

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90105021.1**

Int. Cl.⁵: **B22F 1/00, C23F 11/14,**
//C21C1/02

Anmeldetag: **16.03.90**

Priorität: **17.03.89 DE 3908815**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.90 Patentblatt 90/39

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT LU NL SE

Anmelder: **SKW Trostberg Aktiengesellschaft**
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32 Postfach 12 62
D-8223 Trostberg(DE)

Erfinder: **Lischka, Helmut, Dr.**
Peter-Müllritter-Strasse 4
D-8223 Trostberg(DE)

Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**
Patentanwälte H. Weickmann, Dr. K. Fincke
F.A. Weickmann, B. Huber Dr. H. Liska, Dr. J.
Prechtel Möhlstrasse 22 Postfach 860 820
D-8000 München 86(DE)

Passivierung von pyrophoren Metallen.

Zur Passivierung von pyrophoren Metallen, insbesondere Magnesium, beschichtet man das Metall mit 0,5 bis 5 Gew.-% eines s-Triazin-Derivates wie Melamin, Benzoguanamin, Melam, Melem oder/und Melon, Melamin- oder/und Benzoguanamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt oder/und Guanidin, Cyanoguanidin, Guanylharnstoff, Guanidinphosphat, Guanidinsulfamat oder Guanidincyanurat, bezogen auf das Gewicht des Metalles, als Passivierungsmittel. So passivierte Metalle eignen sich besonders als Behandlungsmittel für metallurgische Schmelzen.

EP 0 388 816 A1

Passivierung von pyrophoren Metallen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Passivierung von pyrophoren Metallen, insbesondere Magnesium.

Es ist bekannt, daß pyrophore Metalle wie Magnesium, Calcium oder die Legierungen dieser Metalle besondere Probleme bei der Handhabung vor allem dann aufwerfen, wenn diese pyrophoren Stoffe in feinteiliger Form eingesetzt werden.

So kann beispielsweise Magnesiumpulver, welches allein oder in Kombination mit Calciumcarbid oder Kalk zum Zwecke der Entschwefelung mit Hilfe einer feuerfesten Tauchlanze in flüssiges Roheisen pneumatisch eingeblasen wird, aufgrund der leichten Entzündbarkeit und der Heftigkeit des Brandverhaltens nicht ohne weiteres verwendet werden. Es muß vielmehr erst durch geeignete Mittel bzw. Methoden passiviert werden.

Es sind bereits verschiedene Vorschläge zur Lösung dieses Problems bekannt geworden, die aber bisher alle nicht voll befriedigen können.

So wird gemäß der US-PS 42 09 325 bzw. der US-PS 39 98 625 empfohlen, Magnesiumpulver mit inerten oxidischen Pulvern wie Kalk, Aluminiumoxid, SiO_2 -Stäuben oder metallurgischen Schlacken zu verdünnen. Diese Metalloxide, die üblicherweise in Mengen von 10 bis 50 Gew.-% dem Magnesiummetallpulver zugemischt werden, nehmen nicht an der Entschwefelungsreaktion teil und verursachen deshalb nur einen schlechten Wirkungsgrad des Entschwefelungsmittels. Probleme ergeben sich auch aus dem Entmischungsverhalten der verschiedenen Gemischkomponenten.

Anstelle des Mischens mit einem inerten Metalloxid wurde deshalb auch schon die Beschichtung mit einem Metalloxid (ZrO_2 , TiO_2 oder Al_2O_3) beschrieben. Das Problem der leichten Entzündbarkeit wird damit aber nur unzureichend gelöst.

Ferner ist es bekannt, pyrophores Magnesiumpulver mit einer Salzschrift zu beschichten, wobei als Salze vorwiegend Alkali- und/oder Erdalkalichloride beschrieben sind (US-Patentschriften 38 81 913, 41 86 000 sowie 42 79 641). Nachteilig bei diesen Lösungsvorschlägen sind die aufwendigen Herstellungsmethoden dieser Salzbeschichtungen (EP-A 58 322 oder EP-A 108 464) sowie der hygroskopische Charakter dieser Salze. Außerdem können beim metallurgischen Einsatz dieser beschichteten Magnesiumteilchen sehr leicht chlorhaltige Abgase entstehen, die besondere Maßnahmen für die Schonung der Umwelt erforderlich machen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Passivieren von pyrophoren Metallen, insbesondere Magnesium, durch Beschichtung mit einem Passivierungsmittel zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern ohne großen technischen Aufwand die pyrophoren Metalle mit einer Beschichtung versieht, welche die leichte Entzündbarkeit dieser Metalle wirkungsvoll unterdrückt und gleichzeitig keine Umweltprobleme aufwirft.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Passivierungsmittel 0,5 bis 5 Gew.-% eines s-Triazin-oder/und Guanidin-Derivates, bezogen auf das Gewicht des zu passivierenden Metalles, einsetzt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß man erfindungsgemäß mit vergleichsweise geringen Mengen an Passivierungsmittel eine sehr starke Unterdrückung der Entzündbarkeit sowie eine positive Beeinflussung des Abbrandverhaltens erreichen kann.

