



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207318

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 C 38/24

(22) Přihlášeno 15 02 73
(21) (PV 1102-73)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 02 72
(7202136) Nizozemsko

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 02 84

(72)
Autor vynálezu MIDDELHOEK SERVAAS, ARNHEM (Nizozemsko)

(73)
Majitel patentu BILLITON RESEARCH B. V., HAAG (Nizozemsko)

(54) Způsob legování oceli vanadem

1

Tento vynález se týká způsobu legování oceli vanadem.

K legování oceli vanadem se tento kov obvykle přidává do roztavené oceli ve formě ferrovanadu. V posledních několika letech však je předmětem značného zájmu karbid vanadu jakožto zdroj vanadu, přidávaného do roztaveného kovu. Tento karbid vanadu je možno získat jednoduchým způsobem, avšak nevýhodou jeho použití může být vnášení dalšího uhlíku do roztaveného kovu.

Nyní bylo zjištěno, že vanad se může s výhodou přidávat jako legura do jiných kovů, je-li použitým zdrojem vanadu materiál, který lze připravit stejně jednoduchým způsobem jako karbid vanadu a který se nadto vyznačuje výhodou, že do připravované slitiny nevnaší žádný další uhlík nebo jen velmi malé množství.

Vynálezem je způsob legování oceli vanadem jehož podstata spočívá v tom, že se k roztavené oceli přidá oxykarbid vanadu vyrobený působením plynného uhlovodíku na materiál obsahující kyslíčníky vanadu.

Hlavní výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se do vyráběné slitiny nevnaší žádný další uhlík nebo jen jeho velmi malé množství.

Slitiny vanadu se tedy mohou získat tak,

2

že se na oxykarbid vanadu působí taveninou jednoho nebo několika jiných kovů, které jsou případně ve formě slitin kovu a/nebo sloučenin kovů. Taveninou slitiny kovů může být například roztavená ocel. Příslušné slitiny se též mohou získat zahříváním slisované směsi oxykarbidu vanadu s jedním nebo několika jinými kovy, které jsou popřípadě slitinami kovů a/nebo sloučeninami kovů v práškové formě. Výroba slitin se může provádět za atmosférického tlaku. Příslušný kov se získá zahříváním oxykarbidu příslušného kovu, například ve vakuu nebo v inertní atmosféře při teplotě na 800 °C. Podle druhu vyráběného kovu může tato teplota být i vyšší, například nejméně 1200 °C nebo nejméně 1400 °C.

Rovněž je možné použít místo jednoho oxykarbidu dva oxykarbidy různých kovů, čímž se získají slitiny kovů. V jiných případech jeden oxykarbid kovu vytváří tuhý roztok s druhým oxykarbidem kovu.

Pro přípravu kovu z oxykarbidu kovu je též možné přidat jiný kov s poměrně vysokou těkavostí a nízkou teplotou tání k oxykarbidu. Při zahřívání ve vakuu přidaný kov vytěká. Toto se rovněž může stát ve formě kyslíčníku kovu.

Příkladem výroby oxykarbidu kovu je způsob výroby oxykarbidu vanadu z mate-

riálu, obsahujícího kysličníky vanadu, působením plynného uhlovodíku, zejména methanu, popřípadě v přítomnosti jiných plynů, jak jsou uvedeny například v nizozemské zveřejněné patentové přihlášce číslo 6913685. Výrazem „oxykarbid vanadu“ se rozumí produkt, sestávající hlavně ze sloučenin vzorce VO_xC_y , kde součet $x + y$ se přibližně ≈ 1 . Oxykarbid může mimoto obsahovat volný uhlík, což závisí na volbě podmínek při výrobě. Oxykarbid může též obsahovat malé množství dusíku (až 4 %). Použije-li se při výrobě přírodního plynu, obsahujícího zhruba 85 % methanu a 15 % dusíku, obsahuje oxykarbid často přibližně 0,1 % dusíku.

