(19) **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**

PATENTSCHRIFT

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **202 894**

Int.Cl.[3] 3(51) **C 22 C 35/00**
C 22 C 33/06

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 22 C/ 2394 804 (22) 30.04.82 (44) 05.10.83

(71) siehe (73)
(72) FAULRING, GLORIA M.;FITZGIBBON, ALAN;NASIADKA, ANTHONY F.;US;
(73) UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60704/12/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) ZUSATZSTOFF FUER DAS ZUSETZEN VON VANADIUM ZU EISENBASISLEGIERUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft einen Zusatzstoff für das Zusetzen von Vanadium zu Eisenbasislegierungen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Zusatzstoffes für einen Vanadiumzusatz, der zur Formierung keine Energie benötigt und der das wirkungsvolle Zusetzen des Vanadiummetall-Bestandteiles ohne Hinzugeben von Kohlenstoff oder Stickstoff ermöglicht. Erfindungsgemäß setzt sich der Zusatzstoff im wesentlichen zusammen aus einem agglomerierten, vermengten Gemisch von etwa 50 bis 70 Masseprozent feinverteiltem V_2O_3 und etwa 30 bis 50 Masseprozent eines feinverteilten calciumtragenden Stoffes, welcher aus einer Gruppe ausgewählt wird, die sich aus Calcium-Silikon-Legierungen, Calciumkarbid und Calciumzyanamid zusammensetzt.

239480 4

Zusatzstoff für das Zusetzen von Vanadium zu Eisenbasislegierungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Zusetzen von Vanadium zu geschmolzenen Eisenbasislegierungen wie beispielsweise Stahl. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Zusatzstoff, der sich aus V_2O_3 und einem calciumhaltigen reduzierenden Agens zusammensetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Zusetzen von Vanadium zur geschmolzenen Legierung gehört zu den üblichen Erfordernissen bei der Herstellung von Eisenbasislegierungen wie z. B. Stahl.

Bisherige industrielle Techniken beinhalteten die Verwendung von Ferrovanadium-Legierungen und Vanadium und Kohlenstoff sowie den Einsatz von Vanadium, Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Stoffen, wie dies in der US-PS Nr. 4 040 814 offengelegt wird.

Obwohl derartige Stoffe in vieler Hinsicht von hoher Wirksamkeit sind,so erfordern sie doch Bearbeitungstechniken, die ein Zusetzen von Aluminiumkohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Materialien zum Ergebnis haben und die damit nicht in allen Anwendungsbereichen befriedigend genutzt werden können; letzteres bezieht sich beispielsweise auf die Herstellung von Stahlröhren und Qualitäts-Schmiedestählen.

Pelletierte Mischungen von V_2O_5 plus Aluminium; V_2O_5 plus Silikon plus Calcium-Silikon-Legierung; V_2O_5 plus Aluminium plus Calcium-Silikon sowie "Rotkuchen" plus 21 %, 34 % oder

13 DEZ 1982 * 054357

50 % Calcium-Silikon-Legierung sind bislang als eine Vanadiumquelle bei Stahl geprüft worden, indem diese Zuschlagstoffe auf die Oberfläche des geschmolzenen Stahles aufgebracht wurden. Bei dem verwendeten "Rotkuchen" handelt es sich um ein hydriertes Natriumvanadat mit einem Gehalt an 85 % V_2O_5, 9 % Na_2O und 2,5 % H_2O. Die Ergebnisse waren uneindeutig, was wahrscheinlich auf Oxydation und Oberflächen-Schlackeninterferenz zurückgeführt werden muß.

Ziel der Erfindung

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Vanadium-Zusatzstoff für Eisenbasislegierungen zu vermitteln und dabei insbesondere einen Vanadiumzusatz, der zur Formierung keine Energie benötigt und der bei Bedarf das wirkungsvolle Zusetzen des Vanadiummetall-Bestandteiles ohne Hinzugeben von Kohlenstoff oder Stickstoff ermöglicht.

Weitere Ziele der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den nachstehenden Beschreibungen und Patentansprüchen in Verbindung mit den Zeichnungen, wobei

Abb. 1 den Einfluß der Teilchengrößenbemessung auf die Vanadiumausbringung im Diagramm zeigt und

Abb. 2(a) bis (c) die Elektronensondenanalysen von erfindungsgemäß behandeltem Stahl darstellt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die das Vanadium in einer Form enthält, die geeignet ist, bei ihrem Zusatz zu Eisenschmelzen die gewünschten Vorteile zu erreichen.

Bei dem erfindungsgemäßen Vanadium-Zusatzstoff handelt es sich um ein vermengtes, agglomeriertes Gemisch, das im wesentlichen aus V_2O_3 (mindestens 95 Masseprozent V_2O_3) und einem calciumhaltigen Reduktionsstoff besteht. Die Mischung enthält ungefähr 55 bis 65 Masseprozent V_2O_3 und 35 bis 45 Masseprozent des calciumhaltigen Reduktionsstoffes. In einer bevorzugten Verkörperung der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Reduktionsstoff um eine Calcium-Silikon-Legierung, etwa 28 bis 32 Masseprozent Ca und 60 bis 65 Masseprozent Si vornehmlich der Phasen $CaSi_2$ und Si; die Legierung kann daneben bis zu etwa 8 Masseprozent Eisen, Aluminium, Barium und andere gelegentlich beim Herstellungsprozeß auftretende Verunreinigungen enthalten. Bei dem Herstellungsprozeß handelt es sich um die Herstellung der Calcium-Silikon-Legierung vermittels Elektroofen-Reduktion von CaO und SiO_2 mit Kohlenstoff. (Typische Analysenwerte: Ca 28...32 %, Si 60...65 %, Fe 5,0 %, Al 1,25 %, Ba 1,0 %, sowie kleine Mengen von Verunreinigungselementen.)

