



(11) **EP 3 670 691 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2020 Patentblatt 2020/26

(51) Int Cl.:
C22C 23/00 (2006.01) C22C 23/02 (2006.01)
C22C 23/06 (2006.01) C22F 1/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19212085.5**

(22) Anmeldetag: **28.11.2019**

(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
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **LKR Leichtmetallkompetenzzentrum Ranshofen GmbH**
5282 Ranshofen (AT)

(72) Erfinder: **Gneiger, Stefan**
3351 Weistrach (AT)

(74) Vertreter: **Wirnsberger & Lerchbaum Patentanwälte OG**
Mühlgasse 3
8700 Leoben (AT)

(30) Priorität: **18.12.2018 AT 511272018**

(54) **MAGNESIUMBASISLEGIERUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN**

(57) Die Erfindung betrifft eine Magnesiumbasislegierung. Um eine Magnesiumbasislegierung zu erreichen, welche sowohl eine hohe Festigkeit als auch eine hohe Dehnbarkeit aufweist, ist vorgesehen, dass die Magnesiumbasislegierung aufweist (in Gew.-%):
in einem ersten Anteil Magnesium,
in einem zweiten Anteil mehr als 10,0 % Aluminium,
einen dritten Anteil eines oder mehrerer Elemente, welcher mit Aluminium zumindest eine erste Phase bildet,

optional mehr als 0,0 bis 1,0 % Zink,
Rest Magnesium und herstellungsbedingte Verunreinigungen,
wobei die Magnesiumbasislegierung eine Mg₁₇Al₁₂-Phase enthält und eine Bildungstemperatur der ersten Phase größer ist als eine Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Magnesiumbasislegierung.

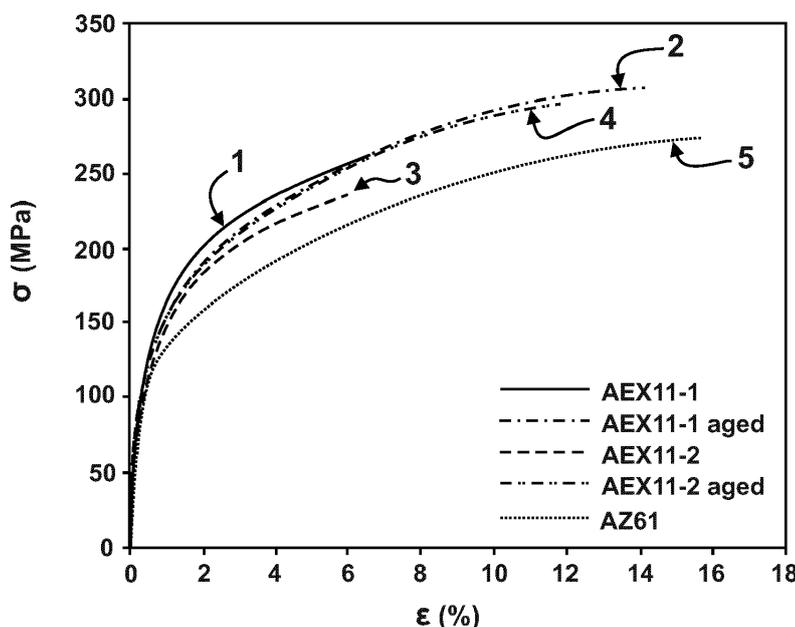


Fig. 5

EP 3 670 691 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Magnesiumbasislegierung.

[0002] Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Magnesiumbasislegierung.

5 [0003] Magnesiumbasislegierungen stellen häufig eingesetzte Gusslegierungen dar und finden im Besondern breite Anwendung im Bereich der Automobilindustrie. Vor allem für Druckgussverfahren, additive Fertigungsverfahren oder Thixomolding-Verfahren haben sich Mg-Al-Legierungen bewährt, da diese neben guten mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur insbesondere eine hohe Eignung für eine Gießbarkeit durch eine Ausbildung eines Eutektikums bzw. einer eutektischen Phase bei etwa 437 °C aufweisen. Das Eutektikum wird dabei mit einer intermetallischen

10 Mg₁₇Al₁₂-Phase gebildet ($\alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), welche eine Festigkeit der Legierung erhöht, gleichzeitig aber eine Dehnbarkeit der Legierung reduziert.

[0004] Gebräuchlich sind Mg-Al-Legierungen mit einem Al-Anteil zwischen 2 Gew.-% und 9 Gew.-%. Bekannte Legierungen sind beispielsweise AZ61 (Mg-Al6%-Zn1%) oder AZ91 (Mg-Al9%-Zn1%), bezeichnet gemäß fachüblicher Kurzbezeichnung nach ASTM-Standard, wobei die Anteile jeweils in Gew.-% angegeben sind. Der übliche Al-Anteil von

15 Mg-Al-Legierungen zwischen 2 Gew.-% und 9 Gew.-% ist dadurch erklärbar, dass mit höherem Al-Anteil ein höherer Anteil der Mg₁₇Al₁₂-Phase gebildet wird und dadurch eine Dehnbarkeit der Legierung stetig weiter reduziert wird. Anwendbare Mg-Al-Legierungen weisen daher in der Regel einen Al-Anteil von weniger als 10,0 Gew.-% auf. Magnesiumbasislegierungen, welche für einen Druckguss und/oder für additive Fertigungsverfahren geeignet sind, zeigen deshalb meist entweder eine gute Festigkeit oder eine hohe Dehnbarkeit, sowohl eine gute Festigkeit als auch eine hohe

20 Dehnbarkeit wird selten erreicht und stellt einen üblichen Zielkonflikt dar.

[0005] Hier setzt die Erfindung an. Aufgabe der Erfindung ist es, eine Magnesiumbasislegierung anzugeben, welche sowohl eine große Festigkeit als auch eine große Dehnbarkeit aufweist und sich insbesondere für Druckgussverfahren oder additive Fertigungsverfahren eignet.

25 [0006] Weiter ist es ein Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Magnesiumbasislegierung anzugeben.

[0007] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Magnesiumbasislegierung, aufweisend (in Gew.-%) in einem ersten Anteil Magnesium, in einem zweiten Anteil mehr als 10,0 % Aluminium, einen dritten Anteil eines oder mehrerer Elemente, welcher mit Aluminium zumindest eine erste Phase bildet,

30 optional mehr als 0,0 bis 2,0 % Zinn, Rest Magnesium und herstellungsbedingte Verunreinigungen, wobei die Magnesiumbasislegierung eine Mg₁₇Al₁₂-Phase enthält und eine Bildungstemperatur der ersten Phase größer ist als eine Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase.