Celkové atomové množství vázaného a volného uhlíku v oxykarbidu vanadu, kterého se má použít pro výrobu slitin vanadu, je s výhodou nejméně rovno atomovému množství vázaného kyslíku v oxykarbidu, poněvadž během zahřívání se uhlík a kyslík uvolňují ve stejném atomovém poměru (totiž jakožto kysličník uhelnatý) a nadbytek kyslíku nad stechiometrický poměr může způsobit, že kyslík zůstane ve slitině, nebo že dojde ke ztrátám vanadu, poněvadž kysličníky vanadu přejdou do strusky. V některých případech však je možno použít produktu, majícího nadbytek kyslíku nad stechiometrický poměr, například tehdy, když kov, který se má legovat (například roztavená ocel, již obsahuje uhlík a obsah uhlíku taveniny se může snížit. Zpravidla však by atomový poměr vázaného a volného uhlíku v oxykarbidu vanadu na jedné straně ke kyslíku na druhé straně neměl být menší než 0,6. Aby se během výroby slitin nevznášelo příliš velké množství uhlíku, nemá atomový poměr vázaného a volného uhlíku ke kyslíku v oxykarbidu vanadu přesahovat hodnotu 2,5, s výhodou 1,5.

Atomový poměr vázaného uhlíku a vázaného kyslíku v materiálu, obsahujícím oxykarbid vanadu, je s výhodou vyšší než 0,9.

Je však též možné dosáhnout dobrých výsledků s materiály, u nichž poměr vázaného uhlíku k vázanému kyslíku činí 0,5, za předpokladu, že produkt obsahuje dostatečné množství volného uhlíku, takže atomový poměr vázaného a volného uhlíku ke kyslíku má hodnotu nejméně 0,6, s výhodou nejméně 1, poněvadž bylo zjištěno, že volný uhlík, který může vzniknout během výroby oxykarbidu vanadu z materiálu, obsahujícího kysličníky vanadu, působením plynného uhlovodíku, reaguje téměř stejně dobře s kyslíkem z oxykarbidu vanadu, jako uhlík vázaný v této sloučenině.

Způsob podle vynálezu má rovněž význam pro výrobu ocelí obsahujících vanad tím, že se do taveniny oceli přidá oxykarbid vanadu.

Způsob podle vynálezu je však možno výhodně použít též pro výrobu slitin vanadu o vysokém obsahu tohoto kovu. V tomto

případě se způsob podle vynálezu může provádět jednak tak, jak již bylo popsáno, tj. přidáním oxykarbidu vanadu do taveniny příslušného kovu nebo kovů určených k legování, jednak tak, že se zahřívá slisovaná směs oxykarbidu vanadu s kovem nebo kovy určenými k legování ve formě prášku. Obě obměny se mohou provádět za atmosférického tlaku, v některých případech výhodně v inertní atmosféře, například dusíku. Bylo zjištěno, že podle vynálezu je rovněž možné vyrábět slitiny vanadu s kovy, například hliníkem, které jsou podstatně méně vzácné a mají tudíž vyšší afinitu ke kyslíku než k vanadu.

Vynález je blíže osvětlen dále uvedenými příklady. Ve všech příkladech znamená uváděná procenta i díly koncentraci hmotnostní.

Příklad 1

Oxykarbid vanadu, získaný působením přírodního plynu na technický kysličník vanadičný, obsahující 67,4 % vanadu, 19,7 % kyslíku a 10,3 % uhlíku, při teplotách 800 až 1250 °C, se přidá do roztavené oceli, obsahující 0,04 % kyslíku a 0,06 % uhlíku, v poměru 1 : 195 při teplotě přibližně 1600 °C. Po ochlazení ocel obsahuje 0,34 % vanadu, 0,04 % kyslíku a 0,01 % uhlíku, což odpovídá výtěžku vanadu 93 %.

Příklad 2

Oxykarbid vanadu, získaný působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 70,3 % vanadu, 22,4 % kyslíku a 6,8 % uhlíku, se přidá k roztavené oceli, obsahující 0,4 % kyslíku a 0,06 % uhlíku, spolu s hliníkem při teplotě přibližně 1600 °Celsia v poměru 1 : 0,1 : 215. Po ochlazení obsahuje ocel 0,32 % vanadu, 0,03 % kyslíku a 0,01 % uhlíku, tj. výtěžek vanadu činí 93 %.

