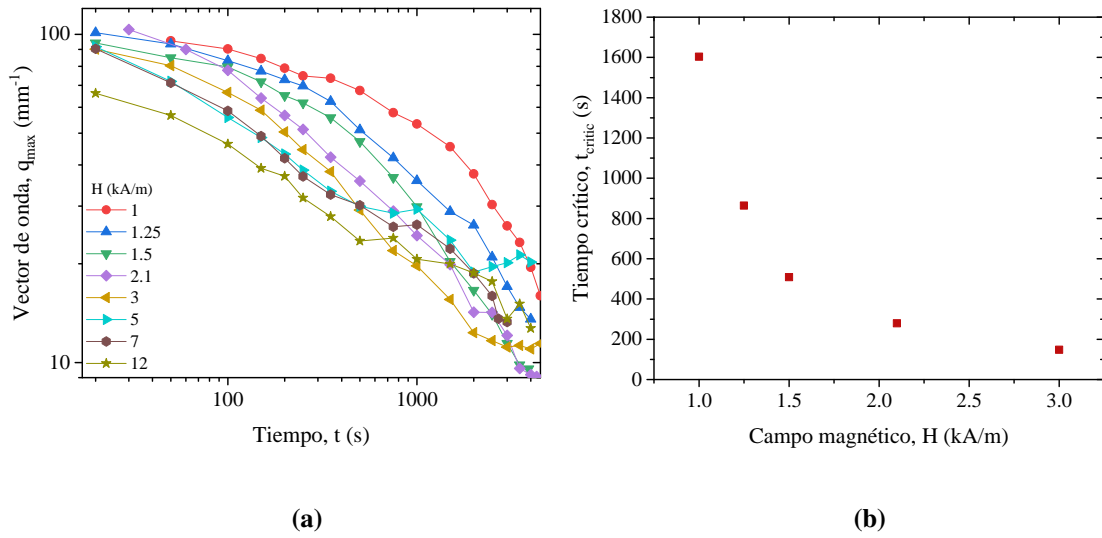


Figura 18: a) Evolución temporal del tamaño característico de las estructuras mostradas en la Fig 17. b) Tiempos críticos en función del campo magnético. Partículas Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$) estructuradas mediante campos pulsantes de frecuencia $1Hz$.

propias columnas [47]. En el caso de fluidos MR, la energía superficial inducida por la aplicación de un campo magnético puede tener un efecto muy significativo [35]. Podemos apreciar experimentalmente estas ondulaciones causadas por la inestabilidad en el caso de frecuencias alrededor de la óptima (Figura 15) y para campos bajos, siendo el caso más evidente $H = 1.25kA/m$ (Figura 17).

Experimentalmente podemos situar el valor de λ_{crit} en $1.25kA/m$, pues para valores iguales o inferiores, las estructuras permanecen en un estado percolado atrapado cinéticamente. Este cambio de comportamiento pone de manifestación la competición entre la energía superficial de las columnas, que lleva a la formación de agregados separados frente a su viscosidad efectiva, que se opone a la dinámica de evolución. La existencia de este campo mínimo para escapar del estado percolado ha sido previamente reportada por [22].

La intensidad de campo es determinante para la dinámica de evolución de las estructuras. En la Figura 18a se estudia a través del espectro de potencias. Los distintos campos explorados muestran una clara tendencia: Aumentar el campo magnético favorece una evolución más rápida del sistema, alcanzándose estructuras con una longitud característica q_{max}^{-1} mayor a tiempos más cortos. De manera más evidente puede verse a través de los tiempos críticos de depercolación, representados en la Figura 18b, observándose cómo decrece el tiempo de inicio de la inestabilidad al aumentar la intensidad de campo. No obstante, a medida que la intensidad de campo aumenta, el efecto sobre t_{crit} es menor, de acuerdo con los resultados de [22]. Para los campos más altos, a partir de $5kA/m$, dejamos

de observar la transición entre crecimiento limitado por difusión ($q_{max}^{-1} \sim t^{0.25}$) y crecimiento balístico ($q_{max}^{-1} \sim t$), para observar un comportamiento intermedio ($q_{max}^{-1} \sim t^{0.45}$) que causa una rápida evolución del sistema especialmente a tiempos cortos. El análisis de la imagen binaria de las estructuras depercoladas muestra además que la relación de aspecto de los agregados (longitud/anchura) aumenta en la dirección de estructuración del campo, debido al mayor peso de la energía de magnetización volumétrica frente a efectos de energía superficial.

