



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 457 380 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91200911.5**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 23/00**

22 Anmeldetag: **17.04.91**

30 Priorität: **16.05.90 DE 4015741**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.91 Patentblatt 91/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)**

72 Erfinder: **Schmid, Eberhard E., Dr.
Iglauer Strasse 2e
W-8755 Aizenau(DE)
Erfinder: von Oldenburg, Kersten
Nordenscheid Strasse 5
W-5620 Velbert 1(DE)
Erfinder: Frommeyer, Georg, Prof. Dr.
Karl-Zuckmayer-Strasse 38
W-4006 Erkrath 1(DE)**

54 Verfahren zur Herstellung von Magnesiumdisilizid enthaltenden Legierungen.

57 Bei einem Verfahren zur schmelzmetallurgischen Herstellung feinkörniger, heterogener, duktiler Mg₂Si enthaltender Legierungen wird zur Erzeugung der Korngröße der primär erstarrenden Mg₂Si-Kristallite von < 30 µm die Legierungsschmelze mit 0,05 bis 2,00 Gew.-% Phosphor dotiert.

EP 0 457 380 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schmelzmetallurgischen Herstellung feinkörniger, heterogener, duktiler Mg₂Si enthaltender Legierungen, bei denen die intermetallische Mg₂Si-Phase primär erstarrt.

Werkstoffe auf der Basis intermetallischer Phasen vereinigen in sich metallische und keramische Eigenschaften, wie z.B. gute thermische Leitfähigkeit, hohe Schmelztemperatur und teilweise befriedigende Duktilität, so daß sie als geeignet erscheinen, den Bereich zwischen den konventionellen metallischen Hochtemperatur-Werkstoffen und den hochtemperaturfesten, aber spröden Keramiken auszufüllen.

Dies betrifft insbesondere Gasturbinen und Brennkraftmaschinen, bei denen verbesserte Werkstoffe eine Erhöhung der Betriebstemperaturen und dementsprechend des thermischen Wirkungsgrades ermöglichen können, sowie den chemischen Anlagenbau für Prozesse bei hohen Temperaturen und mit aggressiven Stoffen. Wegen der daraus resultierenden besseren Energieausnutzung ist dies von weitreichender Bedeutung.

Die bisherigen Überlegungen zu Werkstoffen auf der Basis intermetallischer Phasen zielen vorzugsweise auf Anwendungen wie Gasturbinenschaukeln mit Einsatztemperaturen von $\geq 1100^\circ\text{C}$. Deshalb wurden bisher vor allem höher schmelzende Verbindungen ins Auge gefaßt, wie z.B. TiAl mit einem Schmelzpunkt von 1460°C und NiAl mit einem Schmelzpunkt von 1638°C . In Kolben-Brennkraftmaschinen sind aber die Bauteiltemperaturen viel niedriger, sie liegen derzeit z.B. bei ca. 300°C am Kolbenboden und können aufgrund verschiedener Randbedingungen nicht beliebig erhöht werden. Bereits eine Temperaturerhöhung an besonders hoch belasteten Stellen um 100 bis 200°C würde jedoch einen erheblichen Fortschritt bedeuten. Keramische Werkstoffe sind dafür zwar geeignet, sie erhöhen vor allem jedoch in unerwünschtem Maß das Gewicht, sind nur mit einem erheblichen Aufwand formbar und ihre Herstellung ist mit beachtlichen Kosten verbunden.

Eine gegenüber herkömmlichen Leichtmetallwerkstoffen verbesserte Warmfestigkeit bei vergleichsweise niedriger Dichte, gute Formbarkeit und einfache Herstellung besitzt die intermetallische Phasenlegierung Mg₂Si gemäß DE 37 02 721 A, die einen Schmelzpunkt von 1092°C , eine Dichte von $1,95\text{ g/cm}^3$ und einen praktisch verschwindenden Homogenitätsbereich aufweist.

Da Mg₂Si eine hohe Härte HV von 450 bei Raumtemperatur und von 180 bei 360°C , eine geringe thermische Ausdehnung von $7 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur und $12 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ bei 360°C und eine gute Heißgaskorrosionsbeständigkeit aufweist, eignet sich dieser Werkstoff ausgezeichnet für die Herstellung von hohen thermisch-mechani-

5 schen Belastungen ausgesetzten Bauteilen von Brennkraftmaschinen, insbesondere jedoch für die Herstellung von den Brennraum von Brennkraftmaschinen begrenzenden Bauteilen, vorzugsweise Kolben. Die Druckfestigkeit von Mg₂Si beträgt bei Raumtemperatur 1600 mPa.

