

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97108957

※申請日期：97.7.14

※IPC 分類：C21C7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬熔體之製法以及在熔體冶金方法中製造含過渡金屬的合金所用之
含過渡金屬添加劑

MELTING METALLURGICAL PROCESS FOR PRODUCING METAL
MELTS AND TRANSITION METAL-CONTAINING ADDITIVE FOR
USE IN THIS METHOD

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商·M.K.N.技術公司

M.K.N. TECHNOLOGIES GMBH

代表人：(中文/英文) 烏利奇梅恩 / MEYN, ULRICH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國瑞廷建市凱舍渥塞街 86-88 號

Kaiserswerther Str. 86-88, 40880 Ratingen, Federal Republic of Germany

國籍：(中文/英文) 德國 / DE

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

1. 烏利奇梅恩 / MEYN, ULRICH

國籍：(中文/英文)

1. 德國 / DE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 DE；2007/03/29；10 2007 015 585.0

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於含至少一基本金屬和至少又一合金成份的金屬熔體之製法，其中製造是在熔槽內進行，以熔渣覆蓋於熔體。按照本發明，為提高熔體的合金成份含量，於含有該合金成份的熔體進添加劑，含量為 $\geq 5-10\%$ 重量金屬成份， $\geq 5-10\%$ 重量在熔體冶金方面無礙的揮發物， $\leq 5\%$ 重量硫和又一合金成份之可能分部和 / 或熔渣形成劑。添加劑可利用濾礦和沉析呈氫氧化物和 / 或碳酸塩而得之。本發明亦關係到如此添加劑。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing a metal melt containing at least one base metal and at least one further alloy constituent, wherein the production takes place in a melting vessel with slag covering the melt. In accordance with the invention, for increasing the content of the alloy constituent of the melt, an additive is fed to the melt which contains said alloy constituent at a content of $\geq 5-10$ percent by weight of the alloy constituent, $\geq 5-10$ percent by weight of melting metallurgically harmless volatile matter, ≤ 5 percent by weight of sulfur and possibly fractions of further alloy constituents and/or slag formers. The additive is obtainable by ore leaching and by precipitation in the form of hydroxides and/or carbonates. The invention also relates to such an additive.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	熔槽	1a	槽壁
2	金屬熔體	3	熔渣
4	長矛	4a	長矛噴嘴
5	中心管	6	外管
7	氣體夾套	9	無熔渣燃燒點
10	衝擊區		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熔體冶金方法，在熔槽內製造含至少一基本金屬和至少又一合金成份之熔體，其中熔體被覆熔渣。本發明又關於含過渡金屬，尤指含鎳和 / 或含鈷之添加劑，以製造含鎳和 / 或含鈷合金，其中該添加劑呈固體形式，適於用在本發明製法。

【先前技術】

為製造鐵合金或富有某種合金成份之鋼，大多需要在熔體添加合金成份，以調節熔體的組成。此等成份特指鎳、鈷，還有釩、鉬等。為調節熔體組成，使用鐵合金，像鐵鎳、鐵鈷等，但亦可用氧化物性組份，像 NiO，以及鎳礦，像紅土，具有相對應之鎳含量。惟添加此等組份分別含有某些缺點。

例如，提供鐵合金調節熔體內合金成份之含量，較為昂貴，需要高能量。使用氧化物性礦物質來調節熔體組成，含有之缺點是常需大費周章，才能除去不需要的雜質，像不需要之微量元素，像磷、錫、砷，或在特殊鋼中，亦含有來自礦石之鈷、鉬等。即使利用增濕法，像浮選法，此等雜質始終無法去除到所需程度。若磷、硫等不需要成份，透過該礦石引進到熔體內，需經大費周章才能從熔體加以去除，例如利用適當礦渣處理，使用多種不同的熔渣等。此外，把礦石引進到金屬熔體內，也會引起若干問題，尤其是動力學及結晶胚芽之形成程度，因為使用礦石時，添加劑顆粒始終無法足夠快速和完全溶入熔體內，故對熔體冶金會有負面效應。再者，把氧化物性礦石引進熔體內，造成對能量平衡之負面功效，因為礦石熔化會強烈吸熱。此舉會引起相當大的製法技術和冶金上問題，例如也會提高像鉻等合金成份之成渣。何種元素會成渣，基本上視進行製程時的熱條件而定。

又知直接添加氧化物，像氧化鎳，但在此情況下仍會引起上述問題。此外，氧化鎳有毒性，會致癌，故應避免使用。

【發明內容】

有鑑於此，本發明問題是基於提供簡單廉價的製法，得以簡化冶金控制，以製造金屬熔體，利用合金成份增濃，最好以熔渣覆蓋，與該熔渣進行質量傳送。本發明問題又在於提供添加劑，特別有益於使用在此等製法，且可以低成本製成。