In der Praxis der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zubereitung eines vermengten, agglomerierten Gemisches aus V_2O_3 und Calcium-Silikon-Legierung in im wesentlichen den nachstehenden Proportionen: 50...70 Masseprozent - vorzugsweise 55...65 Masseprozent V_2O_3 und 30...50 Masseprozent - vorzugsweise 35...45 Masseprozent - Calcium-Silikon-Legierung. Die Teilchengröße der Calcium-Silikon-Legierung macht vorwiegend (mehr als 90 %) die Maschenweite 8 und darunter, d. h. feiner aus (8MxD), das V_2O_3 weist vorwiegend (mehr als 90 %) die Maschenweite 100 und feiner auf (100MxD).

Das Gemisch wird innig vermengt und daran anschließend agglomerisiert - beispielsweise unter Anwendung herkömmlicher Kompaktierungstechniken -, so daß die V_2O_3-Teilchen und die

Teilchen des Reduktionsstoffes wie etwa die Teilchen der Calcium-Silikon-Legierung in engem Kontakt miteinander verbunden sind. Das eng assoziierte agglomerierte Gemisch wird dem geschmolzenen Stahl zugesetzt, wobei die Hitze des Metallbades und die Reduktionskraft des Reduktionsstoffes ausreichen, um die Reduktion des V_2O_3 zu aktivieren. Das dabei entstehende metallische Vanadium wird sofort in das geschmolzene Metall integriert.

Es ist wichtig, daß der erfindungsgemäße Zusatzstoff rasch in das geschmolzene Metall eingetaucht wird, um so jedwede Reaktion mit Sauerstoff in der Hochtemperaturatmosphäre über dem geschmolzenen Metall zu minimieren, jedwede Reaktion also, welche den calciumtragenden Reduktionsstoff oxidieren könnte. Desgleichen sollte jede Berührung des Zusatzstoffes mit irgendwelcher Schlacke oder irgendwelchen schlackeähnlichen Stoffen auf der Oberfläche des geschmolzenen Metalles vermieden werden, so daß die Reaktivität des Zusatzes nicht durch Umhüllen oder Reagieren mit Schlacke beeinträchtigt wird. Dies kann mittels mehrerer Methoden erreicht werden. So beispielsweise durch Eintauchen des in einen Behälter eingeschlossenen Zusatzstoffes in das geschmolzene Metall oder auch durch Einführen des kompaktierten Gemisches in den sich ergießenden Strom während der Überführung des geschmolzenen Metalles vom Ofen zur Pfanne. Um ein rasches Eintauchen des Zusatzstoffes in das geschmolzene Metall zu sichern, sollte die Pfanne vor Beginn des Zusetzens nur teilweise, d. h. bis zu einem Viertel oder einem Drittel des vollen Füllstandes gefüllt sein, und das Zusetzen sollte beendet sein, bevor die Pfanne vollständig gefüllt ist. Das sich während des Reduzierens von Vanadiumoxid bildende CaO und SiO_2 geht in die Schlacke ein, sofern der Stahl nicht aluminiumdesoxydiert ist. In jenem Falle modifiziert das entstehende CaO die aus der Aluminium-Desoxydationspraxis resul-

tierenden Al_2O_3-Einschlüsse.

Auf Grund seines niedrigen Sauerstoffgehaltes ist V_2O_3 (33 % O) die bevorzugte Vanadiumoxid-Quelle. Davon ausgehend wird für die Reduktionsreaktion weniger calciumhaltiger Stoff benötigt, desgleichen wird beim Zusetzen zum geschmolzenen Metall eine geringere Menge an CaO und SiO_2 gebildet.

Hinzu kommt, daß die Schmelztemperatur des V_2O_3 (1970 °C) hoch ist und sich somit die Reduktions-Reaktionstemperatur von V_2O_3 plus Calcium-Silikon-Legierung eng der Temperatur des geschmolzenen Stahls (über 1500 °C) annähert. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von V_2O_3 und V_2O_5 sind in Tabelle VI aufgeführt.

Ausführungsbeispiel

Das nachfolgende Ausführungsbeispiel dient ebenfalls der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

Vorgehensweise:
In einem mit Magnesia ausgekleidetem Induktionsofen wurde Armco-Eisen geschmolzen, wobei Argon durch eine Graphitdecke hindurchfloß. Nachdem die Temperatur bei 1600 ± 10 °C stabilisiert worden war, wurde die Wärme mit Silikon blockiert. Sodann wurden - außer für die Vanadium-Hinzugabe - die Zusammensetzungen der Wärmemengen je nach Erfordernis eingestellt. Nach einem einminütigen Stabilisieren der Temperatur bei 1600 ± 5 °C wurde eine Nadelrohr-Probe zur Analyse genommen, daran anschließend erfolgte das Zusetzen von Vanadium durch Eintauchen eines den Vanadiumzusatz enthaltenden Stahlfoliebeutels in den geschmolzenen Stahl. Die Stahltemperatur wurde durch die Leistung des Ofens für eine Zeitspanne von drei Minuten nach Zusetzen von V_2O_3 plus Reduktionsstoff auf einer

Höhe von 1600 ± 5 °C gehalten. Sodann wurde die Heizleistung des Ofens gedrosselt; nach einer Minute wurden Nadelrohrproben gezogen und der Stahl in einen 100-Pfund, 10,2 $\frac{kg}{cm^2}$ $(4^{rr})^q$ Barren gegossen. Daraufhin wurden aus dem Mittelradius des Barrens und einer Höhe von einem Drittel der Barrenhöhe vom Boden aus Probestücke entnommen sowie mikroskopisch und chemisch analysiert. Einige davon wurden unter Einsatz einer Elektronen-Mikrosonde analysiert.

