

(19)



(11)

EP 1 782 437 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.02.2010 Patentblatt 2010/07

(51) Int Cl.:
H01F 1/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05782479.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/009193

(22) Anmeldetag: **25.08.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/024455 (09.03.2006 Gazette 2006/10)

(54) **MAGNETORHEOLOGISCHE MATERIALIEN MIT HOHEM SCHALTFAKTOR UND DEREN VERWENDUNG**

MAGNETO-RHEOLOGICAL MATERIALS HAVING A HIGH SWITCH FACTOR AND USE THEREOF
MATERIAUX MAGNETORHEOLOGIQUES A FACTEUR DE COMMUTATION ELEVE ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **27.08.2004 DE 102004041650**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.2007 Patentblatt 2007/19

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(72) Erfinder:
• **BÖSE, Holger**
97080 Würzburg (DE)
• **TRENDLER, Alexandra-Maria**
97082 Würzburg (DE)

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner GbR**
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 13
80339 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-93/21644 US-A- 5 900 184
US-A- 5 971 835 US-A1- 2004 105 980
US-B1- 6 395 193

EP 1 782 437 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf magnetorheologische Materialien mit hohem Schaltfaktor, insbesondere auf magnetorheologische Flüssigkeiten (MRF) mit hohem Schaltfaktor, sowie deren Verwendung.

[0002] MRF sind Materialien, die unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes ihr Fließverhalten ändern. Wie bei ihren elektrorheologischen Analoga, den sogenannten elektrorheologischen Flüssigkeiten (ERF) handelt es sich in der Regel um nicht-kolloidale Suspensionen aus in einem magnetischen bzw. elektrischen Feld polarisierbaren Teilchen in einer Trägerflüssigkeit, die gegebenenfalls weitere Additive enthält.

[0003] Die Grundlagen der MRF und erste Vorrichtungen zur Ausnutzung des magnetorheologischen Effekts gehen auf Jacob Rabinow im Jahr 1948 zurück (Rabinow, J., Magnetic Fluid Clutch, National Bureau of Standards Technical News Bulletin 33(4) 54-60, 1948; U.S. Patent 2,575,360). Nach anfänglich großem Aufsehen ebte das Interesse an MRF zunächst ab, um ab Mitte der neunziger Jahre eine Renaissance zu erleben (Bullough, W.A. (Editor), Proceedings of the 5th International Conference on Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology (1.), Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing, 1996). Inzwischen sind zahlreiche magnetorheologische Flüssigkeiten und Systeme kommerziell erhältlich wie z. B. MRF-Bremsen sowie unterschiedliche Vibrations- und Stossdämpfer (Mark R. Jolly, Jonathan W. Bender, and J. David Carlson, Properties and Applications of Commercial Magnetorheological Fluids, SPIE 5th Annual Int Symposium on Smart Structures and Materials, San Diego, CA, March 15, 1998). Nachfolgend werden einige spezielle Eigenschaften von MRF und deren Beeinflussbarkeit beschrieben.

[0004] MRF sind meist nicht-kolloidale Suspensionen magnetisierbarer Teilchen, von ca. einem Mikrometer bis zu einem Millimeter Größe in einer Trägerflüssigkeit. Zur Stabilisierung der Partikel gegenüber Sedimentation und zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften kann die MRF außerdem Additive wie z. B. Dispergierhilfsmittel und verdickend wirkende Zusatzstoffe enthalten. Ohne äußeres Magnetfeld sind die Partikel idealerweise homogen und isotrop verteilt, so dass die MRF im magnetfreien Raum eine geringe dynamische Basisviskosität η_0 [gemessen in Pa·s] aufweist. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes H ordnen sich die magnetisierbaren Teilchen in kettenartigen Strukturen parallel zu den magnetischen Feldlinien an. Dadurch wird das Fließvermögen der Suspension eingeschränkt, was sich makroskopisch als Viskositätsanstieg bemerkbar macht. Die feldabhängige dynamische Viskosität η_H nimmt dabei in der Regel monoton mit der applizierten Magnetfeldstärke H zu.

[0005] In der Praxis wird die dynamische Viskosität einer MRF mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt. Hierzu wird die Schubspannung τ [gemessen in Pa] bei verschiedenen Magnetfeldstärken und vorgegebener Scherrate D [in s^{-1}] gemessen. Dabei wird die dynamische Viskosität η [in Pa·s] durch

$$(1) \quad \eta = \tau / D$$

definiert.

[0006] Die Änderungen im Fließverhalten der MRF hängen von der Konzentration und Art der magnetisierbaren Teilchen ab, von ihrer Form, Größe und Größenverteilung; aber auch von den Eigenschaften der Trägerflüssigkeit, den zusätzlichen Additiven, dem angelegten Feld, der Temperatur und anderen Faktoren. Die gegenseitigen Wechselbeziehungen all dieser Parameter sind äußerst komplex, so dass einzelne Verbesserungen einer MRF im Hinblick auf eine spezielle Zielgröße immer wieder Gegenstand von Untersuchungen und Optimierungsbemühungen gewesen sind.

[0007] Ein Forschungsschwerpunkt war dabei die Entwicklung von MRF mit hohem Schaltfaktor. In Gleichung (2) wird der Schaltfaktor w_D bei einer festen Scherrate D definiert als Verhältnis der Schubspannung τ_H der MRF im externen Magnetfeld H zur Schubspannung τ_0 ohne Magnetfeld:

$$(2) \quad w_D = \tau_H / \tau_0.$$

[0008] Die externe Magnetfeldstärke H [gemessen in A/m] ist nach Gleichung (3) mit der magnetischen Flussdichte B [gemessen in N/A·m = T] korreliert

$$(3) \quad B = \mu_r \cdot \mu_0 \cdot H.$$

Mit

μ_r : relative Permeabilität des Mediums, dessen magnetische Flussdichte bestimmt werden soll,

$\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s/A} \cdot \text{m}$: absolute Permeabilität.

