



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 698 473 A2

(51) Int. Cl.: C22C 23/06 (2006.01)
H01F 1/055 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

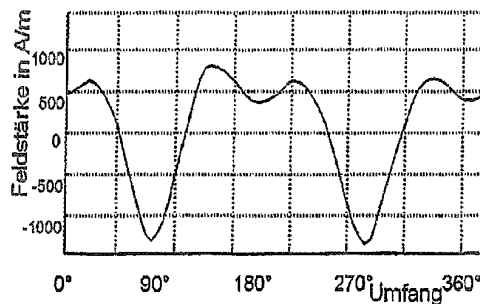
(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer:	00214/09	(71) Anmelder:	Gottfried Wilhelm Leibnitz Universität Hannover, Welfengarten 1 30167 Hannover (DE)
(22) Anmeldedatum:	12.02.2009	(72) Erfinder:	Friedrich-Wilhelm Bach, 30916 Isernhagen (DE) Mirko Schaper, 31840 Hessisch-Oldendorf (DE) Thomas Hassel, 30419 Hannover (DE) Martin Bosse, 30171 Hannover (DE)
(43) Anmeldung veröffentlicht:	14.08.2009	(74) Vertreter:	Braunpat Braun Eder AG, Reussstrasse 22 4054 Basel (CH)
(30) Priorität:	12.02.2008 DE 10 2008 008 812.9		

(54) Ferro- oder ferrimagnetische Magnesiumlegierung, deren Herstellung und Verwendungen.

(57) Es werden neue ferro- oder ferrimagnetische Magnesiumlegierungen, deren Herstellung, zugehörige Verwendungen sowie aus der Legierung erhaltene Bauteile beschrieben. Die Magnesiumlegierung mit ferro- oder ferrimagnetischen oder -magnetisierbaren intermetallischen Phasen wird durch Auflegen einer Magnesiumlegierung oder von reinem Magnesium in der Schmelze mit den Legierungsbestandteilen für die magnetischen intermetallischen Phasen erhalten, wobei als Bestandteile für die magnetisierbaren intermetallischen Phasen ausgewählt werden:

- a) wenigstens ein Seltene-Erden-Element oder ein Seltene-Erden Mischmetall einerseits und
- b) Cobalt (Co) und/oder Nickel (Ni) aus der Gruppe der ferromagnetischen Übergangsmetalle andererseits, in Form einer Mischung der Einzelelemente, einer Vorlegierung oder einer Mischung von Vorlegierungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung einer ferro- oder ferrimagnetische Magnesiumlegierung mit magnetisierbaren intermetallischen Phasen, eine solche Legierung selbst und deren Verwendung sowie damit hergestellte Bauteile.

[0002] Magnesiumlegierungen werden aufgrund ihrer geringen Dichte im Fahrzeugleichtbau verwendet. Die Leichtmetalle Magnesium, Aluminium und Titan zeigen aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration paramagnetisches Verhalten und sind daher nicht magnetisch und nicht magnetisierbar. Die Ausstattung von Leichtmetalllegierungen mit magnetischen Eigenschaften ist jedoch eine Möglichkeit, das Einsatzspektrum von Bauteilen aus diesen modifizierten Werkstoffen erheblich zu erweitern. Sie ermöglichen die Herstellung von magnetischen Sensorsystemen im Werkstoff selbst und schaffen die Voraussetzung, diese Werkstoffgruppe als magnetische Datenspeicher nutzbar zu machen und eine messtechnische Erfassung von magnetischen Kennwerten, auch unter Bauteilbelastung, zu ermöglichen.

[0003] Um Magnesium mit magnetischen Eigenschaften auszustatten, wurde bereits versucht, hartmagnetische Werkstoffe in Form kleinster Partikel in eine Magnesiummatrix einzubringen. Hierfür stehen verschiedene hartmagnetische (dauer magnetische) Werkstoffe zur Verfügung.

[0004] Die Einteilung der magnetischen Werkstoffe erfolgt anhand ihrer Koerzitivfeldstärke. Weichmagnetische Werkstoffe mit einer Koerzitivfeldstärke im Bereich von 10^{-1} – 10^3 A/m zeigen bei einem schwachen äusseren Magnetfeld bereits hohe Flussdichten, die sie beim Abschalten des Feldes weitestgehend wieder verlieren (so genannte «magnetische Leiter»). Hartmagnetische Werkstoffe besitzen eine Koerzitivfeldstärke von 10^4 – 10^7 A/m. Durch Anlegen eines Magnetfeldes mit der materialspezifischen Sättigungsfeldstärke H_s kann eine maximale Magnetisierung des Werkstoffes erreicht werden. Nach Abschalten des äusseren Feldes bleibt die magnetische Flussdichte B erhalten. Werden grosse Energieprodukte benötigt, wird auf magnetische Stoffe aus Seltene-Erden-Elementen zurückgegriffen. Diese werden benutzt, um kleine magnetische Systeme zu realisieren. In der Sensortechnik sind jedoch die Anforderungen bezüglich einer hohen Flussdichte geringer, weshalb auch ferritische Materialien verwendet werden.

[0005] Damit sich die magnetischen Partikel in Form «kleinster Magnete» gleichmässig in der Matrix verteilen, werden bei der Herstellung hartmagnetischer Werkstoffe in der Regel pulvermetallurgische Verfahren eingesetzt.

[0006] In der japanischen Patentveröffentlichung Patent Abstracts of Japan 57 051 231 A wird die preisgünstige Herstellung eines mit ferromagnetischen Eigenschaften ausgestatteten Aluminiums vorgeschlagen, indem Aluminiumpulver mit Pulver aus einem ferromagnetischen Metal vermischt, die Mischung gepresst und bei niedriger Temperatur, d.h. unterhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums, gesintert und danach wärmebehandelt wird. Der Ferromagnetismus des pulverförmig eingebrachten Materials bleibt erhalten. Die Veröffentlichung Patent Abstracts of Japan 01 008 230 A beschreibt Entsprechendes auch für Zink als Matrixmaterial.

