

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 546 351 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92119560.8**

51 Int. Cl.⁵: **C21C 7/00, C21C 1/02,
C21C 1/10**

22 Anmeldetag: **16.11.92**

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Seiten 9 + 10 von Späroliten in Sphäroliten liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

30 Priorität: **21.11.91 DE 4138231**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.06.93 Patentblatt 93/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE DK ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **SKW TROSTBERG
AKTIENGESELLSCHAFT
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
W-8223 Trostberg(DE)**

72 Erfinder: **Missol, Detlef, Dr.
Offenham-Osterholzstrasse 33
W-8261 Engelsberg(DE)
Erfinder: Wolfgruber, Friedrich
Siglreith 3
W-8225 Traunreut(DE)
Erfinder: Lischka, Helmut, Dr.
Herzog-Ludwig-Strasse 54 b
W-8223 Trostberg(DE)**

74 Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr. Dipl.-Chem. et al
Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und
Rechtsanwälte Arabellastrasse 4 Postfach
81 04 20
W-8000 München 81 (DE)**

54 **Fülldraht mit einem Inhalt an passiviertem pyrophorem Metall und dessen Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft einen Fülldraht und die Verwendung eines Fülldrahtes mit einem äußeren Metallmantel und einer Füllung aus einem mit 0,5 bis 5 Gew.% organischer Stickstoffverbindungen passivierten pyrophoren Metall, vorzugsweise Magnesium. Als Passivierungsmittel für das Magnesium werden Verbindungen aus der Reihe der s-Triazine und/oder Guanidin-Derivate, bevorzugt 2 bis 5 Gew.% Dicyandiamid, das mit Hilfe eines Haftvermittlers aufgebracht wurde, verwendet. Die erfindungsgemäß verwendeten Drähte dienen zur Herstellung von Gußeisen mit Kugel- und Vermikulargraphit, zum Entschwefeln von Roheisenschmelzen oder zur Herstellung von Metallegierungen.

EP 0 546 351 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Fülldrähten mit einer Füllung in Form von passivierten, reaktiven Metallen.

Pyrophore Metalle, wie Magnesium, Calcium, Aluminium sowie entsprechende Legierungen hiervon, insbesondere in feinteiliger Form, werfen besondere Probleme bei ihrer Handhabung und Anwendung auf. Angewendet werden die Metalle in der feinteiligen Form zum Behandeln, wie zur Desoxidation von Eisen- und Stahlschmelzen, zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen, zur Herstellung bestimmter Legierungen u.a.

Es ist aus der US-PS 4 209 325 bzw. US-PS 3 998 625 bereits bekannt, pyrophore Metalle durch Zugabe von 10 bis 50 Gew.% Kalk, Aluminiumoxid, SiO₂-Stäuben oder metallurgischen Schlacken zu verdünnen, um ihre Entzündbarkeit zu vermindern.

Bei der Beschichtung der pyrophoren Metalle mit Salzschnmelzen, wobei vorwiegend Alkali- oder Erdalkalichloride verwendet werden (US-PS 3 881 913, US-PS 4 186 000 oder US-PS 4 279 641), erfordern die chlorhaltigen Salze besondere Maßnahmen zum Schutz der Anlagenteile und der Umwelt.

Schließlich wird in der Offenlegungsschrift DE 39 08 815 A1 ein Verfahren zur Passivierung von pyrophoren Metallen, insbesondere Magnesium, mit 0,5 bis 5 Gew.% eines s-Triazin- und/oder Guanidin-Derivates als Passivierungsmittel, bezogen auf das Gewicht des Metalles, beschrieben. Derart passivierte feinteilige Metalle zeichnen sich durch ihr günstiges Abbrandverhalten aus und eignen sich deshalb besonders als Behandlungsmittel für metallurgische Schmelzen, z.B. bei der Entschwefelung von Roheisen. DE 39 08 815 wird hiermit als Referenz in die vorliegende Offenbarung aufgenommen.

Für die Behandlung von Eisenschmelzen, z.B. in Gießereibetrieben, wurde in den letzten Jahren die Behandlung der Schmelzen mit Fülldrähten mit einer Füllung aus entsprechenden Bestandteilen eingeführt, und diese hat sich mittlerweile weitgehend durchgesetzt.

