



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110157855 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201910538743.7

G22C 38/06(2006.01)

(22)申请日 2019.06.20

G22C 38/44(2006.01)

(71)申请人 东北大学

地址 110169 辽宁省沈阳市浑南区创新路  
195号

(72)发明人 罗森 于宗溟 沈宗帅 王卫领  
朱苗勇

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11613

代理人 韩国胜 李会娟

(51)Int.Cl.

G21C 7/00(2006.01)

B22F 3/14(2006.01)

G22C 38/02(2006.01)

G22C 38/04(2006.01)

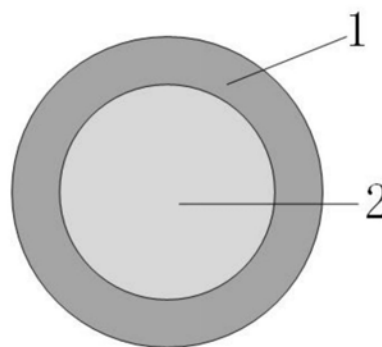
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

碳钢晶粒细化剂、晶粒细化剂包芯线、制备  
方法及碳钢连铸晶粒细化方法

(57)摘要

本发明涉及一种碳钢连铸过程的晶粒细化剂,即金属铈,该金属铈优选为粉体状,通过与连铸钢液混合,可将连铸坯的等轴晶率大大提高,晶粒细化效果显著,同时降低钢中夹杂物的尺寸。本发明还提供了一种便于添加到钢液中的晶粒细化剂产品,即一种含有金属铈的晶粒细化剂包芯线,以及一种碳钢连铸过程的晶粒细化方法,具体是采用结晶器喂丝法使所述晶粒细化剂包芯线与钢液进行混合,适用于连铸工艺过程中。该添加晶粒细化剂金属铈的方法,通过控制喂丝的速度,即可实现自动化、在线精确控制铈粉的添加量。



1. 一种碳钢晶粒细化剂,其特征在于,所述碳钢晶粒细化剂为金属铈。
2. 根据权利要求1所述的碳钢晶粒细化剂,其特征在于,所述金属铈纯度为99.9%以上。
3. 根据权利要求1所述的碳钢晶粒细化剂,其特征在于,所述金属铈为粉体,其粒径不大于0.147mm。
4. 一种晶粒细化剂包芯线,其特征在于,所述晶粒细化剂包芯线包含:铁皮包覆层以及填充在该铁皮包覆层内的铈粉;所述铁皮包覆层为细长空心管,该铈粉填充在该空心管内。
5. 一种晶粒细化剂包芯线的制备方法,所述方法包括:
  - S1:热压:在真空或惰性气氛环境下,将铈粉铺陈在铁皮上,在加热的同时对铈粉和铁皮施加压力,将铁皮与铈粉压实;
  - S2:卷覆:将铁皮卷覆成铁皮空心管,并将铈粉包覆在该铁皮空心管中间;
  - S3:制线:对该铁皮空心管进行压扣封边,得到铁包铈芯线,该铁包铈芯线即为晶粒细化剂包芯线。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:步骤S1中,真空压力不大于100Pa,惰性气氛为纯度99.9%以上的氩气气氛;施加压力不少于1Mpa;加热温度为400~600℃。
7. 一种碳钢连铸过程的晶粒细化方法,其特征在于,所述方法是:使钢液与权利要求1-3所述的碳钢晶粒细化剂或权利要求4所述的晶粒细化剂包芯线相混合。
8. 根据权利要求7所述的晶粒细化方法,其特征在于,所述方法是:所述晶粒细化剂或所述晶粒细化剂包芯线中所含晶粒细化剂与相钢液混合时,铈的用量为100-1000g/t。
9. 根据权利要求7所述的晶粒细化方法,其特征在于,所述方法是:采用结晶器喂丝法使所述晶粒细化剂包芯线与钢液进行混合。
10. 根据权利要求9所述的晶粒细化方法,其特征在于,采用结晶器喂丝法,喂丝速度按如下方式确定:根据连铸过程中的拉坯速度以及连铸坯断面尺寸,控制喂丝的速度,即:  
确定连铸坯横断面面积 $S_1$ ,拉坯速度为 $v_1$ ,钢液的密度为 $\rho_{\text{钢}}$ ,晶粒细化剂包芯线中铈芯的横截面面积 $S_2$ ,喂丝速度为 $v_2$ ,铈粉的密度为 $\rho_{\text{铈}}$ ,晶粒细化剂的目标添加量 $k$ ,由如下公式确定喂丝速度 $v_2$ :

$$S_1 \cdot v_1 \cdot \rho_{\text{钢}} \cdot k = S_2 \cdot v_2 \cdot \rho_{\text{铈}}$$

