

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1998

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

DIESE PRÜFUNGSAUFGABE ENTHÄLT:

- | | |
|-----------------------------------|---------------|
| * SCHREIBEN DES MANDANTEN | 98/A(C)/D/1-5 |
| * DOKUMENT I (STAND DER TECHNIK) | 98/A(C)/D/6-7 |
| * DOKUMENT II (STAND DER TECHNIK) | 98/A(C)/D/8-9 |

SCHREIBEN DES MANDANTEN

Sehr geehrte Damen und Herren,

wir haben Informationen erhalten, daß unsere Konkurrenz auf dem Gebiet unserer im folgenden beschriebenen Erfindung ebenfalls tätig ist und offenbar kurz vor Abschluß ihrer Untersuchungen steht, denn sie haben bei Kunden neue Produkte für Testzwecke angekündigt. Wir bitten Sie daher, am besten noch vor Abschluß dieser Woche für uns ein Patent anzumelden.

Wir befassen uns hauptsächlich mit Metallen, Legierungen und Zuschlagstoffen für die Stahlindustrie. Wir haben vorsichtshalber zwei Dokumente beigelegt, die Ihnen etwas mehr Informationen zu diesem Gebiet geben sollen und vermutlich auch bei der Formulierung der Patentanmeldung in Betracht gezogen werden müssen.

Die erwähnten Zuschlagstoffe enthalten in der einen oder anderen Form Metalle, die mit Eisen (Fe) Legierungen bilden. Die Zuschlagstoffe werden zu diesem Zweck während der Stahlerzeugung dem geschmolzenen Eisen zugesetzt. Dadurch werden verschiedene Eigenschaften des Stahlproduktes verbessert.

In letzter Zeit wurden im Rahmen dieser Untersuchungen einfache Wege gesucht, Vanadium dem Stahl zuzusetzen. Dieses Element (V) bewirkt, wie bekannt, Kornverfeinerung und Härbarkeit des Stahls.

Es gibt zwei wesentliche in der Fachwelt bekannte Arten, V dem Stahl zuzusetzen. Zum einen kann Vanadium in der Form seines Carbids und/oder Nitrids dem geschmolzenen Stahl direkt zugesetzt werden. Diese für den erwähnten Zweck geeigneten Verbindungen werden, wie unserer etwa drei Jahre alten Patentanmeldung (**Dokument I**) entnommen werden kann, aus Vanadiumoxycarbiden (VOC) hergestellt. Zum anderen kann Vanadium dem geschmolzenen Stahl als vanadiumreiche Eisenlegierung zugesetzt werden. Diese sogenannten Ferrovanadium-Legierungen wurden bisher auf vielfältige Weise hergestellt, z. B. durch Reduktion von Vanadiumverbindungen mit Ferrosilicium.

Es bestand nun ein Bedürfnis, neue Wege für den Zusatz von Vanadium zu Stahl zu entwickeln.

Im Laufe unserer Untersuchungen wurden verschiedene Beobachtungen gemacht, die hier kurz

Danach wollen wir eine genauere Beschreibung der Verfahrensbedingungen geben.