Superposición de campos pulsantes ortogonales

Finalmente, también se exploraron nuevas rutas para acelerar la evolución del sistema. Valiéndonos de las posibilidades que ofrece el generador triaxial de campos magnéticos, se introdujeron perturbaciones pulsadas en direcciones perpendiculares (eje Y) a la dirección preferente de aplicación del campo (eje X). Para favorecer el crecimiento lateral de las estructuras, se aplicaron pulsos de campo magnético ortogonales durante el tiempo en que el campo principal se encuentra apagado. Un esquema del protocolo experimental se muestra en la Figura 19. En todos los casos, la intensidad del campo magnético aplicado en la dirección perpendicular Y cumple la relación $H_x/H_y = 10$. Cabe mencionar que también se intentó un protocolo experimental alternativo con una señal en el eje Y para la que $H_y > 0$ en todo instante, pero fue descartado por introducir un campo promediado no alineado con el eje principal.

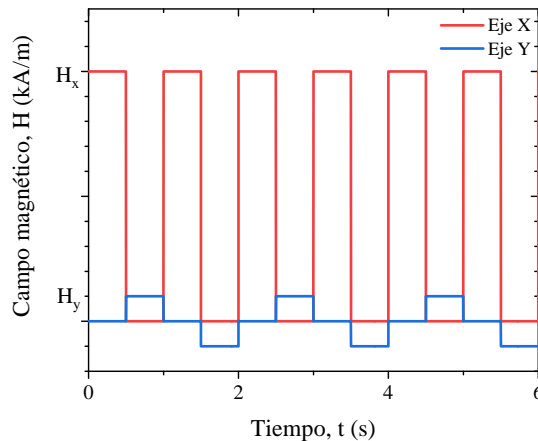


Figura 19: Esquema del protocolo experimental biaxial.

En la Figura 20 se muestran las imágenes de microscopía para la configuración biaxial de campo magnético. Dependiendo de la intensidad de campo se distinguen distintos comportamientos. Para los campos más bajos, el cambio respecto al caso uniaxial (Figura

17) no resulta significativo, alcanzándose una configuración final de agregados elipsoidales densos. Esto puede entenderse a partir de la relación de la fuerza magnética respecto a la térmica. En el caso tratado, $H_x = 1.5kA/m$ y $H_y = 0.15kA/m$, por lo que en el eje Y la energía térmica que origina el movimiento browniano domina completamente sobre la interacción magnética entre partículas ($\lambda_y = 0.13$) y nos encontramos ante un caso equivalente al uniaxial donde las partículas difunden térmicamente entre los pulsos aplicados en el eje X. Para campos intermedios, con valores del parámetro λ en torno a la unidad, se observó el comportamiento más interesante. En estos casos, el resultado final es la formación de agregados densos con forma rectangular con una dinámica de evolución acelerada. Para los campos más altos, el resultado final es la formación de grandes agregados muy densos sin una forma definida, cuya escala de tamaños escapa del campo de visión del microscopio empleado.

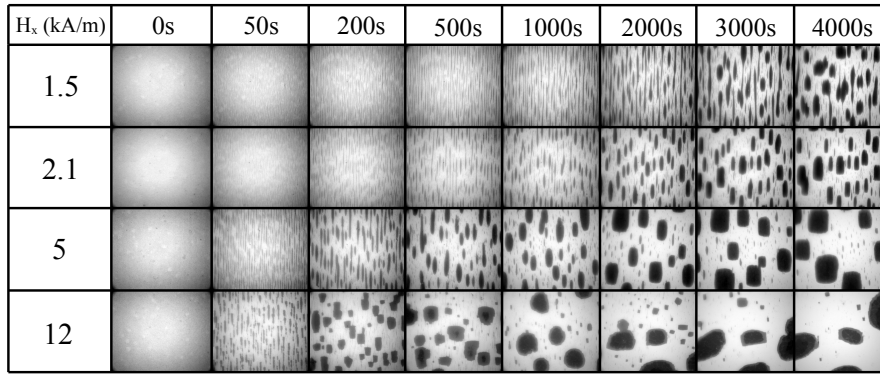


Figura 20: Imágenes de microscopía de la evolución de las estructuras en configuración biaxial para distintas intensidades de campo magnético. En todos los casos la relación entre amplitudes en los ejes es $H_x/H_y = 10$. Partículas Dynabeads ($\sigma = 1.05\mu m$) estructuradas mediante campos pulsantes de frecuencia $1Hz$.