In geschmolzenen Stahl verschiedener Zusammensetzungen wurden verschiedene Gemische von V_2O_3 plus reduzierendem Agens als Vanadiumquelle eingebracht. In Tabelle I sind die Ergebnisse in der Reihenfolge steigender Vanadium-Ausbringungen für jede der Stahlzusammensetzungen angegeben. Die Daten in Tabelle II vergleichen die Vanadium-Ausbringungen für verschiedene Stahlqualitäten in jenen Fällen, in denen es sich bei den Vanadiumzusätzen um bei verschiedenen Drücken kompaktierte Gemische aus V_2O_3 plus Calcium-Silikon-Legierung (8MxD) handelte; bei den Daten in Tabelle III war die Teilchengröße der Calcium-Silikon-Legierung die Hauptvariable. Zwecks vollständigerer Charakterisierung des bevorzugten Gemisches aus V_2O_3 plus Calcium-Silikon-Legierung ist die Teilchengrößenverteilung der technisch vorgegebenen Calcium-Silikon-Legierung (8MxD) in Tabelle IV dargestellt. Es sei angemerkt, daß 67 % weniger als 12er Maschenweite und 45 % weniger als 20er Maschenweite zeigen. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, sind die feineren Teilchengrößenfraktionen der Calcium-Silikon-Legierung wirkungsvoll bei der Reduzierung des V_2O_3, nichtsdestoweniger stellt die 8MxD-Fraktion nicht nur ein kostengünstiger, sondern auch ein weniger gefahrvoll herzustellendes Produkt gegenüber den feineren Fraktionen dar.

Bei einigen Stahlarten ist das Zusetzen von Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff entweder möglich oder sogar nütz-

lich. Wie in Tabelle V gezeigt, können durch Reduzieren des V_2O_3 mit CaC_2 oder $CaCN_2$ auch diesen Stählen Vanadium sowie auch Kohlenstoff oder Kohlenstoff plus Stickstoff zugesetzt werden.

Wie bereits weiter oben erwähnt, stellt die Tabelle I die experimentellen Wärmewerte in der Reihenfolge steigender Vanadiumausbringung für jede Stahlzusammensetzung dar. Es sei angemerkt, daß reduzierende Stoffe wie etwa Aluminium und Aluminium mit verschiedenen Fließmitteln V_2O_3 in geschmolzenem Stahl reduzieren können. Bei all diesen Mischungen betrugen die Vanadium-Ausbringungen in den Stählen jedoch weniger als 30 %.

Wie aus Tabelle I und Abbildung 1 hervorgeht, wurden die optimalen Vanadium-Ausbringungen dann festgestellt, wenn es sich bei der Vanadiumquelle um ein eng verbundenes Gemisch aus 60 % V_2O_3 (100MxD) plus 40 % Calcium-Silikon-Legierung (8MxD) handelte. In Tabelle I ist darüber hinaus vermerkt, daß sich die Vanadium-Ausbringungen unabhängig von den Stahlzusammensetzungen gestalten. Dies wird insbesondere in Tabelle II deutlich, wo die Vanadium-Ausbringung aus den Gemischen aus 60 % V_2O_3 plus 40 % Calcium-Silikon-Legierung, 8MxD, bei aluminiumberuhigten Stählen (0,08...0,22 %C), bei halbberuhigten Stählen (0,18...0,30 %C) und bei unlegierten Kohlenstoffstählen (0,10...0,40 % C) 80 % überschritt. Darüber hinaus zeigt Tabelle II, daß sich die Vanadium-Ausbringung stufenweise verbesserte, wenn die Mischung aus 60 % V_2O_3 plus 40 % Calcium-Silikon-Legierung (8MxD) anstelle des manuellen Packens in die Stahlfolien-Immersionsbeutel vermittels eines technischen Kompaktierungsverfahrens unter Einsatz eines Bindemittels brikettiert wurde. Mit anderen Worten: die enge Verbindung des Gemisches aus V_2O_3 plus Calcium-Silikon-Legierung, wie sie durch das großtechnische Brikettieren mit

einem Bindemittel gekennzeichnet ist, verbessert die Vanadium-Ausbringungen. Die Wärmewerte im Falle der in Tabelle II durch quadratische Umrandung hervorgehobenen Zugabeverfahren beispielsweise wurden als Doppelerhitzung mit Ausnahme der Herstellung des Zugabegemisches gestaltet. Bei nahezu allen Wärmepaaren übertrafen die Vanadiumausbringungen aus den technisch gefertigten Briketts jene der manuell dicht gepackten Mischung aus den Stahlfoliebeuteln.