35 [0008] Grundlage der Erfindung ist die Idee, den festigkeitssteigernden Effekt von Aluminium in einer Magnesiumbasislegierung zu nutzen, also vergleichsweise hohe Al-Anteile in der Magnesiumbasislegierung vorzusehen, gleichzeitig aber einen Anteil der intermetallischen Mg₁₇Al₁₂-Phase zu reduzieren, um auf diese Weise eine mögliche Reduktion einer Dehnbarkeit der Magnesiumbasislegierung zu verringern. Indem ein dritter Anteil eines oder mehrerer Elemente vorgesehen ist, welcher mit Aluminium eine erste Phase bildet, und eine Bildungstemperatur der ersten Phase größer ist als eine Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase bzw. des Eutektikums mit der Mg₁₇Al₁₂-Phase, ist ein Anteil des Aluminiums in der ersten Phase gebunden und steht deshalb für eine Bildung einer Mg₁₇Al₁₂-Phase nicht mehr im vollen

40 Ausmaß zur Verfügung. Dadurch reduziert sich also der Anteil von gebildeter Mg₁₇Al₁₂-Phase bzw. eutektischer Phase, welche mit Mg₁₇Al₁₂-Phase gebildet ist, wodurch ein negativer Einfluss der Mg₁₇Al₁₂-Phase auf die Dehnbarkeit reduziert ist. Gleichzeitig trägt aber die erste Phase, welche mit Aluminium gebildet ist, zur Festigkeit der Magnesiumbasislegierung bei. Vorteilhaft ist es, wenn dabei die erste Phase eine günstige Morphologie hinsichtlich derer mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer hohen Festigkeit bzw. Dehnbarkeit, aufweist. Hierzu ist es beispielsweise günstig, wenn die erste Phase als nicht zusammenhängende Struktur, bevorzugt in Form von überwiegend isolierten Inseln, ausgebildet ist und/oder Ausscheidungen der ersten Phase eine möglichst kleine Größe aufweisen und/oder Ausscheidungen der ersten Phase eine runde oder blockförmige Gestalt aufweisen, wie nachstehend im Detail erläutert ist. Auf diese Weise wird demnach erreicht, dass die Magnesiumbasislegierung sowohl eine große Festigkeit als auch eine große Dehnbarkeit

45 aufweist.

[0009] Der Al-Anteil stellt dabei zweckmäßig nach Magnesium den höchsten Anteil eines Elementes in der Magnesiumbasislegierung dar. Die Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase bzw. des Eutektikums mit der Mg₁₇Al₁₂-Phase liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 437 °C, wie dies aus einem binären Phasendiagramm von Mg-Al, dargestellt in Fig. 1, entnommen werden kann.

55 [0010] Die Mg₁₇Al₁₂-Phase und deren Bildungstemperatur beziehen sich erfindungsgemäß insbesondere auf jene Mg₁₇Al₁₂-Phase, welche im Rahmen einer Bildung eines Eutektikums ($\alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) bei einem Abkühlen der Mg-Al-Legierung gebildet wird. Es ist dem Fachmann verständlich, dass bei einem realen Erstarrungsprozess einer Mg-Al-Legierung, besonders aufgrund einer geringen Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium in Magnesium, geringe Anteile

von Mg₁₇Al₁₂ schon bei höheren Temperaturen, beispielsweise schon bei einer Solidustemperatur der Mg-Al-Legierung, ausgeschieden werden können. Verständlicherweise fallen solche Anteile erfindungsgemäß nicht unter den verwendeten Begriff Mg₁₇Al₁₂-Phase und stellen entsprechend auch keine Limitierung für die erfindungsgemäße Magnesiumbasislegierung dar.

5 **[0011]** Zweckmäßig ist vorgesehen, dass der dritte Anteil mit Aluminium mehrere unterschiedliche erste Phasen bildet, deren Bildungstemperaturen größer als die Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase sind. Dies ermöglicht ein differenziertes Einstellen der gewünschten Festigkeit sowie Dehnbarkeit der Magnesiumbasislegierung. Hierzu können, wie nachfolgend erläutert, unterschiedliche Elemente für eine Bildung der ersten Phase bzw. mehrerer erster Phasen verwendet werden. Insbesondere Seltenerdmetalle (RE) und/oder Calcium (Ca) haben sich zur Bildung der ersten Phase als günstig erwiesen.

10 **[0012]** Mit Vorteil ist zur Erreichung einer ausgeprägten Festigkeit vorgesehen, dass der dritte Anteil die zumindest erste Phase zumindest mit einem Anteil von Aluminium bildet, welcher im zweiten Anteil 10 Gew.-% Aluminium übersteigt. Der dritte Anteil bildet damit also mit mindestens dem zweiten Anteil von Aluminium abzüglich 10,0 Gew.-% Aluminium die zumindest eine erste Phase. Es stehen dann maximal 10,0 Gew.-% Aluminium für eine Bildung einer Mg₁₇Al₁₂-Phase zur Verfügung, da der übrige Anteil von Aluminium in der zumindest ersten Phase gebunden ist. Der negative Einfluss der Mg₁₇Al₁₂-Phase auf die Dehnbarkeit ist dadurch auf ein praktikables Maß reduziert.

15 **[0013]** Der dritte Anteil eines oder mehrere Elemente kann grundsätzlich mit allen Elementen, abgesehen von Magnesium und Aluminium, gebildet sein, welche gemeinsam mit Aluminium eine erste Phase bilden, deren Bildungstemperatur größer ist als jene der Mg₁₇Al₁₂-Phase, um einen Anteil der Mg₁₇Al₁₂-Phase bzw. des Eutektikums mit der Mg₁₇Al₁₂-Phase zu reduzieren.

20 **[0014]** Es hat sich gezeigt, dass es für eine große Festigkeit und große Dehnbarkeit günstig ist, wenn der dritte Anteil mit einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Seltenerdmetallen (RE), Scandium, Calcium, Strontium, Barium, Zirkonium, Mangan und/oder Lithium gebildet ist. Dabei haben sich folgende zugehörige Gehaltsbereiche (in At.-%) als besonders geeignet erwiesen:

- 25
- mehr als 0,0 bis 3,0 % Seltenerdmetalle, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,5 At.-% Seltenerdmetalle und/oder
 - mehr als 0,0 bis 1,0 % Sc, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,33 At.-% Sc und/oder
 - 30 mehr als 0,0 bis 3,0 % Ca, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,5 At.-% Ca und/oder
 - mehr als 0,0 bis 1,5 % Sr, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,25 At.-% Sr und/oder
 - mehr als 0,0 bis 3,0 % Ba, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,25 At.-% Ba und/oder
 - mehr als 0,0 bis 1,0 % Zr, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,5 At.-% Zr und/oder
 - mehr als 0,0 bis 1,0 % Mn, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 0,625 At.-% Mn und/oder
 - 35 mehr als 0,0 bis 6,0 % Li, bevorzugt nach Maßgabe eines Mindestzugabefaktors von etwa 1,0 At.-% Li.

[0015] Der Mindestzugabefaktor definiert dabei einen Mindestanteil eines jeweiligen Elementes zur Bindung von 1,0 At.-% Aluminium durch das jeweilige Element in der zumindest ersten Phase. Ein bevorzugt vorgesehener Anteil eines Elementes des dritten Anteiles ergibt sich somit, indem der durch das Element in der ersten Phase zu bindende Anteil von Aluminium mit dem Mindestzugabefaktor des Elementes multipliziert wird. Dabei kann zur Bindung eines Anteiles von Aluminium in der zumindest ersten Phase die erste Phase mit einem der vorgenannten Elemente, insbesondere entsprechend dem Mindestzugabefaktor des Elementes, gebildet sein oder mit mehreren der vorgenannten Elemente, wobei sich der in der ersten Phase zu bindende Anteil des Aluminiums dann insbesondere auf die mehreren Elemente entsprechend deren jeweiligen Mindestzugabefaktoren aufteilt.