El cambio en la razón de aspecto de los agregados para campos a partir de $H_x = 2.1kA/m$ respecto al campo uniaxial se aleja de la configuración de mínima energía. La energía magnética de los agregados es proporcional al cuadrado de la intensidad de campo magnético ($U \propto -H^2$) [48], por lo que desde el punto de vista energético se esperarían agregados mucho más extendidos en la dirección del eje X, donde el campo es mucho más intenso. Podemos explicar la formación de estos agregados rectangulares con una relación de aspecto cercana a la unidad como un efecto dinámico. El tiempo característico de agregación entre partículas magnéticas bajo la acción de un campo viene dado por la ecuación 2.10 sustituyendo el exponente $5/3$ por $5/2$ en el caso de sistemas bidimensionales [49]. Para ilustrarlo, vemos que este tiempo de agregación es $t_a \approx 0.025s$ en el caso

de los pequeños campos aplicados en el eje Y (con $H_y = 0.5 \text{ kA/m}$). De esta manera, los pulsos empleados con frecuencia 1 Hz son aplicados durante un tiempo mucho mayor que el necesario para lograr la agregación de las partículas, formando cadenas alineadas en esta dirección perpendicular y obteniendo finalmente estructuras alejadas del mínimo energético. Con esta configuración se logran agregados sin un eje preferente de estructuración.

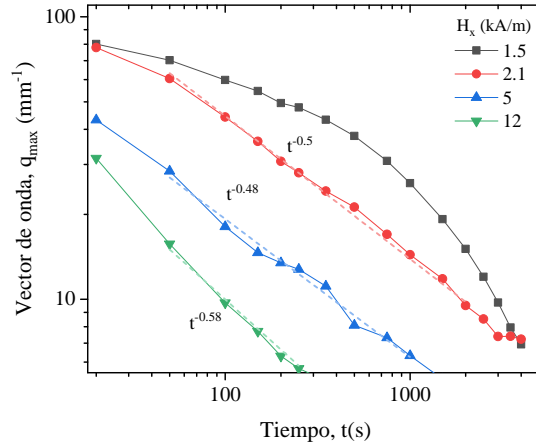


Figura 21: Valor del vector de ondas para el encontramos el pico del espectro de potencias frente al tiempo en el caso biaxial para distintas intensidades de campo. q_{max}^{-1} marca la evolución de la escala de tamaño del sistema. En todos los casos se han empleado intensidades para los campos en los ejes X e Y que cumplen $H_x/H_y = 10$.

En la Figura 21 se representa la evolución de q_{max} en dirección perpendicular al eje principal, obtenida a través del espectro de potencias. La curva para $H_x = 1.5 \text{ kA/m}$, muy similar al caso uniaxial, demuestra que la perturbación en el eje Y es incapaz de alterar el mecanismo de evolución de las estructuras mediante difusión térmica. Para campos superiores, el mecanismo de evolución se muestra radicalmente distinto al caso uniaxial, con una dinámica significativamente más rápida. En el caso de los campos más altos, la depercolación de las estructuras se produce en pocos segundos y la longitud característica del sistema escala mediante una ley de potencias $q_{max}^{-1} \sim t^z$ con un exponente en torno a $z \sim 0.5$. Se demuestra así que la introducción de una pequeña perturbación perpendicular a la dirección principal de estructuración favorece dramáticamente el crecimiento lateral de las estructuras, donde una fuerza magnética sustituye el papel que previamente realizaba la difusión térmica reordenando las partículas entre los sucesivos pulsos intensos de campo magnético.

4 Conclusiones

En este trabajo se ha propuesto una nueva ruta para mejorar el efecto magneto-reológico. Consiste en la utilización de campos magnéticos pulsantes de saturación ($\lambda \approx 10^8 \gg 1$) durante la fase de estructuración. El campo magnético pulsante ha de aplicarse durante un periodo corto de tiempo y con la frecuencia adecuada para garantizar que las estructuras engorden y cristalicen evitando la formación de agregados densos que depercolen de las superficies confinantes.

Las estructuras así obtenidas presentan un esfuerzo umbral mayor (hasta el 30%) que los fluidos magneto-reológicos convencionales estructurados por un campo continuo DC aplicado repentinamente. Además, los datos experimentales de esfuerzo umbral se encuentran más cerca de las predicciones numéricas obtenidas a través de simulaciones de Elementos Finitos en estructuras modelo.

Estos resultados experimentales han sido contrastados con simulaciones a nivel de partícula. La resolución numérica de la ecuación del movimiento para el conjunto de partículas revela que la aplicación de un campo pulsante reduce los defectos en las estructuras cristalinas formadas, disminuyendo la energía del sistema y fortaleciéndolas frente a la aplicación de un esfuerzo de cizalla.