Um die Sprödigkeit der aus Mg₂Si hergestellten Formkörper zu verringern bzw. deren Duktilität zu verbessern, ist eine Kornfeinung angebracht, die sich durch den Zusatz von bis zu 42 Gew.-% Aluminium und/oder bis zu 22 Gew.-% Silizium erreichen läßt.

Eine vorzugsweise Zusammensetzung der Mg₂Si-Legierung besteht im Dreistoffsystem Aluminium-Magnesium-Silizium in der durch die eutektische Rinne, den quasibinären Schnitt und durch 42 Gew.-% begrenzten Fläche. Die Duktilität kann ferner dadurch verbessert werden, daß das Silizium durch 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer der Elemente Germanium, Zinn, Blei oder durch Elemente mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften substituiert ist.

Ein feinkörniges Gefüge läßt sich auch dadurch einstellen, daß dem Mg₂Si 0,01 bis 1 Gew.-% Kristallisatoren wie Bor, Titan, Lithium, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram einzeln oder zu mehreren zugesetzt sind.

Die Härte von Mg₂Si läßt sich durch den Zusatz von Nickel, Kupfer und/oder Cer erhöhen.

Die schmelzmetallurgische Herstellung von Mg₂Si-Legierungen erfolgt unter Verwendung üblicher Tiegelwerkstoffe in inerte Atmosphäre und mit einer Schmelzüberhitzung von 20 bis 50°C . Als Werkstoff für die Kokillen kommt insbesondere Eisen oder Kupfer in Betracht.

Die auf diese Weise hergestellten Mg₂Si-Legierungen weisen eine dendritische Erstarrungsform der Mg₂Si-Kristallite mit maximalem mittleren Korndurchmessern von ca. $200\text{ }\mu\text{m}$ auf. Heterogene Mg₂Si-Legierungen in Kombination mit Leichtmetallen wie z.B. Aluminium und Magnesium besitzen zudem eine deutlich inhomogene Verteilung dieser Kristallite in der Aluminium- bzw. Magnesiummatrix. Aufgrund der hohen Gaslöslichkeit der genannten Legierungskomponenten, insbesondere für Wasserstoff, sind die übereutektischen Konzentrationen nicht einfach herstellbar. Darüber hinaus neigen solche Mg₂Si-Legierungen trotz einer hohen Abkühlgeschwindigkeit von mehr als $10^4\text{ K} \times \text{s}^{-1}$ insbesondere in Kupferkokillen bei Mg₂Si-Gehalten von über 30 Mol.-% zu starker Gasporosität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die schmelzmetallurgische Herstellung Mg₂Si enthaltender Legierungen so zu gestalten, daß die dendritische Struktur der Mg₂Si-Kristallite unterdrückt und die maximale Korngröße der Mg₂Si-Kristallite auf Werte unter $30\text{ }\mu\text{m}$ reduziert wird.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß die Mg_2Si enthaltende Legierungsschmelze mit 0,05 bis 2,00 Gew.-% Phosphor dotiert wird. Während der Erstarrung der Legierungsschmelze bilden sich kleinste Phosphor enthaltende Keime, an denen primär sich bildende Mg_2Si -Kristallite erstarrten, wodurch die maximale Korngröße der Mg_2Si -Kristallite auf eine Größe von maximal 30 μm , vorzugsweise 13 bis 15 μm , reduziert wird. Dabei kann es zu einer Kornfeinung durch die Bildung heterogener, keimbildender, in der Legierungsschmelze feindispers vorliegender Phosphide kommen, an denen während der Erstarrung Mg_2Si -Kristallite über eine peritektische Reaktion kristallisieren und auf diesem Wege zusätzlich eine Kornfeinung bewirken.

Die Dotierung der Mg_2Si enthaltenden Legierungsschmelze mit 0,15 bis 0,30 Gew.-% Phosphor führt zu optimaler Kornfeinung der Mg_2Si -Kristallite in dem Legierungsgefüge. Bereits bei einem Phosphorgehalt von weniger als 0,15 Gew.-% beginnt die kornfeinende Wirkung des Phosphors leicht abzunehmen, so daß bei der Erstarrung der Legierung die mittlere maximale Korngröße der Mg_2Si -Kristallite anwächst und damit deren dendritische Erstarrungsstruktur zunimmt. Im Bereich unterhalb einer Phosphordotierung von 0,05 Gew.-% ist keinerlei kornfeinende Wirkung mehr zu beobachten.

Um ein Abdampfen des einen hohen Dampfdruck besitzenden Phosphors aus der Mg_2Si -Schmelze zu vermeiden, ist es angebracht, Phosphor in gekapselter Form in die Legierungsschmelze einzubringen.