40 **[0016]** Soll beispielsweise mit dem dritten Anteil ein Anteil von 2 At.-% Aluminium in der ersten Phase gebunden sein, kann dies vorteilhaft erfolgen, indem der dritte Anteil mit Scandium und Mangan derart gebildet ist, dass (in At.-%) vorgesehen ist:

- 45
- Scandium mit einem Anteil von $1,3 \% \times 0,33 \% = 0,43 \text{ At.-%}$ und
 - 50 Mangan mit einem Anteil von $0,7 \% \times 0,625 \% = 0,438 \text{ At.-%}$.

Hierbei ist also zur Bestimmung von vorteilhaften Anteilen von Scandium und Mangan im dritten Anteil angenommen, dass ausgehend von dem beispielhaften Anteil von 2 At.-% Aluminium ein Anteil von 1,3 At.-% Aluminium durch Scandium unter Berücksichtigung des Mindestzugabefaktors von Scandium von 0,33 At.-% und ein Anteil von 0,7 At.-% Aluminium durch Mangan unter Berücksichtigung des Mindestzugabefaktors von Mangan von 0,625 At.-% in der ersten Phase gebunden sind. Auf diese Weise können vorteilhafte Anteile von Elementen des dritten Anteiles zur gezielten Festlegung eines Anteiles von Aluminium in der ersten Phase auf einfache Weise vorgesehen werden.

55 **[0017]** Um eine besonders ausgeprägte Festigkeit zu erreichen, ist es günstig, wenn die erste Phase und/oder die Mg₁₇Al₁₂-Phase jeweils als nicht zusammenhängende Struktur ausgebildet sind. Nicht zusammenhängende Struktur

bedeutet dabei eine Ausbildung in Form von überwiegend isolierten Inseln, im Gegensatz zu einer Ausbildung einer netzartigen Struktur, wie es in konventionellen Legierungen häufig der Fall ist. Üblicherweise sind hierbei mehr als 50 Gew.-% der ersten Phase bzw. $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase in Form von isolierten Inseln ausgebildet. Eine hohe Festigkeit ist erreichbar, wenn mehr als 70 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, der ersten Phase bzw. $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase in Form von isolierten Inseln ausgebildet sind. Günstig ist es, wenn Ausscheidungen der ersten Phase und/oder Ausscheidungen der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase möglichst klein sind. Dadurch ist eine besonders große Festigkeit erreichbar. Eine Struktur der ersten Phase und/oder $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase bzw. eine Größe deren Ausscheidungen kann praktikabel bei einem Abkühlen der Ausgangsstoffe der Magnesiumbasislegierung ausgehend von einer flüssigen Phase durch passende Wahl einer Abkühlrate eingestellt werden. Ursache ist insbesondere eine langsame Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium in Magnesium. Bewährt hat sich dabei eine Abkühlrate von mehr als 10 K/s, bevorzugt mehr als 20 K/s. Insbesondere kann mit einer derartigen Abkühlrate eine Größe der Ausscheidungen klein gehalten werden. Bedingt durch eine langsame Diffusionsgeschwindigkeit von Aluminium in Magnesium wird dadurch außerdem ein Anteil der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase noch weiter reduziert. Wird eine Abkühlrate von mehr als 20 K/s verwendet, sind besonders kleine und homogen verteilte, nicht zusammenhängende Ausscheidungen der ersten Phase und/oder $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase erreichbar, wodurch eine besonders große Festigkeit und große Dehnbarkeit erzielt werden kann. Insbesondere wird bei einer solchen Abkühlrate eine Festigkeit durch ausgeprägte Mischkristallverfestigung weiter erhöht und eine Korrosionsbeständigkeit verbessert. Derartige Abkühlraten werden in der Regel bei einem Druckgussverfahren oder einem Lichtbogenprozess oder einem Plasmaprozess verwendet, weshalb diese Verfahren bzw. Prozesse besonders geeignet für eine Anwendung bzw. Herstellung der erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung entsprechend den vorgenannten Wirkungen sind. Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist erreichbar, wenn Ausscheidungen der ersten Phase und/oder Ausscheidungen der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase eine runde oder blockförmige Gestalt aufweisen. Dies kann durch eine abgestimmte Wahl der Elemente des dritten Anteiles sowie häufig auch mit einer Wahl einer geeigneten Abkühlrate bei einer Herstellung, erreicht werden.

[0018] Ein ausgeprägtes Reduzieren eines Anteiles der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase wird erreicht, wenn der dritte Anteil mit Seltenerdmetallen, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-%, gebildet ist. Dadurch ergibt sich eine ausgeprägte Festigkeit und große Dehnbarkeit.

[0019] Ein ähnlich günstiges Verhalten zeigt sich auch, wenn der dritte Anteil mit Calcium, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-% gebildet ist.

[0020] Es hat sich auch gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn der dritte Anteil mit Seltenerdmetallen, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-%, und mit Calcium, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-%, gebildet ist. Dadurch ist eine besonders ausgeprägte Verringerung eines Anteiles der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase und in Folge eine große Festigkeit und große Dehnbarkeit ermöglicht. Dies gilt besonders, wenn die Seltenerdmetalle mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-% und Calcium mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-% vorgesehen ist.

[0021] Als besonders geeignet zur Erreichung der erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkungen hat sich eine Verwendung von Mischmetall bzw. Cer-Mischmetall erwiesen. Günstig ist es entsprechend, wenn der dritte Anteil mit Mischmetall gebildet ist, insbesondere mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-%. Insbesondere in Kombination mit Calcium, bevorzugt entsprechend den vorgenannten Anteilen, ergibt sich eine besonders ausgeprägte Festigkeit und große Dehnbarkeit.

[0022] Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der dritte Anteil mit mehr als 0,0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,3 Gew.-%, Mangan gebildet ist. Dies verbessert neben einer Erhöhung der Festigkeit außerdem eine Korrosionsbeständigkeit.

[0023] Es hat sich insbesondere bewährt, dass der dritte Anteil mit Seltenerdmetallen, Calcium und Mangan, zweckmäßig gemäß den vorgenannten jeweiligen Anteilen, gebildet ist. Dadurch wird eine große Festigkeit, große Dehnbarkeit und ausgeprägte Korrosionsbeständigkeit erreicht. Vorteilhaft ist es hierfür weiter, wenn der dritte Anteil zudem mit Strontium, bevorzugt mit einem Anteil zwischen 0,1 Gew.-% und 0,8 Gew.-%, gebildet ist.

[0024] Bewährt hat es sich, wenn die Magnesiumbasislegierung mit mehr als 0,0 bis 1,0 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%, Zink ausgebildet ist. Dadurch wird eine Festigkeit weiter verstärkt.