[0007] Die JP 09-302 325 A offenbart ein pulvermetallurgisches Verfahren zur Herstellung eines magnetischen, d.h. dauer magnetischen oder ferromagnetischen Magnesiummaterials mit Hilfe feinsten Partikel aus Eisen oder einer Eisenlegierung. Die Formgebung von pulvermetallurgisch hergestellten Bauteilen ist jedoch wesentlich durch das Sinterverfahren eingeschränkt. Durch Herstellung im Pressverfahren und anschliessendes Ausformen sind nur einfache Geometrien möglich. Ausserdem erfordern die Press- und Sinterverfahren beim Kompaktieren erheblichen energetischen und apparativen Aufwand. Die schlechteren mechanischen Eigenschaften, insbesondere die geringe Bruchdehnung, verbunden mit erhöhter Kantenbruchneigung, begrenzen das Anwendungsfeld der mit diesen Verfahren hergestellten Bauteile erheblich.

[0008] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Magnesiumlegierung mit magnetischen Eigenschaften zu schaffen, die bei Magnetisierung von aussen wenigstens bereichsweise dauerhaft magnetisch gemacht werden kann, ohne die mechanischen Eigenschaften der Basislegierung wesentlich zu verschlechtern. Die eingebrachten magnetischen Eigenschaften sollen innerhalb der Legierung homogen und stabil vorliegen. Die Herstellung soll mit giesstechnischen Methoden zu Bauteilen gleich bleibend hoher Qualität führen. Die Aufgabe bestand weiterhin darin, neue Bauteile zu schaffen, die in der Sensorik, Datenspeicherung und Codierung einsetzbar sind.

[0009] Die Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, das ein gezieltes Ausscheiden magnetischer intermetallischer Phasen im Gefüge bewirkt, sowie mit der Magnesiumlegierung nach Anspruch 9, die derartige intermetallische Phasen in sich trägt. Die Erfindung umfasst auch Bauteile aus der Legierung und die Verwendung der Legierung.

[0010] Durch die Erfindung gelingt es, schmelzlegierungstechnisch bzw. giesstechnisch magnetisierbare Bezirke in der Legierung zu erzeugen. Dies geht über das Einbringen kleinster magnetischer Partikel durch pulvermetallurgische Verarbeitung von Magnetpulvern mit einer Bindemittelmatrix hinaus. Für die gezielte Ausscheidung magnetischer Phasen ist es vielmehr erforderlich, dass sich alle beteiligten Komponenten in der Schmelze lösen und sich die magnetbildenden Bestandteile gemeinsam, im richtigen Verhältnis und Bezug zueinander ausscheiden, damit die magnetischen Eigenschaften zustande kommen. Dies ist durch die Erfindung gelungen.

[0011] Die Erfindung umfasst daher konkret ein Verfahren zur Herstellung einer ferro- oder ferrimagnetischen Magnesiumlegierung mit magnetisierbaren intermetallischen Phasen durch Auflegieren einer Magnesiumlegierung oder von reinem Magnesium in der Schmelze mit den Legierungsbestandteilen für die magnetischen – das heisst zunächst magnetisierbaren und nach einem Magnetisierungsvorgang bleibend magnetischen, wiederholt magnetisierbaren und entmagnetisierbaren

ren – intermetallischen Phasen bei einer Temperatur, bei der das Magnesium vollständig schmilzt und sich diese Bestandteile vollständig darin lösen, wobei als Bestandteile für die magnetischen intermetallischen Phasen ausgewählt werden:

- a) wenigstens ein Seltene-Erden-Element oder ein Seltene-Erden Mischmetall einerseits und
- b) Cobalt und/oder Nickel aus der Gruppe der ferromagnetischen Übergangsmetalle andererseits,

die Komponenten a) und b) in Form einer Mischung der Einzelemente, einer Vorlegierung oder einer Mischung von Vorlegierungen.

[0012] Besonders bevorzugt ist es, wenn die Komponenten a) und b) in einem bestimmten, beispielsweise durch Vorversuche bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Als allgemein brauchbar hat sich ein Verhältnis von Seltenen Erden (SE) zu Cobalt (Co) und/oder Nickel (Ni) von 1:9 bis 9:1 in Masse-% erwiesen.

[0013] Der Hauptlegierungsbestandteil Magnesium, der die Matrix bzw. Wirtsmatrix für die übrigen Legierungsbestandteile bildet, kann als Reinmagnesium oder Reinstmagnesium (high purity, hp Qualität) oder in Form einer bekannten Magnesiumlegierung mit bekannten und für den Anwendungsfall gewünschten Eigenschaften eingesetzt werden. Es ist also möglich, eine bekannte Magnesiumlegierung mit den für die Bildung der Magnetphasen (magnetischen intermetallischen Phasen) erforderlichen Komponenten, nämlich Seltenen Erden und ferromagnetischen Übergangsmetallen, aufzu-legen. Hierfür ist es auch möglich, die Bestandteile einer bekannten oder auch jeder beliebigen neu entwickelten Magnesiumlegierung und die für die Magnetphasen notwendigen zusätzlichen Komponenten als Mischungsbestandteile gemeinsam gusstechnisch zu verarbeiten. Alle erfindungsgemässen Legierungen können daher (de novo) durch gemeinsames Erschmelzen bzw. Legieren ihrer Einzelbestandteile, insbesondere Magnesium als Hauptkomponente, falls gewünscht weiteren Legierungsbestandteilen, Zuschlägen und den Bestandteilen a) und b) für die magnetisierbaren intermetallischen Phasen gewonnen werden, wobei wie in der Metallurgie üblich Mischungen und Vorlegierungen der verschiedenen Komponenten (der Elemente) eingesetzt werden können.

