

ESTUDIO DE FLUIDO MAGNETORREOLÓGICO CON NANOPARTICULAS DE NI Y BASE ACEITE

STUDY OF AN OIL BASED MAGNETORHEOLOGICAL FLUID WITH NI NANOPARTICLES

C. Mesquida^{a,b}, S. B.Ramos^{a,b}, R. Zysler^{c,d}, A. Soldati^{c,e}, C. Soria^a, G. Pettinari^{a,b}

^aFacultad de Ingeniería - Universidad Nacional del Comahue– Neuquén

^b Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN) - CONICET-UNCo

^c CONICET

^dLaboratorio Resonancias Magnéticas, Centro Atómico Bariloche - SC de Bariloche

^eGrupo de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche - SC de Bariloche

Recibido: 05/03/17; Aceptado: 24/05/17

Los fluidos magnetorreológicos (FMR) son de interés ya que pueden modificar el diseño y el funcionamiento de dispositivos electromecánicos debido a su capacidad de cambiar significativamente su viscosidad bajo la influencia de un campo magnético. Este hecho ha estimulado una intensa actividad de investigación con el objetivo de desarrollar distintas aplicaciones. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de Ni para su uso como fase dispersa en un FMR utilizando aceite vegetal como fase continua. Para esta suspensión se midió la viscosidad en función del campo magnético y la velocidad de corte, así como el comportamiento viscoelástico en función de una deformación oscilatoria. Se observa que la viscosidad aparente aumenta con el campo magnético aplicado. Además, el campo magnético aplicado induce cambios en las propiedades viscoelásticas del fluido, que pasa a estar dominado por el módulo elástico o de almacenamiento a lo largo de toda la gama de frecuencias ensayadas. El rendimiento viscoelástico de la suspensión de nanopartículas de Ni ensayada revela un interesante comportamiento magnetorreológico, cuando se compara con otros fluidos magnéticos descritos en la literatura, a saber, los desarrollados con partículas comerciales de hierro y óxido de hierro, materiales que generalmente se emplean para este tipo de aplicaciones.

Palabras clave: fluidos magnetorreológicos; nanopartículas de Ni, viscosidad, elasticidad.

Magnetorheological fluids (MRF) are of interest since they can modify the design and operation of electromechanical devices due to their capacity to significantly change their viscosity under the influence of a magnetic field. This fact has stimulated an intense research activity with the aim of developing applications in electromechanical systems. In this work we synthesized and characterized Ni nanoparticles (Ni NP) for their latter use as a MRF component using vegetal oil as the continuum phase. For this suspension, the shear frequency and magnetic field-dependent viscosity, as well as the viscoelastic behavior as a function of the oscillatory applied load, are measured. It is found that the apparent viscosity increases with the applied magnetic field. Also, the applied magnetic field induces changes in the viscoelastic properties of the fluid, which turns to be dominated by the elastic or storage mode along the whole range of frequencies tested. The viscoelastic performance of the present Ni NP suspension reveals an interesting magnetorheological behavior, when compared to other magnetic fluids reported in the literature, namely, those based on commercial iron and iron oxide particles, materials that are more generally used for this type of applications.

Keywords: magnetorheological fluids, Ni nanoparticles, viscosity, elasticity.

I. INTRODUCCIÓN

El estudio de nuevos materiales se orienta en la actualidad al desarrollo de materiales inteligentes, es decir, materiales cuya respuesta depende de la estimulación externa. Y también a nanomateriales, los que se caracterizan por una estructura microscópica diseñada específicamente en función de la aplicación deseada. Los fluidos magnéticos presentan ambos atributos, es decir, están diseñados de acuerdo al uso

que se les va a dar, y tienen una respuesta proporcional a la excitación externa.

