

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 120904

Int. Cl. C 22 c 35/00 Kl. 40b-35/00

Patentsøknad nr. 2075/68 Inngitt 28.V 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 30.XI 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21.XII 1970

Prioritet begjært fra: 29.V-67 Tyskland,
nr. G 50217

Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH.,
Grafenberger Allee 56, Düsseldorf, Tyskland.

Oppfinnere: Hans-Joachim Retelsdorf, Königsbergerstr. 25,
Nürnberg-Katzwang og Rudolf Fichte, Rankestr. 45,
Nürnberg, Tyskland.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Anvendelse av et vanadiumholdig materiale
som legeringsmiddel ved stålfremstilling.

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av et vanadiumholdig materiale som legeringsmiddel ved fremstilling av stål.

Det er kjent å legere stål med vanadium idet ferrovanadium med forskjellige vanadiuminnhold av 50-80% settes til stålbadet. Det er videre kjent å tilsette vanadiumet i form av carbonholdig ferrovanadium med 3-10% carbon, hvor vanadiumet er bundet som carbid. Det er nylig gjort kjent at et i fast tilstand fremstilt vanadiumcarbid (V_2C) kan anvendes som legeringsmiddel. Dette produkt skal i forhold til ferrovanadiumet som fremstilles ved aluminotermisk reduksjon av vanadiumpentoxyd, oppvise den fordel at det er mer økonomisk til tross for at dets fremstilling krever stor arbeidsinnsats og lang tid. Flere

prosesstrinn er nødvendige for å fremstille dette produkt med den sammensetning (V_2C) som ansees som nødvendig. Vanadiumpentoxyd eller ammoniumvanadat må således på et første prosesstrinn reduseres til vanadiumtrioxyd som derpå reduseres med den tilsvarende carbonmengde til vanadiumcarbid under vakuum og i lengere tid ved en temperatur av 1200-1400°C.

Det taes ved foreliggende oppfinnelse sikte på å tilveiebringe et vanadiumholdig materiale som legeringsmiddel for fremstilling av stål og som kan fremstilles i ett trinn og uten vakuumbehandling direkte fra de i praksis forekommende vanadiumforbindelser. Slike forbindelser utgjøres av det i praksis fra natriumvanadatopløsninger utfelte, tørkede, kalsinerte eller smeltede vanadiumpentoxyd med samtidig utfelte forurensninger som alkali og ammonium. Disse forurensninger kan enkeltvis eller samlet utgjøre 10%. Dessuten kan ammoniummetavanadat anvendes hvilket som bekjent spaltes til vanadiumpentoxyd eller et vanadiumpentoxyd med lavere oxyder ved temperaturer over 100°C og under avgivelse av ammoniakk. Disse stoffer er i den efterfølgende beskrivelse og i patentkravene betegnet som vanadinsyre.

Oppfinnelsen angår således anvendelse av et vanadiumholdig materiale med en sammensetning av

70 - 85% vanadium
2 - 10% oxygen
5 - 20% carbon
0,5 - 4% nitrogen

og som er fremstilt ved reduksjon i fast tilstand av vanadinsyre med carbon under atmosfæriske betingelser og ved en temperatur av 1200-1500°C, som legeringsmiddel ved stålfremstilling.

Med carbon menes i denne sammenheng carbonholdige reduksjonsmidler som kjönrök, trekull, kull, koks og elektrodekoks.

Det har overraskende og i motsetning til hva som er angitt enkelte steder i litteraturen, vist seg at dette produkt opplöses lett i stålbadet til tross for dets innhold av gjenværende oxygen. Reduksjonen slutföres i stålbadet. De derved utviklede CO-gasser forårsaker en badbevegelse og dermed en bedre fordeling av vanadiumet i stålbadet. Dette er av spesiell viktighet fordi tilsetningen av vanadium til stålbadet er forholdsmessig liten.

Det legeringsmiddel som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, fåes ved denne fremstilling i form av en porøs sinter eller gjenstand, f.eks. brikett eller pellet, som umiddelbart kan tilsettes stålbadet.

For å lette reduksjonen av det gjenværende oxygen i stålbadet kan det være hensiktsmessig å tilsette reduksjonsmiddel til legeringsmidlet, som f.eks. silicium og/eller aluminium f.eks. i form av ferrosilicium, ferroaluminium eller ferrosiliciumaluminium. Ferrolegeringer av denne type er kjente.

Det er videre mulig samtidig å foreta en tilsetning av carbon.

Tilsetningene av silicium/aluminium på den ene side og carbon på den annen side må selvfølgelig velges således at de bare er tilstrekkelige til å redusere det gjenværende oxygen og ikke vil medføre en utillatelig oppkulling hhv. en uønsket økning av deres innhold i stålbadet.

Det legeringsmiddel som skal anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse, kan innføres i stålbadet i oppdelt form og fylt i metalliske eller brennbare beholdere. Som eksempler på egnede beholdere kan nevnes blekkbokser, papirposer og plastposer etc. Legeringsmidlet kan dessuten blåses inn på i og for seg kjent måte.