[0014] Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, dass Ausscheidungen magnetischer Phasen im Gefüge (bzw. solcher intermetallischer Phasen, die dem Werkstoff insgesamt magnetischen bzw. zunächst magnetisierbaren Charakter verleihen) mit Hilfe folgender Bestandteile erzielt werden kann:

- a) wenigstens ein Seltene-Erden-Element oder ein Seltene-Erden Mischmetall einerseits und
- b) Cobalt und/oder Nickel aus der Gruppe der ferromagnetischen Übergangsmetalle andererseits

[0015] Bei der Komponente a), den Seltene-Erden-Elementen, sind die Lanthanoide (einschliesslich Lanthan) und Yttrium bevorzugt. Da die Eigenschaften der Seltenen Erden sich sehr ähneln und sie auch häufig vergesellschaftet vorkommen, ist es ebenfalls möglich allein oder in Kombination mit einem bestimmten ausgewählten Einzelement der Seltenen Erden Seltene-Erden-Mischmetall, insbesondere Cer-Mischmetall einzusetzen. Vorzugsweise wird wenigstens ein Element aus der Gruppe Samarium (Sm), Neodym (Nd), Yttrium (Y), Cer (Ce), Praseodym (Pr) und Europium (Eu) eingesetzt, besonders bevorzugt ist Samarium (Sm) in Verbindung mit anderen Seltenen Erden oder als Einzelement.

[0016] Für die Komponente b) werden aus den ferromagnetischen Übergangsmetallen für die Erfindung Cobalt (Co) und/oder Nickel (Ni) ausgewählt. Es hat sich gezeigt, dass diese in Kombination mit den Seltenen Erden aus der Schmelze heraus Ausscheidungen im Gefüge, d.h. an den Korngrenzen und/oder im Korninneren der Mg-Wirtsmatrix, in der Weise bilden, dass die gewünschten magnetischen Eigenschaften erzeugt werden. Besonders bevorzugt ist Cobalt (Co).

[0017] Für die Herstellung einer echten magnetischen bzw. magnetisierbaren Legierung wie bei der Erfindung, die über das Vorhandensein magnetischer Partikel in Bindemetall hinausgeht, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Komponenten, die die Magneteigenschaften erzeugende intermetallische Phase bilden, in der Schmelze in Lösung gehen. Nur dann werden im Gussstück echte Ausscheidungen erzeugt. Die Schmelztemperatur muss daher so eingestellt werden, dass sie wenigstens oberhalb der Schmelztemperatur von Magnesium liegt und gegebenenfalls auch oberhalb der Schmelztemperatur der Bestandteile der magnetischen intermetallischen Phasen, wenn sich diese nicht leicht in Magnesium lösen. Auch die Zusammenstellung der Komponenten für die magnetische intermetallische Phase hat Einfluss auf die gleichmässige Auflösung aller Bestandteile, damit gute, im Sinne der Erfindung funktionstüchtige Ausscheidungen erhalten werden können.

[0018] Um die Elemente für die Ausscheidungsphasen einzubringen, können die Komponenten a) und b) beispielsweise in Form einer Mischung der Einzelemente (z.B. pulverförmig), einer Vorlegierung oder einer Mischung von Vorlegierungen eingesetzt werden.

[0019] Die Legierung wird vorzugsweise durch Zugabe von 1 bis 12 Masse-% wenigstens eines SE-Elements und/oder SE-Mischmetalls und 1 bis 15 Masse-% Co und/oder Ni zur Magnesiumbasislegierung oder zu Reinstmagnesium hergestellt.

[0020] Weiter bevorzugt ist die Zugabe der entsprechenden Menge Samarium (Sm) zu der angegebenen Menge Cobalt und/oder Nickel, noch weiter bevorzugt die Zugabe von 1,0 bis 12 Masse-% Samarium (Sm) zu 1,5 bis 14 Masse-% Cobalt

(Co). Zusätzlich können, wie in der Metallurgie üblich und dem Fachmann grundsätzlich bekannt, erstarrungssteuernde und/oder feinkornbildende Zuschläge eingesetzt werden und in der Legierung enthalten sein, jeweils von 0,1 bis 1,0 Masse-% pro Zuschlagsstoff. Der Fachmann kann diese im Rahmen seines Fachwissens zweckentsprechend auswählen. Besonders bevorzugte Zuschlagselemente sind hier Mangan, Zirkon, Bor, Calcium und Beryllium, einzeln oder in Kombination. Weiterhin kann vorteilhaft zwischen 0,1 bis 1,0 Masse-% Eisen (Fe) als Nebenlegierungsbestandteil vorhanden sein.

[0021] Es kann auch vorteilhaft sein, als Magnesiumbasislegierung eine Magnesium-Lithium-Legierung mit bis zu 15 Masse-% Lithium einzusetzen.

[0022] Bei dem erfindungsgemässen Verfahren sollten wenigstens die folgenden Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt werden:

- Aufschmelzen der Ausgangsbestandteile bis zu einer Temperatur, bei der wenigstens das Magnesium vollständig schmilzt, sowie gegebenenfalls die Bestandteile für die magnetischen intermetallischen,
- Halten der Temperatur bis zum Vollständigen Lösen oder Erschmelzen der Bestandteile der intermetallischen Phasen,
- gleichmässiges Vermengen der Schmelze durch Konvektion oder zusätzliches Rühren,
- Giessen in eine Form zur Bildung eines Gussteils.

[0023] Das Gussteil kann anschliessend einer Wärmebehandlung unterzogen werden, wie als solches bekannt. Hierfür stehen dem Fachmann verschiedene Methoden zur Verfügung. Die Wärmebehandlung kann beispielsweise in Form eines Lösungsglühens und/oder einer gestuften Wärmebehandlung durch Auslagerung erfolgen.

[0024] Bei dem Giessverfahren, mit dem der Legierungsrohling oder das Bauteil erhalten wird, kann es sich beispielsweise um ein Kokillenguss-, Niederdruckguss-, Schleuderguss-, Druckguss-, oder Meltspinningverfahren handeln, insbesondere um ein solches mit einer hohen Abkühlgeschwindigkeit grösser 50°C/s. Eine höhere Abkühlgeschwindigkeit bewirkt eine höhere Verteilungshomogenität. Abkühlgeschwindigkeiten von wenigstens 10°C/s sind daher vorteilhaft.