[0009] Da es sich in der Praxis als nützlich erwiesen hat, magnetische Kennzahlen als Funktion der magnetischen Flussdichte B anzugeben, wird nachfolgend auch der Schaltfaktor auf dieses Bezugssystem transformiert.

5

(4)

$$w_D = \tau_B / \tau_0.$$

10 Mit

τ_B : Schubspannung der MRF im externen Magnetfeld

H mit der magnetischen Flussdichte B.

[0010] Der Schaltfaktor w_D kann somit als Maß für die Umsetzbarkeit einer magnetischen Anregung in eine rheologische Zustandsänderung der MRF angesehen werden. Ein "hoher" Schaltfaktor bedeutet, dass mit einer geringen magnetischen Flussdichteänderung B eine große Änderung der Schubspannung τ_B/τ_0 bzw. der dynamischen Viskosität η_B/η_0 in der MRF erzielt wird. In der Vergangenheit hat es zahlreiche Ansätze gegeben, den Schaltfaktor durch geeignete Wahl der magnetisierbaren Teilchen im Hinblick auf eine höhere Effektivität der MRF zu optimieren.

[0011] In der Regel werden für MRF kugelförmige Partikel aus Carbyonleisen eingesetzt. Es sind aber auch MRF mit anderen magnetisierbaren Stoffen sowie Stoffgemischen bekannt. So beschreibt die WO 02/45102 A1 eine MRF mit einer Mischung aus hochreinen Eisenpartikeln und Ferritpartikeln, um die Eigenschaften der MRF mit und ohne Magnetfeld gleichzeitig zu optimieren. Über die Partikelform und -größe werden keine Angaben gemacht. Desweiteren gibt es zahlreiche Patente zu speziellen Teilchengometrien und -verteilungen.

[0012] Aus US 5,667,715 sind MRF bekannt, die kugelförmige Teilchen mit einer bimodalen Partikelgrößenverteilung enthalten, wobei das Verhältnis der mittleren Partikelgrößen der beiden Fraktionen zwischen 5 und 10 liegt. Außerdem darf die Breite der Partikelgrößenverteilungen der beiden Einzelfraktionen den Wert von zwei Drittel der jeweiligen mittleren Partikelgrößen nicht überschreiten. In US 5,900,184 und US 6,027,664 werden ebenfalls MRF mit bimodalen Partikelgrößenverteilungen beschrieben, wobei das Verhältnis der mittleren Partikelgrößen der beiden Fraktionen zwischen 3 und 15 liegt. In EP 1 283 530 A2 wird die Konzentration der magnetisierbaren Partikel, die wiederum in bimodaler Größenverteilung vorliegen, mit 86 - 90 Massen-% angegeben.

[0013] US 6,610,404 B2 beschreibt ein magnetorheologisches Material aus magnetischen Partikeln mit definierten geometrischen Merkmalen wie z.B. Zylinder- oder Prismenformen u. a.. Die Herstellung derartiger Partikel ist sehr aufwendig. Bei stark asymmetrischen Teilchen ist außerdem mit einer hohen Basisviskosität der MRF zu rechnen. In US 6,395,193 B1 und WO 01/84568 A2 werden magnetorheologische Zusammensetzungen mit nichtsphärischen magnetischen Teilchen beschrieben, doch werden diese nicht mit kugelförmigen magnetischen Teilchen kombiniert.

[0014] Aus WO 93/21644 ist eine magnetorheologische Zusammensetzung bekannt, die weichmagnetische sphärische Karbyonleisenpartikel (1 - 10 μm) und hartmagnetische Eisenoxid- oder Chromdioxidpartikel (0.1 - 1 μm) enthält.

[0015] Allen genannten MRF ist gemeinsam, dass sie zur Erzielung eines hohen Schaltfaktors auf spezielle Partikelgrößen bzw. Partikelgrößenverteilungen und/oder definierte Teilchengometrien angewiesen sind. Dadurch wird ihre Präparation aufwendig und entsprechend kostspielig.

[0016] Hiervon ausgehend ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung magnetorheologische Materialien mit hohem Schaltfaktor, insbesondere MRF mit hohem Schaltfaktor, vorzuschlagen, deren Präparation weniger aufwendig und damit kostengünstig ist.

[0017] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen derartig hergestellter magnetorheologischer Materialien, insbesondere MRF, werden in den abhängigen Ansprüchen beschrieben. Desweiteren geben die Patentansprüche 17 bis 19 Verwendungsmöglichkeiten derartig hergestellter magnetorheologischer Materialien an.

[0018] Erfindungsgemäß werden somit magnetorheologische Materialien, insbesondere MRF, mit zwei Arten von magnetisierbaren Partikeln vorgeschlagen, wobei die erste Partikelfraktion p aus unregelmäßig geformten nichtsphärischen Teilchen besteht und die zweite Fraktion q aus sphärischen Teilchen. Durch die Kombination von unregelmäßig geformten nichtsphärischen Partikeln und sphärischen Partikeln in dem Trägermedium werden überraschenderweise sowohl eine niedrige Basisviskosität ohne Feld als auch eine hohe Schubspannung im externen Magnetfeld erreicht. Das heißt, die erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien weisen einen außergewöhnlich hohen Schaltfaktor auf. Außerdem ist die Herstellung der unregelmäßig geformten Partikelfraktion p wenig aufwendig und somit äußerst preisgünstig. Bevorzugt ist die mittlere Partikelgröße der Fraktion p gleich oder größer als diejenige der Fraktion q. Durch den Einsatz von unregelmäßig geformten, nichtsphärischen Teilchen entsteht also ein signifikanter Kostenvorteil im Vergleich zur Herstellung bekannter Materialien.