1. Wir haben nun gefunden, daß im Gegensatz zur Lehre unseres **Dokumentes I** das **VOC** vor dem Zusatz zum geschmolzenen Stahl nicht zuerst in das Carbid oder Nitrid umgewandelt werden muß. Vielmehr kann **VOC** dem geschmolzenen Stahl unter Sauerstoffausschluß direkt zugegeben werden. Zum Zeitpunkt der Einreichung von **Dokument I** war das uns selbst noch nicht bekannt. Daher vereinfacht sich das Verfahren. Offenbar ist bislang **VOC** selbst noch nicht zur Stahlerzeugung verwendet worden. **VOC** hat, verglichen zur Verwendung von Vanadiumcarbid oder von Gemischen aus Vanadiumcarbid und Vanadiumnitrid, den zusätzlichen Vorteil für manche Anwendungen des Stahles, daß weniger Kohlenstoff in den Stahl eingebracht wird.
2. Es hat sich herausgestellt, daß **VOC** auch ein hervorragendes Ausgangsmaterial für die Herstellung von Ferrovanadium ist, das eine Alternative für die Zugabe von Vanadium bei der Stahlherstellung darstellt.
3. Auch Legierungen von **V** mit Aluminium (**Al**), Nickel (**Ni**) und/oder Mangan (**Mn**) lassen sich so herstellen. Zu diesem Zweck kann das **VOC** mit der Schmelze eines oder mehrerer der genannten Metalle unter Sauerstoffausschluß in Kontakt gebracht werden.
4. Außerdem haben wir gefunden, daß sich durch Erhitzen von **VOC** unter Sauerstoffausschluß Vanadium hoher Reinheit herstellen läßt.
5. Dieses Phänomen der Herstellung reinen Metalls ist nicht auf Vanadium beschränkt, sondern es kann bei allen Metallen der vierten und fünften Nebengruppen (nach neuer IUPAC-Nomenklatur: der Gruppen 4 und 5), also Titan (**Ti**), Zirkonium (**Zr**), Hafnium (**Hf**), Vanadium (**V**), Niob (**Nb**) und Tantal (**Ta**) beobachtet werden. Bei diesen Elementen wird das Metalloxycarbid durch die Umsetzung einer sauerstoffhaltigen Verbindung des Metalls mit einem einen Kohlenwasserstoff enthaltenden Gas hergestellt. Das erhaltene Oxycarbid wird dann unter Sauerstoffausschluß bis auf Temperaturen erhitzt, die vom betreffenden Metall abhängen, aber durchweg bei mindestens 1600 °C liegen. Dieses Verfahren eröffnet somit einen neuen Weg zur Herstellung der elementaren Formen dieser Metalle.

Es sei nur angemerkt, daß all diese Metalle schon in verschiedenen Reinheiten (zum Teil mit extremer Reinheit) nach anderen Verfahren hergestellt worden sind. Es sei hier nur z.B. auf das aus Lehrbüchern bekannte *van-Arkel-de-Boer*-Verfahren hingewiesen.

6. Schließlich kann das unter 3. genannte Verfahren auch zur Herstellung von Vanadium erhöhter Reinheit verwendet werden. Dazu wird **Mn** aufgeschmolzen und mit **VOC** zur Legierung umgesetzt. Diese wird gegebenenfalls von Schlacke befreit und dann unter Vakuum so weit erhitzt, daß das Mangan abdampft. Der Rückstand ist hochreines Vanadium. Das Verfahren liefert reineres Vanadium als das Verfahren unter Punkt 4.

Das Oxycarbid kann nach den in **Dokument I** beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Im wesentlichen wird ein oxidisches **V** enthaltendes Material mit einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, z.B. Erdgas, welches vorzugsweise viel Methan enthält, oder reines Methan selbst, bei Temperaturen von 800 bis 1250 °C zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wird vorzugsweise im Fließbett durchgeführt, da hierbei der Kontakt zwischen den Reaktionsteilnehmern besonders gut ist und die Temperatur des Reaktionsgemisches hervorragend geregelt werden kann.

Die Zugabe des **VOC** zur Stahlschmelze ist ganz einfach und kann wie bei den bisherigen Verfahren mit Nitrid, mit Carbid oder mit Ferrovanadium erfolgen. Um Verluste durch Oxydation zu verringern, wird das Vanadium üblicherweise unter Ausschluß von Sauerstoff zugesetzt, vorzugsweise möglichst spät z.B. erst vor dem Gießen. Der hergestellte Stahl wird, wie üblich, im allgemeinen 0,1 bis 0,5 % **V** enthalten.