此問題是藉提供申請專利範圍第 1 項之方法和申請專利範圍第 15 項之添加劑，加以解決。

按照本發明方法，使用添加劑含有要增濃的合金成份，以及在熔體冶金方面無礙的大量揮發物，尤指水和 / 或含硫量低之碳酸鹽，以及較使用礦石為低量之熔渣成形物，諸如鈣和 / 或鎂氧化物等，還有高含量之各合金成份，水可特別並至少實質上或實際上純以化學結合水，以結晶水和 / 或氫氧化物集團之形式存在。此等添加劑特別可利用礦石處理而得，例如瀝濾紅土礦石，惟要合金之部份為鎳和 / 或鈷。必要時，此等瀝濾可重複作業，以分離其他不需要的成份，適當時，所需合金成份亦可從瀝濾經沉析而分離。然後可分離各沉析物，尤其是為獲得添加劑，經乾燥可以氣動方式或利用重力傳送。必要時，以此方式所得添加劑可在分開步驟煅化或預煅化，以減少添加劑，諸如化學結合水和 / 或氫氧化物集團和 / 或碳酸鹽，添加於熔體之際揮發的成份含量，不一定每次如此。既非合金成份，亦非在添加劑在添加於熔體之際揮發之成份，又非熔渣成形物之不良成份含量，可在所用添加劑之 $\leq 15-20\%$ 重量、 $\leq 5-10\%$ 重量，以及 $\leq 2-3\%$ 重量。

出乎意外的是，原來在供應添加劑至熔體之際，於熔體

內揮發性很高含量成份之添加劑，可用於此等製法，其優點是生產較純熔體，冶金上之優點是其他合金成份之熔渣極少，各熔體和由此製成的物料之生產成本低。意外發現此等製法儘管所供應添加劑煅燒時發生之效果，諸如發生巨量水蒸汽，或其他揮發性氣體，像 CO_2 ，仍可以控制。此舉特別可應用在添加劑是由熔槽上區，即從熔渣側供應之情形。本發明製法可特別應用在鐵做為熔體之基本金屬，即其主要合金成份，或熔體通常含 $\geq 10-20\%$ 重量鐵或亞鐵，但其他基本金屬通常為過渡金屬者亦可行。此方法特別適於生產鋼，包含低、中、高合金鋼，鋼以具有高碳含量為佳，例如相對於引進添加劑之熔體碳含量，或就各熔槽內進行的各鋼生產方法之最後產品而言，例如含 $\geq 1.5\%$ 重量、 $\geq 1.75-2\%$ 重量，或 $\geq 2.25-2.5\%$ 重量，或 $\geq 2.75-3\%$ 重量碳。停止添加含鎳之添加劑後，所得熔體之鎳含量，可為 $\geq 1.5-1.75\%$ 重量、 $\geq 2-2.75\%$ 重量，或 $\geq 3-4\%$ 重量，例如大約 5% 重量或以上。本發明製法可進一步使用於生產 Cr-Fe 或 Cr-Fe-Ni 預合金，其鉻含量為 $\geq 30-35\%$ 重量、 $\geq 40-45\%$ 重量，或 $\geq 45-50\%$ 重量鉻，其中在添加本發明添加劑之製程步驟中的熔體或最後產品之碳含量，可為 $\geq 2-3\%$ 重量、 $\geq 3.5-4\%$ 重量，或 $\geq 4.5-5\%$ 重量，又其中熔體由轉換器製法所製成為佳。碳含量大多為 $\leq 8-10\%$ 重量。經由本發明方法，大多會發生熔體之脫滲碳作用。因此，本發明添加劑大多在利用吹氣矛進行脫滲碳作用之際，或在精練過程中、之前或之後進行。

通常本發明添加劑之添加，以在製鋼或製作各合金的方法之主要脫滲碳階段進行為佳。因此，按照本發明所用添加劑，宜供應至仍待脫滲碳之熔體，在添加劑供應之際發生部份脫滲碳作用。

要加以合金之添加劑，最好引進到熔槽之各上方空間，即從覆蓋熔體的熔渣上方，進料設施的添加劑出口宜與熔渣

隔開，故添加劑必須途經大氣，往熔渣或往熔體。

以固體物料存在之添加劑，最好在金屬熔體的無熔渣燃燒點之生產下，利用氣體流，直接供應入金屬熔體內。此舉特別可應用於使用含 Ni 和 / 或含 Co 添加劑，但視情形亦適用於其他過渡金屬，尤其是 V、Mo。因此，金屬熔體的燃燒點（熔浴表面）之產生，事實上是在相碰處，以氣體流完全取代熔渣，故顧及從加料設施加料制熔體之際的煨燒，添加劑可直接與金屬熔體接觸，不需通過熔體。在此情況下，證明有利於添加劑和合金之熔體冶金轉型，因為燃燒點溫度要盡量高，例如 $\geq 1750^{\circ}$ 至 1800°C ，以 $\geq 2000^{\circ}$ 至 2200°C ，或 $\geq 2400^{\circ}$ 至 2500°C 為佳，甚至更好溫度為 $\geq 2600^{\circ}\text{C}$ 。由於此等很高燃燒點溫度（即熔體在燃燒點之溫度），使合金成份從添加劑進入熔體極其快速。

添加劑之煨燒可特別利用添加劑經熔體輸送之速度加以控制，其方式為只在設計成長矛的加料設施排料之時或之後發生。在此情況下，煨燒可部份或主要發生在長矛傳送至熔體表面之際，但亦可在燃燒點的重大部份或主要部份（即利用噴嘴噴射已暴露之熔體表面）或所供應添加劑對熔浴形成空間的衝擊區。添加劑之吸熱煨燒過程即發生在添加劑至熔體之進口前，或直接進入燃燒點，或在衝擊區，故在煨燒之際，或被熔體吸收之前，發生添加劑極細分散。因此，煨燒氣體滲透入金屬熔體，只有很少程度或實際上絲毫沒有，並避免添加劑在噴嘴區域內，即在離開長矛噴嘴等之前煨燒。總而言之，生產製程之能量預算，可以控制得更好，事實上對製法管理亦有好處，尤其是關於避免某些合金成份之成渣，例如鉻，或關於經由添加劑煨燒所引進結晶胚芽的熔體冶金。利用透入熔渣以下的熔體內之浴下噴嘴，可能以噴嘴噴射添加劑亦然。