So beschreibt die Patentschrift DE 39 24 558 C1 ein Mittel in der Form eines Fülldrahtes und ein Verfahren zu seiner Herstellung, wobei dessen Verwendung in dem Behandeln von Gußeisenschmelzen mit einer Magnesium-enthaltenden Siliziumlegierung besteht. Der Vorteil des beschriebenen Fülldrahtes ist in der Verschiebung der Ausscheidungsform des Gußeisenkohlenstoffes in Richtung Kugelgraphitform durch Zulegieren von 5-30 Gew.% reinem Magnesium und 0,1-5 Gew.% Seltenerdmetalle zu sehen, sowie in der Reduzierung der Verfahrensschritte Entschwefelung, Magnesiumbehandeln und Impfen von Gußeisenschmelzen auf eine einzige, zeitgleich durchzuführende Behandlungsmaßnahme.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Verwendung eines Fülldrahtes mit einem Inhalt an pyrophorem Metall für die Behandlung von Metallschmelzen in wirtschaftlicher Weise zu ermöglichen. Weitere Ziele der Erfindung sind aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

Gemäß der Erfindung verwendet man ein feinteiliges pyrophores Metall wie etwa Magnesium, das mit einem Passivierungsmittel auf Basis von organischen Stickstoffverbindungen, bevorzugt organischen NCN-Verbindungen aus der Reihe der s-Triazine und/oder Guanidin-Derivate, beschichtet worden ist. Bevorzugt wird für die Passivierung des pyrophoren Metalls, insbesondere von Magnesium, Melamin oder Melamincyanurat, Guanylharnstoff oder Guanylharnstoffphosphat verwendet. Besonders bevorzugt findet Cyanoguanidin (Dicyandiamid) als Passivierungsmittel Verwendung.

Das Passivierungsmittel wird in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 3 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des pyrophoren Metalls, eingesetzt und mit Hilfe eines Haftvermittlers auf das Metall aufgebracht. Als Haftvermittler werden viskose Mineralöle, pflanzliche Öle oder bevorzugt Siliconöle verwendet. Solche Haftvermittler werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das zu beschichtende Metall, eingesetzt (siehe Offenlegungsschrift DE 39 08 815 A1). Die Teilchengröße des Passivierungsmittels beträgt 5 bis 60 µm, vorzugsweise weniger als 10 µm.

Die Erfinder bemerkten, daß die Zugabe von reaktiven Metallen, wie z.B. Magnesium, zu Eisenschmelzen in Form eines Fülldrahtes den Nachteil hatte, daß dieser nach Beendigung des Einspulvorganges noch eine beträchtliche Strecke weiterbrannte, bevor er verlöschte. Dies wirkte sich negativ auf die Ausbeute an Behandlungsmittel aus und führte zu Fehlbehandlungen und Ausschuß. Daneben gaben diese Drähte Anlaß zu Unfällen und einer beträchtlichen Belästigung am Arbeitsplatz durch Metalloxide.

Die erfindungsgemäße Verwendung von mit den oben beschriebenen passivierten Metallpartikeln gefüllten Drähten besitzt gegenüber den mit nichtpassivierten pyrophoren Metallen gefüllten Drähten den Vorteil, daß die Ausbeute an reaktiver Komponente höher ist und Fehlbehandlungen und Ausschuß ausgeschlossen werden. Ferner tragen derartige Fülldrähte zur Betriebs- und Arbeitssicherheit sowie zum Umweltschutz bei, da sie nach Beendigung des Einspulvorganges weder nachglimmen noch nachbrennen und keine, ggf. schädlichen, Metalloxide in die Umgebung abgeben.

Für die erfindungsgemäße Verwendung können dem passivierten pyrophoren Metall zusätzliche Komponenten in Form von Legierungen, Metallen oder anderen Mitteln zugesetzt werden. Solche zusätzlichen Komponenten sind z.B. eine oder mehrere Legierungen aus der Reihe Calciumsilicium, Ferrosilicium,

Seltenerdmetalle enthaltendes Ferrosilicium, Magnesium und/oder Calcium enthaltendes Ferrosilicium, Ferromangan, die Metalle Kupfer, Mangan und Zinn. Als weitere Komponenten können dem passivierten pyrophoren Metall gegebenenfalls auch Calciumcarbid, Kohlenstoff und Siliciumdioxid beigemischt werden. Die Anteile der zusätzlichen Füllstoffkomponenten im Gemisch mit dem passivierten pyrophoren Metall können bis zu 90 Gew.% betragen. Eine bevorzugte Drahtfüllung, die neben passiviertem Magnesium noch weiteres Behandlungsmittel zum Zwecke des Entschwefelns und Impfens enthält, stellt beispielsweise ein Gemisch von 40 bis 60 Gew.% passiviertes Magnesium mit 60 bis 40 Gew.% Ferrosilicium, gegebenenfalls mit einem Gehalt von 0,3 bis 1,3 Gew.% an Seltenerdmetallen, dar. Besonders bevorzugt besteht eine derartige Drahtfüllung aus 49 Gew.% Magnesium und 51 Gew.% Ferrosilicium, gegebenenfalls mit einem Gehalt von 0,5 bis 1 Gew.%, vorzugsweise 0,9 Gew.%, Seltenerdmetall.

