

(19)



(11)

EP 2 116 622 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.07.2015 Patentblatt 2015/30

(51) Int Cl.:
C22C 23/02 (2006.01) C22C 23/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **09158338.5**

(22) Anmeldetag: **21.04.2009**

(54) **Duktile Magnesiumlegierung**

Ductile magnesium alloy

Alliage de magnésium ductile

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **23.04.2008 DE 102008020523**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.2009 Patentblatt 2009/46

(73) Patentinhaber: **Helmholtz-Zentrum Geesthacht Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH**
21502 Geesthacht (DE)

(72) Erfinder:
• **Blawert, Carsten**
21481 Lauenburg (DE)
• **Kainer, Karl Ulrich**
21522 Hohnstorf (DE)
• **Dietzel, Wolfgang**
21502 Geesthacht (DE)

- **Ditze, André**
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)
- **Scharf, Christiane**
38667 Bad Harzburg (DE)
- **Zivanovic, Predrag**
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**
Patentanwälte
Beselerstrasse 4
22607 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2007/009435 FR-A- 2 246 647
GB-A- 2 022 138

- **SCHARF CHRISTIANE ET AL: "CORROSION OF AZ 91 SECONDARY MAGNESIUM ALLOY" ADVANCED ENGINEERING MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 7, Nr. 12, 1. Dezember 2005 (2005-12-01), Seiten 1134-1142, XP009072476 ISSN: 1438-1656**

EP 2 116 622 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 betrifft eine korrosionsbeständige Magnesiumlegierung.

[0002] Es ist bekannt, dass Magnesiumlegierungen dann korrosionsbeständig sind, wenn die Gehalte an Kupfer, Eisen und Nickel sehr niedrig sind. In den Legierungen der Gruppen AZ (Magnesium mit Aluminium und Zink), AM (Magnesium mit Aluminium und Mangan), AS (Magnesium mit Aluminium und Silizium) und AJ (Magnesium mit Aluminium und Strontium) sind die Toleranzgrenzen meist auf 250 ppm Kupfer, 10 ppm Nickel und 50 ppm Eisen festgelegt. Gemäß Bakke et al., Soc. Automotive Engineers, paper 1999-01-0926, 1999, Seiten 1-10 und Kammer (Hrsg.): Magnesiumtaschenbuch, Aluminiumverlag Düsseldorf, 2000, 1. Auflage, kommt es zu starker Korrosion vor allem durch Lochfraß, wenn die Toleranzgrenzen an Kupfer, Nickel und/oder Eisen überschritten werden.

[0003] Magnesiumsekundärlegierungen können mit wesentlich geringerem Energieaufwand hergestellt werden als Primärlegierungen, enthalten aber zwangsläufig Kupfer, Nickel und Eisen in Mengen oberhalb der Toleranzgrenzen. Magnesiumlegierungen mit Gehalten an Kupfer, Nickel und/oder Eisen unterhalb der Toleranzgrenzen können nicht oder nur unter sehr hohen Kosten durch Recycling von Altschrott hergestellt werden. Eine korrosionsbeständige Magnesiumsekundärlegierung ist allerdings aus der WO 2007/009435 A1 bekannt. Die in der WO 2007/009435 A1 offenbarten Magnesiumlegierungen zeigen trotz höherer Gehalte an Kupfer und Nickel vergleichbare oder bessere Korrosionseigenschaften, als eine hochreine Magnesiumprimärlegierung, und enthalten 10-20 Gew.-% Aluminium, 2,5 bis 10 Gew.-% Zink, 0,1 bis 2 Gew.-% Mangan, 0,3 bis 2 Gew.-% Kupfer und/oder bis zu 1,5 Gew.-% Gesamtgehalt an Nickel, Kobalt, Eisen, Silizium, Zirkon, Berillium. Diese Legierungen haben allerdings den Nachteil, dass sie vergleichsweise spröde sind, was sie für einige Verarbeitungsprozesse wie Strangpressen, Schmieden, Walzen aber auch für Anwendungen, die eine Energieaufnahme über plastische Verformung erfordern, unbrauchbar macht.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit eine korrosionsbeständige Magnesiumlegierung bereitzustellen, die ohne sehr hohen Energieaufwand durch Recycling von Altschrott hergestellt werden kann und duktil ist.