含合金元素之添加劑，供應至熔體，宜在固體物料流

內，被氣體流所包圍。因而可有效防止在熔體內形成燃燒點，而與熔渣互動或化學化應。同時，固體物料流可聚焦或調節其直徑。再者，由於氣體夾套，添加劑進入金屬熔體之深度，或煅燒之位置，可與固體物料供應單獨控制，和 / 或防止粉塵，例如氧化鎳屑，從固體物料流逸出。此外，可防止煅燒時產生的揮發成份，像 H_2O 、 CO_2 等逸出，事實上在某些製法管理中需要。自然會發生以氣體或輸送氣體流包圍固體物料流，最好是從加料設施，尤其是氣體長矛，向上進入燃燒點。輸送設施或長矛宜加以冷卻，尤其是水冷式。如有需要，周圍氣體可同時為固體物料流之輸送氣體。輸送氣體最好對添加劑惰性，至少直到其從加料設施，例如長矛出去為止，或在製法條件下完全惰性。輸送氣體可為空氣，最好是以氮或其他惰性氣體增濃之空氣，或直接為氮，或不同之惰性氣體，像氬。輸送氣體最好不顯示氧含量較空氣多。

長矛可以已知方式含有中心管，供固定物料加料用，以及在其徑向外側又一管，呈共軸配置，直徑較大，或含有包圍氣體之若干出口噴嘴，最好實質上為圓形配置。固體物料流和 / 或包圍氣體之出口噴嘴，可特別形成 Laval 噴嘴。可能使用之輸送氣體，連同固體物料離開中心管，長矛亦可含有水冷式夾套。

本發明添加劑利用噴嘴加料或噴嘴噴射設施，可以封閉系統方式構成，故可避免人員與物料有任何接觸。此舉對含鎳添加劑尤其重要。在氣力系統中，圓筒倉可利用輸送機構加載，佐以加壓空氣，而粉塵可利用加料設施或長矛之壓力槽進一步加料。離開長矛之添加劑，被氣體流所包圍，在此情況下亦可把添加劑損失減到最少。

此外，由於添加劑之煅燒控制成發生在離開加料設施或長矛之時或之後（最好不要在之前），從上升排放氣體之現有排放熱，和從熔浴或從熔槽或轉換器的周壁之放射熱，即可

利用來煨燒添加劑。

在某些冶金製程中，可選擇性並刻意利用煨燒所致之吸熱效應，以降低浴溫。為此目的，含氧之包圍氣體和 / 或輸送氣體，可例如部份或全部改用惰性氣體。含氮之氣體與熔體之碳反應結果，所發生強烈吸熱脫滲碳反應，即保留部份或完全不為。須知亦可如此進行氣體供應，因而遂行於預定製程中控制熔體溫度。在如此製程中，包圍氣體和 / 或輸送氣體之含氧量，在不同位置有所變化，無關製造過程之製程參數，諸如燃燒點溫度和 / 或熔體溫度。可視需要提高輸送和 / 或包圍氣體之含氧量，和降低惰性氣體含量，或反之。因此，本發明要用之添加劑可在冶金製程之精製階段，尤其是主要精製階段，供應至熔體。

包圍氣體流含 $\geq 25\%$ 重量或 $\geq 50\%$ 重量或 $\geq 75\%$ 重量氧，在製程之某些變化例中，永久或暫時 $\geq 80\%$ 重量、 $\geq 90\%$ 重量或 $\geq 95\%$ 重量或 $\geq 98\%$ 重量氧，或者包圍氣體流可特別為純氧。包圍氣體流之含氧量可為 ≤ 95 至 98% 重量，適當為 ≤ 80 至 90% 重量，或 ≤ 60 至 70% 重量，適當時亦可為 ≤ 50 或 $\leq 25\%$ 重量。包圍氣體以及輸送氣體之含氧量，可用惰性氣體調節至例如 ≤ 10 至 20% 重量，或 $\leq 5\%$ 重量氣體，或實際上純惰性氣體。所用惰性氣體無關製法之個別條件；可例如為氮，最好是氬。由於浴溫因含有高分部揮發性煨燒成份所用添加劑之強烈吸熱煨燒反應而降低，又由於揮發性煨燒生成物，像水蒸汽和 / 或 CO_2 ，或與氧、氮和 CO 之反應生成物造成氧和 / 或燃燒點內反應生成物之分壓降低，故按照本發明，不必混合惰性氣體，亦可控制浴溫和 / 或燃燒點溫度。

輸送氣體和 / 或包圍氣體之組成最好對中間物質之煨燒惰性，即輸送和 / 或包圍氣體與中間物質和 / 或煨燒生成物，不發生反應或只有副反應，不或實際上不釋放反應熱。