[0025] Zweckmäßig ist es, wenn die Magnesiumbasislegierung mehr als 10,0 Gew.-% bis etwa 30,0 Gew.-% Aluminium aufweist. Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkungen im Hinblick auf übliche Herstellungsverfahren mit großen Abkühlraten besonders praktikabel erreicht werden können, wenn die Magnesiumbasislegierung mehr als 10,0 Gew.-% bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10,2 Gew.-% bis 12,5 Gew.-%, Aluminium aufweist.

[0026] Das weitere Ziel der Erfindung wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung erreicht, wobei Ausgangsstoffe der Magnesiumbasislegierung ausgehend von einer flüssigen Phase bzw. einer Schmelze abgekühlt werden, um die erste Phase und anschließend die $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase auszubilden. Entsprechend den erfindungsgemäß vorgesehenen Ausführungen, Merkmalen und Wirkungen der erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung kann mit dem Verfahren vorteilhaft eine entsprechende Magnesiumbasislegierung hergestellt werden. Da die erste Phase eine Bildungstemperatur aufweist, welche höher als die Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase ist, wird ein Anteil des Aluminiums in der ersten Phase gebunden und steht im gebundenen Ausmaß

nicht mehr für eine Ausbildung der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase zur Verfügung. Eine Zusammensetzung der flüssigen Phase bzw. Schmelze entspricht der vorstehend erläuterten allgemeinen Zusammensetzung oder gegebenenfalls einer der ebenfalls erläuterten speziellen Zusammensetzungen.

5 **[0027]** Mit Vorteil ist vorgesehen, dass ein Abkühlen der Ausgangsstoffe mit einer Abkühlrate von mehr als 10 K/s, bevorzugt mehr als 20 K/s, erfolgt. Wie vorstehend bereits ausgeführt, ist dadurch eine Ausbildung der ersten Phase und/oder $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase als nicht zusammenhängende Struktur erreichbar und werden dadurch zudem Ausscheidungen der ersten Phase und/oder Ausscheidungen der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase klein gehalten. Dies verstärkt vorteilhaft eine Festigkeit und Dehnbarkeit der Magnesiumbasislegierung. Wird eine Abkühlrate von mehr als 20 K/s verwendet, sind besonders kleine und homogen verteilte, nicht zusammenhängende Ausscheidungen der ersten Phase und/oder $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase erreichbar, wodurch eine besonders große Festigkeit und große Dehnbarkeit erzielt werden kann. Weitere Vorteile, die sich durch eine solch hohe Abkühlrate ergeben, sind eine zusätzliche Festigkeitserhöhung durch Mischkristallverfestigung sowie eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit. Zweckmäßig ist es hierbei, wenn das Abkühlen derart erfolgt, dass eine derartige Abkühlrate durchgehend zumindest während eines Abkühlens von der Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase bis etwa 150 °C unterhalb der Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase gegeben ist. Dies gilt besonders, wenn das Abkühlen so erfolgt, dass eine derartige Abkühlrate durchgehend während eines Abkühlens von einer flüssigen Phase der Ausgangsstoffe bis zu einer Temperatur 150 °C unterhalb der Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase gegeben ist.

10 **[0028]** Günstig ist es, wenn eine Wärmebehandlung der Magnesiumbasislegierung vorgesehen ist, um einen Anteil der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase einzustellen. Es hat sich gezeigt, dass dadurch eine Festigkeit und auch eine Dehnbarkeit weiter optimiert werden können. Insbesondere ist dadurch ermöglicht, eine Festigkeit und Dehnbarkeit der Magnesiumbasislegierung auf einen Einsatzzweck abgestimmt einzustellen. Dies unterscheidet eine erfindungsgemäße Magnesiumbasislegierung beispielsweise von einer üblichen AZ61-Magnesiumbasislegierung, bei welcher in der Regel aufgrund deren geringen Aluminiumanteils durch eine Wärmebehandlung keine Verbesserung bzw. kein weiteres zweckgerichtetes Einstellen von Festigkeit und Dehnbarkeit mehr erreichbar ist.

15 **[0029]** Bewährt hat es sich, wenn ein Druckgussverfahren oder Lichtbogenschweißen, insbesondere Wire-Arc-Additive-Manufacturing, angewendet wird. Diese Herstellungstechniken werden mit hohen Abkühlraten betrieben, weshalb diese besonders geeignet für eine Herstellung bzw. Verwendung einer erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung sind, da wie vorstehend ausgeführt hohe Abkühlraten zu besonders großer Festigkeit und großer Dehnbarkeit der Magnesiumbasislegierung führen. Vor allem Wire-Arc-Additive-Manufacturing (WAAM) hat sich als besonders geeignet erwiesen. Dabei wird ein Lichtbogenschweißprozess zum schichtweisen Aufbau eines Bauteiles verwendet. Die beim Wire-Arc-Additive-Manufacturing angewendeten hohen Abkühlraten führen zu homogenen und fein verteilten Ausscheidungen sowohl der ersten Phase als auch der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase, wodurch große Festigkeiten und Dehnbarkeiten erreichbar sind. Dies ermöglicht eine Erzeugung von komplexen Bauteilen mit der erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung, welche besonders robust sind.

20 **[0030]** Mit Vorteil ist ein Vormaterial, Halbzeug oder Bauteil mit einer erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung oder nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erstellt. Entsprechend den vorstehenden Ausführungen, Merkmalen und Wirkungen der erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung bzw. einer mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Magnesiumlegierung weist auch ein mit der Magnesiumbasislegierung gebildetes Vormaterial, Halbzeug oder Bauteil eine vorteilhaft große Festigkeit und große Dehnbarkeit auf.

25 **[0031]** Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen ergeben sich aus den nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen. In den Zeichnungen, auf welche dabei Bezug genommen wird, zeigen:

Fig. 1 ein aus dem Stand der Technik bekanntes Phasendiagramm für Mg-Al;

30 Fig. 2 einen Vergleich einer erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung mit einer üblichen AZ91-Legierung hinsichtlich derer Phasenanteile;

Fig. 3 ein Mikrostrukturbild einer erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung;

Fig. 4 eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Magnesiumbasislegierung der Fig. 3;

35 Fig. 5 ein Spannungs-Dehnungsdiagramm zweier erfindungsgemäßer Magnesiumbasislegierungsproben im Vergleich mit einer üblichen AZ61-Legierungsprobe;

40 Fig. 6 ein Mikrostrukturbild der AZ61-Legierungsprobe der Fig. 5.

45 **[0032]** Fig. 1 zeigt ein aus dem Stand der Technik bekanntes Phasendiagramm für eine Legierungszusammensetzung aus Mg und Aluminium, dargestellt bis zu einem Anteil von 60 Gew.-% Aluminium. Eine übliche aus dem Stand der Technik bekannte Legierung mit Mg-Al9% (in Gew.-%) ist mit einer senkrechten, gestrichelten Linie im Phasendiagramm eingezeichnet. Bei einem Abkühlen der Mg-Al9%-Legierung ausgehend von einer flüssigen Phase L erstarrt zuerst ausschließlich eine Mischkristallphase $\alpha(Mg)$. Bei weiterer Abkühlung wird schließlich, wie aus dem Phasendiagramm ersichtlich, ein Eutektikum bzw. eine eutektische Phase, gebildet mit einer $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase, ausgeschieden. Diese spröde intermetallische $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase führt üblicherweise zu einer Erhöhung einer Festigkeit einer Mg-Al-Legierung,

insbesondere auch der gezeigten Mg-Al9%-Legierung, reduziert jedoch gleichzeitig deren Dehnbarkeit. Je größer der Al-Anteil, umso größer ist ein Anteil der Mg₁₇Al₁₂-Phase, weshalb kommerzielle Magnesiumbasislegierungen in der Regel weniger als 10 Gew.-% Aluminium aufweisen.