Die Daten in Tabelle III verdeutlichen die Wirkung der Teilchengröße des reduzierenden Stoffes, der Calcium-Silikon-Legierung, auf die Optimierung der Vanadium-Ausbringungen. Erneut gestalteten sich die Vanadium-Ausbringungen unabhängig von den Stahlzusammensetzungen und erreichten ihre Maximalwerte, wenn die Teilchengröße der Calcium-Silikon-Legierung 8MxD oder darunter betrug, wie dies aus dem Diagramm der Abbildung 1 hervorgeht. Obwohl hohe Vanadium-Ausbringungen von über 90 % gemessen wurden, wenn die Teilchengrößenbereiche der Calcium-Silikon-Legierung 150MxD und 100MxD betrugen, so begrenzen doch die potentiellen Gefahren und die mit der Produktion dieser Größenordnungen verbundenen Kosten deren industrielle Anwendung. Aus diesem Grunde eignet sich die 8MxD Calcium-Silikon-Legierung mit ihren Eigenschaften in optimaler Weise für die Anwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Die Teilchengrößenverteilung von technischem 8MxD ist in Tabelle IV angegeben.

Sind geringfügige Steigerungen der Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-plus-Stickstoff-Gehalte für den Stahlhersteller akzeptabel oder gar von Vorteil, dann kann anstelle der Calcium-Silikon-Legierung CaC_2 und/oder $CaCN_2$ als reduzierendes Agens eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß auch technisches CaC_2 und $CaCN_2$ wirkungsvoll zum Reduzieren von V_2O_3

sowie nicht nur zum Zusetzen von Vanadium, sondern auch zum Zusetzen von Kohlenstoff oder Kohlenstoff und Stickstoff zu geschmolzenem Stahl verwendet werden kann. Die in Tabelle V aufgelisteten Ergebnisse zeigen die Vanadium-Ausbringungen und die Zunahmen der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte von geschmolzenem Stahl nach dem Zusetzen von V_2O_3 plus CaC_2 und V_2O_3 plus $CaCN_2$-Gemischen.

Von den Barren abgenommene Teststücke wurden chemisch analysiert und auch optisch geprüft. Häufig wurden die Einschlüsse in den polierten Abschnitten mittels Elektronenmikroskop analysiert. Während dieser Untersuchung wurde ermittelt, daß das durch die Reduktionsreaktion erzeugte CaO die Charakteristik der Aluminiumoxid-Einschlüsse von aluminiumdeoxidierten Stählen modifiziert. Dies zeigt sich beispielsweise in den Elektronensondendarstellungen der Abbildung 2, wo Calcium und Aluminium nebeneinander in den Einschlüssen vorkommen. Somit stellt das erfindungsgemäße Zusetzen von V_2O_3 plus calciumhaltigem Reduktionsstoff zu geschmolzenem Stahl nicht nur eine Vanadiumquelle dar, das dabei gebildete Calciumoxid modifiziert darüber hinaus auch die nachteiligen Wirkungen von Aluminiumoxideinschlüssen in aluminiumdeoxidierten Stählen. Der Grad der Modifikation hängt dabei von den relativen Mengen an CaO und Al_2O_3 im geschmolzenen Stahl ab.

Aus dem bisher Dargelegten wird ersichtlich, daß eine eng miteinander verbundene agglomierte Mischung aus V_2O_3 und einem calciumtragenden Reduktionsstoff eine wirksame und energiewirtschaftliche Vanadiumquelle darstellt, wenn sie in geschmolzenen Stahl eingetaucht wird.

Die im vorliegenden Text genannten Siebgrößen beziehen sich auf die U.S.-Siebnomenklatur.

Tabelle I Vanadiumzusätze zu Stahl

Nr.	Stahltyp	Wärme Nr.	V-Quelle[1] % V_2O_3	Reduktionsstoff[2] Identität	Masseprozent
1	Kohlenstoffarm: 0,036 bis 0,05 %Al 0,10 bis 0,12 % C 0,16 bis 0,31 % Si 1,50 bis 1,60 % Mn	J635	65	Al + 3 % 40 % Kryolit Fließm. + 60 % CaF_2(Öl)	32
2		J636	67	CaF_2 (Fließm.) Al	3 30
3		J639	65	Al	35
4		J637	65	Al	35
5		J647	60	"Hypercal"	40
6		J645	60	CaSi	40
7		J676	60	CaSi	40
8		J644	60	CaSi	40
9		J641	60	CaSi	40
10		J619	65	CaSi	35
11		J615	50	CaSi	50
12		J614	55	CaSi	45
13		J620	60	CaSi	40
14		J798	60	CaSi	40
15		J800	60	CaSi	40
16		J799	60	CaSi	40
17	Kohlenstoffstähle: 0,03 bis 0,07 % Al 0,23 bis 0,29 % C 0,27 bis 0,33 % Si 1,35 bis 1,60 % Mn	J654	60	CaSi	40
18		J672	65	CaC_2	35
19		J671	55	CaC_2	45
20		J669	65	CaSi	35
21		J670	70	CaSi	30
22		J657	60	CaC_2	40
23		J656	60	CaSi	40
24		J655	60	CaSi	40

60 704 12
10.12.82

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	Teilchengröße	V-Zugabeverfahren[3)]	% zugesetztes Vanadium	% V ausgebracht Ofen-"3 min"	% C
1	Pulver	P	0,25	4	
2	Pulver	P	0,25	10	
3	7-100M (Granalien)	P	0,25	36	
4	Schrot	P	0,25	52	
5	1/8"	P	0,25	64	
6	1/4"	P	0,25	72	
7	1/2"	P	0,25	76	
8	1/8"	P	0,25	80	
9	1/8"	P	0,25	80	
10	8MxD	P	0,13	80	
11	8MxD	P	0,13	85	
12	8MxD	P	0,13	87	
13	8MxD	P	0,13	88	
14	150MxD	B	0,25	92	
15	8MxD	BC	0,25	92	
16	100MxD	B	0,25	96	
17	1/8"	P	0,20	75	
18	1/4"x1/12"	P	0,20	76	
19	1/4"x1/12"	P	0,20	77	
20	8MxD	P	0,20	79	
21	8MxD	P	0,20	81	
22	1/12"x1/4"	P	0,20	83	
23	8MxD	P	0,20	87	
24	8MxD	P	0,20	90	