此舉最好一般應用於添加劑離開加料設施（例如長矛）前的時段。

連同含有至少又一合金成份之至少一添加劑，可視需要將另外固體物料加料至熔體，例如又一合金成份可為習知型，像鐵合金，和 / 或形成熔渣之物質，像鈣和 / 或鎂化合物（例如 CaO 、 MgO 、白雲石等）、矽酸鹽或石英，但不限於此。添加劑流內之此等又一固體物料含量，可為 $\leq 50\%$ 重量，以 $\leq 20-25\%$ 重量或 $\leq 10-20\%$ 重量為佳，而以 $\leq 5-9\%$ 重量或 $2-4\%$ 重量尤佳。適當時，添加劑流可不含如此另外固體物料。

供應至熔體的添加劑流可含又一固體物料或成份，例如碳、固體、液體或氣體煙，或其他還原劑，例如矽鐵、鋁、鋁鐵等。惟要合金之添加劑宜含該固體物料或還原劑 $\leq 10\%$ 重量或 $\leq 5\%$ 重量，以 ≤ 2 至 $\leq 3\%$ 重量或 $\leq 1\%$ 重量為佳。添加劑流（以包含其內所含氣態成份而言）和 / 或包圍氣體流，亦可不含（粒狀）碳、煙和 / 或其他還原劑。因此，用於添加劑加料之長矛，無燃燒器之作用或只是小小程度，而可能之反應是在長矛外發生。

可適度製成顯示高含量化學結合水之所用添加劑，以供氣力輸送和 / 或利用重力輸送。僅僅是物理結合之游離水（殘餘濕度）含量，在此情況下可為添加劑總重量之 $\leq 5\%$ 重量，以 $\leq 2-3\%$ 重量或 $\leq 1\%$ 重量為佳。適當時，可選用其他方式實施輸送或加料至熔體。

添加劑由 ≥ 60 至 70% 重量、 ≥ 75 至 80% 重量或 ≥ 85 至 90% 重量或 $\geq 95\%$ 重量之成份（1）目的用途所需合金成份，（2）不具熔體冶金性能之揮發物，和（3）熔渣形成物所組成。

以固體形式存在的所用添加劑，其平均或最大粒徑 ≤ 10 mm、 $\leq 3-5$ mm 等，適當時亦可更微細分散形式存在，像粉

狀，例如粒徑 $\leq 0.5-1$ mm，或呈塵屑形式。必要時，添加劑亦可以壓實或凝聚形式存在，例如煤球、丸粒等，能夠燃燒，並微細分散，由於煅燒反應，和加料至燃燒點時，水和 / 或 CO_2 蒸發之故。

本發明方法尤指 AOD 製法。熔槽可為氫-氧-脫炭器、Creusot-Loire-Uddeholm (CLU) 轉化器、真空-氧 (VOD) 轉化器，或 Cr 轉化器。適當時，熔槽可為 BOP 或 Q-BOP 轉化器。製法可為電鋼法（雖然較不宜），例如電光弧爐法。

必須帶進來調節熔浴組成之合金成份，可透過本發明含有高分率的化學結合水或煅燒成份之添加劑，供應到 $\geq 5-10\%$ 重量或 $\geq 20-25\%$ 重量、 $\geq 30-35\%$ 重量或 $\geq 40-50\%$ 重量。適當時亦可 $\geq 75\%$ 重量，或大約 100%重量之合金成份，經由本發明所用添加劑供應。

視熔槽或轉化器尺寸，每 100 至 120 噸金屬重量（即不計熔渣重量），添加劑流可為 ≥ 100 公斤 / 分鐘，以 200 至 500 公斤 / 分鐘或以上為佳，更高之熔體物質可依此類推。

供應含大量水之本發明添加劑，已證明特指含鎳和 / 或含鈷之添加劑，惟不限於此。因此，下述是針對含 Ni 添加劑。須知除非另有指明，可類比應用於含 Co 或含不同主要合金成份，例如 Mn、Mo 或 Cr 之其他添加劑。

因此，本發明製法所用添加劑，可由礦石、適當處理過的礦石，或一般從含合金成份之生成物，或例如廢物，溶出或瀝濾出相關合金成份而得。含量在金屬熔體內提高的各合金成份，傳送入溶化狀態後，可利用適當反應劑，例如鹼性劑，諸如 MgO 、 CaO 、白雲石等，加以沉析，適用成漿液時，可用氨或銨鹽和 / 或碳酸鹽等。視個別用途，可提高溫度或在室溫發生沉析，在格外情況下，亦可在冷卻下為之。因此，所得沉析物可為含水氫氧化物、碳酸鹽，或混合氫氧化物 / 碳酸鹽。通常形成合金成份的過渡金屬發生沉析，不

用含 S 沉析劑或藉引進 S 而得沉析物之反應劑。因此，合金成份通常沉析之形式為，所得添加劑全然或實際上唯獨在添加劑傳送至熔槽上方空間時，除合金成份外會釋出全然或實際上唯獨揮發性成份，諸如 H_2O 、 CO_2 等之成份所組成，就熔體冶金方面較 SO_2 等含 S 氣體，和 / 或形成熔渣之成份無害。

適當時，在礦石或另一適當物料溶解或瀝濾後，將含合金成份之溶液加以處理，以除去雜質等某些成份。須知過渡金屬從各來源增濃，可視情況以不同方式為之，例如萃取法，雖則較不可取。