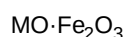
[0019] Es hat sich herausgestellt, dass z.B. bei einer MRF, die zum Vergleich nur kleine kugelförmige Partikel enthält, die Basisviskosität deutlich erhöht ist. Dagegen werden bei einer anderen MRF, die nur die großen unregelmäßig

geformten Partikel enthält, deutlich geringere Schubspannungen im Magnetfeld festgestellt. Die MRF mit einer Kombination aus großen unregelmäßig geformten, nichtsphärischen Teilchen und kleinen sphärischen Teilchen weist damit ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil auf.

[0020] Eine vorteilhafte Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien sieht vor, dass die mittlere Partikelgröße der Fraktion p bevorzugt mindestens den doppelten Wert der mittleren Partikelgröße der Fraktion q aufweist. Weiterhin ist es günstig, wenn die mittleren Partikelgrößen der Fraktionen p und q zwischen 0,01 μm und 1000 μm , bevorzugt zwischen 0,1 μm und 100 μm , liegen.

[0021] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien sieht vor, dass das Volumenverhältnis der Fraktionen p und q zwischen 1 : 99 und 99 : 1, bevorzugt zwischen 10 : 90 und 90 : 10, liegt.

[0022] Erfindungsgemäß werden die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen Partikeln nach dem Stand der Technik gebildet. Dies bedeutet, dass die magnetisierbaren Partikel sowohl aus der Menge der weichmagnetischen metallischen Werkstoffe wie Eisen, Cobalt, Nickel (auch in nichtreiner Form) und Legierungen daraus wie Eisen-Cobalt, Eisen-Nickel; magnetischer Stahl; Eisen-Silizium ausgewählt werden können als auch aus der Menge der weichmagnetischen oxidkeramischen Werkstoffe wie den kubischen Ferriten, den Perowskiten und den Granaten der allgemeinen Formel



mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd oder Mg.

[0023] Daneben können aber auch Mischferrite wie MnZn-, NiZn-, NiCo-, NiCuCo-, NiMg- oder CuMg-Ferrite eingesetzt werden.

[0024] Die magnetisierbaren Partikel können aber auch aus Eisencarbid- oder Eisennitridpartikeln bestehen sowie aus Legierungen von Vanadium, Wolfram, Kupfer und Mangan sowie aus Mischungen aus den genannten Partikelmaterialien oder aus Mischungen unterschiedlicher magnetisierbarer Feststoffarten. Dabei können die weichmagnetischen Werkstoffe auch alle oder teilweise in verunreinigter Form vorliegen.

[0025] Als Trägermedium im Sinne der Erfindung werden Trägerflüssigkeiten sowie Fette, Gele oder Elastomere angesehen. Als Trägerflüssigkeiten können die aus dem Stand der Technik bekannten Flüssigkeiten, wie Wasser, Mineralöle, synthetische Öle wie Polyalphaolefine, Kohlenwasserstoffe, Siliconöle, Ester, Polyether, fluorierte Polyether, Polyglykole, fluorierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, fluorierte Silicone, organisch modifizierte Silicone sowie Copolymere daraus oder Mischungen aus diesen Flüssigkeiten eingesetzt werden.

[0026] In einer vorteilhaften Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien können der Suspension zur Herabsetzung der Sedimentation anorganische Partikel wie SiO_2 , TiO_2 , Eisenoxide, Schichtsilicate oder organische Additive sowie Kombinationen daraus zugegeben werden.

[0027] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien sieht vor, dass die anorganischen Partikel mindestens zum Teil organisch modifiziert sind.

[0028] Weitere besondere Ausführungsformen der magnetorheologischen Materialien sehen vor, dass die Suspension zur Herabsetzung von Abrasionserscheinungen partikelförmige Additive wie Graphit, Perfluorethylen oder Molybdänverbindungen wie Molybdändisulfid sowie Kombinationen daraus enthält. Es ist auch möglich, dass die Suspension zum Einsatz für die Oberflächenbehandlung von Werkstücken spezielle abrasiv wirkende und/oder chemisch ätzende Zusatzstoffe wie z.B. Korund, Cerioxide, Siliziumcarbid oder Diamant enthält.

[0029] Insgesamt hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Anteil der magnetisierbaren Partikel zwischen 10 und 70 Vol.-%, bevorzugt zwischen 20 und 60 Vol.-%, liegt; der Anteil des Trägermediums zwischen 20 und 90 Vol.-%, bevorzugt zwischen 30 und 80 Vol.-%, liegt und der Anteil der nichtmagnetisierbaren Additive zwischen 0,001 und 20 Massen-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 15 Massen-% (bezogen auf die magnetisierbaren Feststoffe), liegt.

[0030] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der vorstehend näher beschriebenen Materialien.

[0031] Eine vorteilhafte Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien sieht deren Verwendung in adaptiven Stoß- und Schwingungsdämpfern, steuerbaren Bremsen, Kupplungen sowie in Sport- oder Trainingsgeräten vor. Spezielle Materialien können auch zur Oberflächenbearbeitung von Werkstücken eingesetzt werden.

[0032] Letztlich können die magnetorheologischen Materialien auch zur Erzeugung und/oder Darstellung haptischer Informationen wie Schriftzeichen, computersimulierter Objekte, Sensorsignale oder Bilder, in haptischer Form, zur Simulation von viskosen, elastischen und/oder viskoelastischen Eigenschaften bzw. der Konsistenzverteilung eines Objekts, insbesondere zu Trainings- und/oder Forschungszwecken und/oder für medizinische Anwendungen, eingesetzt werden.

[0033] Im Folgenden wird ein Beispiel für die Herstellung der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Materialien, insbesondere die Herstellung einer magnetorheologischen Flüssigkeit (MRF), beschrieben.