60 704 12
10.12.82

Tabelle I Vanadiumzusätze zu Stahl (Fortsetzung)

Nr.	Stahltyp	Wärme-Nr.	V-Quelle[1] % V_2O_3	Reduktionsstoff[2] Identität	Masseprozent
25	Kohlenstoffstähle:	J678 xx	60	$CaCN_2$	40
26	0,04 bis 0,07 % Al	J677 xx	65	$CaCN_2$	35
27	0,15 bis 0,20 % C	J679 xx	55	$CaCN_2$	45
28	0,22 bis 0,28 % Si	J680 xx	50	$CaCN_2$	50
29	1,40 bis 1,50 %Mn	J674	65	CaSi	35
30		J675	60	CaC_2	40
31		J676	65	CaC_2	35
32		J673	60	CaSi	40
33	Kohlenstoffstähle:	J634	60	CaSi	40
34	0,03 bis 0,07 % Al	J699	60	CaSi	40
35	0,27 bis 0,33 % Si	J673	60	CaSi	40
36	1,35 bis 1,60 % Mn	J714	60	CaSi	40
37		J734	60	CaSi	40
38		J747	60	CaSi	40
39	Halbberuhigt:	J709	60	CaSi	40
40	0,07 bis 0,12 % Si	J708	60	CaSi	40
41	0,62 bis 0,71 % Mn	J707	60	CaSi	40
42		J702	60	CaSi	40
43		J735	60	CaSi	40
44		J700	60	CaSi	40
45		J701	60	CaSi	40
46	Unlegierter	J710	60	CaSi	40
47	Kohlenstoffstahl:	J711	60	CaSi	40
48	0,19 bis 0,29 % Si	J713	60	CaSi	40
49	0,54 bis 0,85 % Mn	J706	60	CaSi	40
50		J705	60	CaSi	40
51		J703	60	CaSi	40
52		J712	60	CaSi	40
53		J704	60	CaSi	40

Fußnoten siehe nächste Seite (d. Ü.)

60 704 12
10.12.82

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	Teilchen-größe	V-Zugabe-verfahren[3)]	% zugesetztes Vanadium	% V ausgebracht Ofen-"3 min"	% C
25	325M	P	0,20	50	
26	325M	P	0,20	55	
27	325M	P	0,20	60	
28	325M	P	0,20	60	
29	8MxD	B	0,20	80	
30	16MxD	P	0,20	85	
31	16MxD	P	0,20	85	
32	8MxD	B	0,20	85	
33	8MxD	P	0,25	68[x]	0,08
34	8MxD	lose	0,20	81	0,17
35	8MxD	B	0,20	85	0,13
36	8MxD	P	0,20	86	0,16
37	8MxD	BC	0,19	89	0,08
38	8MxD	BC	0,21	90	0,10
39	8MxD	P	0,149	75	0,30
40	8MxD	P	0,15	75	0,21
41	8MxD	P	0,16	79	0,16
42	8MxD	BC	0,15	89	0,38
43	70MxD	BC	0,20	90	0,08
44	8MxD	BC	0,16	93	0,10
45	8MxD	BC	0,16	93	0,25
46	8MxD	P	0,15	75	0,10
47	8MxD	P	0,17	85	0,20
48	8MxD	BC	0,17	86	0,38
49	8MxD	BC	0,15	88	0,40
50	8MxD	BC	0,15	88	0,31
51	8MxD	BC	0,15	90	0,11
52	8MxD	P	0,18	92	0,29
53	8MxD	BC	0,16	92	0,18

1 0 DEZ 1982 - 054352

Fußnoten zu Tabelle I:

x) Vermutlich fehlerhaftes Ergebnis

1) Vanadiumquelle: V_2O_3 - über 99 %ige Reinheit, 100MxD (Handelsprodukt UCC).

2) Reduzierende Agenzien: CaSi-Legierung - 29,5 % Ca, 62,5 % Si, 4,5 % Fe, Spurenanteile von Mn, Ba, Al, C usw. (Handelsprodukt UCC).
$CaCN_2$ über 99 %ige Reinheit, 325MxD (chemisches Reagenz).
CaC_2 - Foundry-Qualität, 56,5 % CaC_2 (Handelsprodukt, UCC) - (1/4"x1/12" Teilchengröße).
Al-Pulver- Alcoa Qualität Nr. 12-1978.
"Hypercal" - 10,5 % Ca, 39 % Si, 10,3 % Ba, 20 % Al, 18 % Fe.

3) B: In einer Handpresse brikettiert; kein Bindemittel
P: In Stahlfoliebeuteln dicht gepackt.
Lose: In Tauchkapseln eingebracht - nicht gepackt.
BC: In industriellem Verfahren brikettiert - mit Bindemittel.
Sämtliche oben genannten Zugaben erfolgten durch Eintauchen der Vanadium-Zusatzgemische in den geschmolzenen Stahl nach Einlegen in Foliebeutel aus kohlenstoffarmem Stahl.

xx) Etwa 10 Pfund des Metalles gingen beim Eintauchen des V_2O_3 + $CaCN_2$ aus dem Ofen ab.