然後，添加劑可處理成以氣力方式或利用重力輸送。為此，添加劑可含呈物理結合水之殘餘濕度 $\leq 5\%$ 重量，以 ≤ 1 至 3% 重量為佳。須知殘餘濕度之調節，因製法之各條件而定。

備妥待用之添加劑含量為 ≥ 10 至 15% 重量、 ≥ 15 至 20% 重量或 ≥ 25 至 30% 重量之冶金方面無害成份，諸如 H_2O 和 / 或 CO_2 係在煅燒中具揮發性，例如 ≥ 30 至 35% 重量或 ≥ 35 至 40% 重量。此等成份的含量以 ≤ 65 至 70% 重量為佳，例如 ≤ 60 至 65% 重量、 ≤ 55 至 60% 重量或 ≤ 55 至 60% 重量。於此，化學結合水可特別以結晶水和 / 或氫氧化物集團的形式存在。適當時，添加劑可預煅燒，除去例如一部份化學結合結晶水，雖然如此不一定必要，上述事實可分別應用，亦在本發明範圍內。

特佳者為添加劑之基本金屬性成份或主要成份，其含量必須在金屬熔體（至少一種或以上之過渡金屬）內提高。過渡金屬有最高含量，或者諸過渡金屬可個別或合計存在量為添加劑總金屬含量之 ≤ 60 至 70% 重量，在此情況下，包括全部金屬，含 Fe 和形成熔渣之金屬，如 Ca、Mg 等在內。過渡金屬最好是與熔體接觸時，或在引進入熔體內之後，於製法

之現時條件下，展示還原性氧化物之金屬，故利用與熔體之熔體冶金反應，有至少一過渡金屬以金屬性形式併入熔體內。因此，熔體對添加劑煅燒所發生的過渡金屬氧化物，有還原性作用，亦可對添加劑本身有還原性作用。以氧化物和 / 或金屬性形式存在之過渡金屬，宜呈現蒸汽壓不過份高，或實際可以忽略，故可避免金屬和 / 或金屬氧化物蒸發造成的損失，或保持很少。此亦包括金屬氧化物材料排放造成的損失，以及添加劑本身因煅燒氣體逸出之損失。添加劑之基本成份或主要成份，可至少一過渡金屬，像 Ni, Co, V, Mo, Mn, Cr, Ti, Zr, W, Nb, Ta 或其組成，過渡金屬以 Ni, Co, Mo 或 V 為佳，以 Ni 或 Mo 尤佳。適當時，Ni 和 Co 可組合存在，其中 Ni 或 Co 可為主成份。

為製造含鎳和 / 或含鈷添加劑，特別有益的是應用紅土礦，或紅土般礦，例如腐泥土，加以瀝濾。惟以最會風化的生成物為佳，即紅土。在紅土鎳礦中，分成二種，即 Ni 褐鐵礦，富鐵份，含 1-2% 重量鎳，結合於針鐵礦，或是矽酸鎳礦，往往含有 2% 重量以上之鎳，呈矽酸鹽，特別結合於蛇紋石。須知其他過渡金屬，其他適當來源，尤其是礦石，均可用。

為瀝濾 Ni/Co，可用酸，尤其是例如硫酸。瀝濾以堆式瀝濾法進行為佳。瀝濾通常是在大氣壓或提高壓力進行，例如利用高壓酸瀝濾。適當時，亦可用其他製法，諸如生物瀝濾製法、銨 / 氨式瀝濾等。此一般可應用於礦石或其他來源所得之其他過渡金屬。進行瀝濾時，最好不用硫化物和 / 或氯化物，事實上亦可應用於製造添加劑之其他方法步驟。

在進行適當方法之前，可從所得溶液或瀝濾液分離鈷，例如利用適當錯合劑，像膦酸等。此一般亦適用於其他不需要組份以及不需要合金成份之分離，二者均可用來生產含 Ni 添加劑，或者含過渡金屬之其他添加劑。必要時，鎳和鈷隨

後亦可按通常瀝濾，以生產所謂混合沉析物（MHP）。此可同樣應用於其他混合過渡金屬沉析物。

含鎳添加劑之鎳含量為 $\geq 5-10\%$ 重量，例如 ≥ 15 至 17% 重量或 ≥ 20 至 23% 重量，適當時亦可 ≥ 25 至 27% 重量，包含殘餘濕度含量，或分別參照殘餘濕度約 0% 重量之物質。鎳含量典型上為 ≤ 50 至 55% 重量，或 ≤ 40 至 45% 重量，但亦可達約 $60-65\%$ 重量或以上。本說明係關於熔體冶金製法所用之添加劑。此可相當於應用在含 Co 添加劑，或具有第一過渡金屬週期的過渡金屬（像 V 等）之其他添加劑，包含二種或以上合金成份之混合添加劑，像 Ni/Co 添加劑，顧及較高週期的過渡金屬原子量對第一週期（例如 Ni）之關係，相對應事實可應用於較高週期之過渡金屬，例如 Mo。