Ähnlich wird auch Ferrovanadium hergestellt. Dazu wird **VOC** geschmolzenem Eisen unter Sauerstoffausschluß zugegeben. Alternativ lassen sich aus **VOC** und Eisenpulver durch Zusammenpressen Tabletten herstellen, die danach unter Sauerstoffausschluß bis zum Schmelzen des Gemisches erhitzt werden. Wie üblich werden die Ferrovanadium-Legierungen im allgemeinen nicht weniger als 30 % Vanadium enthalten. Meist enthalten sie 50 bis 80 % Vanadium. Genau so lassen sich übrigens auch die anderen genannten Legierungen herstellen.

Vanadium-Metall läßt sich einfach durch Erhitzen von **VOC** unter Vakuum oder in inerter Atmosphäre auf mindestens 1600 °C herstellen.

Bei der Herstellung reiner Metalle der 4. und 5. Nebengruppen muß zunächst das Oxycarbid hergestellt werden. Dazu wird analog zum oben für **V** beschriebenen Verfahren Metalloxid in Gegenwart von gasförmigem Kohlenwasserstoff, z.B. Erdgas oder Methan, auf mindestens 800 °C erhitzt. **Nb**- und **Ta**-Oxycarbid lassen sich mit guten Ausbeuten allerdings erst bei Temperaturen von 1000 bis 1200 °C und mit Methan herstellen.

Um das Metall zu erhalten, wird das Oxycarbid anschließend auf eine Temperatur von mindestens 1600 °C unter Sauerstoffausschluß, insbesondere unter Vakuum erhitzt. Die erforderliche Mindesttemperatur hängt vom Metall ab. Gute Ausbeuten und Qualitäten lassen sich oft erst ab 1800 oder gar 2000 °C erreichen. Bei Einsatz von Plasmaheizung zur Herstellung von **Nb** und **Ti** wurden Temperaturen bis 10.000 °C erreicht. Das Oxycarbid zerfällt zum Metall, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die freigewordenen Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff reagieren miteinander unter Bildung von Kohlenmonoxid. Das Metall wird unter Sauerstoffausschluß gehalten, bis es abgekühlt ist.

Aus **VOC** und **Al**, **Ni** und/oder **Mn** lassen sich Legierungen von **V** mit einem oder mehreren der anderen genannten Metalle herstellen. Dafür wird **VOC** in der gewünschten Menge dem Metall oder den Metallen unter Sauerstoffausschluß zugesetzt und aufgeschmolzen. Alternativ kann das andere Metall auch bereits aufgeschmolzen sein, bevor **VOC** zugesetzt wird.

Besonders reines Vanadium läßt sich herstellen durch Zugabe von **VOC** zu geschmolzenem **Mn**, wobei sich deren Legierung bildet, und die anschließende Zersetzung der Legierung durch Erhitzen unter Vakuum und die dabei einsetzende Verdampfung des **Mn**.

Der Begriff "unter Sauerstoffausschluß" bedeutet, daß beispielsweise eine inerte Schlackenschicht auf die Schmelze aufgebracht wird, die auf der Schmelze schwimmt und eine geschlossene Schicht bildet. Alternativ dazu bietet sich an, unter inerter Atmosphäre oder im Vakuum zu arbeiten. In der Stahl-, Eisen und Aluminiumindustrie mit ihren Massenprodukten wird eher mit der Schlacke gearbeitet, bei der Herstellung der anderen wertvolleren Legierungen und Metalle eher unter Inertgas oder im Vakuum. Inertgas erleichtert gegenüber der Schlackeschicht das Entweichen gasförmiger Stoffe. Vakuum (beispielsweise bis unterhalb 10 Pa) hat zudem den Vorteil, daß sich damit übermäßig hohe Temperaturen bei Zersetzungsreaktionen, bei denen verdampfbare oder gasförmige Stoffe entstehen, vermeiden lassen.

Wir möchten darauf hinweisen, daß alle untersuchten und oben beschriebenen Oxycarbide bereits seit langem bekannt sind. Sie zählen übrigens wie auch viele Carbide und Nitride zu den sogenannten nichtstöchiometrischen Verbindungen.