Beispiel 1

[0034] Eingesetzte Edukte:

- 5 - Polyalphaolefin mit einer Dichte von $0,83 \text{ g/cm}^3$ bei 15° C und einer kinematischen Viskosität von $48,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40° C ,
- unregelmäßig geformte Eisenpartikel (p) mit einer mittleren Teilchengröße von $41 \text{ }\mu\text{m}$, gemessen in Isopropanol mittels Laserbeugung mit Hilfe eines Mastersizers S der Firma Malvern Instruments,
- 10 - kugelförmige Eisenpartikel (q) mit einer mittleren Teilchengröße von $4,7 \text{ }\mu\text{m}$, gemessen in Isopropanol mittels Laserbeugung mit Hilfe eines Mastersizers S der Firma Malvern Instruments.

[0035] 80 ml einer Suspension mit 35,00 Vol.-% Eisenpulver, davon 23,33 Vol.-% unregelmäßig geformte Partikel (p) und 11,66 Vol.-% kugelförmige Partikel (q), in Polyalphaolefin werden wie folgt hergestellt:

15 43,16 g Polyalphaolefin werden in einem Stahlbehälter von 250 ml Inhalt auf 0,001 g Einwaagegenauigkeit eingewogen. Unter ständigem Rühren werden dann zuerst 146,96 g des unregelmäßig geformten Eisenpulvers (p) langsam eingestreut, anschließend erfolgt in gleicher Weise die Zugabe von 73,45 g der kugelförmigen Eisenpartikel (q). Die Dispergierung des Eisenpulvers im Öl erfolgt mit Hilfe eines Dispermat der Firma VMA-Getzmann GmbH
20 mittels einer Dissolverzscheibe mit einem Durchmesser von 30 mm, wobei ein Abstand zwischen der Dissolverzscheibe und dem Behälterboden von 1 mm besteht. Die Behandlungsdauer beträgt 3 min bei ca. 6500 Umdrehungen pro Minute. Die Rührgeschwindigkeit ist der Viskosität des Ansatzes dann optimal angepasst, wenn die Drehscheibe unter Bildung einer Trombe von oben deutlich sichtbar ist.

[0036] Die derart hergestellte magnetorheologische Flüssigkeit **MRF 3** mit der Eisenpartikelmischung (p) + (q) wurde
25 anschließend hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert und mit zwei weiteren entsprechend hergestellten magnetorheologischen Flüssigkeiten verglichen. Dabei enthielt

- **MRF 1** anstelle der Partikelmischung (p) + (q), 35 Vol.-% der reinen kugelförmigen Eisenpartikel (q) in Polyalphaolefin und
- 30 - **MRF 2** anstelle der Partikelmischung (p) + (q), 35 Vol.-% der reinen unregelmäßig geformten Eisenpartikel (p) in Polyalphaolefin.

[0037] Die rheologischen und magnetorheologischen Messungen erfolgten in einem Rotationsrheometer (Searle Systems) MCR 300 der Firma Paar Physica. Dabei wurden die rheologischen Eigenschaften ohne angelegtes Magnetfeld
35 in einem Messsystem mit koaxialer Zylindergeometrie durchgeführt, während die Messungen im Magnetfeld in einer Platte-Platte Anordnung senkrecht zu den Feldlinien erfolgten.

[0038] Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den Abbildungen 1 bis 3 zusammengefasst.

[0039] Abbildung 1 zeigt die Schubspannung τ_0 als Funktion der Scherrate D für die erfindungsgemäße **MRF 3** sowie die beiden Vergleichsansätze MRF 1 und MRF 2 ohne angelegtes Magnetfeld. Man erkennt, dass die Fließkurve der
40 erfindungsgemäßen **MRF 3** bei allen Scherraten außerhalb des quasistatischen Bereichs ($D > 1 \text{ s}^{-1}$) unterhalb derer von MRF 1 und MRF 2 liegt. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäße **MRF 3** im magnetfeldfreien Raum bei einer festen Scherrate D im Vergleich zu den übrigen Ansätzen die geringste dynamische Basisviskosität η_0 aufweist (vgl. Gleichung (1) der Beschreibung).

[0040] Abbildung 2 zeigt die Schubspannung τ_B als Funktion der magnetischen Flussdichte B für die erfindungsgemäße
45 **MRF 3** sowie die beiden Vergleichsansätze MRF 1 und MRF 2 im quasistatischen Bereich ($D = 1 \text{ s}^{-1}$). Man erkennt, dass die erfindungsgemäße **MRF 3** im gesamten Messbereich höhere Schubspannungen τ_B aufweist als der Vergleichsansatz MRF 2, der lediglich unregelmäßig geformte Eisenpartikel (p) enthält. Weiterhin erkennt man, dass die Schubspannung τ_B der erfindungsgemäßen **MRF 3** bis zu einer Scherrate von $D = 400 \text{ s}^{-1}$ deckungsgleich mit derjenigen von MRF 1 verläuft, dann aber noch deren Werte übertrifft. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäße **MRF 3** im Magnetfeld
50 gleiche oder höhere Schubspannungen τ_B aufweist wie MRF 1, die lediglich kleine kugelförmige Eisenpartikel (q) enthält.

[0041] Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass die erfindungsgemäße **MRF 3** im Magnetfeld im Vergleich zu den Ansätzen MRF1 und MRF2 ohne Partikelmischungen insgesamt die höchsten Schubspannungen τ_B aufweist.

[0042] Abbildung 3 zeigt den Schaltfaktor w_D als Funktion der magnetischen Flussdichte B für die erfindungsgemäße
55 **MRF 3** sowie die beiden Vergleichsansätze MRF 1 und MRF 2 bei einer konstanten Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$. Man erkennt, dass der Schaltfaktor w_D der erfindungsgemäßen **MRF 3** im gesamten Messbereich diejenigen der Ansätze MRF 1 und MRF 2 übertrifft. So lässt sich beispielsweise bei einer Flussdichte von $B = 500 \text{ mT}$ eine Erhöhung des Schaltfaktors w_D um den Faktor 3 im Verhältnis zu MRF 1 bzw. um den Faktor 5 im Verhältnis zu MRF 2 feststellen.