以下說明特別關係到含 Ni/Co 添加劑，尤指利用紅土瀝濾製成。惟此等說明一般在本發明範圍內均有效。

添加劑可為化學結合水，呈結晶水和 / 或氫氧化物集團，分率為 $\geq 5-10$ 至 11% 重量，或 ≥ 15 至 21% 重量，亦可為 ≥ 25 至 30% 重量或 $\geq 35-40\%$ 重量，亦可一般應用於本發明範圍內所用添加劑。添加劑宜不含超過 $50-55\%$ 重量或 $60-65\%$ 重量水（包含結合形式的水）。若添加劑以碳酸鹽或混合氫氧化物 / 碳酸鹽存在，各含量對 CO_2 和 / 或化學結合水之含量相對應有效。

添加劑的硫含量宜為 $\leq 5-10\%$ 重量，尤其是 $\leq 4\%$ 重量或 $\leq 2-3\%$ 重量。硫含量宜為 $\leq 0.5-1\%$ 重量或 $\leq 0.2-0.3\%$ 重量。此同樣亦可應用 Cl 含量，在本發明範圍內一般亦然。

若添加劑僅用於合金熔體內之鎳、鈮和 / 或鉬，則 Co 含量宜為 $\leq 2.5-2\%$ 重量、 $\leq 1.75-1.5\%$ 重量，或 $\leq 1.25-1\%$ 重量。此特別可應用於添加劑供合金鎳，且鎳以主要成份存在者。所以，Co 含量對熔體之其他 Co 源不具關鍵性，故有關各製法內之添加劑用量不受限制，以免不良之高 Co 含量。

添加劑內的 P,Cu,Sn,Pb,Nb,As,Cd 和 / 或 Pd 含量，宜限制在各熔體內要添加的添加劑量不受到限制，以便能保持特定組份在熔體內之上限。若只有 Ni 以添加劑合金，則亦可應用於組份 Co,V,Mo，反之亦然。由於事實上透過分別所需過渡金屬之水溶液，獲得添加劑，則所稱組份之含量，比較容易利用已知措施加以控制。

除主要合金成份外，添加劑可含其他合金成份，例如鈷（以 Ni 添加劑而言）或鎳（以 Co 添加劑而言）、錳等，只要此等元素分別為所欲用途之需，或不受干擾。以紅土瀝濾所得含 Ni 和 / 或含 Co 添加劑而言，可另含錳（例如 ≥ 0.25 至 5% 重量，或 ≥ 1 至 2% 重量），其含量可為 ≤ 7.5 至 10% 重量，或 ≤ 5 % 重量，鈷分率為 ≥ 0.1 至 0.25% 重量或 ≥ 0.75 % 重量，其中鈷含量可為 $\leq 3-5$ % 重量或 ≤ 2 % 重量。含鐵的合金形成劑含量在此情況下為 ≥ 1 至 2% 重量或 ≥ 3 % 重量，亦可為 ≤ 15 % 重量、 $\leq 10-12$ % 重量或 $\leq 8-10$ % 重量。一般在本發明範圍內，此事亦然。

添加劑可另含形成熔渣之成份，像 Ca、Mg。形成熔渣成份之含量，或添加劑內之 Ca 和 / 或 Mg 含量，可為 ≥ 0.5 至 1% 重量或 1.5 至 2% 重量，例如 ≥ 3 至 5% 重量，相對於無殘餘濕度之添加劑，或分別參照金屬之重量。形成熔渣之成份或 Ca 和 / 或 Mg，可以適於熔體冶金製程之形式存在，諸如氧化物、氫氧化物和 / 或碳酸鹽，還有矽酸鹽。形成熔渣成份之含量可為製程中所用不含殘餘濕度的添加劑之 ≤ 25 % 重量或 ≤ 15 至 20% 重量，尤其是 ≤ 10 至 12% 重量或 ≤ 6 至 8% 重量。所稱含量可分別包含或不含 Mn,Cr,Si,Ti,Si 和 / 或 Fe。上述事實一般可在本發明範圍內應用。

【實施方式】

茲參見附圖所示較佳具體例，說明本發明如下。圖中簡略表示熔槽（轉化器），包含添加劑加料設施，呈長矛形式。

第 1 圖表示進行本發明製程之配置，其中金屬熔體 2 設在熔槽 1 內，後者形成轉化器，又其中金屬熔體 2 以熔渣 3 覆蓋。熔體可展示鐵合金，例如供生產 Ni 合金鋼，Ni 含量 1.5 至 30% 重量，尤指供生產常用 Ni 或 Cr/Ni 鋼，像 18/8 Cr/Ni 鋼，和 / 或 P 和 S 含量分別為 $<0.005\%$ 重量或 $<0.0035\%$ 重量之鋼，在具體例中可單獨使用。於此，熔渣代表生產各合金常用之熔渣，例如含高分率之氧化鉻、MgO、CaO 和 / 或 SiO₂。除了覆蓋熔體外，會干擾熔體之冶金。

把添加劑引進熔體內用之加料設施，宜設水冷式長矛 4，在最好深入熔槽 1 上部之熔渣上方。該長矛 4 包含中心管 5，可將固體添加劑經噴嘴噴入熔體內，該中心管外側包圍外管 6 或複數之單管，例如 $\geq 2-3$ 或 $\geq 4-6$ 支單管，繞該中心管沿周配置。管端可設噴嘴般排料開口，例如呈 Laval 噴嘴形式，以便能將添加劑經噴嘴高速噴射入熔體內，以超音速為佳。因此，可藉氣力輸送的固體添加劑，即利用適當輸送氣體，諸如氧氣，通過中心管射入熔體內，氣體流則通過外管 6 射向金屬熔體，該氣體流包圍並聚焦於離開中心管 5 之固體材料流。於此，氣體夾套 7 在一側用於實質遮蔽固體物料流對抗周圍，又同樣聚焦在添加劑煅燒之際生成的高分率揮發物。尤其是氣體流亦用於完全或幾乎完全深透貫穿熔渣，因而產生無熔渣燃燒點 9，金屬熔體 2 在此露出。熔體在燃燒點區域內之溫度，可在例如 2400-2600°C。