Según Rosensweig y Odenbach [1,2], los fluidos magnéticos son aquellos cuyas propiedades viscoelásticas pueden ser controladas a través de partículas ferromagnéticas dispersas en un medio líquido, como aceite mineral, hidrocarburo sintético, agua, aceite siliconado, ácido graso esterificado u otros líquidos orgánicos adecuados. Las partículas ferromagnéticas son, generalmente, hierro, óxido de

hierro, compuestos a base de hierro, dióxido de cromo, níquel, cobalto y combinaciones de los mismos. Cuando se comparan diferentes fluidos magnetorreológicos (FMR) para usos prácticos, el interés se orienta hacia la búsqueda de un fluido con alta tensión de fluencia en presencia de un campo magnético, baja viscosidad sin campo, mínima velocidad de sedimentación, yrápidaredispersión de partículas después de largos tiempos de reposo y/o luego de que un campo magnético haya sido aplicado [3].

Hay muchos estudios sobre las diferentes aplicaciones de estos FMR (véase, por ejemplo, Carlson y Jolly [4]). Estos incluyen dispositivos tales como amortiguadores, válvulas, amortiguadores de vibraciones y/o impactos y embragues de distinto tipo. Otras aplicaciones incluyen el uso de elastómeros magnetorreológicos, mecanismos resistentes a explosiones, dispositivos de agarre, pantallas, lubricantes, solidificación direccional, aplicaciones biomédicas, etc.

Se han publicado muchos estudios experimentales sobre el diseño y caracterización de un FMR. Estos estudios incluyen aspectos tales como síntesis de partículas [5], influencia de su forma y distribución de tamaños [6], fricción entre partículas [7], coloides con micro y nanopartículas [8], entre otros.

A través de estos estudios se demuestra que, a pesar de que la magnetorreología es una ciencia en desarrollo, los FMR son inherentemente complejos en su comportamiento y elaboración. Cuando, además, hay interés en desarrollos tecnológicos, es necesario también considerar otros aspectos tales como el costo y la confiabilidad durante la fabricación del dispositivo.

El níquel es un material que ha sido poco investigado en aplicaciones magnetorreológicas. En comparación con el hierro tiene la ventaja de ser menos propenso a la oxidación. El Ni como fase dispersa en aceite de silicona han sido investigado por Bell *et al.* [9]. Estos autores investigaron la influencia de la forma de las partículas considerando esferas de Ni carbonilo (1-10 μm de diámetro) y nanocables de Ni (300 nm de diámetro y 5 a 25 μm de longitud), encontrando que ambos FMR caracterizados por partículas de diferente forma y tamaño pero a una misma concentración volumétrica, 7.6%, tienen un comportamiento similar con respecto a la tensión de fluencia medida en presencia de un campo magnético de 0.6 T. Se llegó a la conclusión de que el FMR de partículas alargadas tiene mejor respuesta contra la sedimentación que el compuesto por partículas esféricas micrométricas [9]. Desafortunadamente, no se informaron mediciones de viscosidad o esfuerzo cortante para estos fluidos. Más recientemente, pero en el área de los ferrofluidos, el uso de nanobarras de níquel, de longitud cercana a los 400 nm, en agua como líquido portador da como resultado una suspensión consistente en partículas alargadas con propiedades magnetoviscosas, comparables al rendimiento de un fluido magnético comercial de

referencia, consistente en nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto (20 nm de diámetro) [10].

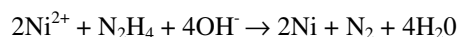
En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de partículas de Ni de tamaño nanométrico pensando en el diseño de un FMR. Se sintetizaron nanopartículas de Ni, se estudiaron sus características magnéticas y luego se utilizaron para elaborar un fluido en el que se utilizó aceite vegetal como fase continua.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento magnetorreológico de un fluido con nanopartículas de Ni y aceite vegetal. Para ello, se midieron los cambios de viscosidad en presencia de un campo magnético en función de la velocidad de deformación, y los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia de oscilación.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de partículas de Ni

El Ni nanométrico se obtuvo por reducción de Ni (en forma de NiCl_2) con hidracina (N_2H_4) en un medio alcalino parcialmente acuoso (NaOH), de acuerdo con la siguiente reacción:



Se utilizaron reactivos en alta concentración, lo que permitió desarrollar una reacción auto sostenida [11]. La reducción se produjo en una serie de etapas en las que se forma, progresivamente, un complejo de Ni-hidracina, un coloide $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y, finalmente, Ni. Durante la reacción, la formación del complejo y la reducción subsiguiente proporciona una reacción exotérmica con un perfil temperatura-tiempo que muestra dos picos en la temperatura: uno después de la adición de la hidracina al NiCl_2 y el otro luego de la incorporación de NaOH. Las concentraciones utilizadas fueron: 0.60 g/ml de $\text{NiCl}_2 / \text{N}_2\text{H}_4$ y 27% (vol / vol) de NaOH / N_2H_4 . La temperatura se mantuvo por encima de 50°C. Las partículas de Ni sintetizadas se lavaron varias veces con agua destilada y se separaron magnéticamente.

Las partículas de Ni se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD, Rigaku Dmax-2D, $\text{Cu } \alpha\text{K}$), microscopía electrónica de barrido (SEM, Phillips 550) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, Philips CM200 UT). Los tamaños medios de las cristalitas que componen las partículas se determinaron a partir del patrón de difracción de rayos X (Figura 1) usando la ecuación de Scherrer [12] y los picos característicos del difractograma. Los resultados obtenidos fueron:

$D_{111} = 26 \text{ nm}$, $D_{200} = 14 \text{ nm}$, $D_{220} = 20 \text{ nm}$, para las orientaciones (111), (200) y (220), respectivamente.

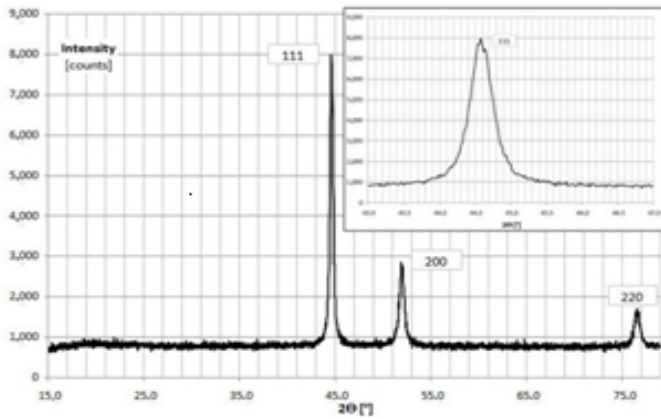


Figura 1. Difractograma de rayos X de las nanopartículas de Ni sintetizadas.

Mediante la inspección de las micrografías TEM (Figuras 2 a-c), se identifican la formación de partículas con tamaño menor al micrómetro, en el orden de los 500 nm. Se observa polidispersión por debajo del rango del micrómetro. Las imágenes también muestran partículas con diferentes formas: esferas, placas, cilindros y estructuras concatenadas, posiblemente debido a la interacción magnética entre las partículas (Figuras 2a y c). Se distinguen claramente partículas esféricas con protuberancias puntiagudas unidas a su superficie (Figura 2b). De las imágenes se visualiza que estas partículas están constituidas por la aglomeración de cristalitas más pequeñas casi esféricas con diámetros inferiores a 20 nm, aproximadamente, confirmando así el resultado de la difracción de rayos X.

La caracterización magnética de las partículas de Ni se realizó a través de la medición de la curva de magnetización $M(H)$, como se muestra en la Figura 3. Esta curva muestra el lazo de histéresis típico de un sistema ferromagnético. La saturación magnética medida es $M_s = 50.8$ emu/g, el magnetismo remanente $M_r = 9.4$ emu/g, y el campo coercitivo, $H_c = 145$ Oe. Valores similares para la magnetización de saturación y el campo coercitivo se encontraron para nanopartículas de Ni preparadas por el método hidrotérmico y el mismo precursor de cloruro [13]. La Tabla 1 resume estas características magnéticas y las compara con las del Ni en tamaño macroscópico o masivo (bulk).

La saturación magnética de las nanopartículas de Ni no es tan diferente al valor para el Ni convencional (54.39 emu/g [14]), sólo se reduce en un 7% de este valor. Esta reducción se puede correlacionar con el posible desorden superficial de los momentos magnéticos de espín y la leve oxidación que pudiera estar presente a nivel superficial. Para el campo coercitivo, H_c , los datos de la muestra masiva (multidominio) y de la muestra nanométrica (monodominio) no son comparables. Los mecanismos involucrados en el proceso de magnetización son diferentes en cada caso.

