

(19)



(11)

EP 2 984 201 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
26.02.2020 Patentblatt 2020/09

(51) Int Cl.:
C22F 1/06 ^(2006.01) **C22C 23/00** ^(2006.01)
C22C 23/06 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14723691.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2014/000178

(22) Anmeldetag: **08.04.2014**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/166473 (16.10.2014 Gazette 2014/42)

(54) **VERFAHREN ZUR HESTELLUNG EINER ALUMINIUMFREIEN MAGNESIUMLEGIERUNG**

PROCESS FOR PRODUCTION OF ALUMINUM-FREE MAGNESIUM ALLOY

PROCEDE DE PRODUCTION D'UN ALLIAGE DE MAGNÉSIUM EXEMPT D'ALUMINIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **10.04.2013 DE 102013006169**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.2016 Patentblatt 2016/07

(73) Patentinhaber: **Bruhnke, Ulrich
71139 Ehningen (DE)**

(72) Erfinder:
• **BRUHNKE, Ulrich
71139 Ehningen (DE)**
• **ANDERSECK, Ralf
84104 Rudelzhausen (DE)**

(74) Vertreter: **Helge, Reiner
Patentanwalt
Feldstrasse 6
08223 Falkenstein (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A1-2013/034134 CN-A- 102 776 427
DE-A1-102009 038 449**

EP 2 984 201 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 Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer aluminiumfreien Magnesiumlegierung, die Verwendung zur Herstellung stranggepreßter, stranggegossener oder druckgegossener Halbzeuge bzw. Bauteile sowie von Blechen findet.

[0002] Magnesiumlegierungen sind Leichtbauwerkstoffe, die im Vergleich zu den Legierungen anderer Metalle ein sehr niedriges Gewicht haben und finden dort Anwendung, wo ein niedriges Gewicht eine bedeutsame Rolle spielt, insbesondere in der Kraftfahrzeugtechnik, im Motorenbau und in der Luft- und Raumfahrttechnik.

[0003] Bei sehr guten Festigkeitseigenschaften und einem geringen spezifischen Gewicht sind Magnesiumlegierungen als metallische Konstruktionsmaterialien vor allem für den Fahrzeug- und Flugzeugbau von hohem Interesse.

[0004] Gerade im Fahrzeugbau wird eine Reduzierung des Gewichts benötigt, da aufgrund steigender Komfort- und Sicherheitsstandards zusätzliche Elemente eingebaut werden. Auch ist der Leichtbau für die Konstruktion von energiesparenden Fahrzeugen von Bedeutung. Bei der Verarbeitung von Magnesiumwerkstoffen kommt den Verfahren - Urformen durch Druckgießen sowie Umformen durch Strangpressen, Schmieden, Walzen, Streck- oder Tiefziehen eine wachsende Bedeutung zu. Mit diesen Verfahren lassen sich Leichtbauteile herstellen, für die insbesondere im Fahrzeugbau wachsender Bedarf besteht.

[0005] Zum Stand der Technik gehören Legierungen mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften, insbesondere mit hoher Zugfestigkeit.

[0006] Bekannt ist aus der DE 806 055 eine Magnesiumlegierung, die durch eine Zusammensetzung von 0,5 bis 10 % Metalle der Gruppe Seltenerden, Rest Magnesium mit der Maßgabe, daß die Seltenerden sich wenigstens zu 50 %, vorzugsweise wenigstens zu 75 % aus Neodym, höchstens bis zu 25 % aus Lanthan und Cer getrennt oder zusammen und aus Praseodym und kleinen Mengen Samarium und Spuren der Elemente der Yttriumgruppe als Rest zusammensetzen, wobei eins oder mehrere der nachfolgenden Elemente Mangan, Aluminium, Calcium, Thorium, Quecksilber, Beryllium, Zink, Kadmium und Zirkon zugesetzt werden.

[0007] Aus der DE 42 08 504 A1 ist eine Magnesiumlegierung bekannt, die 2 bis 8 % Seltenerdmetalle enthält, wobei das Seltenerdmetall aus Samarium besteht.

[0008] Weitere bekannte Magnesiumlegierungen mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften umfassen Legierungen, welche Zink und Mischungen von Metallen Seltener Erden enthalten, die einen hohen Anteil an Cer aufweisen. Eine solche Legierung enthält etwa 4,5 Gew% Zink und etwa 1,0 Gew% Seltener Erden, welche einen hohen Anteil Cer aufweisen. Diese Legierungen können gute mechanische Eigenschaften erreichen, sind jedoch schlecht gießbar, so daß es schwierig ist, Teile von zufriedenstellender Qualität zu gießen. Bei kompli-

zierten zusammengesetzten teilen kann das Schweißen auf Schwierigkeiten stoßen.