## 碳钢晶粒细化剂、晶粒细化剂包芯线、制备方法及碳钢连铸晶粒细化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料晶粒细化技术领域,更具体的涉及一种碳钢晶粒细化剂、晶粒细化剂包芯线、其制备方法和碳钢连铸过程的晶粒细化方法。

### 背景技术

[0002] 钢液的凝固组织对钢材性能有重要的影响,晶粒细化不仅可以提高钢的强度还可以提高钢的韧性。钢的凝固组织分为表面细晶区、柱状晶区和等轴晶区。表面细晶区厚度较小,对性能影响不大,因此要改善铸钢的性能主要是关注柱状晶和等轴晶区的分布。

[0003] 虽然柱状晶的主干较纯、枝晶间的微观偏析严重,因夹杂的沉积,柱状晶交界面构成了薄弱面,裂纹易扩展,加工时易开裂,柱状晶充分发展易形成穿晶结构,导致中心疏松,降低了钢的致密度。相对而言,等轴晶组织致密、强度、塑性、韧性等均较高,加工性能良好,成分、结构均匀,无明显的各向异性,因此对于绝大多数钢种而言都应尽量控制柱状晶的发展,并扩大等轴晶宽度,故有必要进行晶粒组织细化的控制。

[0004] 目前,在钢液的凝固过程中控制晶粒组织细化的方法主要有:①、脉冲电流处理法;②超声波处理法;③电磁搅拌处理法;④机械搅拌法;⑤化学法。其中脉冲电流和超声波处理对设备的要求高、投入大,磁场处理则对晶粒组织细化的改善较有限;机械搅拌会引入杂质、操作困难、消耗大等缺点,尤其是对于大圆坯的连铸,快速冷却很难实现;化学法的细化效果稳定、作用快、操作简便,也是使用较为广泛的一种方法。化学法包括在冶炼过程中促进非均质形核,使粗大的铸态组织变成细小的等轴晶,提高等轴晶所占比例,实现晶粒细化。钢液凝固过程中添加晶粒细化剂也是利用了异质形核的理论,碳钢在凝固过程中首先析出 $\delta$ 铁素体或 $\gamma$ 奥氏体,而钢液中某些高熔点的细小夹杂物的晶体结构与钢液的初生相相似,形核所需过冷度很小,因此可以促进钢液的非均质形核,从而提高形核率,达到晶粒细化的效果。目前市场上对于镁铝合金都已经商业化生产的晶粒细化剂,但是并没有成熟的专用于钢的晶粒细化剂商品。如中国专利CN1396960A公布的《钢的晶粒细化方法、钢的晶粒细化合金以及生产晶粒细化合金的方法》、中国专利公布的CN102134637A公布的《中高温合金钢大型锻件的晶粒细化方法》以及中国专利CN102234706A公布的《核反应堆蒸发器大锻件钢晶粒细化方法》均是通过向钢液中加入晶粒细化合金以达到细化晶粒的效果,但是这些方法并不能够使钢中夹杂物的尺寸变小,同时并没有很好地应用于连铸工艺中。

### 发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 为了解决现有技术的上述问题,本发明提供一种碳钢晶粒细化剂、晶粒细化剂包芯线、其制备方法和将其应用于碳钢连铸工艺过程中的晶粒细化方法。