[0033] Im Rahmen einer Entwicklung der erfindungsgemäßen Magnesiumbasislegierung wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen von Magnesiumbasislegierungen durchgeführt. Zwei erfindungsgemäße Magnesiumbasislegierungen, bezeichnet als AEX11-1 und AEX11-2, dargestellt in Tabelle 1, werden im Folgenden präsentiert und mit bekannten Legierungen aus dem Stand der Technik verglichen.

Tabelle 1: Zwei Legierungsbeispiele und deren Legierungszusammensetzung (in Gew.-%)

Beispiel	Al	Zn	Mischmetall	Ca	Sr	Mn
AEX11-1	10,1 - 11,5	0,3 - 0,6	2,5 - 3,5	0,2 - 0,44	0	0,15 - 0,5
AEX11-2	10,1 - 11,5	0,3 - 0,6	2,5 - 3,5	0,2 - 0,44	0,2 - 0,6	0,15 - 0,5

[0034] Wie in Tabelle 1 ersichtlich wurde ein Al-Anteil sowohl der Legierung AEX11-1 als auch der Legierung AEX11-2 in einem Bereich etwas oberhalb von 10,0 Gew.-% gewählt, um vorteilhafte Wirkungen der beiden Legierungen im Vergleich zu üblichen Mg-Al-Legierungen aufzuzeigen, welche üblicherweise Al-Anteile von bis zu etwa 9,0 Gew.-% aufweisen.

[0035] Fig. 2 zeigt einen Vergleich der AEX11-1-Legierung mit der einer üblichen AZ91-Legierung, wobei unterschiedliche Phasenanteile der beiden Legierungen, welche mit der Simulationssoftware Thermocalc berechnet wurden, dargestellt sind. Phasenanteile der AEX11-1-Legierung sind dabei als durchgezogene Linien dargestellt, Phasenanteile der AZ91-Legierung als gestrichelte Linien. Dargestellt sind sowohl für die AEX11-1-Legierung als auch für die AZ91-Legierung die Anteile der flüssigen Phase L, der α(Mg) und der Mg₁₇Al₁₂-Phase. Weiter dargestellt ist außerdem eine Al₁₁RE₃-Phase der Legierung AEX11-1. RE steht dabei als Abkürzung für Seltenerdmetalle. Fig. 2 stellt ersichtlich dar, dass die AEX11-1-Legierung im Vergleich zur AZ91-Legierung trotz eines höheren Al-Anteiles einen geringeren Anteil der Mg₁₇Al₁₂-Phase aufweist. Eine Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase liegt sowohl bei AEX11-1 als auch bei AZ91 zwischen 360 °C und 370 °C. Eine Bildungstemperatur der Al₁₁RE₃-Phase der AEX11-1-Legierung liegt bei etwa 560 °C. Da die Bildungstemperatur der Al₁₁RE₃-Phase deutlich größer ist als die Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase, wird also bei einem Abkühlen einer Ausgangszusammensetzung der AEX11-1-Legierung ausgehend von der flüssigen Phase durch eine Bildung der Al₁₁RE₃-Phase ein Al-Anteil gebunden, sodass bei einem Erreichen der Bildungstemperatur der Mg₁₇Al₁₂-Phase nur noch ein reduzierter Al-Anteil zur Bildung der Mg₁₇Al₁₂-Phase zur Verfügung steht. Die Al₁₁RE₃-Phase trägt zu einer großen Festigkeit der AEX11-1 Legierung bei, der reduzierte Anteil der Mg₁₇Al₁₂-Phase führt zu einer großen Dehnbarkeit der AEX11-1-Legierung. Weitere Phasen der AEX11-1-Legierung, wie beispielsweise eine Al-Mn-Phase, sind in Fig. 2 nicht dargestellt, da diese im Vergleich zur Al₁₁RE₃-Phase vernachlässigbar kleine Anteile aufweisen. Die AEX11-2-Legierung zeigt ein zur AEX11-1-Legierung analoges Verhalten.

[0036] Die Legierungsproben für AEX11-1 und AEX11-2 wurden mit Schwerkraftguss zu Bolzen vergossen und mit einem Strangpressverfahren zu Drähten weiterverarbeitet. Aus den Drähten wurden schließlich mit einem Lichtbogen-schweißverfahren per Wire-Arc-Additive-Manufacturing Probenteile aus der AEX11-1-Legierung bzw. der AEX11-2-Legierung gefertigt.

[0037] Fig. 3 zeigt ein repräsentatives Mikrostrukturbild eines AEX11-1-Probenteiles. Ersichtlich ist ein relativ feines, homogenes Gefüge, welches nadelförmige Al-RE-Ausscheidungsphasen (in dunkelgrau) sowie Mg₁₇Al₁₂-Ausscheidungsphasen (in hellgrau) zeigt. Weiter sind vereinzelt Al-Mn-Phasen (in dunkelgrau und blockförmig), ersichtlich. Vorteilhaft sind die gezeigten Phasen jeweils als nichtzusammenhängende Struktur, insbesondere als isolierte Inseln, ausgebildet, wodurch eine besonders ausgeprägte Festigkeit erreichbar ist. Die AEX11-2-Probenteile zeigen analoge Mikrostrukturbilder.

[0038] Fig. 4 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der AEX11-1-Legierung. Gut ersichtlich sind nadelförmige Ausscheidungen der Al-RE-Phase (in hellgrau) sowie Ausscheidungen der Mg₁₇Al₁₂-Phase (in dunkelgrau).

[0039] Vorteilhaft ist die Mg₁₇Al₁₂-Phase bzw. die mit dieser gebildete eutektische Phase durch eine Wärmebehandlung auflösbar und im Bedarfsfall anschließend zur Festigkeitssteigerung wieder ausscheidbar.