Alle Mengen- und Prozentangaben in den nun folgenden Beispielen beziehen sich auf die Masse (das Gewicht), es sei denn, es wäre für einen Wert etwas anderes angegeben. Bei allen Versuchen wurde unter Sauerstoffausschluß gearbeitet. Dieses Merkmal ist für alle Ausführungsformen der Erfindung wesentlich.

Beispiel 1

Über Vanadiumpentoxid V_2O_5 wurde gereinigtes Erdgas bei 1000 °C geleitet. Das Produkt **VOC** enthielt 14 % Sauerstoff und 10,5 % Kohlenstoff. Es wurde unter Vakuum in einem Herd 5 Stunden lang bis auf 1650 °C erhitzt. Der Enddruck im Herd lag schließlich bei 1,3 mPa. Das metallische Vanadium enthielt nach dem Erkalten weniger als 0,15 % Sauerstoff und weniger als 0,15 % Kohlenstoff.

Beispiel 2

Aus V_2O_5 in technischer Qualität wurde durch Überleiten von Erdgas **VOC** bei etwa 800 bis 1250 °C hergestellt. Das **VOC** enthielt 67,4 % V, 19,7 % Sauerstoff und 10,3 % Kohlenstoff. Das Oxycarbid wurde dann einer Stahlschmelze, deren Sauerstoffgehalt bei 0,04 % und deren Kohlenstoffgehalt bei 0,06 % lagen, in einem Massenverhältnis von 1:195 bei etwa 1650 °C zugesetzt. Nach dem Abkühlen enthielt der erzeugte Stahl 0,34 % Vanadium, 0,04 % Sauerstoff und 0,01 % Kohlenstoff. Das bedeutet eine 98-prozentige Vanadiumausbeute.

Beispiel 3

26,0 Teile **VOC**, das 75,7 % Vanadium, 9,1 % Sauerstoff und 12,5 % Kohlenstoff enthielt und durch Überleiten von Erdgas über V_2O_5 erhalten wurde, wurden zu 58,8 Teilen geschmolzenem Aluminium zugesetzt. Die Schmelze wurde dann auf 1670 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde eine Aluminium-Vanadium-Legierung der Zusammensetzung 75,8 % Al, 21,0 % V, 1,5 % O und 1,7 % C erhalten.

Beispiel 4

3,64 g Nioboxycarbid, das 10 % O und 7,5 % C enthielt, wurde unter Vakuum in einem Herd 4 Stunden lang bei 1700 °C gehalten. Der Druck lag am Ende dieses Zeitraums bei 13,3 mPa. Nach dem Abkühlen enthielt das erhaltene Niobpulver 1,2 % O und 0,3 % C.

Wir bitten Sie, möglichst alle Aspekte unserer Erfindung in die Patentanmeldung aufzunehmen, und sehen mit Interesse der Anmeldebestätigung des Patentamtes entgegen.

Mit freundlichen Grüßen

I.M. Ironman

DOKUMENT I (Stand der Technik)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Vanadiumcarbid und/oder Vanadiumnitrid. Diese Verbindungen werden als Additive verwendet, um Vanadium enthaltende Stahllegierungen herzustellen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Materials, welches Vanadiumverbindungen der allgemeinen Formel VC_cN_n enthält, worin im Rahmen der bei Vanadium möglichen Oxydationsstufen c und n in beliebigem Verhältnis zueinander stehen können und worin c oder n , nicht aber beide gleichzeitig, auch Null sein dürfen. Das Verfahren wird durchgeführt durch starkes
10 und/oder Stickstoff (N_2) enthält. Derartige Verbindungen werden vielfach als nichtstöchiometrisch bezeichnet, da ihre Zusammensetzung mittels Regelung der Reaktionsbedingungen und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches innerhalb gewisser Grenzen praktisch stufenlos eingestellt werden und ihre Zusammensetzung auch nur näherungsweise angegeben werden kann. Dies gilt für viele Carbide, Nitride und Oxide von Übergangsmetallen und deren Mischverbindungen.