[0025] Das Herstellungsverfahren bewirkt die Ausscheidung intermetallischer Phasen, die mit Hilfe ausgewählter Komponenten erzeugt werden und magnetische Eigenschaften in die so erhaltene Magnesiumlegierung einbringen.

Die Erfindung bezieht sich daher ebenso auf eine ferro- oder ferrimagnetische oder entsprechend magnetisierbare Magnesiumlegierung als solche, mit wenigstens 65 Masse-% Magnesium, eingesetzt als Rein- oder Reinstmagnesium (hp) oder mit Hilfe einer Magnesiumbasislegierung eingebracht, 1,0 bis 12 Masse-% wenigstens eines Seltene-Erden-Elements oder Seltene-Erden-Mischmetalls, 1,0 bis 15 Masse-% Cobalt und/oder Nickel, gegebenenfalls weiteren Legierungsnebenbestandteilen im Anteil von in Summe 0 bis 20 Masse-% sowie unvermeidbaren Verunreinigungen, wie z. B. Spuren aus der Raffination der Ausgangsbestandteile, Spuren aus Kokillen und ähnlichem, im Anteilsbereich bis je 200 ppm, vorzugsweise bis je 50 ppm. Dabei weist die erfindungsgemässe Magnesiumlegierung Ausscheidungen an den Korngrenzen und/oder im Korninneren der Wirtsmatrix auf, die a) die oben angegebene Seltene-Erden-Komponente und b) Cobalt und/oder Nickel enthalten, wobei diese Ausscheidungen magnetisierbar sind bzw. die magnetischen Eigenschaften der neuen Legierung induzieren.

[0026] Reines Magnesium und Legierungen mit Magnesium als Hauptbestandteil kristallisieren immer hdp, d.h. in hexagonal dichtester Packung. Auch die erfindungsgemässe Legierung zeigt im Regelfall eine hdp Wirtsmatrix mit netzwerkförmigen Ausscheidungen an den Korngrenzen sowie Ausscheidungen im Korninneren der Wirtsmatrix. Die Ausscheidungen enthalten die Magnetizität induzierenden Komponenten a) und b), d.h. Seltene Erden einerseits und ferromagnetische Übergangsmetalle Co und/oder Ni andererseits.

[0027] Nur wenn Lithium als Nebenlegierungsbestandteil vorhanden war, wurde ausnahmsweise eine krz, d.h. kubischraumzentrierte Wirtsmatrix gefunden, bei der die magnetischen Phasen (siehe oben, Ausscheidungen, die a) und b) enthalten) in einer Netzwerkform mit Ausscheidungen an den Korngrenzen und im Korninneren kristallisieren.

[0028] In Weiterbildung der Erfindung ist daher für eine vorteilhafte Ausführungsform vorgesehen, dass als Legierungsnebenbestandteil Lithium mit bis zu 15 Masse-% vorhanden ist.

Sofern kein Lithium vorhanden ist, beträgt der Magnesiumgehalt der Legierung (bezogen auf die Gesamtmasse) vorzugsweise wenigstens 80 Masse-%.

[0029] Ansonsten kann die Legierung weitere Bestandteile enthalten, wie sie im Zusammenhang mit dem Herstellungsverfahren schon genannt wurden.

[0030] Die Ausscheidungsphasen können unter anderem folgende ferro- oder ferrimagnetische intermetallische Verbindungen enthalten: Mg_xSE_y , Mg_xCo_y , Sm_xCo_y , $Sm_xCo_yMg_z$. Es wurden auch Phasen der Zusammensetzung $Sm_xCo_yMg_z + A + B$ oder $Sm_xCo_y + A + B$ nachgewiesen. Dabei bedeuten x, y und z natürliche Zahlen, insbesondere von 1 bis 20, mit voneinander unabhängigen, ggf. unterschiedlichen Werten für die einzelnen Phasenbeispiele, und «A» gleich Co und/oder Ni und/oder Fe, und «B» gleich einem Element der Gruppe der Seltenen Erden, insbesondere der Lanthanoide und/oder Yttrium.

[0031] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird weiterhin durch ein neues Bauteil aus dem erfindungsgemässen Werkstoff, d.h. der erfindungsgemässen Magnesiumlegierung, gelöst. Moderne Bauteile unterliegen in der Werkzeugtechnik ebenso wie im Fahrzeugbau und auf anderen Gebieten oft grossen Belastungen und werden stark beschleunigt. Deswegen werden leichte Materialien benötigt, um diese Belastungen und Beschleunigungen kontrollieren zu können. Für die Belastungssensorik und die Informationsspeicherung werden oft Träger mit magnetischen Eigenschaften benutzt.

Magnesium hat herausragende gewichtsspezifische Materialeigenschaften und wird daher hauptsächlich im Leichtbau und für stark beschleunigte Teile eingesetzt. Durch das Hinzufügen von magnetischen Eigenschaften werden die hervorragenden Eigenschaften und die Anwendungsgebiete von Magnesiumlegierungen erweitert. Die neuen Bauteile aus erfindungsgemässen Magnesiumlegierungen werden somit die Möglichkeit haben, Daten im Bauteil selber zu speichern oder als Sensor verwendet zu werden. Durch die Sensoreigenschaften ist es möglich Ort und Geschwindigkeit eines Bauteils zu bestimmen. Unter Ausnutzung der inversen Magnetostriktion (auch als Villari-Effekt bezeichnet) ist es möglich, eine Längenänderung eines Bauteils zu bestimmen. Des Weiteren kann die Belastung eines Bauteils mit Wirbelstromtests bestimmt werden. Das Bauteil insgesamt oder ein Teil des Bauteils kann als Datenspeicher genutzt werden, bzw. es stellt einen Datenspeicher dar. Es kann als Sensor genutzt werden oder stellt einen Sensor, insbesondere einen Belastungssensor dar. Für die neuen vorteilhaften Eigenschaften des Magnesiums ist es erforderlich, dass die magnetisierbaren Phasen Teil einer echten Legierung mit dem Magnesium sind. Andernfalls zeigen auf Magneteffekten beruhende Tests nicht die wahren Magnesium-Werkzeugeigenschaften an. Es genügt daher nicht, kleinste Magnetpartikel in einem Magnesium-Werkstoff einzubetten, wie dies bei den pulvermetallurgischen Verfahren der Fall wäre.