Det er videre mulig å bearbeide legeringsmidlet til sammenpressede stykker på i og for seg kjent måte. De sammenpressede stykker har en forholdsvis høy egenvekt som er større enn egenvekten til vanlige slagg, og de vil derfor befinne seg mellom slaggen og badoverflaten under oppløsningen. Dette har vist seg å være spesielt gunstig for oppløsningen.

Eksempel 1

100 kg teknisk vanadinsyre med 84,8% V_2O_5 , 4,5% H_2O og resten utfelte forurensninger, og 30 kg findelt koks med 91% fast bundet carbon i tørrstoffet og 3,4% H_2O ble blandet med ca. 10% vann for å unngå støvtap. Kjerneolje ble tilsatt som bindemiddel. Fra denne blanding ble pellets med en størrelse av 4-6 mm formet på en pelletiseringsstallerken under ytterligere tilsetning av vann. Pelletene ble så tilført en reduksjonsovn og glødet ved $1350^{\circ}C$ i 6 timer. Den reduserende atmosfære ble dannet ved å tildekke pellefene med kokskorn. De anvendte leiregrafittdigler ble skjövnet gjennom en tunnelovn, og diglene var blitt påsatt lokk for å hindre lufttilgang. Ved en tilførsel av 125 kg pellets (i tørr tilstand) ble det oppnådd 64,5 kg legeringsmiddel med 73,2% vanadium, 16,5% carbon, 1,8% oxygen,

2,0% nitrogen, idet resten utgjordes av forurensninger (askebestand-deler fra koksen).

Pelletenes tilsynelatende tetthet var $0,71 \text{ kg/dm}^3$. Efter opp-delning av pelletene og brikettering ble det oppnådd briketter med en tetthet av $3-3,4 \text{ kg/dm}^3$.

Eksempel 2

Et vanadiumprodukt med et lavere carboninnhold ble fremstilt på samme måte.

100 kg vanadinsyre (som i eksempel 1) og 22,5 kg koks (som i eksempel 1) ble blandet og formet til pellets som beskrevet i eksempel 1. Det ble oppnådd 60 kg reduksjonsprodukt med 79,2% vanadium, 6,9% carbon, 6,1% oxygen og 2,9% nitrogen.

Reduksjonsproduktet inneholdt for meget oxygen i forhold til carboninnholdet. Legeringsmidlet ble fremstilt fra reaksjonsproduktet ved tilblending av 5,3 kg pulverformet 75%-ig ferrosilicium, hvorpå blandingen ble brikettert med tilsetning av kjerneolje som binde-middel. Det ble oppnådd briketter med en tetthet av $3,1 \text{ kg/dm}^3$.

Det briketterte legeringsmiddel inneholdt følgende 72,8% vanadium, 6,3% carbon, 6,1% silicium, 2,5% jern, 5,6% oxygen og 2,7% nitrogen.

De ifølge eksemplene 1 og 2 fremstilte briketter ble satt til stålbad med en temperatur av 1580°C . Brikettene var oppløst efter 2-3 minutter, og det ble oppnådd en jevn fordeling av vanadiumet i stålbadet (0,15% vanadium). Vanadiumutbyttet var over 90%.

Ved at det legeringsmiddel som skal anvendes ifølge oppfinnels-en, fremstilles uten anvendelse av et vakuum, oppnåes en spesiell fordel i forhold til den kjente fremgangsmåte da vakuumbehandlingen er kostbar og på grunn av de høye temperaturer som kreves, nødvendig-gjør hyppige reparasjoner av den nødvendige apparatur.

I tillegg er de nødvendige reaksjonstider ved fremstilling av det reduksjonsmiddel som skal anvendes ifølge oppfinnelsen, vesentlig kortere.

Fremstillingen av legeringsmidlet er ikke bundet til anvendelse av en bestemt ovnstype. Det er bare nødvendig at reaksjonstemperatur-ene kan nåes og at glødegodset kan utsettes for en reduserende atmos-fære. Reduserende arbeidende roterovner og fleretasjeovner kan f.eks. således også anvendes.

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av et vanadiumholdig materiale med en sammensetning av

70 - 85% vanadium
2 - 10% oxygen
5 - 20% carbon
0,5 - 4% nitrogen

og som er fremstilt ved reduksjon i fast tilstand av vanadinsyre med carbon under atmosfæriske betingelser og ved en temperatur av 1200-1500°C, som legeringsmiddel ved stålfremstilling.

2. Anvendelse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at carbon er blitt tilsatt i en for den i stålbadet forekommende reduksjon av det gjenværende oxygen stökiometrisk mengde.

3. Anvendelse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at silicium og/eller aluminium i form av ferrosilicium, ferroaluminium eller ferrosilicium-aluminium er blitt tilsatt enkeltvis eller i blanding, eventuelt sammen med carbon i en for den i stålsmelten forekommende reduksjon av det gjenværende oxygen stökiometrisk mengde.

Anførte publikasjoner: -