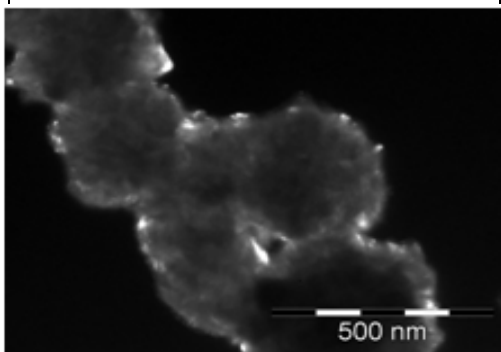
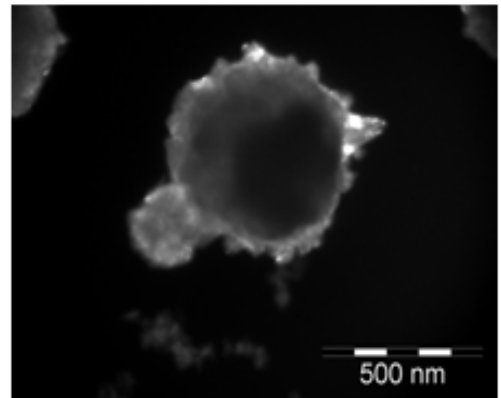
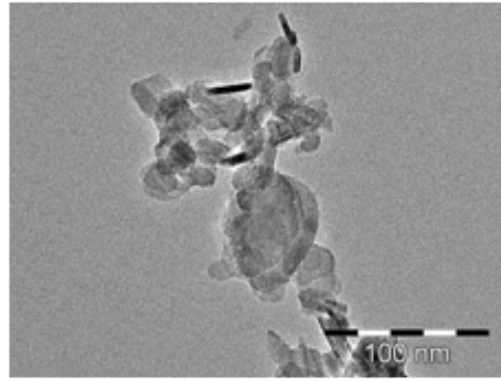


Figura 2. Imágenes TEM de las partículas de Ni sintetizadas.

En el caso bulk predominan los procesos de movimiento de paredes de dominio, mientras que en el caso nanométrico se destaca el proceso de relajación de un monodominio en el pasaje de un mínimo de energía a otro saltando una barrera de anisotropía magnética. Esto último, por ejemplo, es fuertemente dependiente del volumen de las nanopartículas [15].

Mediciones en nanopartículas de Ni similares muestran a temperatura ambiente un campo coercitivo $H_c = 55$ Oe [16]. Este valor es aproximadamente un tercio del valor obtenido para las partículas de Ni estudiadas en este trabajo; la diferencia podría deberse a la presencia de interacción magnética entre las partículas en la morfología aglomerada del material nanométrico sintetizado [17].

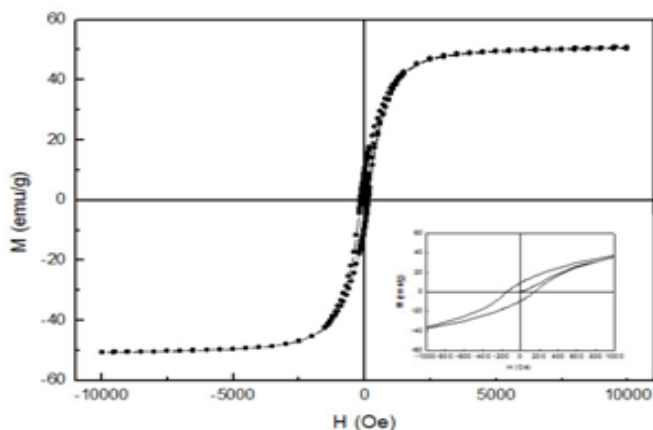


Figura 3. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni.

Tabla 1. Características magnéticas de los materiales sólidos empleados.