[0032] Das erfindungsgemässe Bauteil ist entweder aus einer Legierung nach einem der Ansprüche gegossen oder es besteht zu einem Teil aus dieser Legierung. Vorzugsweise ist dabei ein Teil des Bauteils aus einer Legierung gemäss dieser Erfindung an einen Grundkörper aus Magnesium oder einer anderen, nicht erfindungsgemässen Magnesiumlegierung angegossen. Hierdurch ist eine besonders günstige Anbindung des magnetischen Teilstücks an das restliche Bauteil gegeben. Der Begriff «Bauteil» umfasst in diesem Sinne auch einstückige Vorrichtungen, wie z.B. einstückige Sensoren. Ansonsten können selbstverständlich mehrere Bauteile nach der Erfindung zu Vorrichtungen und Geräten zusammengesetzt werden, die dann insgesamt die erfindungsgemässen Eigenschaften besitzen.

[0033] Die Erfindung umfasst schliesslich ebenfalls die Verwendung der magnetischen Eigenschaften der Legierung oder des Bauteils zur Datenspeicherung, Codierung und/oder Sensorik. Durch den kombinierten Einsatz der erfindungsgemässen Magnesiumlegierung, bzw. erfindungsgemässer Bauteile mit eingebauten magnetischen Eigenschaften als Messwertgeber und von Hall-Sonden als Detektoren, können eine Vielzahl mechanischer Sensoren in Fahrzeugsystemen durch berührungsfrei arbeitende Sensoren ersetzt werden (Hornbogen, E., Warlimont, H., in «Metallkunde, Magnetische Werkstoffe», Springer Verlag, Berlin 1996). Durch die Einbringung von magnetischen Codes in die Oberflächen von Bauteilen ist es möglich, z.B. die Drehgeschwindigkeit und den Drehwinkel von rotierenden Bauteilen zu bestimmen (Schmidtbauer, A. in «Kunststoffgebundene Dauermagnete - Werkstoffe, Fertigungsverfahren und Eigenschaften» (Ed. Ehrenstein, G. W., Drummer, D., Springer-VDI-Verlag, Düsseldorf 2004). Unter Ausnutzung der inversen Magnetostriktion (auch als Villari-Effekt bezeichnet) ist es möglich, eine Längenänderung des Bauteils zu bestimmen.

[0034] Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und zugehörigen Abbildungen näher erläutert. Dies dient allein der Veranschaulichung der Erfindung ohne Beschränkung der Allgemeinheit. In den Figuren zeigen:

- Fig. 1: Messung der magnetischen Feldstärke [A/m] winkelahhängig über den Umfang des Probekörpers mit Teslame-
ter gemessen, Zusammensetzung: Magnesium + 20 m.% SmCo;
- Fig. 2: Wirbelstrommessungen an Rundprofilproben, Messungen unter Zugbelastung, Amplitude bei Modulation der
Messfrequenz [V] gegen Belastungsdifferenz [MPa] aufgetragen, belastet und unbelastet Messfrequenz 800
Hz,
Fig. 2a: an einer Probe aus reinem Magnesium,
Fig. 2b: an Beispielprobe 3;
- Fig. 3: Verteilung intermetallischer Phasen in der Mg-Matrix für Mg-Proben mit 40 m.-% SmCo-Zuschlag,
Fig. 3a: metallographischer Schliff,
Fig. 3b: ESMA-Cobalt-Mapping
Fig. 3c: ESMA-Samarium-Mapping.

Beispiele

1.) Überprüfung magnetischer Eigenschaften, Legierungsstruktur

[0035] Für die Experimente wurden hartmagnetische Materialien verwendet. Eine Übersicht über die Eigenschaften eini-
ger hartmagnetischer Stoffe ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1

Eigenschaften magnetischer Materialien

[0036]

	Energieprodukt BH_{\max} [kJ/m ³]	Koerzitivfeldstärke H_c [kA/m]	Remanenz B_r [mT]	Curie-Temp. T_c [°C]
Ba-Sr-Hexaferrite	30	250	400	450
NdFeB	330	950	1270	310
SmCo	240	780	1100	825
AlNiCo	75	150	1300	680

[0037] Für die Herstellung der Probegussstücke wurden magnetische Pulver NdFeB (Vergleichsbeispiel), AlNiCo (Vergleichsbeispiel) und SmCo (Erfindungsbeispiel) mit Partikelgrößen zwischen 200 und 300 µm eingesetzt (kommerziell erhältliche hartmagnetische Pulver für die Herstellung von Dauermagneten).

[0038] Die Herstellung der Gussproben aus Magnesium mit magnetischen Eigenschaften erfolgte durch Aufschmelzen von Reinmagnesium (hp Qualität) in einem elektrisch beheizten Ofen. Die magnetischen Pulver wurden dem Magnesium vor dem Aufschmelzen beigegeben, je nach Versuch zwischen 10 und 40 Masse-%. Die Tiegelgröße betrug 100 ml. Nach dem Schmelzen wurden die Schmelzen noch 20 min verrührt. Bei einer Giesstemperatur zwischen 720 und 740 °C wurde die Schmelze in eine zylindrische Kokille vergossen. Die Kokillentemperatur betrug je nach Versuch zwischen 200 und 300°C, die Abkühlgeschwindigkeit betrug weniger als 10°C/s. Die stabförmigen Gussstücke (Proben) hatten einen Durchmesser von ca. 30 mm und eine Höhe von ca. 100 mm.