添加劑通過噴嘴射入熔體，其速度足夠添加劑離開長矛時或之後，在 H₂O、CO₂，以及視情形在其他揮發物分離情況下，發生添加劑之煅燒。由於例如來自熔槽壁 1a、金屬熔體等之輻射熱，使周圍溫度高，添加劑主要或完全在從長矛噴嘴 4a 至熔浴途中，發生分解。添加劑可能未煅燒分率，即在燃燒點 9 或金屬熔體之衝擊區 10 煅燒。因此，在煅燒之際，全部揮發物，諸如 H₂O、CO₂ 等，均告揮發，故只有像

金屬氧化物等非揮發性物質，進入熔體內，被熔體所吸收。

連同固定物料流通過中心管 5 的氣體，可為較空氣含氧更稀薄之氣體，或惰性氣體。通過外管 6 之包圍氣體，可為空氣、較空氣含氧增濃之氣體，或純氧或惰性氣體，或其混合物。氧含量必須適應製法之各條件，例如熔體冶金製法之熱預算。適當時，可將其他固體物料，像合金成份、熔渣形成劑等，連同添加劑流，供至熔體，雖則不一定需要。添加劑不含還原劑，像碳、鐵矽、鋁等。本發明製法可特別展示 AOD 法，適當時亦可為電冶金法。

意外的是，在使用含高水份物質情況下，可供應添加劑，以調節熔體之合金含量，因而各合金之生產成本明顯下降，尤其是添加劑可以廉價製成，而免附加之昂貴步驟，像處理熔渣以降低熔體之硫含量等。如此製程管理特別得之於事實上，添加劑是通過噴嘴直接射入很熱的無熔渣燃燒點。

添加劑可特別由紅土瀝濾，例如利用硫酸在大氣壓或提高壓力瀝濾而得，但視情況亦可利用其他瀝濾法。從酸性瀝濾液，即可經由適當沉析劑，像 MgO 和 / 或 CaO 漿液，藉添加碳酸鹽，像碳酸鈉、碳酸鈣、白雲石等析出，添加氮屬或銨化合物，基本上製成氮氧化鎳、碳酸鎳，或混合鎳氮氧化物 / 碳酸鹽。用沉析劑轉化可提高溫度為之，例如在 $30-80^{\circ}C$ 或以上，於適當時間內，例如數分鐘至 1 小時。適當時，在製法前導步驟中，可利用適當過程，諸如萃取過程，將鈷分離。

添加劑的殘餘濕度可預見乾燥，得以氣力輸送添加劑。在此情況下，知殘餘濕度為物理結合水，可在 $\leq 120^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 之溫度，於適當時間內，例如一、二小時內除去。添加劑可經處理，使其適於利用重力輸送。

如有需要，添加劑可以機械方式處理，以獲得適當粒徑或散逸，視情況亦可壓實或凝聚。

若為含鎳添加劑，其鎳含量典型上為預乾燥添加劑（無殘餘濕度）之約 15 至 55% 重量，尤其是約 20 至 40% 重量，呈結晶和 / 或氫氧化物集團形式之化學結合水。典型上為 30 至 50% 重量，或 40 至 50% 重量。須知添加劑可能在高濕度預煅燒，以降低水和 / 或碳酸鹽含量，雖然不一定需要。

以下提供含鎳添加物之二種典型分析。生成物各由紅土，利用 80% 硫酸，於 90°C，瀝濾 0.5 小時而得（大約 20 克礦石，懸浮於 80 克水內；100 克硫酸）。瀝濾時間 < 1 或 < 0.75 小時，一般證明有益。瀝濾液利用白雲石部份中和，然後混合 MgO 漿液，製成氫氧化鎳沉析物。

濾除之沉析物經乾燥，殘餘濕度大約 1.5% 重量（在 120°C，經 2 小時），化學結合水含量分別為 55% 重量（組成物 1）和 45% 重量（組成物 2），其計算是在 750°C 熱解 4 小時，直至重量不變後，乾燥到殘餘濕度約 0% 重量之重量損失。須知熱解後物料仍含有碳酸鹽或其他成份之含量，只能在較高溫度分解。

須知添加劑之分解因所用礦石或含鎳基本生成物而異。以下分析細節係關於在 120°C 乾燥 2 小時，得殘餘濕度大約 0% 重量（即結晶水包含在內）之物料。

組成物 1（資料為%重量）

Ni	24
Al	0.75
Ca	0.75
Co	1.5
Cr	<0.05
Fe	0.75
Mn	4.0
Mg	6.0
水含量（結晶水）	50

組成物 2 (資料為%重量)