	M_s [emu/g]	M_r [emu/g]	H_c [Oe]
Ni (nano)	50.8	9.4	145
Ni (bulk)	55	2.7	100

Caracterización magnetorreológica

Se prepararon coloides de nanopartículas de Ni en aceite vegetal (densidad: 882.7 kg/m^3 , viscosidad: $0.22 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$) con una concentración del 25.03% en peso. También se prepararon muestras a concentraciones más bajas, 0.92% y 1.90% w/w, para una comparación cualitativa.

Las propiedades magnetorreológicas de las muestras se estudiaron a temperatura y presión ambiente, con un reómetro AntonPaar MCR 302 equipado concelda magnética. Se utilizó una geometría de placa paralela con un diámetro de 20 mm y una separación de 1 mm. Para cada muestra del coloide se midió la viscosidad y el esfuerzo cortante en función de la velocidad de deformación, con y sin campo magnético (0.12 T). Además, se midió el módulo elástico G' y el módulo viscoso G'' como funciones de la carga oscilatoria de corte, con y sin campo magnético (0.12 T). La incertidumbre del reómetro es de $\pm 0.5\%$ tanto para la viscosidad como para los módulos G' y G'' . Con el fin de evitar la sedimentación y la aglomeración por magnetismo residual, para cada medición reológica se preparó el coloide de Ni justo antes de realizar el experimento y también se mantuvo continuamente agitado para evitar efectos de sedimentación.

II. RESULTADOS

En la Figura 4 se muestra la evolución de la tensión de corte τ con la velocidad de deformación $\dot{\gamma}$ del fluido, con una concentración de 25.03% w/w, con y sin el campo magnético aplicado. Para este fluido, el comportamiento resultante de la viscosidad η en función de la

deformación se muestra en la Figura 5a, en ausencia de campo magnético (cuadrados) y con un campo magnético aplicado $H = 0.12 \text{ T}$ (rombos). La tendencia general es similar a la predicha por el modelo de Bingham, que predice altos valores de viscosidad a bajas velocidades de deformación y viscosidad constante para altas velocidades. Puede verse en la Figura 5a que mediante la aplicación del campo magnético la viscosidad del coloide aumenta con respecto al valor de campo cero, en un factor de alrededor de once (11) para $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$.

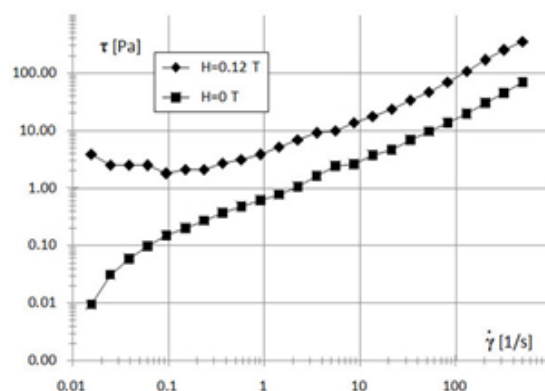
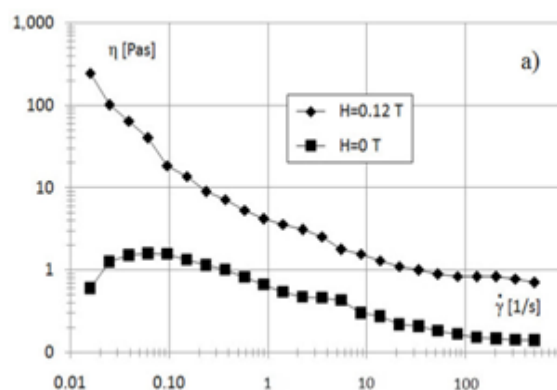


Figura 4. Tensión de corte versus velocidad de deformación, en ausencia y presencia de un campo magnético de 0.12 T, para un coloide de Ni al 25.03% w/w.