Příklad 3

72,0 dílů oxykarbidu vanadu, získaného působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 74,3 % vanadu, 10,5 % kyslíku a 14,5 % uhlíku, se přidá k 99,5 dílu roztaveného železa při teplotě přibližně 1600 °C. Po ochlazení obsahuje získaný ferrovanad 33,7 % vanadu, 0,02 % kyslíku a 2,4 % uhlíku.

Příklad 4

33,2 % dílů oxykarbidu vanadu, připraveného působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 73,3 % vanadu, 15 % kyslíku a 10,1 % uhlíku, se smísí se 6,2 dílu práškového železa a ze směsi se vytisují tabletky. Po zahřívání těchto tablet na teplotě přibližně 1800 °C po dobu 7 mi-

nut se získá ferrovanad, obsahující 72,5 % vanadu, 3,3 % kyslíku a 40,2 % uhlíku.

Příklad 5

17 dílů oxykarbidu vanadu, připraveného působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 64,2 % vanadu, 13,0 procent kyslíku a 21,6 % uhlíku, se smísí se 17 díly práškového železa, načež se ze získané směsi vylisují tablety, které se pak zahřívají po dobu 10 minut na teplotu 1530° Celsia. Získaný produkt, obsahující 37,7 % vanadu, 1,7 % kyslíku a 7,2 % uhlíku, se přidá do roztavené oceli v poměru 1 : 135. Po ochlazení obsahuje ocel 0,28 % vanadu, méně než 0,01 % kyslíku a 0,12 % uhlíku, tj. výtěžek vanadu činí 100 %.

Příklad 6

V roztaveném technickém kysličníku vanadičném se rozpustí příslušné množství kysličníku železitého, čímž se po ochlazení získá produkt, obsahující 44,4 % vanadu, 14,6 % železa a 40,2 % kyslíku. Přes tento produkt se vede přírodní plyn, nejprve po dobu 4 hodin při teplotě 600 °C, pak po dobu 6 hodin při teplotě 1000 °C. Výsledný oxykarbid železa a vanadu obsahuje 53,6 % vanadu, 18,3 % železa, 14,1 % kyslíku a 12,0 % uhlíku (7,9 % tvoří volný uhlík).

Po rozemletí se ze získaného materiálu vylisují tablety, které se potom zahřívají po 4 minuty při teplotě přibližně 1300 °C. Výsledný produkt obsahuje 61,9 % vanadu, 9,0 % kyslíku a 7,3 % uhlíku. Tento materiál se rozpustí v roztavené oceli v poměru 1 : 440 při teplotě přibližně 1600 °C. Po o-

chlazení ocel obsahuje 0,14 % vanadu, 0,01 procenta kyslíku a 0,02 % uhlíku, tj. výtěžek vanadu činí 100 %.

Příklad 7

19 dílů téhož oxykarbidu vanadu, jehož bylo použito v příkladu 5, se smísí s 19 díly práškového ferromanganu, obsahujícího 79,8 dílu manganu. Z této směsi se vylisují tablety, které se pak zahřívají po dobu 9 minut při teplotě 1200 °C, čímž se získá slitina železa, manganu a vanadu.

Příklad 8

10,8 dílu oxykarbidu vanadu, připraveného působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 73,6 % vanadu, 15,3 % kyslíku a 9,6 % uhlíku, se smísí s 29,6 dílu práškového niklu, načež se ze směsi vylisují tablety, které se pak zahřívají po dobu 6 minut při teplotě 1660 °C. Získaná slitina niklu s vanadem obsahuje 78,5 procenta niklu, 21,5 % vanadu, 0,03 % kyslíku a 0,005 % uhlíku.

Příklad 9

26,0 dílů oxykarbidu vanadu, připraveného působením přírodního plynu na kysličník vanadičný, obsahující 75,7 % vanadu, 9,1 % kyslíku a 12,5 % uhlíku, se přidá k 58,8 dílu roztaveného hliníku, načež se tato tavenina zahřeje na teplotu 1600 °C. Ochlazením se získá slitina hliníku s vanadem, obsahující 21,0 % vanadu, 1,5 % kyslíku a 1,7 % uhlíku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob legování oceli vanadem, vyznačující se tím, že se k roztavené oceli přidá oxykarbid vanadu, vyrobený působením

plynného uhlovodíku na materiál obsahující kysličníky vanadu.