[0039] Es wurden alle Legierungsbeispiele (s.o. drei Legierungstypen, unterschiedliche Konzentrationen der Komponenten für die intermetallischen Phasen) auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht, ebenso wie Magnesium als Referenzmaterial. Hierfür wurden zylindrische Proben mit 30 mm Durchmesser und 60 mm Länge hergestellt. Vor der Magnetisierung wies keine Probe magnetische Eigenschaften auf. Die Proben wurden dann mittels magnetischer Felder mit einer Feldstärke von 540 kA/m längs magnetisiert. Nach der Magnetisierung wurde die in der Probe verbleibende magnetische Feldstärke mit Hilfe einer Hall-Sonde bestimmt.

[0040] In Fig. 1 ist das Ergebnis der Messung für Magnesium, das mit 20 Massen-% SmCo-Pulver auflegiert wurde, dargestellt.

[0041] Wie aus Fig. 1 zu erkennen ist, besitzt Magnesium mit einem Zusatz von 20 m.-% SmCo nach der Magnetisierung eine verbleibende magnetische Feldstärke von über 1000 A/m. Diese Untersuchungen wurden auch für die Vergleichsproben mit NdFeB und AlNiCo durchgeführt. Hier konnten allerdings keine magnetischen Eigenschaften, d.h. keine verbleibende magnetische Feldstärke, festgestellt werden. Es konnte somit gezeigt werden, dass Magnesiumlegierungen mit einem schmelzlegierten Zusatz von SmCo magnetische Eigenschaften besitzen.

[0042] Des Weiteren wurde gezeigt, dass nur das erfindungsgemässe Beispiel mit dem System SmCo sich vollständig in der Magnesiumschmelze löst und sich als magnetische Phase auf den Korngrenzen ausscheidet. Die magnetischen Pulver aus AlNiCo und NdFeB lösten sich nur anteilig auf und bildeten keine magnetischen Phasen. Die in der Magnesiummatrix verteilten Partikel dieser Stoffe sind, wie mittels ESMA-Line-Scans gezeigt wurde, an Ni bzw. Nd verarmt. Diese Partikelreste weisen keine magnetischen Eigenschaften mehr auf, ebenso wenig wie die neu gebildeten Phasen.

[0043] Fig. 3 zeigt einen metallographischen Schliff (Fig. 3a) und ESMA-Mappings für eine Magnesiumprobe mit 40 m.-% SmCo. Es ist zu erkennen, dass die SmCo-Phasen gleichmässig im Gussstück verteilt sind und sich auf den Korngrenzen ausgeschieden haben (Fig. 3b und 3c). Samarium und Cobalt haben sich praktisch vollständig in der Schmelze gelöst und an denselben Stellen in der Matrix ausgeschieden, was entscheidend ist, um überhaupt magnetische Phasen aus Samarium und Cobalt erhalten zu können.

[0044] Bei Magnesium mit NdFeB-Pulver hingegen wurde festgestellt, dass sich die Bestandteile des Pulvers nur anteilig aufgelöst haben. Während sich das Neodym gut in der Magnesiummatrix löst, können Eisen und Bor nur in sehr geringen Mengen in der Matrix nachgewiesen werden. Die Probe weist deshalb keine magnetischen Eigenschaften auf. Bei der Mg-AlNiCo-Probe löst sich lediglich Nickel in grösseren Mengen in der Magnesiummatrix. Hieraus kann geschlossen werden, dass gerade Cobalt und Nickel sich in der gewünschten Weise verhalten und in ferro- oder ferrimagnetischen Magnesiumlegierungen in Verbindung mit Seltenen Erden gut verwendet werden können.

2.) Beispiele für die Belastungssensorik, zu Stabilität und Speichereigenschaften

[0045] Es wurden folgende Beispiellegierungen hergestellt:

Tabelle 2

Zusammensetzungen der Beispiellegerungen für die Belastungsversuche

[0046]

Beispiel Nr.	Gehalt in Masse-%			
Beispiel 1	3,5 Co	2,7 Sm	0,1 Zr	ad 100 hp Mg
Beispiel 2	4,65 Co	3,72 Sm	0,1 Mn	ad 100 hp Mg
Beispiel 3	5,0 Co	5,0 Sm	–	ad 100 hp Mg

[0047] Alle Ausgangsmaterialien (Granulat) wurden gemeinsam bei 750 °C erschmolzen. Die Schmelze wurde jeweils in eine auf 200°C vorgewärmte Stahlkille im Niederdruckgussverfahren gegossen.

Die Beispiellegerungen wurden durch Strangpressen zu Rundprofilen mit einem Durchmesser von 10 mm umgeformt, und anschliessend wurden Zugproben mit einem Durchmesser von 4 mm nach DIN 50 125 aus dem Mittenlager in Pressrichtung entnommen.

Die Beispielproben wurden Zugversuchen nach DIN EN ISO 6 892 unterzogen. Die Zugeigenschaften wichen nur gering von denen einer Magnesium-Standardlegierung (ZE 10) ab.

Rp: 160–180 MPa; Rm: 220–240 MPa; A5: 3–10.

[0048] Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden die Proben mit einem Elektromagneten mit einer Feldstärke von 110 A/cm bei einem Polabstand von 400 mm magnetisiert. Alsdann wurden die Proben im Hinblick auf ihre Magnetisierung untersucht und Feldstärken im Bereich von 53 mA/cm bis 61 mA/cm festgestellt.

[0049] Daraufhin wurden die Proben mit einer Zugkraft von 80 MPa beaufschlagt und einer Wirbelstromanalyse unterzogen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt (Fig. 2a: Messung an reinem Magnesium (hp), Fig. 2b: Messung an Beispielprobe 3). Die Ergebnisse der Wirbelstrommessung zeigen, dass die erfindungsgemässen Legierungen für die Belastungssensitivität (mechanische Belastung, hier: Zug) grundsätzlich gut geeignet sind. Im Gegensatz zu reinem Magnesium konnte man bei dem erfindungsgemässen Werkstoff eine deutliche Veränderung des magnetischen Feldes erkennen, die auch stetig ist und so eindeutige Rückschlüsse auf die Belastung bei Feldstärkenmessung zulässt.