[0043] Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die erfindungsgemäße **MRF 3** mit der Partikelmischung aus großen unre-

gelmäßig geformten Eisenteilchen und kleinen kugelförmigen Eisenteilchen sowohl die geringste dynamische Basisviskosität η_0 im feldfreien Raum als auch den größten Schaltfaktor w_D im Magnetfeld im Verhältnis zu den Vergleichsansätzen MRF 1 und MRF 2 aufweist.

5

Patentansprüche

10

1. Magnetorheologische Materialien aus mindestens einem nicht-magnetisierbaren Trägermedium und darin enthaltenen weichmagnetischen magnetisierbaren Partikeln, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Partikel mindestens zwei magnetisierbare Partikelfraktionen p und q enthalten sind, wobei p aus nicht-sphärischen Partikeln und q aus sphärischen Partikeln gebildet ist, wobei die mittlere Partikelgröße von p größer q ist.

15

2. Magnetorheologische Materialien nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Partikelgröße der Fraktion p bevorzugt mindestens den doppelten Wert der mittleren Partikelgröße der Fraktion q aufweist.

20

3. Magnetorheologische Materialien nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittleren Partikelgrößen der Fraktionen p und q zwischen $0,01\text{ }\mu\text{m}$ und $1000\text{ }\mu\text{m}$ liegen, bevorzugt zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$.

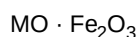
25

4. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Volumenverhältnis der Fraktionen p und q zwischen 1 : 99 und 99 : 1, bevorzugt zwischen 10 : 90 und 90 : 10, liegt.

30

5. Magnetorheologische Materialien nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen metallischen Werkstoffen ausgewählt sind, insbesondere aus Eisen, Cobalt, Nickel (auch in nichtreiner Form) und Legierungen daraus wie Eisen-Cobalt, Eisen-Nickel; magnetischer Stahl; Eisen-Silizium und/oder deren Mischungen.

6. Magnetorheologische Materialien nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen oxidkeramischen Werkstoffen ausgewählt sind, insbesondere aus kubischen Ferriten, Perowskiten und Granaten der allgemeinen Formel



35

mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd oder Mg und/oder deren Mischungen.

40

7. Magnetorheologische Materialien nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die magnetisierbaren Partikel aus Mischferriten wie MnZn-, NiZn-, NiCo-, NiCuCo-, NiMg-, CuMg-Ferriten und/oder deren Mischungen ausgewählt sind.

45

8. Magnetorheologische Materialien nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die magnetisierbaren Partikel ausgewählt sind aus Eisencarbid oder Eisennitrid sowie aus Legierungen von Vanadium, Wolfram, Kupfer und Mangan und/oder deren Mischungen.

50

9. Magnetorheologische Materialien nach einem der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die magnetisierbaren Partikel in reiner und/oder verunreinigter Form vorliegen.

10. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermedium ausgewählt ist aus

55

- Trägerflüssigkeiten wie Wasser, Mineralöle, synthetische Öle wie Polyalphaolefine, Kohlenwasserstoffe, Siliconöle, Ester, Polyether, fluoridierte Polyether, Polyglykole, fluoridierte Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, fluoridierte Silicone, organisch modifizierte Silicone sowie Copolymere daraus oder aus Flüssigkeitsmischungen hiervon,
- Fetten oder Gelen oder
- aus Elastomeren.

11. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Additive Dispergiermittel, Antioxidantien, Entschäumer und/oder Antiverschleißmittel enthalten.
- 5 12. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als weitere Additive, zur Herabsetzung der Sedimentation, anorganische Partikel wie SiO₂, TiO₂, Eisenoxide, Schichtsilicate oder organische Zusatzstoffe sowie Kombinationen daraus, enthalten.
- 10 13. Magnetorheologische Materialien nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganischen Partikel zumindest zum Teil organisch modifiziert sind.
- 15 14. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als weitere Additive, zur Herabsetzung von Abrasionserscheinungen, partikelförmige Zusätze wie Graphit, Perfluorethylen oder Molybdänverbindungen wie Molybdändisulfit sowie Kombinationen daraus enthalten.
- 20 15. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als weitere Additive, zum Einsatz für die Oberflächenbehandlung von Werkstücken, abrasiv wirkende und/oder chemisch ätzende Zusatzstoffe wie z.B. Korund, Ceroxide, Siliziumcarbid und/oder Diamant enthalten.
- 25 16. Magnetorheologische Materialien nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - der Anteil der magnetisierbaren Partikel zwischen 10 und 70 Vol.-%, bevorzugt zwischen 20 und 60 Vol.-%, liegt,
 - der Anteil des Trägermediums zwischen 20 und 90 Vol.-%, bevorzugt zwischen 30 und 80 Vol.-%, liegt,
 - der Anteil der Additive zwischen 0,001 und 20 Massen-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 15 Massen-% (bezogen auf die magnetisierbaren Feststoffe), liegt.
- 30 17. Verwendung der magnetorheologischen Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 in adaptiven Stoß- und Schwingungsdämpfern, steuerbaren Bremsen, Kupplungen sowie in Sport- oder Trainingsgeräten.
- 35 18. Verwendung der magnetorheologischen Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Oberflächenbearbeitung von Werkstücken.
- 40 19. Verwendung der magnetorheologischen Materialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 zur Erzeugung und/oder Darstellung haptischer Informationen wie Schriftzeichen, computersimulierte Objekte, Sensorsignale oder Bilder; zur Simulation von viskosen, elastischen und/oder visko-elastischen Eigenschaften bzw. der Konsistenzverteilung eines Objekts, insbesondere zu Trainings- und/oder Forschungszwecken und/oder für medizinische Anwendungen.