[0040] Fig. 5 zeigt ein Spannungs-Dehnungsdiagramm als Ergebnis von Dilatometer-Zugversuchen der Probenteile vor und nach einer Wärmebehandlung. Dargestellt sind Spannungs-Dehnungs-Kurven für ein AEX11-1-Probenteil vor dessen Wärmebehandlung, gekennzeichnet in Fig. 5 mit Bezugszeichen 1, und nach dessen Wärmebehandlung, gekennzeichnet mit Bezugszeichen 2, sowie Spannungs-Dehnungs-Kurven für ein AEX11-2-Probenteil vor dessen Wärmebehandlung, gekennzeichnet mit Bezugszeichen 3, und nach dessen Wärmebehandlung, gekennzeichnet mit Bezugszeichen 4. Als Vergleich ist zudem eine Spannungs-Dehnungs-Kurve, für eine übliche AZ61-Legierungsprobe, gekennzeichnet in Fig. 5 mit Bezugszeichen 5, dargestellt, welche mit einem Verfahren entsprechend dem Herstellungsverfahren der beiden AEX11-Probenteile hergestellt ist. Ersichtlich ist, dass das AEX11-1-Probenteil und AEX11-2-

Probenteil sehr hohe Streckgrenzen aufweisen, welche höher liegen als eine Streckgrenze der AZ61-Legierungsprobe. Dehnbarkeiten des AEX11-1-Probenteiles und AEX11-2-Probenteiles vor der Wärmebehandlung der Probenteile sind dabei niedriger als jene der AZ61-Legierungsprobe. Nach durchgeführter Wärmebehandlung weisen sowohl das AEX11-1-Probenteil als auch das AEX11-2-Probenteil große Festigkeiten und große Dehnbarkeiten auf. Eine Wärmebehandlung ermöglicht damit ein Einstellen von Festigkeit und Dehnbarkeit. Im Falle einer üblichen AZ61-Legierung führt eine Wärmebehandlung hingegen zu keiner Verbesserung von Festigkeit oder Dehnbarkeit. Dies ist bei Betrachtung eines Mikrostrukturbildes der AZ61-Legierungsprobe, dargestellt in Fig. 6, auch verständlich. Im Vergleich mit dem Mikrostrukturbild des AEX11-1-Probenteiles der Fig. 3 zeigt Fig. 6 wesentlich geringere Anteile von ausgeschiedene Phasen. Dies erklärt einerseits die große Dehnbarkeit der AZ61-Legierungsprobe und andererseits die fehlende Möglichkeit, eine Festigkeitssteigerung der AZ61-Legierung durch Wärmebehandlung zu erreichen.

[0041] Eine erfindungsgemäße Magnesiumbasislegierung weist damit vorteilhaft sowohl eine große Festigkeit als auch eine große Dehnbarkeit auf und bietet insbesondere die Möglichkeit, Festigkeit und Dehnbarkeit durch Wärmebehandlung einzustellen.

Patentansprüche

1. Magnesiumbasislegierung, aufweisend (in Gew.-%)
 - in einem ersten Anteil Magnesium,
 - in einem zweiten Anteil mehr als 10,0 % Aluminium,
 - einen dritten Anteil eines oder mehrerer Elemente, welcher mit Aluminium zumindest eine erste Phase bildet, optional mehr als 0,0 bis 1,0 % Zink,
 - Rest Magnesium und herstellungsbedingte Verunreinigungen,
 - wobei die Magnesiumbasislegierung eine $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase enthält und eine Bildungstemperatur der ersten Phase größer ist als eine Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase.
2. Magnesiumbasislegierung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil die zumindest erste Phase zumindest mit einem Anteil von Aluminium bildet, welcher im zweiten Anteil 10 Gew.-% Aluminium übersteigt.
3. Magnesiumbasislegierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil mit einem oder mehreren Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Seltenerdmetallen, Scandium, Calcium, Strontium, Barium, Zirconium, Mangan und/oder Lithium gebildet ist.
4. Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil mit Aluminium mehrere unterschiedliche erste Phasen bildet, deren Bildungstemperaturen größer als die Bildungstemperatur der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase sind.
5. Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Phase und/oder die $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase jeweils als nicht zusammenhängende Struktur ausgebildet sind.
6. Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil mit Seltenerdmetallen, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-% gebildet ist.
7. Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil mit Calcium, bevorzugt mit einem Anteil von mehr als 0,0 bis 4,0 Gew.-%, gebildet ist.
8. Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der dritte Anteil mit Mischmetall gebildet ist.
9. Verfahren zur Herstellung einer Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei Ausgangsstoffe der Magnesiumbasislegierung ausgehend von einer flüssigen Phase abgekühlt werden, um die erste Phase und anschließend die $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase auszubilden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Abkühlen der Ausgangsstoffe mit einer Abkühlrate von mehr als 10 K/s, bevorzugt mehr als 20 K/s, erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Wärmebehandlung der Magnesiumbasislegierung vorgesehen ist, um einen Anteil der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase einzustellen.

EP 3 670 691 A1

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Druckgussverfahren oder Lichtbogenschweißen, insbesondere Wire-Arc-Additive-Manufacturing, angewendet wird.
13. Vormaterial, Halbzeug oder Bauteil mit einer Magnesiumbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