12 DEZ 1989 * 054357

Tabelle II Einfluß von Packdichte und Stahlzusammensetzungen auf die Vanadium-Ausbringungen
Vanadiumquelle: 60 % V_2O_3 + 40 % CaSi (8MxD)

Nr.	Wärme-Nr.	% V zugesetzt	Zugabeverfahren[x]	Zusammensetzung des Ofen-"3 min" Nadelrohres (Stahl) % C	% Si	% Al
1	[xx]J634	0,25	P	0,077	0,24	0,057
2	J620	0,13	P	0,085	0,30	0,059
3	J673	0,20	B	0,130	0,23	0,074
4	J714	0,20	P	0,16	0,275	0,061
5	J699	0,20	kein P	0,17	0,284	0,063
6	J655	0,20	P	0,21	0,29	0,055
7	J656	0,20	P	0,22	0,32	0,05
8	J734	0,186	BC	0,08	0,16	kein Al
9	J747	0,2052	BC	0,10	0,39	zugesetzt
10	J700	0,172	BC	0,18	0,069	
11	J707	0,20	P	0,16	0,107	
12	J701	0,172	BC	0,25	0,069	
13	J708	0,20	P	0,21	0,106	
14	J702	0,172	BC	0,38	0,097	kein Al
15	J709	0,20	P	0,30	0,121	zugesetzt
16	J703	0,172	BC	0,11	0,21	
17	J710	0,20	P	0,10	0,245	
18	J704	0,172	BC	0,18	0,195	
19	J711	0,20	P	0,20	0,287	
20	J705	0,172	BC	0,31	0,233	
21	J712	0,20	P	0,29	0,253	
22	J706	0,172	BC	0,40	0,224	
23	J713	0,20	P	0,38	0,252	

[x] Die Vanadiumzugaben erfolgten durch Einlegen von Stahlfoliebeuteln in den geschmolzenen Stahl (1660 °C ± 5 °C), wobei die Beutel die Gemische aus den 60 % V_2O_3 + 40 % Calcium-Silikon-Legierung enthielten. Die Gemische wurden folgendermaßen in die Beutel eingebracht: 1) dicht gepacktes Gemisch (P); 2) nicht gepackt (kein P); 3) in einer Handpresse brikettiert - kein Bindemittel (B) bzw. 4) in industriellem Verfahren brikettiert - mit Bindemittel (BC).

[xx] Vermutlich fehlerhaftes Ergebnis

Tabelle II (Fortsetzung)

Nr.	% Mn	% V	% V Ausbringung	
1	1,49	0,16	68	
2	1,51	0,114	88	Al-beruhigt
3	1,51	0,17	85	steigender
4	1,514	0,172	86	C-Gehalt
5	1,609	0,161	81	
6	1,64	0,180	90	
7	1,69	0,17	87	
8	0,50	0,165	89	
9	0,82	0,19	93	Halb-
10	0,657	0,16	93	beruhigt
11	0,704	0,158	79	steigender
12	0,64	0,16	93	C-Gehalt
13	0,704	0,15	75	
14	0,708	0,153	89	
15	0,626	0,149	75	
16	0,543	0,154	90	
17	0,573	0,15	75	
18	0,543	0,159	92	unlegierter
19	0,616	0,17	85	Kohlenstoffstahl
20	0,873	0,152	88	steigender
21	0,861	0,183	92	C-Gehalt
22	0,831	0,152	88	
23	0,845	0,172	86	

60 704 12
10.12.82

Tabelle III Einfluß der Teilchengröße der Calcium-Silikon-Legierung auf die Vanadium-Ausbringung aus Vanadiumoxid in Stahl

Nr.			Wärme-Nr.	V-Quelle % V_2O_3	CaSi %
1	Kohlenstoffarm:	0,036 bis 0,05 % Al 0,10 bis 0,12 % C 0,16 bis 0,31 % Si 1,50 bis 1,60 % Mn	J798	60	40
2			J799	60	40
3			J800	60	40
4			J645	60	40
5			J646	60	40
6			J644	60	40
7			J641	60	40
8			J640	60	40
9	Kohlenstoffstähle	0,04 bis 0,07 % Al 0,23 bis 0,29 % C 0,27 bis 0,33 % Si 1,35 bis 1,60 % Mn	J654	60	40
10			J656	60	40
11			J655	60	40
12	Halbberuhigt:	0,19 bis 0,40 % Si 0,60 bis 0,80 % Mn 0,08 bis 0,10 % C	J735	60	40
13			J747	60	40

^{x}P : In Stahlfoliebeuteln dichtgepackt.

B : In einer Handpresse gefertigte und in Stahlfoliebeutel gepackte Briketts.

BC : In einer industriemäßigen Brikettieranlage gefertigte und in Stahlfoliebeutel gepackte Briketts.

Bei den drei hier genannten Verfahren erfolgte das Zusetzen durch Einlegen der Beutel in geschmolzenen Stahl bei 1600 ± 5 °C.