[0009] Legierungen mit verbesserter Gießbarkeit können durch höhere Zusätze an Zink und Seltenen Erden erhalten werden. Diese neigen aber dazu, spröde zu sein. Dies kann durch eine hydrierende Behandlung vermieden werden, was aber die Herstellung verteuert.

[0010] Magnesiumlegierungen mit höherem Gehalt an Komponenten anderer Metalle, wie z.B. Aluminium und Zink, die an sich feinkörnig erstarren, liegen bezüglich ihrer Korrosionseigenschaften wesentlich schlechter als reines Magnesium oder Magnesium-Mangan-Legierungen.

[0011] Aus der DE 1 433 108 A1 ist eine siliciumhaltige, korrosionsbeständige Magnesiumlegierung mit feinkörnigen Erstarrungsgefüge bekannt. Neben Silicium sind der Magnesiumlegierung Mangan, Zink, Titan und als weitere Legierungskomponenten Aluminium, Kadmium und Silber zugesetzt.

[0012] Weitere Legierungen, die neben dem Hauptbestandteil Magnesium, Mangan und weitere Elemente wie Aluminium, Kupfer, Eisen, Nickel, Calcium u. a. enthalten, sind beispielsweise aus den DE 199 15 276 A1, DE 196 38 764 A1, DE 679 156, DE 697 04 801 T2, DE 44 46 898 A1 bekannt.

[0013] Die bekannten Magnesiumlegierungen weisen die unterschiedlichsten Nachteile auf.

[0014] Die US 6 544 357 offenbart eine Magnesium- und Aluminiumlegierung, die 0,1 oder 0,2 Gewichts% bis zu 30 oder 40 Gewichts% La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ti, V, Cr, Mu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Al, Ga, Si, B, Be, Ge, und Sb, nebst anderen Elementen, enthalten. Die Bandbreite der Legierungen, die hier möglicherweise hergestellt werden könnten, ist so breitgefächert und unüberschaubar, dass es für einen Fachmann unmöglich ist, bei der Legierung, die im nachfolgenden beansprucht wird, anzugelangen.

[0015] Bei Anwesenheit von Calcium können Warmrisse nach dem Gießen in einem Gußverfahren mit hoher Abkühlgeschwindigkeit, beispielsweise beim Spritzguß, entstehen. Bei Legierungen, die Magnesium-Aluminium-Zink-Mangan- bzw. Magnesium-Aluminium-Mangan enthalten, vermindert sich die Festigkeit bei höheren Temperaturen.

[0016] Insgesamt verschlechtert sich das Umformverhalten, die Schweißbarkeit oder die Korrosionsbeständigkeit.

[0017] Die Kaltverformbarkeit der gebräuchlichsten Magnesiumlegierungen ist aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur und der geringen Duktilität begrenzt. Die meisten Magnesiumlegierungen verhalten sich bei Raumtemperatur spröde. Für bestimmte Umformverfahren zur Herstellung von Halbzeugen aus Magnesiumlegierungen ist neben einer hohen Zugfestigkeit ein duktileres Verhalten notwendig. Durch eine höhere Duktilität ist ein verbessertes Umform- und Deformationsverhalten möglich, gegebenenfalls auch eine höhere Festigkeit und Zähigkeit.

[0018] Viele der bekannten Magnesiumlegierungen

weisen mit dem Herstellzustand stark variierende Eigenschaften auf. Ein weiterer Nachteil bei der Herstellung von Magnesiumlegierungen liegt darin, daß metallisches Mangan in der Magnesiumschmelze schwer löslich bzw. einen langen Zeitraum benötigt, um in Lösung zu gehen.

[0019] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer aluminiumfreien Magnesiumlegierung anzugeben, die für die Herstellung von Blechen, Schweißdraht, Strangpreß- und/oder Druckgußprofilen bzw. -bauteilen geeignet ist, das heißt, die gute Verformungseigenschaften, eine hohe Korrosionsbeständigkeit, verbesserte Schweißbarkeit, hohe Streckgrenze sowie eine gute Kaltumformbarkeit besitzt.