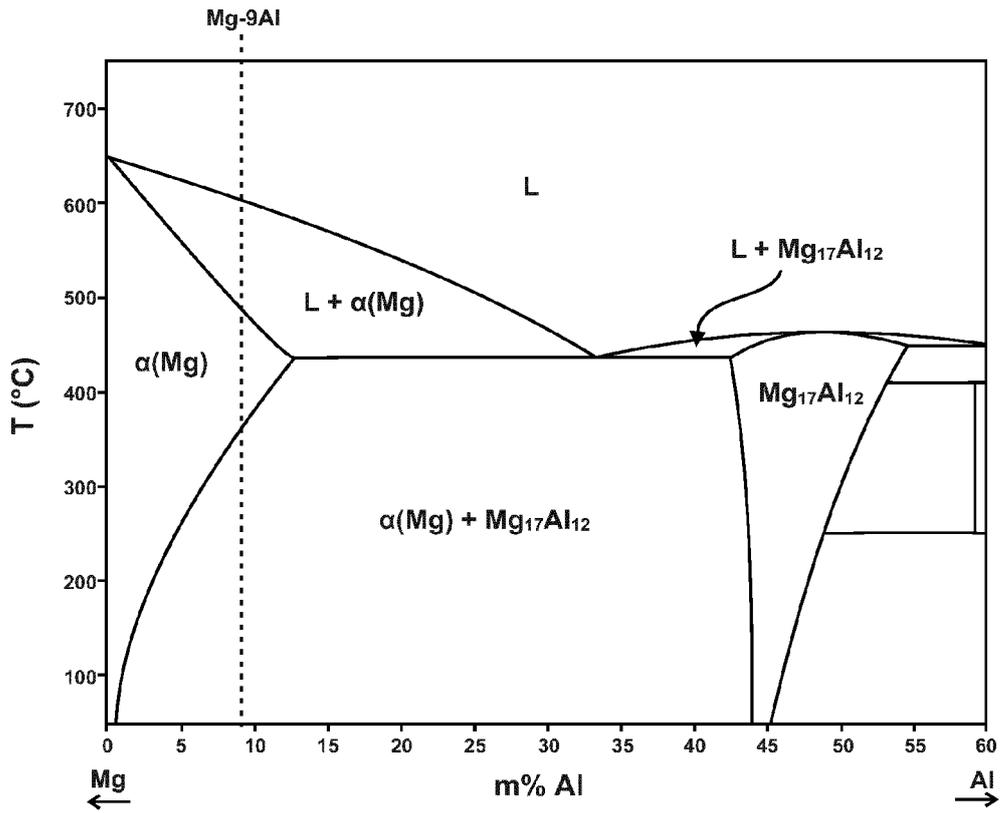


Fig. 1

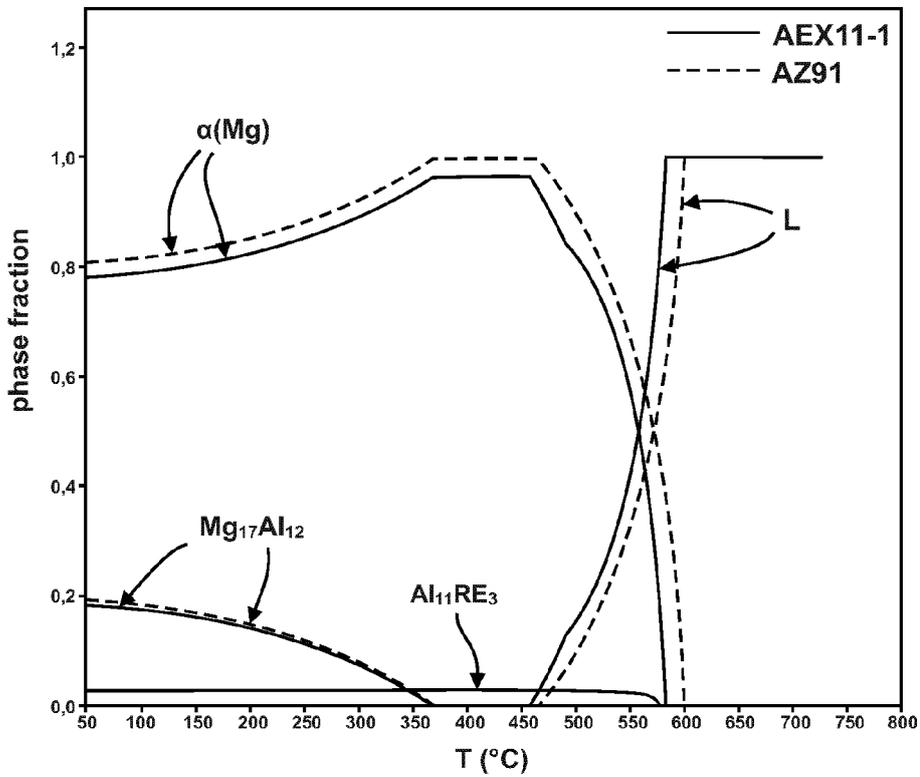


Fig. 2

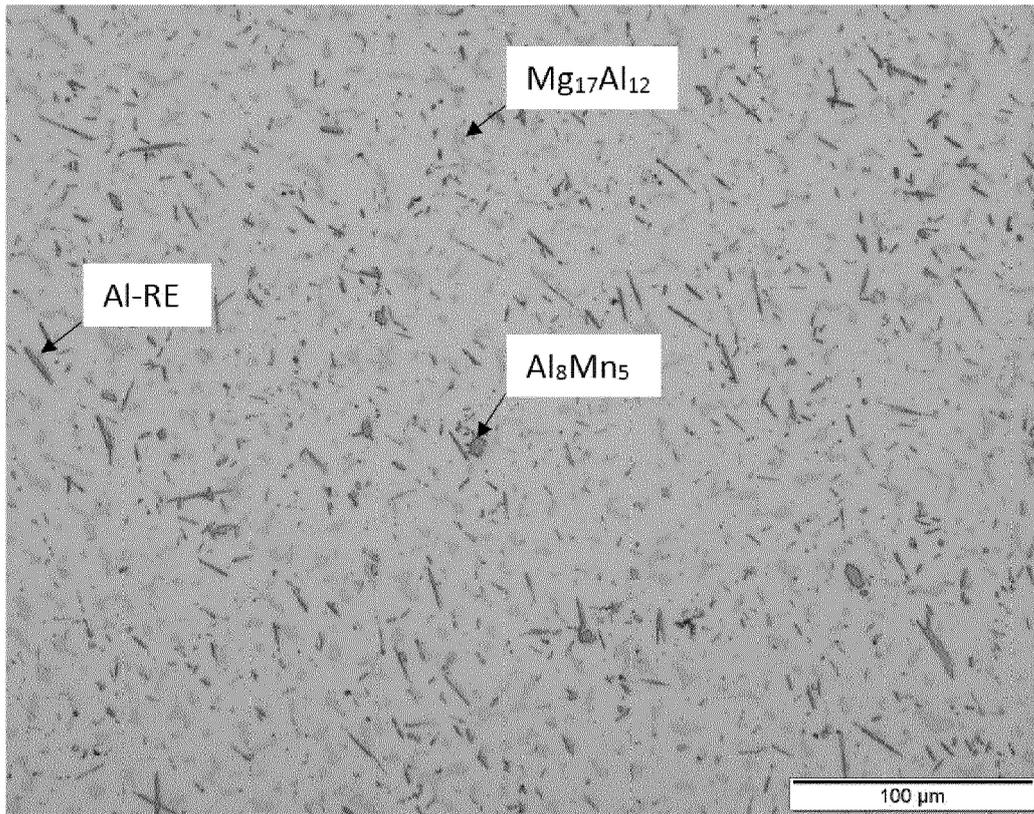


Fig. 3

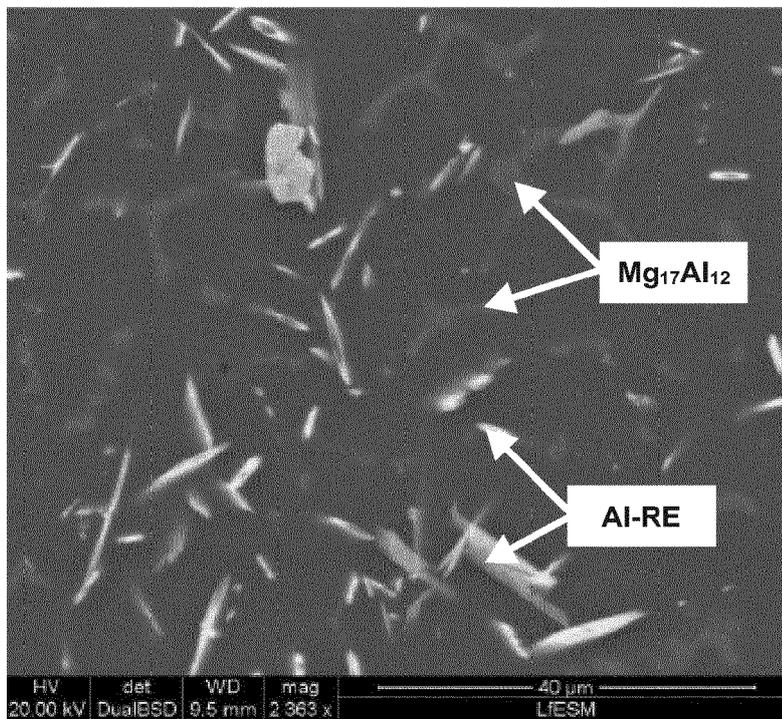


Fig. 4

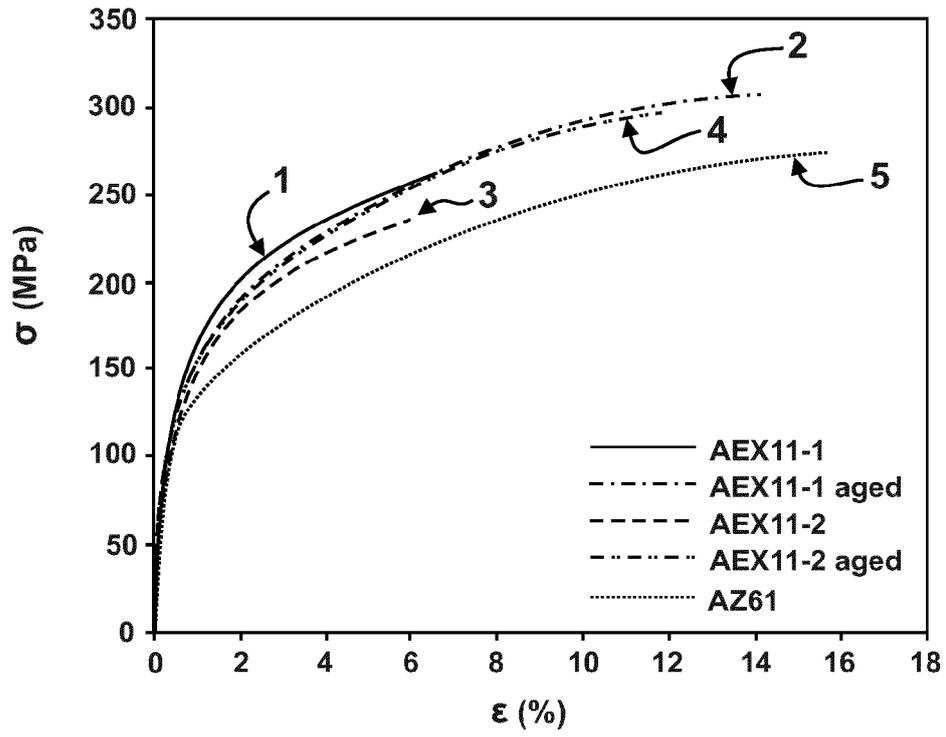


Fig. 5

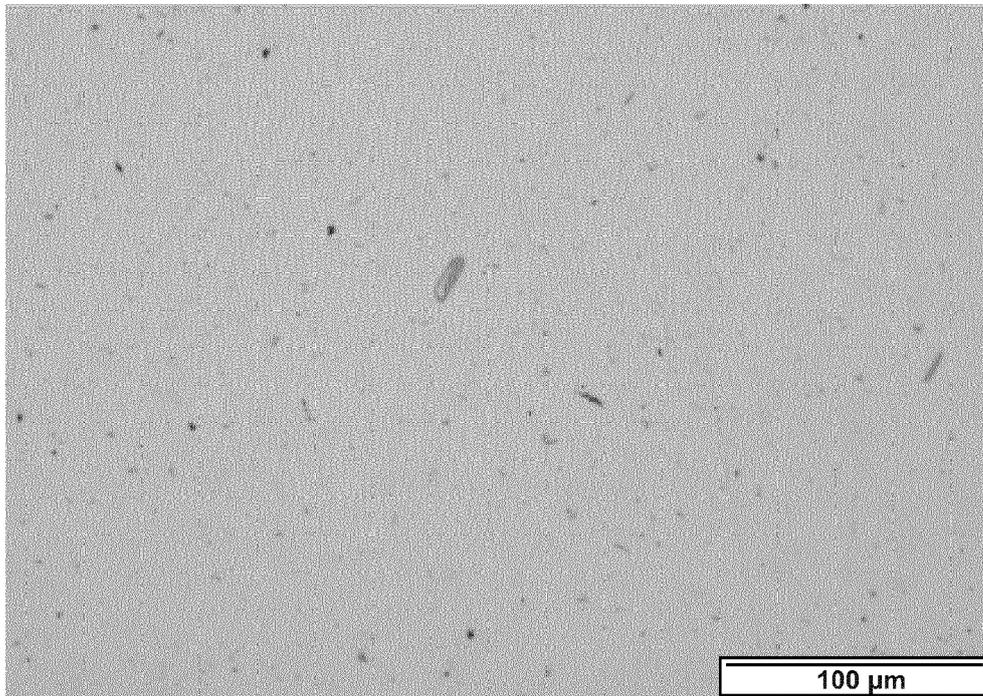


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 19 21 2085

5

10

15

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 (IPC)
X	WO 2018/116940 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 28. Juni 2018 (2018-06-28) * Absätze [0004], [0012], [0017], [0022] - [0028], [0030], [0034], [0046], [0047]; Beispiele 1-3,1-4,1-5,1-6; Tabelle 1 *	1-13	INV. C22C23/00 C22C23/02 C22C23/06 C22F1/06
X	DE 11 2017 001307 T5 (NATIONAL UNIV CORPORATION UNIV OF TOYAMA [JP] ET AL.) 29. November 2018 (2018-11-29) * Absätze [0004], [0006], [0008], [0011], [0012], [0016], [0022], [0023], [0027], [0029], [0030], [0036], [0041] - [0044]; Beispiele 1-37,1-38,1-39,1-43,1-107,1-110,1-115; Tabellen 3,4 *	1-13	
X	EP 2 692 884 A1 (ADVANCED TECHNOLOGIES INC [JP]; UNIV OSAKA PREFECT PUBLIC CORP [JP]) 5. Februar 2014 (2014-02-05) * Absätze [0001], [0013], [0014], [0026] - [0028], [0056], [0073]; Tabelle 1 *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C22F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Februar 2020	Prüfer Brown, Andrew
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 Patentedokument, 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 21 2085

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

07-02-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	WO 2018116940 A1	28-06-2018	JP WO2018116940 A1 WO 2018116940 A1	24-10-2019 28-06-2018
15	DE 112017001307 T5	29-11-2018	CN 108474067 A DE 112017001307 T5 JP 6329714 B1 JP WO2018012602 A1 US 2018371583 A1 WO 2018012602 A1	31-08-2018 29-11-2018 23-05-2018 12-07-2018 27-12-2018 18-01-2018
20	EP 2692884 A1	05-02-2014	CN 103635598 A EP 2692884 A1 JP 5729081 B2 JP 2012207253 A TW 201307580 A US 2014044586 A1 WO 2012133522 A1	12-03-2014 05-02-2014 03-06-2015 25-10-2012 16-02-2013 13-02-2014 04-10-2012
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82