Im Rahmen der weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Mg_2Si enthaltende Legierungsschmelzen mit mehr als 30 Mol-% Mg_2Si mit > 0,3 bis 2,0 Gew.-% Phosphor dotiert, um eine Herabsetzung der Gasporosität des Legierungsgefüges zu erreichen.

Der Phosphor kann ganz oder teilweise durch phosphorhaltige Vorlegierungen eutektischer Zusammensetzung, wie CuP oder dergleichen, und phosphorhaltige Salze, wie Phosphide, Phosphite, Phosphate oder dergleichen, ersetzt sein. Um eine verbesserte Aushärtung zu erzielen, kann nach einem weiteren Erfindungsmerkmal die Mg_2Si enthaltende Legierungsschmelze mit bis zu 5 Gew.-% Kupfer legiert sein.

Bei höheren Temperaturen oder Überhitzungen der Mg_2Si enthaltenden Legierungsschmelze setzt eine Abdampfung des durch eine Reaktion zwischen dem gelösten Wasserstoff und Phosphor gebildeten Phosphids ein und führt zu einer Herabsetzung des Wasserstoffgehalts der Legierungsschmelze. Diese Abdampfung muß so weit kontrolliert werden, daß eine Verarmung der Schmelze unter die für eine kornfeinende Wirkung erforderli-

che Phosphorkonzentration nicht stattfindet.

Um die Aushärtung der hergestellten Mg_2Si -Legierung zu verbessern, kann es angebracht sein, die Legierungsschmelze mit bis zu 5,0 Gew.-% Kupfer zu dotieren. Bei einem Kupfergehalt von mehr als 5 Gew.-% tritt eine Versprödung ein, die Korrosionsbeständigkeit nimmt ebenso wie die Temperaturbeständigkeit ab.

Eine vorzugsweise Zusammensetzung der Mg_2Si enthaltenden Legierungsschmelze besteht in Zusätzen von 1 bis 85 Gew.-% Aluminium und/oder 2 bis 58 Gew.-% Silizium.

Zur Herstellung von Formkörpern aus der Mg_2Si enthaltenden Legierungsschmelze werden die Legierungskomponenten in einem Tiegel aus herkömmlichen Werkstoffen, wie Kohle oder Tonerde/Graphit, erschmolzen und mit einer Schmelzeüberhitzung - zur Erzielung eines verbesserten Rühreffekts und einer verbesserten Vergießbarkeit - von 20 bis 50 °C, vorzugsweise im Inertgasstrom, in Wasser gekühlten Kokillen aus üblichen Werkstoffen, wie Kupfer oder Eisen, vergossen.

Einer Magnesiumschmelze werden nacheinander 42 Gew.-% Aluminium, 1 Gew.-% Phosphor in gekapselter Form und 22 Gew.-% Silizium zugesetzt und die Legierungsschmelze auf 874 °C, d.h. 50 °C über ihrem Liquiduspunkt in einem Tonerde/Graphit-Tiegel erhitzt. Die Schmelze wird in einem Inertgasstrom in Kokillen zur Herstellung von Kolben für Brennkraftmaschinen gegossen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur schmelzmetallurgischen Herstellung feinkörniger, heterogener, duktiler Mg_2Si enthaltender Legierungen, bei denen die intermetallische Mg_2Si -Phase primär erstarrt, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschmelze mit 0,05 bis 2,00 Gew.-% Phosphor dotiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschmelze mit 0,15 bis 0,30 Gew.-% Phosphor dotiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschmelze mit mehr als 30 Mol-% Mg_2Si mit > 0,3 bis 2,0 Gew.-% Phosphor dotiert wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierungsschmelze Phosphor in gekapselter Form zugesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphor ganz

oder teilweise durch eine phosphorhaltige Vorlegierung eutektischer Zusammensetzung, wie CuP oder dergleichen, ersetzt ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphor ganz oder teilweise durch phosphorhaltiges Salz, wie Phosphid, Phosphit, Phosphat oder dergleichen, ersetzt ist. 5
- 10
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschmelze mit bis zu 5 Gew.-% Kupfer dotiert wird. 15
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierungsschmelze 0,5 bis 85 Gew.-% Aluminium und/oder 2 bis 58 Gew.-% Silizium enthält. 20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	DE-A-3 702 721 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Patentansprüche 1-3 * - - -	1	C 22 C 23/00
A	SU-A-4 925 82 (KHOUDOKORMOV et al.) * Das ganze Dokument * - - -	1	
A	AT-A-1 596 79 (MITSCHE et al.) * Das ganze Dokument * - - - - -	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 22 C
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 01 August 91	Prüfer LIPPENS M.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	