La Figura 5b destaca el aumento relativo de viscosidad debido al campo magnético externo con la velocidad de deformación. La variable independiente MVE [10] corresponde al efecto magnetovisco, un factor calculado como la relación entre la diferencia de viscosidad con (η) y sin campo magnético (η_0), y la viscosidad sin campo, η_0 :

$$MVE = \frac{\eta(H) - \eta_0}{\eta_0}$$



El factor magnetovisco sigue un comportamiento no lineal, con valores de MVE entre 10 y 80, para valores de $\dot{\gamma}$ menores a 0.1 s^{-1} , y luego disminuye monótonamente al aumentar la velocidad de deformación. En comparación, puede mencionarse el efecto magnetovisco obtenido para un FMR de hierro nanométrico (5-20 nm de diámetro) encapsulado en microgeles (9-30 μm de diámetro), utilizando agua

como vehículo fluido, y un contenido de partículas de 0.032 g/mL [19].

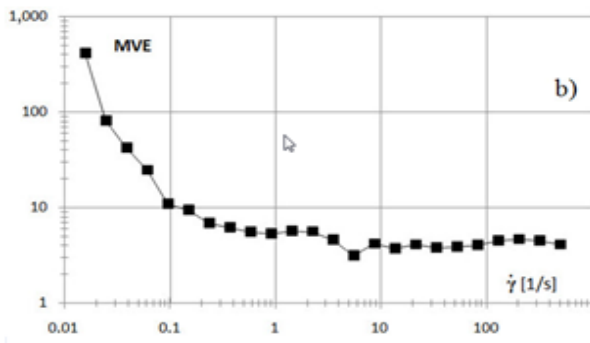


Figura 5. a) Viscosidades medidas con y sin campo magnético. b) El efecto magnetoviscoso MVE como función de la velocidad de deformación para el fluido con Ni en base aceite, al 25.03% w/w.

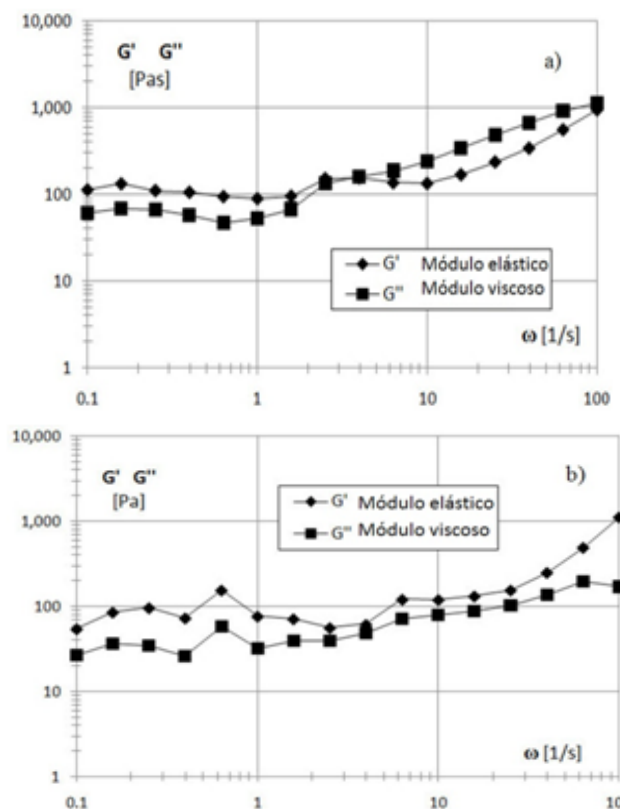


Figura 6. Módulo elástico (G') y viscoso (G'') para el coloide con nanopartículas de Ni al 25.03% w/w en base aceite, versus frecuencia de oscilación, ω . a) Sin campo magnético y b) con campo de 0.12 T.

A partir de los datos reportados, el factor MVE estimado es de alrededor de 40 para un campo magnético aplicado de 0.12 T y una velocidad de deformación de 344 s^{-1} . A bajas velocidades de corte se puede alcanzar un efecto magnetoviscoso comparable para el presente coloide basado en Ni.