60 704 12
10.12.82

Tabelle III (Fortsetzung)

Nr.	Teilchen-größe	Zugabe-verfahren[x]	% V zugesetzt	% V Ausbringung
1	150MxD	B	0,25	92
2	100MxD	B	0,25	96
3	8MxD	C	0,25	92
4	1/4"	P	0,25	72
5	1/2"	P	0,25	76
6	1/8"	P	0,25	80
7	1/8"	P	0,25	80
8	8MxD	P	0,13	88
9	1/8"	P	0,20	75
10	8MxD	P	0,20	87
11	8MxD	P	0,20	90
12	70MxD	BC	0,195	90
13	70MxD	BC	0,205	93

60 704 12
10.12.82

Tabelle IV Teilchengrößenverteilung der Calcium-Silikon-Legierung (8 Mesh x Down)

6 Maschen - Maximum

4 % auf	8 M
33 % auf	12 M
55 % auf	20 M
68 % auf	32 M
78 % auf	48 M
85 % auf	65 M
89 % auf	100 M
93 % auf	150 M
95 % auf	200 M

Erzeugnisse der Union Carbide Corporation, Metall-Abteilung

Tabelle V Vanadium-Zusätze für Kohlenstoff oder Kohlenstoff plus Stickstoff enthaltenden Stahl

Nr.		Wärme-Nr.	% V_2O_3 1)	Reduktionsstoff 2) Identität	%	Teilchengröße
1	Kohlenstoffstahl:	J672	65	CaC_2	35	1/4"x1/2"
2	0,03 bis 0,7 % Al	J671	55	CaC_2	45	1/4"x1/2"
3	0,23 bis 0,29 % C 0,27 bis 0,33 % Si 1,35 bis 1,60 % Mn	J657	60	CaC_2	40	1/2"x1/4"
4	Kohlenstoffstahl:	J678[x]	60	$CaCN_2$	40	200M
5	0,04 bis 0,07 % Al	J677[x]	65	$CaCN_2$	35	200M
6	0,15 bis 0,20 % C 0,22 bis 0,28 % Si	J679[x]	55	$CaCN_2$	45	200M
7	1,40 bis 1,50 % Mn	J680[x]	50	$CaCN_2$	50	200M
8		J675	60	CaC_2	40	16MxD
9		J676	65	CaC_2	35	16MxD

1) V_2O_3 : über 99 % Reinheit, 100MxD (Handelsprodukt, UCC).

2) CaC_2 : 80 % CaC_2, 14 % CaO, 2,9 % SiO_2, 1,6 % Al_2O_3 (Handelsprodukt UCC).

$CaCN_2$: 50 % Ca, 15 % C, 35 % N (chemisch rein).

3) In Stahlfoliebeutel dicht gepackte und in Stahlschmelze eingelegte Mischung - 1600 ± 5 °C.

4) Zunahme an % C und ppm N in geschmolzenem Stahl infolge Zusetzens von Vanadium plus CaC_2 oder $CaCN_2$-Mischung ("3 min"-Nadelrohr-Proben).

x Etwa 10 Pfund des Metalls gingen auf Grund der Lebhaftigkeit der Reaktion aus dem Ofen ab.

60 704 12
10.12.82

Tabelle V (Fortsetzung)

Nr.	V-Zusatzverfahren [3]	% V zugesetzt	% V ausgebracht Ofen	% C Zunahme [4]	N (ppm) Zunahme [4]
1	P	0,20	76	0,02	
2	P	0,20	77	0,03	
3	P	0,20	83	0,03	
4	P	0,20	50	0,02	120
5	P	0,20	55	0,10	102
6	P	0,20	60	0,03	194
7	P	0,20	60	0,03	225
8	P	0,20	85	0,04	
9	P	0,20	85	0,04	

60 704 12
10.12.82

Tabelle VI Vergleich der Eigenschaften von V_2O_5

Eigenschaft	V_2O_3	V_2O_5	Bezug
Dichte	4,87	3,36	1
Schmelzpunkt	1970 °C	690 °C	1
Farbe	schwarz	gelb	1
Charakter d. Oxids	basisch	amphoter	2
Zusammensetzung	68 % V + 32 % O	56 % V + 44 % O	(berechn.)
Freie Energie der Bildung (1900 °K)	-184 500 cal/Mol	-202 000 cal/Mol	3
Kristallstruktur	a_o= 5,45 ± 3 A α = 54°49' ± 8' Rhomboedrisch	a_o= 4,369 ± 5 A b_o= 11,510 ± 8 A c_o= 3,563 ± 3 A Orthorhombisch	4

60 704 12
10.12.82

Erfindungsanspruch

1. Zusatzstoff zum Hinzugeben von Vanadium zu geschmolzenen Eisenbasislegierungen, gekennzeichnet dadurch, daß es sich im wesentlichen zusammensetzt aus einem agglomerierten, vermengten Gemisch von etwa 50...70 Masseprozent feinverteiltem V_2O_3 und etwa 30...50 Masseprozent eines feinverteilten calciumtragenden Stoffes, welcher aus einer Gruppe ausgewählt wird, die sich aus Calcium-Silikon-Legierung, Calciumkarbid und Calciumzyanamid zusammensetzt.

2. Zusatzstoff gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte V_2O_3 eine Teilchengröße von vorwiegend 100er Maschenweite und feiner aufweist, und daß das genannte calciumtragende Material eine Teilchengröße von vorwiegend 8er Maschenweite und feiner aufweist.

3. Zusatzstoff gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calcium-Silikon-Legierung handelt.

4. Zusatzstoff gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calciumkarbid handelt.

5. Zusatzstoff gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calciumzyanamid handelt.

6. Verfahren zum Zusetzen von Vanadium zu geschmolzener Eisenbasislegierung, gekennzeichnet dadurch, daß in die geschmolzene Eisenbasislegierung ein Zusatzstoff eingetaucht wird, der sich im wesentlichen zusammensetzt aus einem agglomerierten, vermengten Gemisch von etwa

50...70 Masseprozent feinverteiltem V_2O_3 und etwa 30...50 Masseprozent eines feinverteilten calciumtragenden Stoffes, welcher aus einer Gruppe ausgewählt wird, die sich aus Calcium-Silikon-Legierung, Calciumkarbid und Calciumzyanamid zusammensetzt.