Mediante experimentos de videomicroscopía en sistemas diluidos bidimensionales se ha estudiado la influencia de la frecuencia del campo pulsante. Se ha observado la existencia de una frecuencia específica que da lugar a la formación de agregados densos elipsoidales en lugar de cadenas percolantes, que minimizan la energía del sistema. Esta frecuencia ha de ser del orden del tiempo característico de difusión de las partículas del fluido MR, de forma que puedan reorganizarse entre los sucesivos pulsos sin perder las correlaciones espaciales.

Finalmente, también se han explorado diversos métodos para acelerar la dinámica de evolución del sistema y formar nuevas estructuras. En primer lugar, aumentando la intensidad de campo magnético aplicado se logra disminuir el tiempo necesario para conseguir la depercolación del sistema y formar agregados con una mayor relación de aspecto en la dirección de aplicación del campo. Por último, se ha observado que la introducción de pulsos de pequeña intensidad en la dirección perpendicular a los pulsos anteriores da como resultado una drástica aceleración en la evolución del sistema, llegando a formar agregados rectangulares lejanos a la configuración de mínima energía.

Referencias

- [1] N. M. Wereley. *Magnetorheology Advances and Applications*. 2013.
- [2] J. R. Morillas and J. de Vicente. Magnetorheology: a review. *Soft Matter*, 16, 2020.
- [3] J. Mewis and N. J. Wagner. *Colloidal suspension rheology*, volume 9780521515993. 2011.
- [4] J. de Vicente, D. J. Klingenberg, and R. Hidalgo. Magnetorheological fluids: A review. *Soft Matter*, 7, 2011.
- [5] A. Ghaffari, S. H. Hashemabadi, and M. Ashtiani. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 26, 2015.
- [6] J. M. Ginder. Behavior of magnetorheological fluids. *MRS Bulletin*, 23, 1998.
- [7] A. H., S. A. Mazlan, H. Lavvafi, and K. Shameli. *Field Responsive Fluids as Smart Materials*. 2016.
- [8] J. R. Morillas and J. de Vicente. Magnetorheology in saturating fields. *Physical Review E*, 99, 2019.
- [9] G. Bossis, O. Volkova, Y. Grasselli, and A. Cifreio. The role of volume fraction and additives on the rheology of suspensions of micron sized iron particles. *Frontiers in Materials*, 6, 2019.
- [10] O. Volkova, G. Bossis, M. Guyot, V. Bashtovoi, and A. Reks. Magnetorheology of magnetic holes compared to magnetic particles. *Journal of Rheology*, 44, 2000.
- [11] J. R. Morillas and J. de Vicente. Yielding behavior of model magnetorheological fluids. *Soft Matter*, 15, 2019.
- [12] J. R. Morillas, J. Yang, and J. de Vicente. Double-gap plate–plate magnetorheology. *Journal of Rheology*, 62, 2018.
- [13] J. Liu, E. M. Lawrence, A. Wu, M. L. Ivey, G. A. Flores, K. Javier, J. Bibette, and J. Richard. Field-induced structures in ferrofluid emulsions. *Physical Review Letters*, 74, 1995.

- [14] M. Mohebi, N. Jamasbi, and J. Liu. Simulation of the formation of nonequilibrium structures in magnetorheological fluids subject to an external magnetic field. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 54, 1996.
- [15] S. Cutillas, G. Bossis, and A. Cebers. Flow-induced transition from cylindrical to layered patterns in magnetorheological suspensions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 57, 1998.
- [16] Y. Zhu, M. McNeary, N. Breslin, and J. Liu. Effect of structures on rheology in a model magnetorheological fluid. *International Journal of Modern Physics B*, 13, 1999.
- [17] E. M. Furst and A. P. Gast. Dynamics and lateral interactions of dipolar chains. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 62, 2000.
- [18] J. E. Martin, K. M. Hill, and Chris P. Tigges. Magnetic-field-induced optical transmittance in colloidal suspensions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 59, 1999.
- [19] E. M. Furst. Directed self-assembly. *Soft Matter*, 9, 2013.
- [20] J. W. Swan, J. L. Bauer, Y. Liu, and E. M. Furst. Directed colloidal self-assembly in toggled magnetic fields. *Soft Matter*, 10, 2014.
- [21] J. W. Swan, P. A. Vasquez, P. A. Whitson, E. M. Fincke, K. Wakata, S. H. Magnus, F. De Winne, M. R. Barratt, J. H. Agui, R. D. Green, N. R. Hall, D. Y. Bohman, C. T. Bunnell, A. P. Gast, and E. M. Furst. Multi-scale kinetics of a field-directed colloidal phase transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 2012.
- [22] J. n L. Bauer, Y. Liu, M. J. Kurian, J. W. Swan, and E. M. Furst. Coarsening mechanics of a colloidal suspension in toggled fields. *Journal of Chemical Physics*, 143, 2015.
- [23] J. de Vicente, F. Vereda, J. P. Segovia-Gutiérrez, M. del Puerto, and R. Hidalgo. Effect of particle shape in magnetorheology. *Journal of Rheology*, 54, 2010.
- [24] J. E. Martin, E. Venturini, J. Odinek, and R. A. Anderson. Anisotropic magnetism in field-structured composites. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 61, 2000.