Fluidos magnetorreológicos elaborados en base a Ni han sido poco estudiados, el único trabajo conocido por estos autores refiere a un FMR formado por esferas de

Ni y cables de tamaños micrométricos en aceite de silicona (7% de contenido en volumen)[9]. En este trabajo se informan resultados sobre los efectos de sedimentación y el límite de elasticidad, pero no se presentará información sobre la viscosidad. En relación con la disminución medida en el factor MVE con el aumento de la velocidad de deformación (Figura 5b), se observó una tendencia similar para un ferrofluido fabricado por nanopartículas esféricas de ferrita de cobalto (diámetro medio de 20 nm) en 0.66% en volumen, y para un ferrofluido de nanorods de Ni (longitud = 400 nm, concentración de volumen = 0.01%) en campos magnéticos inferiores ($<120 \text{ mT}$) [10]. A pesar de que el factor MVE para estos sistemas es sustancialmente menor (<1), se encontraron factores MVE decrecientes para $\dot{\gamma}$ crecientes, un comportamiento que se atribuyó al denominado “shear thinning”, en el cual a mayores velocidades de deformación, se produce la ruptura de las aglomeraciones y cadenas de partículas formadas [14, 18]. Una explicación similar sería aplicable para el presente FMR basado en aceite y nanopartículas de Ni.

Aunque la dependencia del factor MVE con la concentración no es analizada en detalle en el presente trabajo, se encontró que una menor concentración de nanopartículas en la suspensión líquida da lugar a valores de MVE menores. De hecho, para las muestras a las concentraciones inferiores ensayadas, 0.92% y 1.90% w/w, el factor MVE a $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ se redujo a 0.7 y 1.1, respectivamente, siendo alrededor de un orden de magnitud menor que el valor para la concentración del 25.03% w/w, el cual es aproximadamente 10 para la misma deformación.

El efecto del campo magnético sobre el comportamiento viscoelástico para el coloide de nanopartículas de Ni con 25.03% w/w se muestra en la Figura 6. Los módulos elástico (o de almacenamiento) G' y viscoso (o de pérdida) G'' se midieron como funciones de la frecuencia oscilatoria de deformación, sin el campo magnético (Figura 6a), y con campo magnético (Figura 6b), para una amplitud de deformación de 0.1%. Tanto G' como G'' se incrementan con la frecuencia creciente, con y sin el campo magnético aplicado. Sin embargo, en ausencia del campo magnético, prevalece un comportamiento elástico ($G' > G''$) para frecuencias de oscilación inferiores a 4 s^{-1} , mientras que en frecuencias más altas prevalece un comportamiento viscoso ($G'' > G'$). La presencia del campo magnético (0.12 T) induce evidentemente cambios en el comportamiento viscoelástico del fluido, extendiendo el dominio elástico para todo el rango de frecuencia estudiado (Figura 6b). Esto revela que aún en ausencia de campo magnético existiría alguna microestructura interna que favorece el comportamiento elástico observado a bajas frecuencias, y que podría romperse a altas frecuencias. La presencia del campo reforzaría esta microestructura haciendo que el dominio elástico se extendiera en todo el rango de frecuencias evaluado.

III. CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de Ni, las cuales fueron caracterizadas y utilizadas para desarrollar un coloide a base de aceite vegetal. Las propiedades magnetorreológicas de este fluido se estudiaron midiendo la influencia de un campo magnético sobre la tensión de corte y la viscosidad como funciones de las velocidades de deformación. El módulo de almacenamiento y el de pérdida para cargas oscilantes también se estudió. Los resultados más interesantes se encuentran a velocidades de deformación bajas (menores a 0.1 s^{-1}) donde el fluido con Ni nanométrico al 25.03% w/w presenta un notable efecto magnetoviscoso, con una viscosidad que aumenta entre 11 y 80 veces su valor respecto del comportamiento sin campo (Fig. 5a). Este coloide tiene un comportamiento predominantemente elástico en presencia del campo magnético, un efecto que es deseable para la aplicación de un fluido magnetorreológico en dispositivos mecánicos.

El pequeño tamaño de las partículas empleadas lo hace potencialmente atractivo para evitar la sedimentación en aceite vegetal. El trabajo futuro se dirigirá a investigar los surfactantes adecuados para las nanopartículas de Ni en el diseño de un FMR a base de aceite, con el fin de evitar problemas de sedimentación y aglomeración.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional del Comahue, Proyecto FAIN 0197 y proyecto PIP 0814 - CONICET. Se agradece especialmente a la Secretaría de Investigación de la Universidad Nacional del Comahue, y a la Dra. Laura Fernández del Grupo de Simulación y Membranas por facilitarnos el uso del reómetro.