7, Verfahren gemäß Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß das genannte V_2O_3 eine Teilchengröße von vorwiegend 100er Maschenweite und feiner aufweist und daß das genannte calciumtragende Material eine Teilchengröße von vorwiegend 8er Maschenweite und feiner aufweist.

8. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calcium-Silikon-Legierung handelt.

9. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calciumkarbid handelt.

10. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem genannten calciumtragenden Material um Calciumzyanamid handelt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

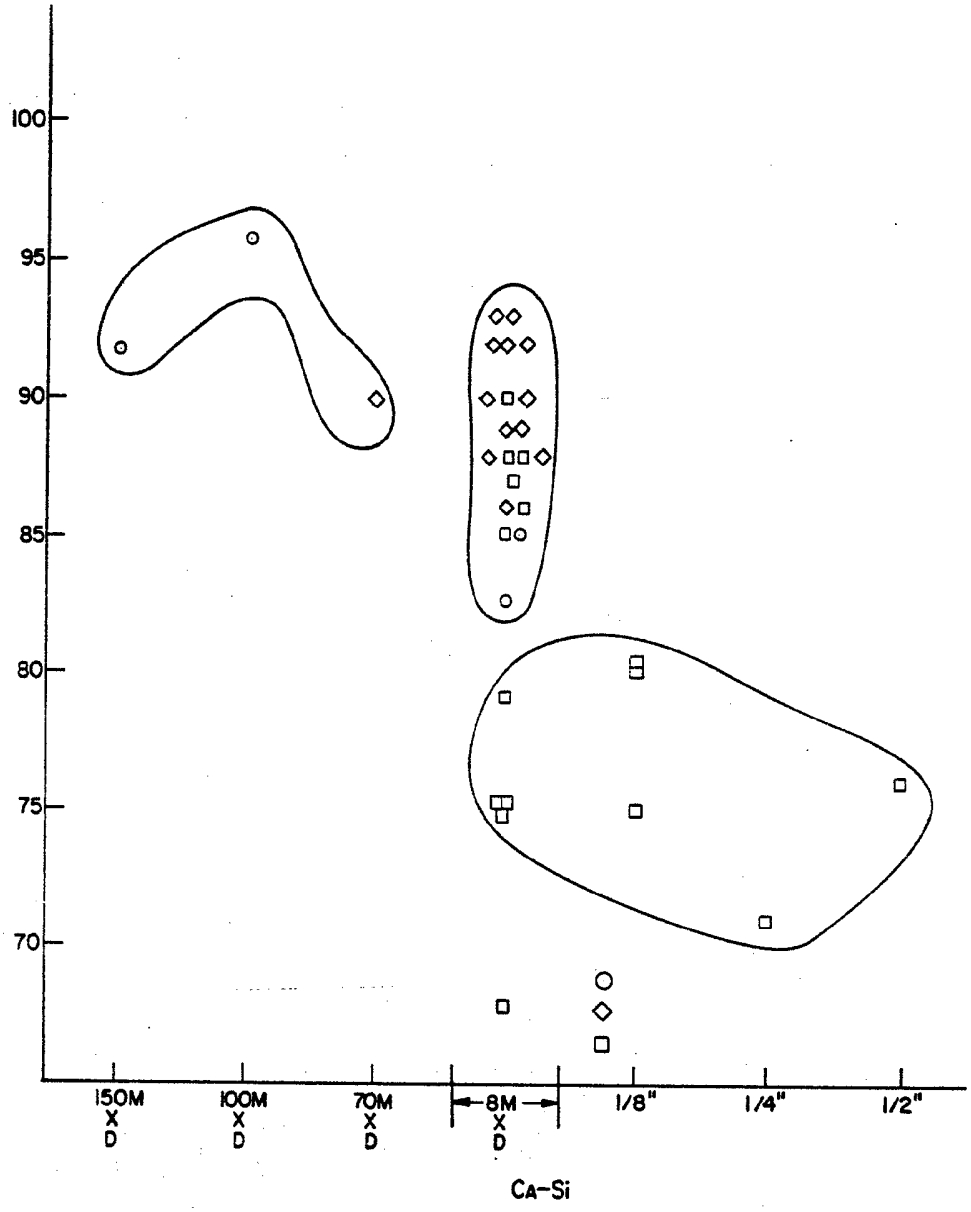

FIG. 1

FIG. 2c

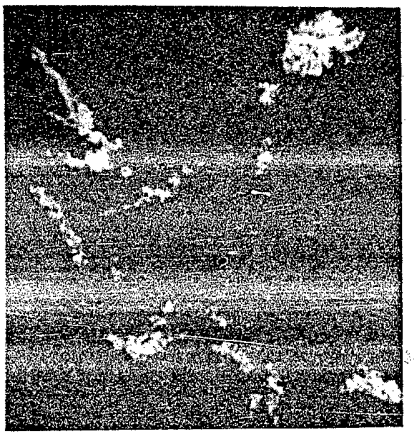

FIG. 2b

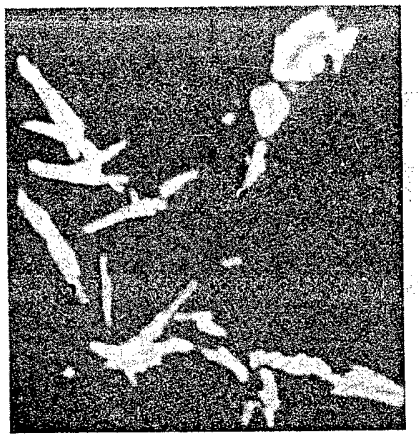

FIG. 2a

20 APR 1990*006822