- [25] J. C. Fernández-Toledano, J. A. Ruiz-López, R. Hidalgo, and J. de Vicente. Simulations of polydisperse magnetorheological fluids: A structural and kinetic investigation. *Journal of Rheology*, 59, 2015.
- [26] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, 1996.
- [27] R. M. Bozorth. *Ferromagnetism*. Wiley-IEEE Press, 1993.
- [28] H. G. Lagger, T. Breinlinger, J. G. Korvink, M. Moseler, A. Di Renzo, F. Di Maio, and C. Bierwisch. Influence of hydrodynamic drag model on shear stress in the simulation of magnetorheological fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 218, 2015.
- [29] D. J. Klingenberg, F. Van Swol, and C. F. Zukoski. The small shear rate response of electrorheological suspensions. i. simulation in the point-dipole limit. *The Journal of Chemical Physics*, 94, 1991.
- [30] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady. Dynamic simulation of an electrorheological fluid. *Journal of Chemical Physics*, 96, 1992.
- [31] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady. Yield stresses in electrorheological fluids. *Journal of Rheology*, 36, 1992.
- [32] J. H. Irving and J. G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 18, 1950.
- [33] S. Cutillas. *Etude des structures induites dans une suspension par un champ et un écoulement*. University of Nice-Sophia Antipolis, 1996.
- [34] K. Shahrivar, E. Carreón-González, J. R. Morillas, and J. de Vicente. Aggregation kinetics of carbonyl iron based magnetic suspensions in 2d. *Soft Matter*, 13, 2017.
- [35] J. H.E. Promislow and A. P. Gast. Low-energy suspension structure of a magnetorheological fluid. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 56, 1997.
- [36] J. Bauer. *Directed Self-Assembly in toggled magnetic fields*. University of Delaware, 2015.
- [37] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition, Berkeley*. 1996.

- [38] H. G. Lager, C. Bierwisch, J. G. Korvink, and M. Moseler. Discrete element study of viscous flow in magnetorheological fluids. *Rheologica Acta*, 53, 2014.
- [39] M. Mohebi. Numerical study of the role of magnetic field ramping rate on the structure formation in magnetorheological fluids. *International Journal of Modern Physics B*, 13, 1999.
- [40] F. Donado, J. M. Sausedo-Solorio, and R. E. Moctezuma. Dynamical and structural properties of a granular model for a magnetorheological fluid. *Physical Review E*, 95, 2017.
- [41] Z. Wang, H. Fang, Z. Lin, and L. Zhou. Simulation of field-induced structural formation and transition in electromagnetorheological suspensions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 61, 2000.
- [42] K. C. Hass. Computer simulations of nonequilibrium structure formation in electrorheological fluids. *Physical Review E*, 47, 1993.
- [43] G. V. Schulz. The kinetics of chain polymerization. v. the effect of various reaction species on the multimolecularity. *Z. physik. Chem.*, B43, 1939.
- [44] A. P. Hynninen and M. Dijkstra. Phase diagram of dipolar hard and soft spheres: Manipulation of colloidal crystal structures by an external field. *Physical Review Letters*, 94, 2005.
- [45] J. P. Sethna. *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity*. Oxford University Press, 2021.
- [46] E. D. Siggia. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Physical Review A*, 20, 1979.
- [47] Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-10, 1878.
- [48] J. H.E. Promislow and A. P. Gast. Magnetorheological fluid structure in a pulsed magnetic field. *Langmuir*, 12, 1996.
- [49] P. Domínguez-García, S. Melle, J. M. Pastor, and M. A. Rubio. Scaling in the aggregation dynamics of a magnetorheological fluid. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 76, 2007.