Beim Verfahren der Erfindung wird das pyrophore Metall, welches insbesondere Magnesium, Calcium bzw. eine Legierung dieser Metalle sein kann, mit einem Passivierungsmittel auf Basis von s-Triazin-oder/und Guanidin-Derivaten beschichtet. Für den erfindungsgemäßen Zweck ist es völlig ausreichend, wenn das Passivierungsmittel in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metalls, eingesetzt wird. Es ist grundsätzlich möglich, auch größere Mengen zu verwenden, doch wird dieser Überschuß sehr schnell unwirtschaftlich, weil damit kein zusätzlicher Effekt verbunden ist.

Als Passivierungsmittel kommen im Rahmen der Erfindung alle s-Triazin- oder/und Guanidin-Derivate in Frage.

Unter den s-Triazin-Derivaten wird das Melamin aufgrund seiner kostengünstigen Verfügbarkeit besonders bevorzugt. Ebenfalls leicht verfügbar sowie problemlos einsetzbar und daher bevorzugt sind die s-Triazin-Derivate Ammelin und Ammelid und die Guanamine Benzoguanamin oder Acetoguanamin. Für den erfindungsgemäßen Zweck können auch Verbindungen verwendet werden, die mehrere s-Triazin-Struktureinheiten aufweisen. Hierzu gehören polymere s-Triazine und höher kondensierte s-Triazinverbindungen wie z.B. Melam, Melem oder Melon. Schließlich ist es auch möglich, Kondensationsprodukte von s-Triazinen beispielsweise des Melamins oder/und des Benzoguanamins einzusetzen, wobei Kondensationsprodukte mit

Formaldehyd bevorzugt sind.

Aus der Gruppe der Guanidine sind ebenfalls grundsätzlich eine Vielzahl von Verbindungen einsetzbar, wobei als Guanidine sowohl das unsubstituierte freie Guanidin selbst als auch substituierte Guanidine ggf. in Form von Salzen geeignet sind. In der Regel wird man auf Guanidine zurückgreifen, die relativ einfach
 5 herstellbar und somit kostengünstig erhältlich sind. Bei den substituierten Guanidinen ist dies vor allem beim Cyanoguanidin (Dicyandiamid) sowie beim Guanylharnstoff bzw. beim Guanylharnstoffphosphat der Fall, weshalb diese Verbindungen bevorzugt Verwendung finden.

Daneben können auch einfache Guanidinsalze verwendet werden, deren Anionen keine störenden Bestandteile wie z.B. Chloride enthalten. Bevorzugt sind Guanidinphosphate, Guanidinsulfamate und Guani-
 10 dincyanurate, die auch leicht verfügbar sind.

Um eine gute Haftung des Passivierungsmittels auf dem pyrophoren Metall zu erzielen, setzt man zweckmäßig ein Benetzungsmittel zu, welches vorzugsweise wasserfrei ist und in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metalls, verwendet wird. Als wasserfreie Benetzungsmittel können die üblichen Produkte eingesetzt werden, wobei sich die Verwendung von hochviskosen Ölen,
 15 insbesondere Silicon-und/oder Mineralöle, als besonders vorteilhaft erwiesen hat.

Die Herstellung der Überzüge auf den pyrophoren Metallen kann problemlos und in technisch einfacher Weise durchgeführt werden. Beispielsweise werden die feinteiligen Passivierungsmittel, z.B. in Form von Pulvern, zuerst ggf. in einer Inertgasatmosphäre mit dem Benetzungsmittel besprüht und anschließend wird mit üblichen Methoden, wie z.B. Mischen, das Passivierungsmittel auf die Oberfläche der pyrophoren
 20 Metalle aufgebracht.

Die Passivierungsmittel müssen in möglichst feinteiliger Form vorliegen, um eine vollständige Beschichtung und befriedigende Haftung zu gewährleisten. Die Passivierungsmittel werden deshalb vorzugsweise mit einer Teilchengröße von $< 50 \mu\text{m}$, vorzugsweise $< 10 \mu\text{m}$ verwendet.