15

- Das Ausgangsmaterial besteht im wesentlichen aus Vanadiumoxycarbid, kann aber auch andere Komponenten enthalten, z.B. freien Kohlenstoff. Der Ausdruck "Vanadiumoxycarbid" beschreibt Verbindungen, die meist als VOC bezeichnet werden. Besser würden sie aber durch VO_xC_y beschrieben. Darin können x und y in jedem beliebigen Verhältnis zueinander stehen, beide aber größer als Null sind.
20 Bevorzugt ist $x \geq y$. Das Ausgangsmaterial kann beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Material, das Vanadium in irgendeiner oxidischen Form enthält, in einem bestimmten Verhältnis mit Kohlenstoff mischt und das Gemisch dann erhitzt. Nach einem anderen Verfahren kann man das Ausgangsmaterial bei hohen Temperaturen herstellen durch die Umsetzung eines Materials, welches - wie vorstehend beschrieben - oxydiertes Vanadium enthält, mit einem Gas, das mindest einen
25 Kohlenwasserstoff enthält. Bevorzugt wird Methan, aber auch Erdgas hat sich bewährt.

- Die Formel VC_cN_n dient zur Beschreibung von Vanadiumcarbid, von Vanadiumnitrid und von Gemischen der beiden Komponenten. Das Spektrum von Produkten, die unter diese Definition fallen, hängt von den genauen Zusammensetzungen des bei der Umsetzung eingesetzten Gases und des VOC, sowie von den
30 genauen Reaktionsbedingungen ab. So spielt auch die Reinheit der Reaktionspartner eine große

Rolle. Beispielsweise kann das VOC in Abhängigkeit von seiner Herstellung sehr rein sein oder auch noch Kohlenstoff in freier Form enthalten.

Die Umsetzung des VOC zum VC_cN_n erfolgt meist bei 800 bis 1250 °C in einem geschlossenen Reaktor, der eine gute Durchmischung der Reaktanten erlaubt. Geeignet ist beispielsweise, die Reaktion im Fließbett durchzuführen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte gemäß der Formel VC_cN_n können geschmolzenem Stahl in der Pfanne oder der Form als Additiv zugesetzt werden.

10

Die Prozentzahlen beziehen sich auf das Gewicht (die Masse).

Beispiel 1

Über 10 g technisches Vanadiumpentoxid wurden bei 1150 °C zunächst eine Stunde lang 7 l Erdgas, anschließend bei gleicher Temperatur und für die gleiche Zeitdauer noch einmal 4 l geleitet. Das umgesetzte Material enthielt 72,7 % Vanadium, 16,9 % Kohlenstoff und 10,5 % Sauerstoff. Über dieses Material wurde Wasserstoff 7 Stunden lang in einer Menge von 20 l/h bei einer Temperatur von 1250 °C geleitet. Das erhaltene Carbid enthielt 82,6 % V, 14,9 % C und 0,8 % O. Dieses Vanadiumcarbid eignet sich hervorragend als Zusatz bei der Stahlerzeugung.

20

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde dahingehend abgewandelt, daß der reine Wasserstoff durch ein 1:1-Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff ersetzt wurde. Das erhaltene Produkt enthielt 81,3 % Vanadium, 8,5 % Stickstoff, 8,5 % Kohlenstoff und 0,5 % Sauerstoff. Auch dieses Produkt eignete sich hervorragend als Zusatz bei der Stahlerzeugung.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials, welches Vanadiumverbindungen der allgemeinen Formel VC_cN_n enthält, worin c und n in beliebigem Verhältnis zueinander stehen können und c oder n, nicht aber beide gleichzeitig, auch Null sein darf, durch starkes längeres Erhitzen von Vanadiumoxycarbid mit einem Gas, welches Wasserstoff, Ammoniak und/oder Stickstoff enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von 800 bis 1250 °C durchgeführt wird.