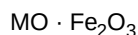
Claims

- 45 1. Magnetorheological materials comprising at least one non-magnetisable carrier medium and soft magnetic magnetisable particles contained therein,
characterised in that
at least two magnetisable particle fractions p and q are contained as particles,
p being formed from non-spherical particles and q from spherical particles, the average particle size of p being
50 greater than q.
2. Magnetorheological materials according to claim 1, **characterised in that** the average particle size of the fraction p has preferably at least twice the value of the average particle size of the fraction q.
- 55 3. Magnetorheological materials according to one of the preceding claims, **characterised in that** the average particle sizes of the fractions p and q are between 0.01 µm and 1000 µm, preferably between 0.1 µm and 100 µm.
4. Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the volume

ratio of the fractions p and q is between 1 : 99 and 99 : 1, preferably between 10 : 90 and 90 : 10.

5 **5.** Magnetorheological materials according to one of the claims 1 - 4, **characterised in that** the magnetisable particles are selected from soft magnetic metallic materials, in particular from iron, cobalt, nickel (also in non-pure form) and alloys thereof, such as iron-cobalt, iron-nickel; magnetic steel; iron-silicon and/or mixtures thereof.

6. Magnetorheological materials according to one of the claims 1 - 4, **characterised in that** the magnetisable particles are selected from soft magnetic oxide-ceramic materials, in particular from cubic ferrites, perovskites and garnets of the general formula



with one or more metals from the group M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd or Mg and/or mixtures thereof.

15 **7.** Magnetorheological materials according to one of the claims 1 - 4, **characterised in that** the magnetisable particles are selected from mixed ferrites, such as MnZn-, NiZn-, NiCo-, NiCuCo-, NiMg-, CuMg-ferrites and/or mixtures thereof.

20 **8.** Magnetorheological materials according to one of the claims 1 - 4, **characterised in that** the magnetisable particles are selected from iron carbide or iron nitride and also alloys of vanadium, tungsten, copper and manganese and/or mixtures thereof.

9. Magnetorheological materials according to one of the claims 1 - 4, **characterised in that** the magnetisable particles are present in pure and/or impure form.

25 **10.** Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** the carrier medium is selected from

- carrier fluids such as water, mineral oils, synthetic oils, such as polyalphaolefins, hydrocarbons, silicone oils, esters, polyethers, fluorinated polyethers, polyglycols, fluorinated hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, fluorinated silicones, organically modified silicones and also copolymers thereof or fluid mixtures thereof,
- fats or gels or
- from elastomers.

35 **11.** Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** they contain dispersion agents, antioxidants, defoamers and/or anti-abrasion agents as additives.

40 **12.** Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** they contain inorganic particles such as SiO₂, TiO₂, iron oxides, phyllosilicates or organic supplements and also combinations thereof as further additives in order to reduce sedimentation.

13. Magnetorheological materials according to claim 12, **characterised in that** the inorganic particles are at least in part organically modified.

45 **14.** Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** they contain particulate supplements, such as graphite, perfluoroethylene or molybdenum compounds such as molybdenum disulphite and combinations thereof as further additives in order to reduce abrasion phenomena.

50 **15.** Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that** they contain abrasively acting and/or chemically etching supplements, such as e.g. corundum, cerium oxides, silicon carbide and/or diamond as further additives for use in the surface treatment of workpieces.

16. Magnetorheological materials according to one or more of the preceding claims, **characterised in that**

- the proportion of magnetisable particles is between 10 and 70% by volume, preferably between 20 and 60% by volume,
- the proportion of the carrier medium is between 20 and 90% by volume, preferably between 30 and 80% by volume,

- the proportion of additives is between 0.001 and 20% by mass, preferably between 0.01 and 15% by mass (relative to the magnetisable solids).

17. Use of the magnetorheological materials according to one or more of the claims 1 to 16 in adaptive shock and vibration dampers, controllable brakes, clutches and also in sports or training appliances.

18. Use of the magnetorheological materials according to one or more of the claims 1 to 16 for surface machining of workpieces.

19. Use of the magnetorheological materials according to one or more of the claims 1 to 16 in order to generate and/or display haptic information, such as characters, computer-simulated objects, sensor signals or images; for simulation of viscous, elastic and/or visco-elastic properties or the consistency distribution of an object, in particular for training and/or research purposes and/or for medical applications.

Revendications

1. Matériaux magnétorhéologiques constitués d'au moins un support véhiculaire non magnétisable et de particules magnétiques douces magnétisables qui y sont contenues, **caractérisés en ce qu'** ils contiennent comme particules au moins deux fractions de particules magnétisables p et q, la fraction p étant formée de particules non sphériques et la fraction q de particules sphériques, dans lesquels :

la taille particulaire moyenne de p est supérieure à celle de q.

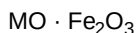
2. Matériaux magnétorhéologiques selon la revendication 1, **caractérisés en ce que** la taille particulaire moyenne de la fraction p présente de préférence au moins le double de la valeur de la taille particulaire moyenne de la fraction q.

3. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisés en ce que** les tailles particulières moyennes des fractions p et q se situent entre 0,01 μm et 1000 μm , de préférence entre 0,1 μm et 100 μm .

4. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce que** le rapport volumique des fractions p et q se situe entre 1:99 et 99:1, de préférence entre 10:90 et 90:10.

5. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les particules magnétisables sont choisies parmi des matériaux métalliques magnétiques doux, en particulier parmi le fer, le cobalt, le nickel (également sous la forme impure) et des alliages de ceux-ci, tels que des alliages de fer-cobalt, de fer-nickel ; d'acier magnétique ; de fer-silicium et/ou de leurs mélanges.

6. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les particules magnétisables sont choisies parmi des matériaux céramiques de type oxyde magnétiques doux, en particulier parmi des ferrites cubiques, des perowskites et des grenats de formule générale :



avec un ou plusieurs métaux du groupe M, soit Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd ou Mg et/ou leurs mélanges.

7. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les particules magnétisables sont choisies parmi les ferrites mixtes, telles que des ferrites de MnZn, NiZn, NiCo, NiCuCo, NiMg, CuMg et/ou leurs mélanges.

8. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les particules magnétisables sont choisies parmi le carbure de fer ou le nitrure de fer, ainsi que parmi les alliages de vanadium, de tungstène, de cuivre et de manganèse et/ou leurs mélanges.

9. Matériaux magnétorhéologiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisés en ce que** les particules magnétisables se présentent sous une forme pure et/ou contaminée.

10. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce que** le support véhiculaire est choisi parmi

- des liquides véhiculaires comme l'eau, les huiles minérales, les huiles synthétiques, telles que les polyalphaoléfinés, les hydrocarbures, les huiles de silicone, les esters, les polyéthers, les polyéthers fluorés, les polyglycols, les hydrocarbures fluorés, les hydrocarbures halogénés, les silicones fluorées, les silicones modifiées organiquement, ainsi que leurs copolymères ou leurs mélanges liquides,
- des graisses ou des gels, ou
- des élastomères.

11. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, comme additifs, des agents dispersants, des anti-oxydants, des agents antimoussants et/ou des agents anti-usure.

12. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent comme autres additifs, pour réduire la sédimentation, des particules inorganiques, telles que SiO_2 , TiO_2 , des oxydes de fer, des silicates stratifiés ou des adjuvants organiques, ainsi que leurs combinaisons.

13. Matériaux magnétorhéologiques selon la revendication 12, **caractérisés en ce que** les particules inorganiques sont au moins en partie modifiées organiquement.

14. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent comme autres additifs, pour réduire les phénomènes d'abrasion, des additifs particuliers comme le graphite, le perfluoréthylène ou des composés de molybdène, tels que le disulfure de molybdène, ainsi que leurs combinaisons.

15. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent comme autres additifs, pour usage pour le traitement de surface de pièces, des adjuvants à effet abrasif et/ou à attaque chimique, par exemple le corindon, les oxydes de cérium, le carbure de silicium et/ou le diamant.

16. Matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisés en ce que**

- la fraction des particules magnétisables se situe entre 10 et 70 % en volume, de préférence entre 20 et 60 % en volume,
- la fraction du support véhiculaire se situe entre 20 et 90 % en volume, de préférence entre 30 et 80 % en volume,
- la fraction des additifs se situe entre 0,001 et 20 % en masse, de préférence entre 0,01 et 15 % en masse (par rapport aux solides magnétisables).

17. Utilisation des matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 16, dans des amortisseurs de chocs et d'oscillations adaptatifs, des freins pouvant être commandés, des couplages, ainsi que des appareils de sport ou d'entraînement.

18. Utilisation des matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 16, pour le traitement de surface de pièces.

19. Utilisation des matériaux magnétorhéologiques selon une ou plusieurs des revendications 1 à 16, pour la génération et/ou la représentation d'informations haptiques, telles que des caractères, des objets simulés par ordinateur, des signaux de capteurs ou des images ; pour la simulation de propriétés visqueuses, élastiques et/ou visco-élastiques ou de la distribution de consistance d'un objet, en particulier à des fins d'entraînement et/ou de recherche et/ou pour des applications médicales.

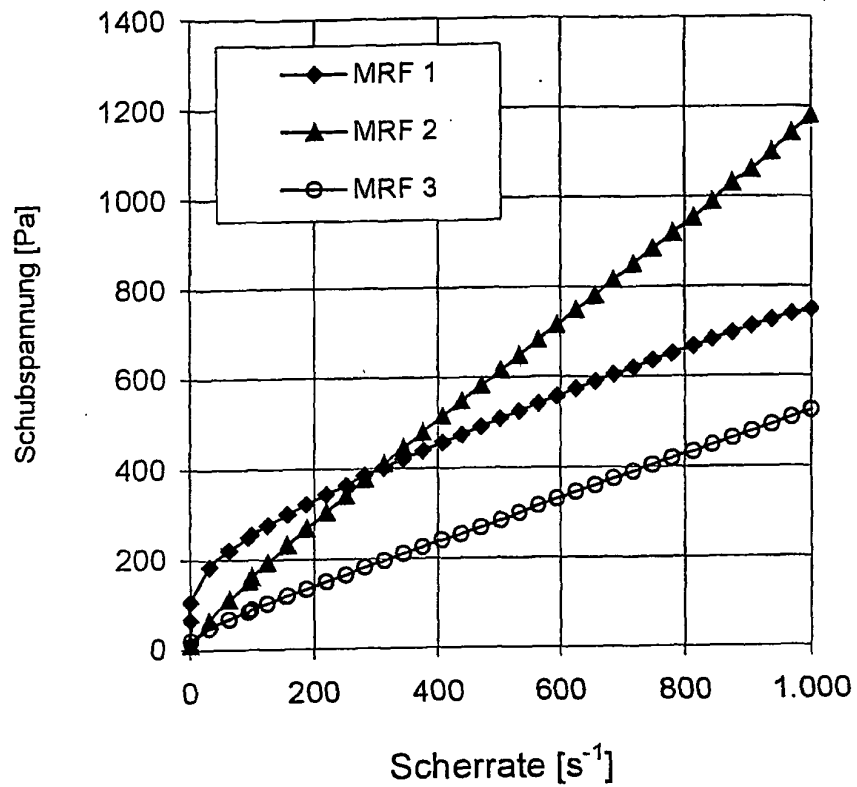


Abbildung 1. Abhängigkeit der Schubspannung von der Scherrate (Fließkurven) ohne angelegtes Magnetfeld für
MRF 1 mit kleinen kugelförmigen Partikeln (1),
MRF 2 mit großen unregelmäßig geformten Partikeln (2),
MRF 3 mit erfindungsgemäßer Partikelmischung (1) + (2).