Auf diese Weise lassen sich guthaftende Überzüge herstellen, die auch über einen längeren Zeitraum
 25 ohne Probleme gelagert werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten passivierten Metalle zeichnen sich außerdem durch schwere Entzündbarkeit sowie durch günstiges Brandverhalten aus. Sie eignen sich deshalb im besonderen Maße als Behandlungsmittel für metallurgische Schmelzen, vorzugsweise für die Entschwefelung von Roheisen, zumal bei der thermischen Zersetzung der Passivierungsmittel keine unerwünschten
 30 bzw. störenden Zersetzungsprodukte entstehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

35 97 Gew.-Teile metallisches Magnesiumpulver (Magnesiumgehalt 99,8 %) der Körnung 0,2 - 0,8 mm wurden zunächst mit 0,3 Gew.-Teilen Silikonöl (Wacker AK 100) versetzt. Die Komponenten wurden solange miteinander intensiv vermischt, bis eine vollständige Benetzung der Magnesiumpartikel eingetreten war. Anschließend wurden 3 Gew.-Teile feinteiliges Cyanoguanidin (Teilchengröße 98 % $< 10 \mu\text{m}$)
 40 zugegeben und durch intensives Mischen mit dem Magnesiumpulver die Passivierungsschicht gebildet.

Beispiel 2

45 Entsprechend Beispiel 1 wurden 99 Gew.-Teile metallisches Magnesiumpulver (Magnesiumgehalt 99,8 %) der Körnung 0,2 - 0,8 mm mit 1 Gew.-Teil feinteiligem Cyanoguanidin (Teilchengröße 98 % $< 10 \mu\text{m}$) beschichtet.

Beispiel 3

50 Entsprechend Beispiel 1 wurden 97 Gew.-Teile metallisches Magnesiumpulver (Magnesiumgehalt 99,8 %) der Körnung 0,2 - 0,8 mm mit 3 Gew.-Teilen feinteiligem Melamin (Teilchengröße 99 % $< 60 \mu\text{m}$) passiviert.

55

Beispiel 4

Untersuchung des Brenn- und Zündverhaltens.

Zur Beurteilung des Passivierungseffektes wurde ein von der BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung) empfohlener Brenntest zur Einstufung leicht brennbarer fester Stoffe in die Gefahrgutklassen durchgeführt.

Bei diesem Test wird die Prüfsubstanz in einer handelsüblichen Form zu einer ungefähr 250 mm langen, 20 mm breiten und 10 mm hohen durchgehenden Schüttung geformt und auf eine kalte undurchlässige Unterlage mit geringer Wärmeleitfähigkeit gebracht. Mit Hilfe eines Bunsenbrenners wird die Schüttung an einem Ende gezündet. Die beobachtete Abbrandzeit ist ein Maß für den pyrophoren Charakter der Prüfsubstanz.

In der nachfolgenden Tabelle sind Ergebnisse der Brenn- und Zündversuche zusammengefaßt. Getestet wurden sowohl reines unpassiviertes Mg-Pulver (1), Beschichtungen mit dem Stand der Technik entsprechenden oxidischen Substanzen (2) - (4) und erfindungsgemäß passiviertes Mg (5) - (7).

Während oxidische Passivierungsmittel gegenüber dem reinen Magnesiumpulver nur leichte Verbesserungen bewirken (2), (4), zeigen die erfindungsgemäßen Produkte eine überraschend starke Passivierungswirkung.

Eine Zugabe von nur 3 Gew.-% Cyanoguanidin zum Mg-Pulver ist ausreichend, um das Produkt unbrennbar zu machen. Nur mit Mühe konnte es mit der Bunsenbrennflamme entzündet werden und verlösch anschließend von selbst. Eine geringere Zugabemenge von 1 Gew.-% Cyanoguanidin ist immer noch ausreichend, die Brenngeschwindigkeit von reinem Mg-Pulver um den Faktor 4 zu verzögern.

Tabelle:

Brenn- und Zündversuche			
Versuch	Zusammensetzung		Abbrandzeit für 200 mm Meßstrecke
1 Vergleich	100 Gew.-% Mg	99,8 %ig	8 Minuten
2 Vergleich	88 Gew.-% Mg-Legierung 12 Gew.-% Beschichtung	90 %ig 10 Gew.-% Al ₂ O ₃ 2 Gew.-% SiO ₂	10 Minuten
3 Vergleich	73 Gew.-% Mg-Legierung 15 Gew.-% Al-Pulver 12 Gew.-% Beschichtung	90 %ig 10 Gew.-% Al ₂ O ₃ 2 Gew.-% SiO ₂	7 Minuten
4 Vergleich	50 Gew.-% Mg 99,8 %ig 50 Gew.-% Kugelmühlstaub	35 Gew.-% Al ₂ O ₃ 13,5 Gew.-% Al 1,5 Gew.-% NaCl + KCl	11 Minuten
5	97 Gew.-% Mg 99,8 %ig 3 Gew.-% Cyanoguanidin		verlöscht nach dem Zünden
6	99 Gew.-% Mg 99,8 %ig 1 Gew.-% Cyanoguanidin		27 Minuten
7	97 Gew.-% Mg 99,8 %ig 3 Gew.-% Melamin		32 Minuten