30

DOKUMENT II (Stand der Technik)

- Wir haben uns bei den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen mit der Verwendung von Carbiden, Oxycarbonitriden und Oxycarbiden von Übergangselementen der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems der Elemente, insbesondere der Elemente Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Vanadium (V), Niob (Nb) und Wolfram (W), sowie von Aluminium (Al) und von Bor (B) zur Beschichtung von
- 5 Hartmetallschneidwerkzeugen beschäftigt. Solche Werkzeuge werden für die Bearbeitung von Metallen bei unterschiedlichen Temperaturen eingesetzt. Dabei unterliegen sie vielfach neben einer hohen mechanischen auch einer hohen thermischen Belastung. Ziel dieser Untersuchungen war, bezüglich dieser Eigenschaften verbesserte Materialien zu finden.
- 10 Die Carbide, Oxycarbide und Oxycarbonitride werden auf der Metalloberfläche *in situ* erzeugt, wenn man Gasgemische, die z.B. Metallchlorid und Gemische von H_2 und CO_2 und/oder CH_4 und gegebenenfalls N_2 enthalten, bei der Gasphasenabscheidung ("CVD": chemical vapour deposition) des Überzuges auf der Oberfläche des metallischen Werkzeugs verwendet. Die exakte Zusammensetzung des Gasgemisches hängt natürlich von der angestrebten Zusammensetzung der Oberflächenbeschichtung ab. CVD wird oft
- 15 so ausgeführt, daß sich auf dem Werkzeug eine ungefähr 0,1 bis 2 μm dicke Verschleißschuttschicht aus mindestens einer der genannten Verbindungen bildet.

- Diese Überzüge besitzen gute Haftung auf dem Werkzeug und hohe Bruch- und Verschleißfestigkeit. Die Überzüge erhöhen die mechanische Festigkeit und die Widerstandsfähigkeit des Werkzeuges.
- 20 Üblicherweise werden mehrere Lagen solcher Überzüge unterschiedlicher Zusammensetzung auf das Werkzeug aufgebracht, indem man die Zusammensetzung des Gases und die Temperatur des CVD-Prozesses ändert.

Beispiel

- 25 Ein gereinigtes Schneidwerkzeug aus Hartmetall wurde bei 1020 °C in einem CVD-Verfahren 10 min lang mit der folgenden Gaszusammensetzung A1 beschichtet. Danach wurde die Temperatur für 40 min auf 1050 °C erhöht, wobei die Gasmischung A2 eingesetzt wurde, außerdem wurde in regelmäßigen Abständen zusätzlicher Stickstoff für jeweils kurze Zeit eingeblasen. In einem dritten Schritt wurde dann

für etwa 5 min das Gemisch A3 zugeführt, dem zusätzlich kurzzeitig das Gemisch A4 zugegeben wurde. Dann wurde 20 min A4 eingesetzt. Schließlich wurde nochmals 20 min lang A1 zugeführt:

5	A1	TiCl ₄	4 Vol.-%
		N ₂	40 Vol.-%
		H ₂	56 Vol.-%
10	A2	TiCl ₄	3,5 Vol.-%
		CH ₄	9 Vol.-%
		H ₂	Ergänzung auf 100 Vol.-%
15	A3	TiCl ₄	4,5 Vol.-%
		CH ₄	2 Vol.-%
		N ₂	18 Vol.-%
		CO ₂	0,1 Vol.-%
		H ₂	Ergänzung auf 100 Vol.-%
20	A4	AlCl ₃	2,5 Vol.-%
		CO ₂	4,5 Vol.-%
		H ₂	40 Vol.-%
		N ₂	Ergänzung auf 100 Vol.-%

Die Beschichtung bestand aus einer Abfolge folgender Schichten: Titannitrid, Titancarbid-Schicht, stickstoff-, kohlenstoff-, sauerstoff- und aluminiumhaltige Titanoxycarbid-Schicht, stickstoff- und
25 kohlenstoffhaltiges Aluminiumoxid und schließlich Titannitrid.