[0020] Erfindungsgemäß wird dies gelöst durch Verfahren nach Anspruch 1 oder 2.

[0021] Als Manganverbindungen wird Mangan (II) Chloride eingesetzt.

[0022] Als Phosphorverbindung wird Mozanite eingesetzt.

[0023] Phosphor erhöht in Legierungen die Zugfähigkeit, die Härte und die Korrosionsbeständigkeit.

[0024] Die Magnesiumlegierung weist eine Streckgrenze $R_p 0,2$ von mindestens 120 Mpa auf sowie gute Festigkeitseigenschaften über einen größeren Temperaturbereich und einen hohen Kriechwiderstand, bei einer ausreichenden Verformbarkeit.

[0025] Die so hergestellte Magnesiumlegierung kann Anwendung finden, für die Herstellung von Blechen, Halbzeugen oder Strangpreß- und/oder Druckgußteilen und -profilen sowie zur Herstellung von Schweißdrähten. Daraus können dann spezielle Teile, vorzugsweise für die Anwendung im Fahrzeugbau, Zugbau, Schiffbau und Flugzeugbau, wie Sitz-, Fenster- oder Türrahmen, Fahrzeugaußenhäute, Gehäuse, Träger, Halterungen, Stützen und andere Kleinteile hergestellt werden.

[0026] Eine Magnesiumlegierung für die Verarbeitung auf Strangpreßanlagen ergibt sich, wenn diese aus aluminiumfreien Magnesium durch Zugabe von 1,0 Gew% Cer, 0,5 Gew% Lanthan, 0,10 Gew% Scandium und 2,0 Gew% Mangan (II) Chlorid hergestellt wird.

[0027] Eine weitere Magnesiumlegierung ergibt sich, wenn diese aus aluminiumfreien Magnesium durch Zugabe von 1,0 Gew% Cer, 0,5 Gew% Lanthan, und 2,0 Gew% Mangan (II) Chlorid sowie 0,1 Gew% Monazit hergestellt wird.

[0028] Die Legierungen mit dieser Zusammensetzung zeichnen sich durch eine gute Korrosionsbeständigkeit, ein verbessertes Kaltumformverhalten, ein geringeres Warmkriechverhalten sowie durch eine hohe Streckgrenze aus.

[0029] Diese Magnesiumlegierung kann insbesondere für die Herstellung von Blechen, von Strangpreß- und/oder Druckgußprofilen bzw. -bauteilen sowie für gezogene Schweißdrähte verwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer aluminiumfreien Magnesiumlegierung durch Zugabe von 1.0 Gew.% Cer, 0.5 Gew.% Lanthan, 0.10 Gew.% Scandium und 2.0 Gew.% Mangan(II)Chlorid zu aluminiumfreiem Magnesium.
2. Verfahren zur Herstellung einer aluminiumfreien Magnesiumlegierung durch Zugabe von 1.0 Gew.% Cer, 0.5 Gew.% Lanthan, 2.0 Gew.% Mangan(II)chlorid sowie 0.1 Gew.% Monazit zu aluminiumfreiem Magnesium.

Claims

1. Process for producing an aluminium-free magnesium alloy by adding 1.0 mass% Cerium, 0.5 mass% Lanthanum, 0.10 mass% Scandium and 2.0 mass% Manganese(II) chloride to aluminium-free magnesium.
2. Process for producing an aluminium-free magnesium alloy by adding 1.0 mass% Cerium, 0.5 mass% Lanthanum, 2.0 mass% Manganese(II) chloride and 0.1 mass% Monazite to aluminium-free magnesium.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un alliage de magnésium sans aluminium par addition de 1,0 % mas Cérium, 0,5 % mas Lanthane, 0,10 % mas Scandium et 2,0 % mas Chlorure de manganèse(II) au magnésium sans aluminium.
2. Procédé de fabrication d'un alliage de magnésium sans aluminium par addition de 1,0 % mas Cérium, 0,5 % mas Lanthane, 2,00 % mas Chlorure de manganèse(II) et 0,1 % mas Monazite au magnésium sans aluminium.

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

- DE 806055 [0006]
- DE 4208504 A1 [0007]
- DE 1433108 A1 [0011]
- DE 19915276 A1 [0012]
- DE 19638764 A1 [0012]
- DE 679156 [0012]
- DE 69704801 T2 [0012]
- DE 4446898 A1 [0012]
- US 6544357 B [0014]