[0005] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Magnesiumlegierung, bestehend aus, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 2 bis 7,5 Gew.-% Aluminium, 0,6 bis 6 Gew.-% Zink, 0,1 bis 2 Gew.-% Mangan, 0 bis 2 Gew.-% Seltenerdelementen, 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, gegebenenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, weniger als 0,005 Gew.-% Nickel, weniger als 0,01 Gew.-% Eisen und/oder weniger als 0,01 Gew.-% Silizium sowie Magnesium als Rest, wobei Verhältnis der Gewichtsprozentanteile von Aluminium zu Zink im Bereich von 1:1 bis 2:1 liegt. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Korrosionsverhalten trotz höherer Gehalte an Kupfer in der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung im Vergleich zu hochreinen Magnesiumprimärlegierungen ähnlich gut ist. Ferner bleibt die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung duktil.

[0007] Der Aluminiumgehalt der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung beträgt vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 3 bis 6 Gew.-%. Der Zinkgehalt der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung beträgt vorzugsweise, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung 1 bis 5 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 4 Gew.-%. Der Mangangehalt der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,2 bis 0,75 Gew.-%. Der Kupfergehalt der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 0,7 Gew.-%.

[0008] Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, dass durch Zusatz von Seltenen Erden wie Cer, Neodym, Yttrium, Scandium, Gadolinium oder Mischungen derselben das Korrosionsverhalten noch verbessert wird. Insbesondere der negative Einfluss von Nickel kann - soweit vorhanden - somit gemindert werden. Der Gesamtgehalt an Seltenerdelementen liegt vorzugsweise im Bereich von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung.

[0009] Die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung kann weiterhin Nickel, Eisen und/oder Silizium enthalten. Es ist bevorzugt, dass der Gehalt an Nickel kleiner als 0,005 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, bevorzugter kleiner als 0,001 Gew.-%, noch bevorzugter kleiner als 0,0005 Gew.-% ist. Der Eisengehalt sollte kleiner als 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, bevorzugter kleiner als 0,01 Gew.-%, noch bevorzugter kleiner als 0,005 Gew.-% sein und der Gehalt an Silizium sollte kleiner als 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, bevorzugter kleiner als 0,05 Gew.-% sein.

[0010] Die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung kann als Sekundärlegierung durch Erschmelzen von Schrott oder unreinen Magnesium-Vorstoffen, die Kupfer, Nickel und/oder Eisen enthalten, und anschließender Einstellung der Legierung auf einen Gehalt an Bestandteilen hergestellt werden, der einer erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung entspricht. Eine solche Magnesiumlegierung ist kostengünstig mit vergleichsweise geringem Energieaufwand herstellbar.

[0011] Die erfindungsgemäße Magnesiumlegierung kann sowohl als Gußwerkstoff (Sand-, Kokillen-, Druck- und Semi-Solid-Guss) und als Knetwerkstoff zum Strangpressen, Schmieden, Walzen, etc. verwendet werden.

Beispiel:

[0012] Die Erfindung wird nunmehr anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die vergleichenden Korrosionsuntersuchungen erfolgten durch Immersion in 3,5%iger Natriumchloridlösung und nach dem Salzsprühtest gemäß DIN 50021. In den Immersionsmessungen wurde die Korrosionsrate durch Messung der entwickelten Wasserstoffmenge bestimmt. Im Salzsprühtest wird der Massenverlust bestimmt.

[0013] In der Tabelle 1 werden die Korrosionsraten einer erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung (AMZC), einer reinen, zinkhaltigen Magnesiumlegierung (AMZ 503), einer reinen AM50-Legierung und einer mit Kupfer modifizierten AM50-Legierung (AMC) verglichen. Die Gehalte an Aluminium, Zink, Mangan, Kupfer, Nickel, Eisen und Silizium der in Tabelle 1 aufgeführten Magnesiumlegierungen (in Gew.-%) ist in Tabelle 2 angegeben. Tabelle 3 zeigt die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung und der Vergleichslegierungen AMZ501, AMZ502, AMZ505 und AM50 sowie AZC1231 gemäß WO 2007/009435 A1, wobei der Rest immer Magnesium ist.