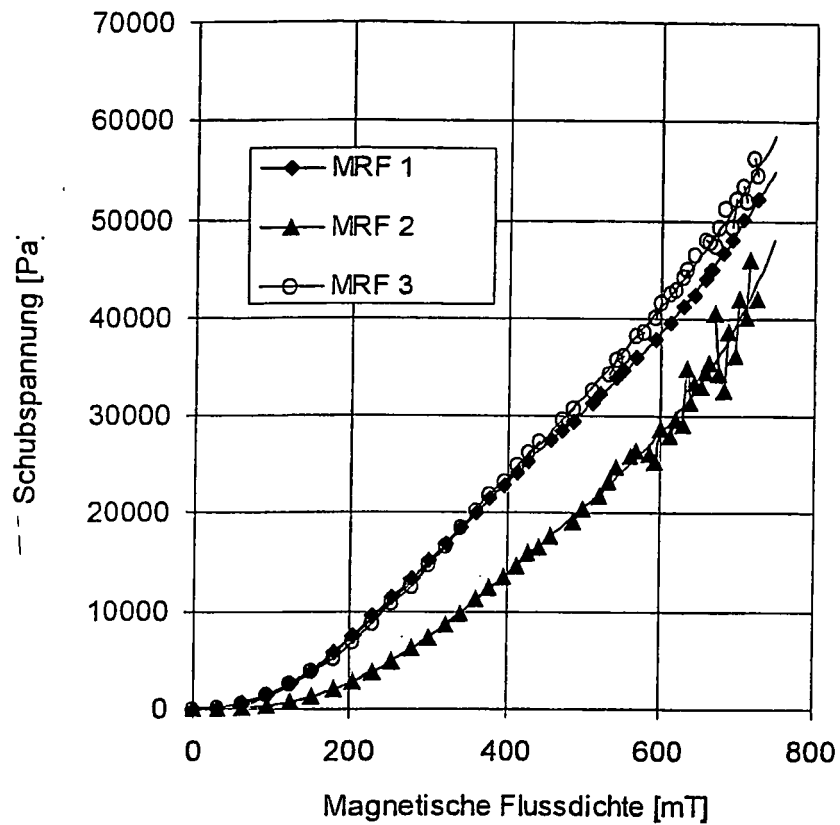


Abbildung 2. Abhängigkeit der Schubspannung von der magnetischen Flussdichte bei einer Scherrate von $D = 1 \text{ s}^{-1}$ (quasistatischer Bereich) für MRF 1 mit kleinen kugelförmigen Partikeln (1), MRF 2 mit großen unregelmäßig geformten Partikeln (2), MRF 3 mit erfindungsgemäßer Partikelmischung (1) + (2).

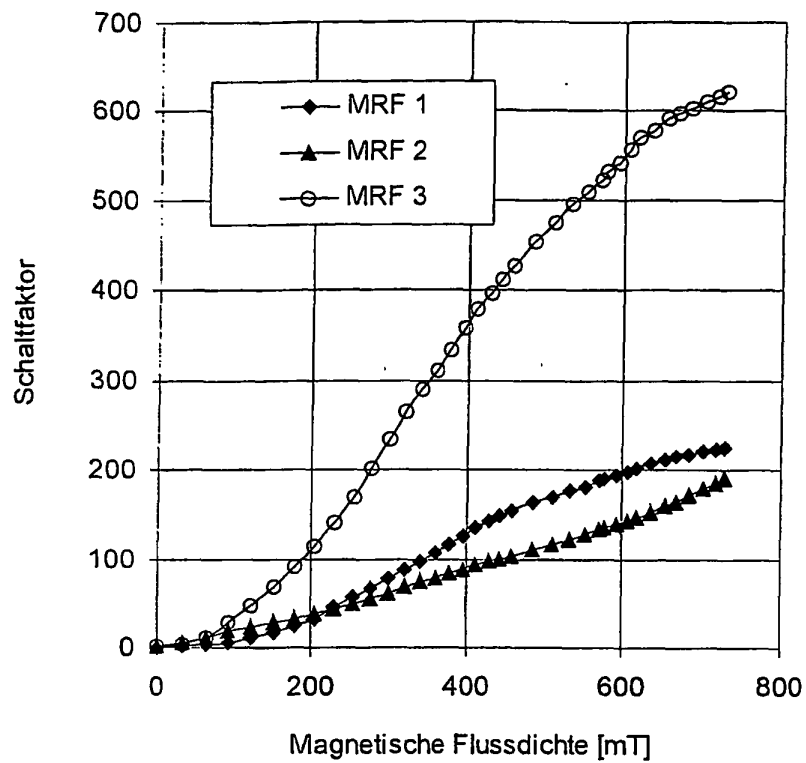


Abbildung 3. Abhängigkeit des Schaltfaktors von der magnetischen Flussdichte bei einer Scherrate von $D = 100 \text{ s}^{-1}$ für
MRF 1 mit kleinen kugelförmigen Partikeln (1),
MRF 2 mit großen unregelmäßig geformten Partikeln (2),
MRF 3 mit erfindungsgemäßer Partikelmischung (1) + (2).

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2575360 A [0003]
- WO 0245102 A1 [0011]
- US 5667715 A [0012]
- US 5900184 A [0012]
- US 6027664 A [0012]
- EP 1283530 A2 [0012]
- US 6610404 B2 [0013]
- US 6395193 B1 [0013]
- WO 0184568 A2 [0013]
- WO 9321644 A [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **Rabinow, J.** *Magnetic Fluid Clutch*, *National Bureau of Standards Technical News Bulletin*, 1948, vol. 33 (4), 54-60 [0003]
- Proceedings of the 5th International Conference on Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology (1.). World Scientific Publishing, 1996 [0003]
- **Mark R. Jolly ; Jonathan W. Bender ; J. David Carlson.** Properties and Applications of Commercial Magnetorheological Fluids. *SPIE 5th Annual Int Symposium on Smart Structures and Materials*, 15. März 1998 [0003]