Ni	38
Al	<0.05
Ca	2
Co	0.5
Cr	<0.05
Fe	2.5
Mn	1.5
Mg	2.5
水含量 (結晶水)	40

須知除礦石外，其他物質一般亦可用來生產本發明所用添加劑，由此按相對應方式製造含鎳或含一般過渡金屬之添加劑，而該過渡金屬可利用含水瀝濾劑，進行瀝濾而得。

再者，須知本發明製法不限於使用含 Ni/Co 之添加劑，其他合金成份，尤其是過渡金屬，像 Mo、V 等，亦可按相對應形式添加於熔體。在此情況下，添加劑分別經噴嘴射入熔槽內，而熔體覆蓋熔渣時，非常高溫之金屬熔體最好從熔槽上側，進入無熔渣之燃燒點。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為實施本發明製法所用熔槽示意圖。

【主要元件符號說明】

1	熔槽	1a	槽壁
2	金屬熔體	3	熔渣
4	長矛	4a	長矛噴嘴
5	中心管	6	外管
7	氣體夾套	9	無熔渣燃燒點
10	衝擊區		

十、申請專利範圍：

1.一種金屬熔體之製法，該熔體含至少一基本金屬，和至少又一合金成份，係過渡金屬，其中生產是在熔槽內進行，以熔渣覆蓋熔體，此方法包括利用加料裝置把含合金成份之添加劑加料於熔體，合金成份係過渡金屬，而添加劑係呈固體形式，其特徵為，含合金成份之添加劑，具有 10 至 70% 重量之該又一合金成份含量，20 至 70% 重量之熔體冶金上無害揮發物，係 H_2O 和 CO_2 至少其一或二者兼備，於添加劑加料於熔體之際，利用煅燒揮發， $\leq 5\%$ 重量之硫，和 0.5 至 25% 重量含 Ca 或 Mg 至少其一之熔渣形成劑，又其中添加劑做為固體物料流加料至熔體，利用合金成份增濃熔體者。

2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中含合金成份之添加劑，利用氣體流在形成熔渣所覆蓋熔體的無熔渣燃燒點下方，直接供應至金屬熔體者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中添加劑供應至熔體之方式是，添加劑之煅燒或分解，至少實質上只在從所設加料設施出來之時或之後，以及在碰到金屬熔體之前或之時，和在衝擊區內發生者。

4.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中添加劑係以被氣體流包圍的固體物料流，供至熔體者。

5.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中燃燒點之溫度為 $\geq 1750^\circ C$ 者。

6.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中包圍氣體流之氧含量 $\geq 25\%$ 重量，或氧至少佔大部份者。

7.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中包圍氣體含 $\geq 75\%$ 重量之至少一種惰性氣體，或由至少佔大部份的一種或以上惰性氣體組成者。

8.如申請專利範圍第 1 項之製法，含有含合金成份添加劑之固體物料流，又含有一含合金成份之添加劑和 / 或還原劑和

/ 或形成熔渣之物質者。

9.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中含合金添加劑之固體物料流，含有 $\leq 10\%$ 重量之還原劑，包含碳、氫氧化碳和鐵矽者。

10.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中添加劑主要成份之合金成份 $\geq 5\%$ 重量，藉添加劑供應至熔體者。

11.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中添加劑含鎳和 / 或含鈷，做為主要合金成份者。

12.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中添加劑大部份為含結晶水之塩、氫氧化物、碳酸塩，或混合氫氧化物 / 碳酸塩者。

13.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中添加劑 $\geq 70\%$ 重量成份由 (1) 所欲用途需要之合金成份，(2) 熔體冶金上無害揮發物，即 H_2O/CO_2 ，和 (3) 熔渣形成劑組成者。

14.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中製法係氫-氧-脫炭 (AOD) 法者。

15.一種含過渡金屬之添加劑，在熔體冶金法中供生產含過渡金屬之合金，其中添加劑以固體物存在，過渡金屬含量 $\geq 10\%$ 重量，揮發物分率包含呈結晶水和 / 或氫氧化物集團形式的化學結合水 $\geq 10\%$ 重量，硫含量 $\leq 5\%$ 重量，而又一合金成份和 / 或熔渣形成劑 $\geq 2\%$ 重量者。

16.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中過渡金屬為鎳、鈷、鈳或鉬，或其中二種或以上之組成物者。

17.如申請專利範圍第 16 項之添加劑，其中過渡金屬為鎳和 / 或鈷者。

18.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中添加劑內鎳、鈷、鈳和 / 或鉬，個別或組合之量達 15-60% 重量者。

19.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中添加劑含 $\geq 20\%$ 重量之化學結合水，呈結晶水和 / 或氫氧化物集團者。

20.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中硫含量為 ≤ 2 %重量者。

21.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中又一合金成份之含量為 ≥ 3 %重量者。

22.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中熔渣形成劑之含量為 ≤ 20 %重量者。

23.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中添加劑適於氣力輸送或重力輸送之狀態，或以壓實狀態存在者。

24.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中添加劑最好利用酸，將紅土或紅土類礦石加以瀝濾而得者。

25.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，其中添加劑可從水溶液，必要時，在溶液經先前處理後，利用氫氧化物和 / 或碳酸鹽沉析而得者。

26.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，在 750°C 熱處理後，添加劑直到重量恒常為止之重量損失為 20-60%重量者。

27.如申請專利範圍第 15 項之添加劑，使用於申請專利範圍第 1 至 14 項之製法者。

圖 1