[0050] Hiernach wurden die Proben entmagnetisiert, indem die Proben im erwärmten Zustand wechselnden Magnetfeldern ausgesetzt wurden. Danach konnte keine magnetische Feldstärke mehr nachgewiesen werden.

[0051] Dieselben Proben wurden abermals mit dem oben angeführten Magnetisierungsverfahren magnetisiert und hatten anschliessend wiederum eine Feldstärke von 54 mA/cm bis 62 mA/cm. Anschliessend wurden die Proben auf 300 °C erhitzt und danach auskühlen gelassen. Es konnten wiederum dieselben Feldstärken gemessen werden, wie vor dem Erhitzen. In einem Dauerversuch von zwei Monaten verloren die Proben ihre Feldstärke nicht. Auch bei nochmaligem Erhitzen auf Temperaturen unterhalb 350 °C behielten die Proben ihre magnetische Feldstärke.

[0052] Die neue ferro- oder ferrimagnetische Magnesiumlegierung ist demnach in ihren Magnetischen Eigenschaften stabil und kann reproduzierbar in mehreren Zyklen magnetisiert und entmagnetisiert werden. Sie ist damit auch für die Datenspeicherung grundsätzlich geeignet.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer ferro- oder ferrimagnetischen Magnesiumlegierung mit magnetisierbaren intermetallischen Phasen durch Auflegieren einer Magnesiumlegierung oder von reinem Magnesium in der Schmelze mit den Legierungsbestandteilen für die magnetisierbaren intermetallischen Phasen bei einer Temperatur, bei der das Magnesium vollständig schmilzt und sich diese Bestandteile vollständig darin lösen, wobei als Bestandteile für die magnetisierbaren intermetallischen Phasen ausgewählt werden:
 - wenigstens ein Seltene-Erden-Element oder ein Seltene-Erden Mischmetall einerseits und
 - Cobalt (Co) und/oder Nickel (Ni) aus der Gruppe der ferromagnetischen Übergangsmetalle andererseits, in Form einer Mischung der Einzelemente, einer Vorlegierung oder einer Mischung von Vorlegierungen.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten a) und b) in einem Masse-%-Verhältnis von 1:9 bis 9:1 zueinander eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung durch Zugabe von 1 bis 12 Masse-% Seltene Erden (SE) und 1 bis 15 Masse-% Co und/oder Ni zur Magnesiumbasislegierung oder Reinstmagnesium hergestellt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Seltene-Erden-Element (SE) wenigstens ein Element aus der Gruppe der Lanthanoide und Yttrium ausgewählt wird, insbesondere Samarium (Sm).

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als ferromagnetisches Übergangsmetall Cobalt (Co) ausgewählt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens die folgenden Verfahrensschritte nacheinander ausgeführt werden:
Aufschmelzen der Ausgangsbestandteile bis zu einer Temperatur, bei der wenigstens das Magnesium vollständig schmilzt, sowie gegebenenfalls die Bestandteile für die magnetischen intermetallischen Phasen,
Halten der Temperatur bis zum Vollständigen Lösen oder Erschmelzen der Bestandteile der intermetallischen Phasen,
gleichmässiges Vermengen der Schmelze durch Konvektion oder zusätzliches Rühren,
Giessen in eine Form zur Bildung eines Gussteils.
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung des Gussteils.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Giessverfahren ein Kokillenguss-, Druckguss-, Niederdruckguss-, Schleuderguss-, Strangguss- oder Meltspinningverfahren oder ein Giessen mit verlorener Form ist.
9. Ferro- oder ferrimagnetische oder entsprechend magnetisierbare Magnesiumlegierung mit wenigstens 65 Masse-% Magnesium, 1,0 bis 12 Masse-% wenigstens eines Seltene-Erden-Elements oder Seltene-Erden-Mischmetalls, 1,0 bis 15 Masse-% Cobalt (Co) und/oder Nickel (Ni), Legierungsnebenbestandteilen im Anteil von in Summe 0 bis 20 Masse-% sowie unvermeidbaren Verunreinigungen im Anteilsbereich bis je 200 ppm.
10. Magnesiumlegierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Legierungsnebenbestandteil Lithium (Li) mit bis zu 15 Masse-% vorhanden ist.
11. Magnesiumlegierung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Magnesiumgehalt, sofern kein Lithium vorhanden ist, wenigstens 80 Masse-% beträgt.
12. Magnesiumlegierung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Legierungsnebenbestandteile erstarrungssteuernde und/oder feinkornbildende Zuschläge im Bereich von je 0,1 bis 5 Masse-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Masse-% vorhanden sind.
13. Magnesiumlegierung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Legierungsnebenbestandteil wenigstens ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Mangan (Mn), Zirkon (Zr), Bor (B), Calcium (Ca), und Beryllium (Be) vorhanden ist, vorzugsweise in einem Anteil von je 0,1 bis 1,0 Masse-%.
14. Magnesiumlegierung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens ein Seltene-Erden-Element oder Seltene-Erden Mischmetall einerseits und Kobalt und/oder Nickel aus der Gruppe der ferromagnetischen Übergangsmetalle andererseits im Masse-%-Verhältnis SE:Co/Ni von 1:9 bis 9:1 in der Legierung vorliegen.
15. Bauteil, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 gegossen wurde oder dass ein Teil des Bauteils aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 an einen Grundkörper aus Magnesium oder einer anderen Magnesiumlegierung angegossen wurde.
16. Verwendung der magnetischen Eigenschaften der Legierung nach einem der Ansprüche 9 bis 14 oder des Verfahrensprodukts nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder des Bauteils nach Anspruch 15 für die Datenspeicherung, Codierung und/oder Sensorik.