Ansprüche

1. Verfahren zur Passivierung von pyrophoren Metallen, insbesondere Magnesium, durch Beschichten mit einem Passivierungsmittel,

- dadurch gekennzeichnet,**
daß man als Passivierungsmittel 0,5 bis 5 Gew.-% eines s-Triazin-Derivates oder/und Guanidins, bezogen auf das Gewicht des Metalls, verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
- 5 **dadurch gekennzeichnet,**
daß man das Passivierungsmittel in Mengen von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metalls, verwendet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
- dadurch gekennzeichnet,**
- 10 daß man als s-Triazin-Derivat Melamin verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man als s-Triazin-Derivat Benzoguanamin oder/und Acetoguanamin verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
- 15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß man als s-Triazin-Derivat Melam, Melem oder/und Melon verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man als s-Triazin-Derivat ein Melamin oder/und Benzoguanamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt
- 20 verwendet.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man als Guanidin ein oder mehrere substituierte Guanidine verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 7,
- 25 **dadurch gekennzeichnet,**
daß man als substituiertes Guanidin Cyanoguanidin oder/und Guanylharnstoff verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 7,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man als Guanidin-Derivat wenigstens ein Guanidinsalz, ausgewählt aus der Gruppe Guanidinphosphat,
- 30 Guanidinsulfamat und Guanidincyanurat, einsetzt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man die Beschichtung des Metalles mit dem Passivierungsmittel mit Hilfe eines wasserfreien Benetzungsmittels durchführt.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 10,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß man das Benetzungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metalles, einsetzt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 10 oder 11,
- 40 **dadurch gekennzeichnet,**
daß man als Benetzungsmittel Siliconöl verwendet.
13. Passiviertes pyrophores Metall,
- dadurch gekennzeichnet,**
daß die Metallteilchen mit 0,5 bis 5 Gew.-% s-Triazin-Derivat oder/und Guanidin oder Guanidin-Derivat,
- 45 bezogen auf das Metallgewicht, überzogen sind.
14. Passiviertes pyrophores Magnesium nach Anspruch 13.
15. Passiviertes pyrophores Metall nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet,**
daß es 1 bis 3 Gew.-% des Überzugsmittels enthält.
16. Passiviertes pyrophores Metall nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
- 50 **dadurch gekennzeichnet,**
daß das Überzugsmittel eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe Melamin, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Melam, Melem, Melon, Melamin-Formaldehyd-Kondensat, Benzoguanamin-Kondensat, Guanidin, Cyanoguanidin, Guanylharnstoff, Guanidinphosphat, Guanidinsulfamat und Guanidincyanurat enthält.
17. Passiviertes pyrophores Metall nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
- 55 **dadurch gekennzeichnet,**
daß es zusätzlich 0,1 bis 0,5 Gew.-% Benetzungsmittel enthält.
18. Passiviertes pyrophores Metall nach einem der Ansprüche 13 bis 17,
- dadurch gekennzeichnet,**

daß der Überzug aus s-Triazin-Derivat oder/und Guanidin bzw. -Derivat aus Teilchen von $< 50\mu\text{m}$ besteht.

19. Verwendung eines passivierten pyrophoren Metalls nach einem der Ansprüche 13 bis 18 als Behandlungsmittel für metallurgische Schmelzen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 5021

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 13, Nr. 354 (E-802)[3702], 8. August 1989, Seite 11 E 802; & JP-A-01 114 006 (SANKYO SEIKI Mfg CO., LTD) 02-05-1989, (Kat. P) ---	1-13	B 22 F 1/00 C 23 F 11/14 // C 21 C 1/02
A	US-A-4 159 906 (W. MEICHSNER et al.) * Ansprüche 1,8,10,38 * ---	1-19	
A	US-A-4 541 867 (R. NEELAMEGGHAM) * Spalte 6, Zeilen 34-57 * ---	1-19	
A	EP-A-0 046 139 (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1 * ---	1-19	
A	US-A-3 096 147 (R.W. FULMER) * Anspruch 1 * ---	1-19	
A	US-A-2 496 354 (M.I. MOYER et al.) * Anspruch 1 * ---	1-19	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr. 102 (C-77)[2288], 10. September 1977, Seite 2288 C 77; & JP-A-52 63 811 (UBE KOSAN K.K.) 26-05-1977 ---	1-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) B 22 F C 23 F C 21 C
A	EP-A-0 129 491 (SOFREM) * Anspruch 1 * -----	1-19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchewort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1990	Prüfer SCHRUEß H.J.
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			