IV. REFERENCIAS

- 1 - R. E. Rosensweig, "Ferro hydrodynamics", (1997), Dover Publications. ISBN 0-486-67834-2
- 2 - S. Odenbach, "Magneto viscous Effects in Ferro fluids" (2002), Springer. ISBN 3-540-43068-7
- 3 - S. Alves, "The effect of hydrophobic and hydrophilic fumed silica on the rheology of magnetorheological suspensions", *Journal of Rheology*, 53, 651-662 (2009).
- 4 - J. D. Carlson, M. R. Jolly, "MR fluid, foam and elastomer devices", *Mechatronics*, 10, 555-569(2000).
- 5 - D. K. Kim, Y. Zhang, W. Voit, K. V. Rao, M. Muhammed, "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, 30-36, (2001).
- 6 - J. De Vicente, F. Vereda, J. P. Segovia-Gutiérrez, "Effect of particle shape in magnetorheology", *Journal of Rheology*, 54 (6), 1337-1362, (2010).
- 7 - C. Holm, J. J. Weis, "The structure of ferrofluids: A status report", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10, 133-140, (2005).
- 8 - G. R. Iglesias, M. T. López-López, J. D. G. Durán, F. González-Caballero, A. V. Delgado, "Dynamic

characterization of extremely bidisperse magnetorheological fluids", *Journal of Colloid and Interface Science*, 377, 153-159, (2012).

- 9 - R.C. Bell, E.D. Miller, J.O. Karl, A.N. Vavrekand D.T. Zimmerman, "Influence of particle shape on the properties of magnetorheological fluids", *International Journal of Modern Physics B*, 21, 5018 (2007).
- 10 - R. Zierold, "Magnetite Nanotubes and Nickel Nanorods of Low Aspect Ratios: From Synthesis to Application in Ferrofluidic Suspensions", doctoral thesis, Hamburg University, (2013).
- 11 - J. Y. Choi, Y. K. Lee, S. M. Yoon, H. C. Lee, B. K. Kim, J. M. Kim, K. M. Kim, J. H. Lee, "A Chemical Route to Large-Scale Preparation of Spherical and Monodisperse Ni Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 3020, (2005).
- 12 - C. Suryanarayana, M. Grant Norton, "X-Ray Diffraction. A Practical Approach", ISBN 0-306-45744-X, Plenum Press, New York (1998).
- 13 - A. Bouremana, A. Guittoum, M. Hemmous, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, J.A. Blanco, N. Benrekaa, "Microstructure, morphology and magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized by hydrothermal method", *Materials Chemistry and Physics*, 160, 435, (2015).
- 14 - B.D. Cullity and C.D. Graham, "Introduction to Magnetic Materials", 2nd Ed. ISBN: 978-0-471-47741-9. IEEE Press and John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2008).
- 15 - E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogenous alloys". *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 240, 599 (1948).
- 16 - A. A. El-Gendy, E. M. M. Ibrahim, V. O. Khavrus, Y. Krupskaya, S. Hampel, A. Leonhardt, B. Büchner, R. Klingeler, "The synthesis of carbon coated Fe, Co and Ni nanoparticles and an examination of their magnetic properties". *Carbon* 47, 2821 (2009).
- 17 - J. L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc, "Magnetix relaxation in fine-particle systems". *Advances in Chemical Physics* 98, 283 (1997).
- 18 - L. Tan, H. Pu, M. Jin, Z. Chang, D. Wan, J. Yin, "Iron nanoparticles encapsulated in poly(AAm-co-MAA) microgels for magnetorheological fluids", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 360, 137-141, (2010).
- 19 - P. Khuzir, M.T. López-López, G. Bossis, "Magnetorheology of fiber suspensions. II. Theory". *Journal of Rheology*, 53, 127-151, (2009).