Tabelle 1:

Legierung	Korrosionsrate Salzsprühtest (mm/Jahr)	Korrosionsrate Immersion (mm/Jahr)
AMZC	0,6	1,7
AMZ503	0,17	1,1
AM50	0,63	4,5
AMC	8,99	32,9
AZC1231	1,00	6,57

Tabelle 2:

Legierung	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Si
AMZC	5,59	3,18	0,25	0,54	0,00014	0,0013	0,026
AMZ503	5,3	3,19	0,25	0,0077	0,00021	0,0015	0,028
AM50	4,9	0,02	0,26	0,0077	0,00017	0,00068	0,026
AMC	4,84	0,023	0,26	0,52	0,000082	0,00092	0,028
AZC1231	11,7	3,04	0,48	0,47	0,0032	0,0087	0,39

Tabelle 3:

Legierung	Streckgrenze (MPa)	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)
AMZC	73	226	10,9
AMZ501	67	214	13,2
AMZ502	65	207	10,2
AMZ505	67	193	11,2
AM50	54	199	13,2
AZC1231	152	189	0,5

[0014] Die Daten zeigen, dass die Korrosionsrate der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierungen (AMZC) mit der Korrosionsrate der reinen Legierungen AMZ503 und AM50 vergleichbar oder sogar verbessert ist. Die kupfermodifizierte AM50-Legierung weist dagegen eine inakzeptable Korrosionsrate auf.

[0015] Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird vermutet, dass die Mikrostruktur der erfindungsgemäßen Magnesiumlegierung durch einen geringen Gehalt an Sekundärphasen und eine Veränderung der Betaphase $Mg_{17}Al_{12}$ gekennzeichnet ist. Die Sekundärphasen bilden im Gegensatz zu den aus der WO 2007/009435 A1 bekannten Legierungen keine Netzstruktur aus. Dies wirkt sich positiv auf die Duktilität der erfindungsgemäßen Legierungen aus, wie in Tabelle 3 gezeigt ist. Die Betaphase wird vermutlich durch Legieren mit Zink modifiziert und teilweise unterdrückt und durch quartäre $MgAlZnCu$ -Phasen ersetzt. Die Lokalelementbildner Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen und ihre intermetallischen Phasen werden in dieser Phase und Nickel, Kobalt und Eisen zusätzlich über Al_8Mn_5 -Phasen abgebunden und ihr negativer Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit deutlich reduziert. Die Mikrostruktur der reinen AM50-Legierung weist dagegen überwiegend die Betaphase als Sekundärphase auf, die ohne Ausbildung als Netzwerk die Korrosion über Lokalelementbildung eher beschleunigt. Die erfindungsgemäße Legierung kann daher höhere Gehalte an Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen tolerieren. Die Gehalte an Zink und Kupfer erhöhen die Festigkeit der Legierung ohne die Duktilität stark zu beeinflussen (siehe Tabelle 3) und machen die Legierung zusätzlich kriebelbeständiger. Zudem können die erfindungsgemäßen Magnesiumlegierungen im Gegensatz zu den reinen Legierungen AMZ503 bzw. AM50 mit vertretbarem Energieaufwand als Sekundärlegierungen durch Erschmelzen von Schrott oder unreinen Vorstoffen, die Kupfer, Nickel und/oder Eisen enthalten, und anschließender Einstellung der Legierung auf einen Gehalt an Bestandteilen hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Magnesiumlegierung, bestehend aus, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 2 bis 7,5 Gew.-% Aluminium, 0,6 bis 6 Gew.-% Zink, 0,1 bis 2 Gew.-% Mangan, 0 bis 2 Gew.-% Seltenerdelementen, 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, gegebenenfalls bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, weniger als 0,005 Gew.-% Nickel, weniger als 0,01 Gew.-% Eisen und/oder weniger als 0,01 Gew.-% Silizium sowie Magnesium als Rest, wobei Verhältnis der Gewichtsprozentanteile von Aluminium zu Zink im Bereich von 1:1 bis 2:1 liegt.
2. Magnesiumlegierung nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zinkgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 1 bis 5 Gew.-% beträgt.
3. Magnesiumlegierung nach einem der Patentansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mangangehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 0,1 bis 1 Gew.-% beträgt.
4. Magnesiumlegierung nach einem der vorgehenden Patentansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kupfergehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Magnesiumlegierung, 0,5 bis 1 Gew.-% beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung einer Magnesiumlegierung gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Magnesiumschrott oder unreine, kupferhaltige Vorstoffe erschmolzen werden und die Legierung anschließend auf einen Gehalt an Bestandteilen gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 4 eingestellt wird.
6. Verwendung einer Magnesiumlegierung gemäß einem der Patentansprüche 1 bis 4 als Guss- und/oder Knetwerkstoff.