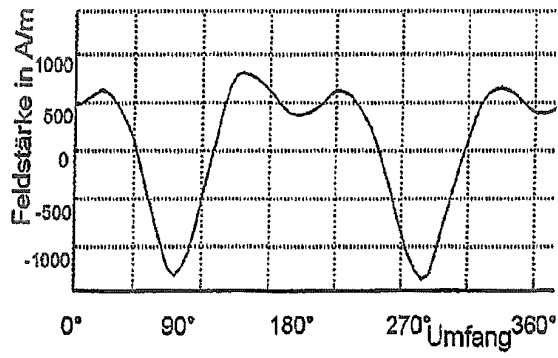


Fig. 1

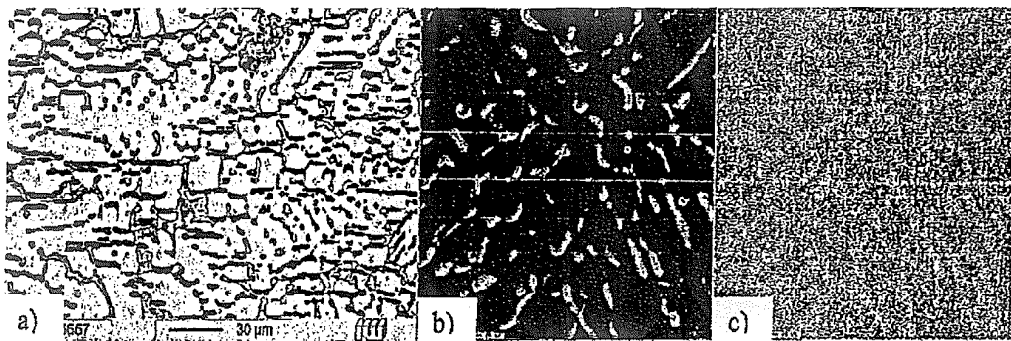


Fig. 3

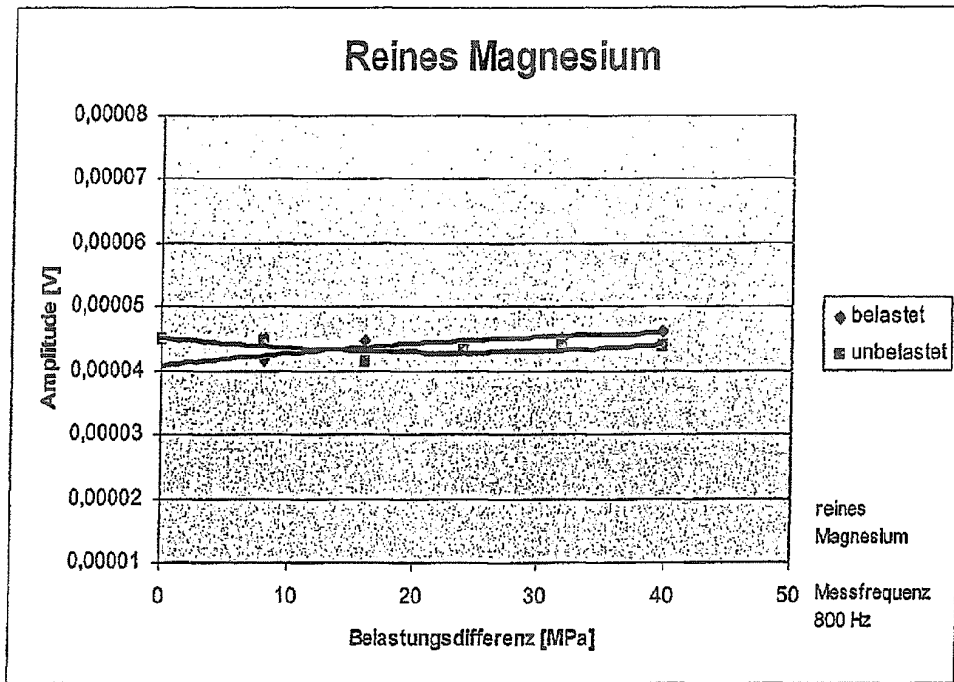


Fig. 2a

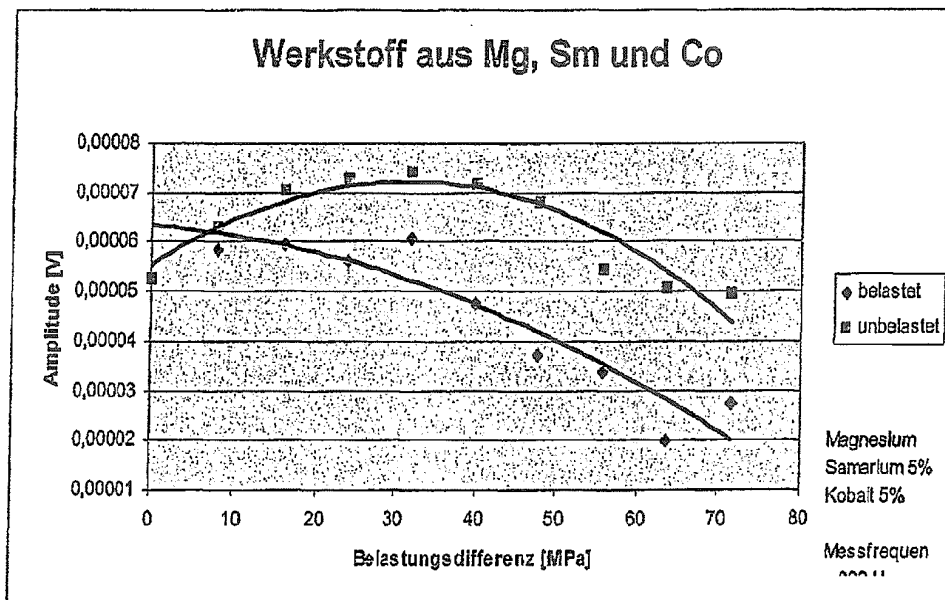


Fig. 2b