



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 546 351 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**27.12.1996 Patentblatt 1996/52**

(51) Int Cl. 6: **C21C 7/00, C21C 1/02,**  
**C21C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **92119560.8**

(22) Anmeldetag: **16.11.1992**

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

Cored wire containing a passivated pyrophoric metal and its application

Fil fourré contenant un métal pyrophore passivé et son application

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

- **Wolfsgruber, Friedrich**  
**W-8225 Traunreut (DE)**
- **Lischka, Helmut, Dr.**  
**W-8223 Trostberg (DE)**

(30) Priorität: **21.11.1991 DE 4138231**

(74) Vertreter: **Hansen, Bernd, Dr. Dipl.-Chem. et al**  
**Hoffmann, Eitle & Partner**  
**Patent- und Rechtsanwälte,**  
**Postfach 81 04 20**  
**81904 München (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**16.06.1993 Patentblatt 1993/24**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 005 152** **EP-A- 0 066 305**  
**EP-A- 0 388 816** **US-A- 3 915 693**

(73) Patentinhaber: **SKW Trostberg**  
**Aktiengesellschaft**  
**83308 Trostberg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Missol, Detlef, Dr.**  
**W-8261 Engelsberg (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Fülldraht zur Behandlung von Metallschmelzen, sowie desser Verwendung.

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,  $\text{SiO}_2$ -Stäuben oder metallurgischen Schlacken zu verdünnen, um ihre Entzündbarkeit zu vermindern.

Bei der Beschichtung der pyrophoren Metalle mit Salzschmelzen, 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 und der korrespondierenden EP-A-0 388 816 ein Verfahren zu 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.

EP-A-0 066 305 beschreibt die Verwendung von passiviertem Magnesium oder Calcium als Drahtfüllung. Die Passivierung dieser Metalle wird mit einer Oberflächenbeschichtung erreicht, die im wesentlichen aus Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, feinteiliger Kieselsäure, Graphit oder Kokspulver besteht.

Durch die reaktionsverzögernde Wirkung des Überzugs wird die vorzeitige Reaktion des reaktiven Mittels ausschließlich während des Behandlungsvorganges unterdrückt, wobei z.B. des frühzeitige Schmelzen und Verdampfen des Magnesiumkernes überwunden werden soll. Das Verfahren zeigt jedoch schwerwiegende Nachteile, wie Nachglimmen oder Nachbrennen des Drahtes, und Freisetzung schädlicher Metalloxide während und nach der Behandlung.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, einen Fülldraht mit verbesserten Eigenschaften zur Behandlung von Metallschmelzen zur Verbindung zu stellen.

Weitere Ziele der Erfindung sind aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

Die Aufgabe wird gemäß den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst. Besondere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen 2 bis 6.

Gemäß der Erfindung verwendet man ein feinteiliges pyrophores Metall, nämlich 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 Magnesiums, Melamin oder Melamincyanurat, Guanylarnstoff oder Guanylarnstoffphosphat 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, nämlich Magnesium, 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  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise weniger als 10  $\mu\text{m}$ .

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 Dräh-

ten 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.

Der erfindungsgemäße Fülldraht enthält außerdem 60 bis 40 gew.-% Ferrosilicium. Ferner können dem passivierten pyrophoren Metall, nämlich Magnesium, zusätzliche Komponenten in Form von Seltenerdmetalle enthaltendem Ferrosilizium zugesetzt werden. 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, 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.

Das nachfolgende Beispiel soll 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 µm durch Beschichten 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
------	-------------------

(fortgesetzt)

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 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Behandlung Nr.	1	2	3	4
Basiseisen (kg)	1000	1000	1000	1000
Drahtmenge (m)	31	31	31	31
Einspulgeschwindigkeit (m/min)	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 <sup>2</sup> (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/mm<sup>2</sup> entsprach der Impfkraft dieses Drahttypes.

### 30 Patentansprüche

1. Fülldraht zur Behandlung von Metallschmelzen, umfassend ein Füllmaterial und einen dieses umhüllenden metallenen Mantel, wobei das Füllmaterial 40-60 Gew.-% Magnesium, das mit 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Magnesium einer organischen Stickstoffverbindung auf Basis eines s-Triazin-und/oder Guanidin-Derivats passiviert ist, und 60 bis 40 Gew.-% Ferrosilicium enthält.
2. Fülldraht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ferrosilicium 0,3 bis 1,3 Gew.-% an Seltenerdmetall enthält.
3. Fülldraht nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet daß dessen Füllmaterial aus einem Gemisch aus 49 Gew.-% passiviertem Magnesium und 51 Gew.-% Ferrosilicium besteht, wobei das Ferrosilicium ggf. 0,5 bis 1,0 Gew.-% Seltenerdmetall enthält.
4. Verwendung des Fülldrahtes nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit und Gußeisen mit Vermikulargraphit.
5. Verwendung des Fülldrahtes nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Entschwefelung von Roheisenschmelzen.
6. Verwendung des Fülldrahtes nach den Ansprüchen 1 bis 3 zum Magnesiumlegieren von Metallschmelzen.

50

### Claims

1. Filler wire for the treatment of metal smelts comprising a filling material and a metallic casing enveloping the latter, the filling material containing 40-60 wt% of magnesium, which is passivated with 0.5 to 5 wt% with respect to the magnesium of an organic nitrogen compound based on a sym-triazine and/or guanidine derivative, and 60 to 40 wt% of ferrosilicon.

2. Filler wire according to Claim 1, characterised in that the ferrosilicon contains 0.3 to 1.3 wt% of rare earth metal.
3. Filler wire according to Claims 1 or 2, characterised in that its filling material consists of a mixture of 49 wt% of passivated magnesium and 51 wt% of ferrosilicon, the ferrosilicon containing if need be 0.5 to 1.0 wt% of rare earth metal.  
5
4. Use of the filler wire according to Claims 1 to 3 for the production of cast iron with nodular graphite and cast iron with compacted graphite.  
10
5. Use of the filler wire according to Claims 1 to 3, for the desulphurisation of pig iron smelts.  
15
6. Use of the filler wire according to Claims 1 to 3 for the alloying of metal smelts with magnesium.

**15 Revendications**

1. Fil fourré pour le traitement de masses fondues métalliques, comprenant un matériau de remplissage et une enveloppe métallique enveloppant celui-ci, le matériau de remplissage contenant de 40 à 60 % en poids de magnésium, ayant été passivé avec de 0,5 à 5 %, par rapport au magnésium, d'un composé organique de l'azote à base d'un dérivé s-triazine et/ou guanidine, et contenant de 60 à 40 % en poids de ferrosilicium.  
20
2. Fil fourré selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ferrosilicium contient de 0,3 à 1,3 % en poids d'un métal des terres rares.  
25
3. Fil fourré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que son matériau de remplissage est constitué d'un mélange constitué de 49 en poids de magnésium passivé et de 51 % en poids de ferrosilicium, le ferrosilicium contenant, le cas échéant, de 0,5 à 1 % en poids d'un métal des terres rares.  
30
4. Utilisation du fil fourré selon la revendication 1 à 3, dans la fabrication de fonte de fer avec du graphite sphéroïdal et de fonte de fer avec du graphite vermiculaire.  
35
5. Utilisation du fil fourré selon la revendication 1 à 3, pour la désulfuration de masses fondues de fer brut.
6. Utilisation du fil fourré selon la revendication 1 à 3, pour l'alliage au magnésium des masses fondues métalliques.  
40

45

50

55