Claims

1. Magnesium alloy consisting of 2 to 7.5 wt.% aluminum, 0.6 to 6 wt.% zinc, 0.1 to 2 wt.% manganese, 0 to 2 wt.% rare earth elements, 0.5 to 2 wt.% copper and optionally less than 0.005 wt.% nickel, less than 0.01 wt.% iron and/or less than 0.01 wt.% silicon and magnesium as remainder, based on the total weight of the magnesium alloy, wherein the weight percent ratio of aluminum to zinc is in the range of 1:1 to 2:1.
2. Magnesium alloy according to claim 1, **characterized in that** the amount of zinc is 1 to 5 wt.%, based on the total weight of the magnesium alloy.
3. Magnesium alloy according to any of claims 1 or 2, **characterized in that** the amount of manganese is 0.1 to 1 wt.%, based on the total weight of the magnesium alloy.
4. Magnesium alloy according to any of the previous claims, **characterized in that** the amount of copper is 0.5 to 1 wt.%, based on the total weight of the magnesium alloy.

5. Method for manufacturing a magnesium alloy according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** magnesium scrap or impure, copper-containing raw materials are melted and the alloy is adjusted to an amount of contents according to any of claims 1 to 4.

5 6. Use of a magnesium alloy according to any of claims 1 to 4 as casting and wrought material.

Revendications

- 10 1. Alliage de magnésium constitué, par rapport au poids total de l'alliage de magnésium, de 2 à 7,5 % en poids d'aluminium, 0,6 à 6 % en poids de zinc, 0,1 à 2 % en poids de manganèse, 0 à 2 % en poids d'éléments de terres rares, 0,5 à 2 % en poids de cuivre, le cas échéant rapporté au poids total de l'alliage de magnésium, moins de 0,005 % en poids de nickel, moins de 0,01 % en poids de fer et/ou moins de 0,01 % en poids de silicium, ainsi que du magnésium en tant que reste, sachant que le rapport des pourcentages en poids entre l'aluminium et le zinc se situe dans la plage allant de 1:1 à 2:1.
- 15 2. Alliage de magnésium selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, rapportée au poids total de l'alliage de magnésium, la teneur en zinc est de 1 à 5 % en poids.
- 20 3. Alliage de magnésium selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, rapportée au poids total de l'alliage de magnésium, la teneur en manganèse est de 0,1 à 1 % en poids.
- 25 4. Alliage de magnésium selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, rapportée au poids total de l'alliage de magnésium, la teneur en cuivre est de 0,5 à 1 % en poids.
5. Procédé de production d'un alliage de magnésium selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'on met en fusion des débris de magnésium ou des précurseurs impurs, contenant du cuivre, et que l'on règle ensuite l'alliage à une teneur de constituants selon l'une des revendications 1 à 4.
- 30 6. Utilisation d'un alliage de magnésium selon l'une des revendications 1 à 4, en tant que matériau de fonderie et/ou de corroyage.

35

40

45

50

55

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

- WO 2007009435 A1 [0003] [0013] [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **BAKKE et al.** Soc. Automotive Engineers, 1999, 1-10 [0002]
- Magnesiumtaschenbuch. 2000 [0002]