[0007] (二)技术方案

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

- [0009] 本申请一个方面,提供了一种碳钢晶粒细化剂,所述碳钢晶粒细化剂为金属铈。
- [0010] 优选地,所述金属铈纯度为99.9%以上。
- [0011] 优选地,所述金属铈为粉体,其粒径不大于0.147mm。
- [0012] 本申请的另一个方面,提供了一种晶粒细化剂包芯线,其包含铁皮包覆层以及填充在该铁皮包覆层内的铈粉;所述铁皮包覆层为细长空心管,该铈粉填充在该空心管内。
- [0013] 本申请的另一个方面,提供了一种晶粒细化剂包芯线的制备方法,所述方法包括:
- [0014] S1:热压:在真空或惰性气氛环境下,将铈粉铺陈在铁皮上,在加热的同时对铈粉和铁皮施加压力,将铁皮与铈粉压实;
- [0015] S2:卷覆:将铁皮卷覆成铁皮空心管,并将铈粉包覆在该铁皮空心管中间;
- [0016] S3:制线:对该铁皮空心管进行压扣封边,得到铁包铈芯线,该铁包铈芯线即为晶粒细化剂包芯线。
- [0017] 进一步地,步骤S1中,真空压力不大于100Pa,惰性气氛为纯度99.9%以上的氩气气氛。
- [0018] 进一步地,步骤S1中,施加压力不少于1Mpa。
- [0019] 进一步地,步骤S1中,所述加热温度为400~600℃。
- [0020] 进一步地,步骤S1中,铈粉与铁皮的质量比为1:(1~2)。
- [0021] 作为本申请的再一个方面,提供了一种碳钢连铸过程的晶粒细化方法,所述方法是:使钢液与上述任一实施例所述的碳钢晶粒细化剂或晶粒细化剂包芯线相混合。
- [0022] 优选地,所述晶粒细化剂或所述晶粒细化剂包芯线中所含的晶粒细化剂与相钢液混合时,铈的用量为100-1000g/t。即每1t钢液混合100-1000g铈粉。
- [0023] 优选地,所述方法是:采用结晶器喂丝法使所述晶粒细化剂包芯线与钢液进行混合。
- [0024] 优选地,采用结晶器喂丝法,喂丝速度按如下方式确定:根据连铸过程中的拉坯速度以及连铸坯断面尺寸,控制喂丝的速度,即:
- [0025] 确定连铸坯横断面面积 $S_1$ ,拉坯速度为 $v_1$ ,钢液的密度为 $\rho_{\text{钢}}$ ,晶粒细化剂包芯线中铈芯的横截面面积 $S_2$ ,喂丝速度为 $v_2$ ,铈粉的密度为 $\rho_{\text{铈}}$ ,晶粒细化剂的目标添加量 $k$ ,由如下公式确定喂丝速度 $v_2$ :
- [0026]  $S_1 \cdot v_1 \cdot \rho_{\text{钢}} \cdot k = S_2 \cdot v_2 \cdot \rho_{\text{铈}}$  (1)
- [0027] 优选地,确定上述公式中晶粒细化剂的目标添加量 $k$ 时,需保证其与钢液混合的比例为100-1000g/t。即每1t钢液混合100-1000g铈粉。
- [0028] (三)有益效果
- [0029] 本发明的有益效果是:
- [0030] 首先,本发明确定了一种碳钢连铸过程的晶粒细化剂,即金属铈。其中,优选地,金属铈纯度优选为99.9%以上。
- [0031] 此外,本发明还提供了一种便于添加到钢液中的晶粒细化剂产品,即一种含有金属铈的晶粒细化剂包芯线,其包括外部呈空心管状结构的铁皮包覆层和填充在该铁皮包覆层内部的金属铈粉。
- [0032] 进一步地,本发明更提供一种碳钢连铸过程的晶粒细化方法,具体是采用结晶器喂丝法使所述晶粒细化剂包芯线与钢液进行混合,适用于连铸工艺过程中。该添加晶粒细

化剂金属铈的方法,通过控制喂丝的速度,即可实现自动化、在线、精确控制铈粉的添加量。

[0033] 喂丝的速度的控制方法可根据连铸过程中的拉坯速度、连铸坯断面尺寸、钢液的密度、晶粒细化剂包芯线中铈芯的横截面、铈粉的密度、金属铈的目标添加量 $k$ 等来确定。

[0034] 实验数据表明,在碳钢连铸过程中通过添加本发明的晶粒细化剂(金属铈),可以将连铸坯的等轴晶占比大大提高,晶粒细化效果显著,同时降低了钢中夹杂物的尺寸。