Ein Fülldraht, der gleichzeitig das behandelte Metall legiert, enthält neben den entschwefelnden und impfenden Bestandteilen noch legierende Elemente wie Kupfer, Mangan oder Zinn in entsprechenden Anteilen.

Neben den zu verwendenden metallischen Bestandteilen kann die Drahtfüllung auch nichtmetallische Komponenten enthalten, wie z.B. Calciumcarbid, Kohlenstoff oder Siliciumdioxid. Diese Bestandteile dienen zur Entschwefelung, dem Aufkohlen bzw. als Füllstoff zur Dämpfung der Reaktion. Deren Menge richtet sich im allgemeinen nach dem Schwefelgehalt des Basiseisens, dem benötigten Kohlenstoffanteil bzw. dem beabsichtigten Grad der Reaktionsdämpfung.

Die gleichzeitige Anwesenheit solcher Behandlungskomponenten erlaubt die Verwendung des Fülldrahtes, um u.a. das Gußeisen in einem Arbeitsgang auf das gewünschte Gefüge bzw. die gewünschte Zusammensetzung einzustellen.

Die Teilchengröße des passivierten pyrophoren Metalls liegt vorzugsweise zwischen 0,1 bis 2 mm und beträgt besonders vorzugsweise 0,2 bis etwa 0,7 mm. Die zusätzlichen Komponenten liegen in einer Teilchengröße von vorzugsweise 0,05 bis 2,0 mm, besonders vorzugsweise von 0,1 bis 1,6 mm, vor.

Eine typische Fülldrahtumhüllung besteht aus gefalztem Stahl-, seltener Kupferband, dessen Wandung eine Stärke von 0,25 oder 0,4 mm aufweist; zur Anwendung gelangen derartige Fülldrähte mit Gesamtdurchmessern von 5,9 und 13 mm.

Der erfindungsgemäß verwendete Fülldraht zeichnet sich durch sichere Anwendungsmöglichkeit, hohe Ausbeute an der reaktiven Komponente sowie durch Umweltfreundlichkeit aus. Aufgrund der konstanten Abbrandverhältnisse und der guten Reproduzierbarkeit der reaktiven Komponente ergibt sich eine bedeutende Qualitätsverbesserung bei den behandelten Metallschmelzen. Zum Beispiel weist bei der Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit unter Verwendung eines mit passivierten Magnesiumpartikeln gefüllten Fülldrahtes dieses nach beendeter Behandlung weniger oxidiertes Magnesium an der Badoberfläche auf. Dadurch wird der Ausschußanteil, verursacht durch Oberflächenfehler (Dross), deutlich reduziert.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

Magnesiumpulver (99,8% Mg) einer Teilchengröße von 0,2 bis 0,7 mm wurde mit 0,3 Gew.% Siliconöl versetzt und mit 3 Gew.% Dicyandiamid einer Teilchengröße von $98\% < 10 \mu\text{m}$ durch Beschichten passiviert. Das so vorbehandelte Magnesium wird in einen Fülldraht verpackt, der folgende Kennzahlen besitzt:

Drahtdurchmesser	9 mm
Drahtgewicht	178 g/m
Füllgewicht	65 g/m
Füllfaktor	36,5 %
Magnesiumgehalt	63 g/m

Im Induktionstiegelofen wurde ein Basiseisen folgender Analyse erschmolzen:

3,75 Gew.% Kohlenstoff
2,40 Gew.% Silicium
0,18 Gew.% Mangan
0,014 Gew.% Phosphor
0,008 Gew.% Schwefel

Durch Einspulen von 18 m des Drahtes wurde das Eisen behandelt, wobei die aus der Tabelle 1 hervorgehenden Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 2

Magnesiumpulver (99,8% Mg) wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, passiviert. Anschließend wurden 40 Gew.-Teile des passivierten Magnesiums mit 51 Gew. -Teilen Ferrosilicium (75% Si) einer Teilchengröße von 0,2 bis 0,7 mm und 9 Gew.-Teilen Seltenerdmetall enthaltendes Ferrosilicium (FeSiSE 36) einer Teilchengröße von 0,01 bis 1 mm gemischt und in einen Fülldraht verpackt, der folgende Kenndaten besitzt:

Drahtdurchmesser	9 mm
Drahtgewicht	206 g/m
Füllgewicht	94 g/m
Füllfaktor	46 %
Magnesiumgehalt	36 g/m
Siliciumgehalt	30 g/m
SE-Gehalt	3 g/m

Vorentschwefeltes Kupolofeneisen mit folgender Analyse:

3,80 Gew.% Kohlenstoff

2,25 Gew.% Silicium

0,50 Gew.% Mangan

0,04 Gew.% Phosphor

0,012 Gew.% Schwefel

wurde durch Einspulen von 31 m des vorgenannten Drahtes behandelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in

Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Behandlung Nr.	1	2	3	4	5	6
Basiseisen (kg)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Drahtmenge (m)	18	18	18	18	18	18
Einspulgeschwindigkeit (m/min)	35	35	35	35	35	35
Temperatur der Schmelze (°C)	1497	1506	1508	1498	1502	1504
Schwefelgehalt nach der Behandlung (% S)	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003
eingebrautes Magnesium (% Mg)	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113	0,113
Rest-Magnesium (%)	0,042	0,040	0,039	0,041	0,040	0,039
Magnesium-Ausbeute	37	35	35	36	35	35
Anteil an Kugelgraphit (%)	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90
Sphärolite pro mm ²	100- 200	100- 100- 200	200	100- 200	100- 200	100- 200

Die Graphitausscheidung in der abgegossenen Y2-Probe (25 mm) zeigte einen Anteil an Kugelgraphit von über 90%. Die Zahl an Späroliten von 100 bis 200 Kugeln pro mm² entsprach dem erwarteten Effekt der Behandlung vor der Sekundärrimpfung.

Tabelle 2

Behandlung Nr.	1	2	3	4
Basiseisen (kg)	1000	1000	1000	1000
Drahtmenge (m)	31	31	31	31
Einspulgeschwindigkeit	28	28	28	28
Temperatur der Schmelze (C)	1478	1485	1484	1480
Schwefelgehalt nach der Behandlung (% S)	0,009	0,008	0,008	0,008
eingebrachtes Magnesium (% Mg)	0,112	0,112	0,112	0,112
Rest-Magnesium (%)	0,044	0,046	0,046	0,045
Magnesium-Ausbeute (%)	39	41	41	40
Anteil an Kugelgraphit (%)	> 90	> 90	> 90	> 90
Sphärolite pro mm ² (Y2)	250	250	250	250

Der ausgeschiedene Graphit zeigte in einer abgegossenen Y2-Probe (25 mm) einen Anteil von > 90% in Kugelform. Die Anzahl an Späroliten von 250 Kugeln/mm² entsprach der Impfkraft dieses Drahttypes.

Patentansprüche

- Verwendung eines mit 0,5 bis 5 Gew.% einer organischen Stickstoffverbindung auf Basis eines mit einem s-Triazin und/oder Guanidin-Derivat passivierten pyrophoren Metalls als Füllung eines Fülldrahtes für die Behandlung von Metallschmelzen.
- Verwendung eines Fülldrahtes, dessen Füllung neben dem passivierten pyrophoren Metall 0 bis 90 Gew.% an zusätzlichen Komponenten enthält, für den Zweck nach Anspruch 1.
- Verwendung eines Fülldrahtes, dessen Füllung aus einem Gemisch aus 49 Gew.% passiviertem pyrophorem Metall und 51 Gew.% Ferrosilicium, ggf. mit einem Gehalt an 0,5 bis 1,0 Gew.% Seltenerdmetall, besteht, für den Zweck nach Anspruch 1.
- Verwendung eines Fülldrahtes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit und Gußeisen mit Vermikulargraphit.
- Verwendung eines Fülldrahtes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen.
- Verwendung eines Fülldrahtes nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das pyrophore Metall Magnesium ist.
- Verwendung eines Fülldrahtes gemäß Anspruch 6 zum Magnesiumlegieren von Metallschmelzen.
- Fülldraht zur Behandlung von Metallschmelzen, umfassend einen metallenen Mantel, welcher ein Füllmaterial für die Behandlung von Metallschmelzen umgibt, wobei das Füllmaterial ein mit 0,5 bis 5 Gew.% einer organischen Stickstoffverbindung auf Basis eines s-Triazin- und/oder Guanidin-Derivates passiviertes pyrophores Metall darstellt.
- Fülldraht gemäß Anspruch 8, wobei das pyrophore Metall Magnesium ist.