### 附图说明

- [0035] 图1为本发明晶粒细化剂包芯线的横断面结构示意图。
- [0036] 图2为添加晶粒细化剂包芯线前后和不同Ce含量时,铸态钢样中钢晶粒大小的对比图。
- [0037] 图3为添加晶粒细化剂包芯线后,钢中典型夹杂物的SEM与EDS图。
- [0038] 图4为添加晶粒细化剂包芯线后,不同Ce含量时钢中夹杂物分布的对比图。
- [0039] **【附图标记说明】**
- [0040] 1:铁皮包覆层;2:铈粉。

### 具体实施方式

- [0041] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发明作详细描述。
- [0042] 如图1所示,为了在连铸过程中更好的应用晶粒细化剂,设计了如图1所示的晶粒细化剂包芯线。
- [0043] 如图1所示,该晶粒细化剂包芯线包括卷绕呈中心管状的铁皮包覆层1和填充在该铁皮包覆层1中间的金属铈粉2。该铁皮包覆层1起到固型、承载容纳、便于输送等作用,而该金属铈粉2则作为与钢液混合并接触、起到晶粒细化作用的碳钢晶粒细化剂。在碳钢连铸过程中,将该晶粒细化剂包芯线与钢液混合时,铁皮包覆层1被熔化成液态,将金属铈粉2释放到钢液中、与钢液实现混合。而铁皮包覆层1不会给钢液带来杂质。
- [0044] 优选地,金属铈粉为商业化金属铈粉,纯度为99~99.9%,更优选为99.9%以上;进一步地,粒径不大于0.147mm。
- [0045] 上述的晶粒细化剂包芯线,结合图1和相关说明,可采用任何方式制备,但只要制得最终结构如图1所示,则也应当在本发明的保护范围内。
- [0046] 优选地,上述的晶粒细化剂包芯线可按照如下方式去制备:
- [0047] S1:热压:在真空或惰性气氛环境下,将铈粉铺陈在铁皮上,在加热至400~600℃(优选为500℃)的同时,对铈粉和铁皮施加不少于1Mpa(优选为2Mpa)的压力,将铁皮与铈粉压实;其中,铈粉铁皮的质量比为1:(1~2),优选为1:2。
- [0048] 其中,真空压力不大于100Pa(优选为10~50Pa),惰性气氛为纯度99.9%以上的氩气气氛。其中,铁皮厚度为0.3~0.5mm为较优。铁皮过厚会导致铈粉和铁皮压不实,过薄则会在喂丝输送过程中产生漏铈粉。
- [0049] S2:卷覆:将铁皮卷覆成铁皮空心管,并将铈粉包覆在该铁皮空心管中间;
- [0050] S3:制线:对该铁皮空心管进行压扣封边,得到铁包铈芯线,该铁包铈芯线即为晶粒细化剂包芯线。

[0051] 以下实施例1-2中,将金属铈粉(商品化金属铈粉,纯度:99%~99.9999%)作为晶粒细化剂加入到连铸钢液中,以验证金属铈粉为碳钢晶粒细化剂,对冶炼完成的铸态钢产生的影响。

[0052] 实施例1

[0053] 晶粒细化剂对铸坯晶粒组织的影响

[0054] 钢种成分如表1所示,在钢液连铸过程中通过结晶器喂丝方式,喂入本发明的晶粒细化剂包芯线,通过控制喂丝的速度,使晶粒细化剂包芯线中金属铈粉的实际加入量分别为400g/t和800g/t,即每吨钢液中加入金属铈的有效量为400g/t和800g/t。

[0055] 表1钢种成分/wt%

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	T.O	Al
[0056]	0.203	0.221	0.812	0.017	0.018	0.511	0.437	0.251	0.01	0.002	0.021

[0057] 冶炼完成后,将铸态钢样在相同的位置进行切割取样、磨抛至镜面之后腐蚀出晶界。腐蚀液选用硝酸酒精溶液,腐蚀时间为5s。采用Zeiss金相显微镜进行观察,结果如图2所示。

[0058] 其中,图2(b)、图2(c)分别是添加晶粒细化剂包芯线后的钢样、图2(a)是不添加晶粒细化剂钢样中的典型金相照片。

[0059] 其中:图2(a)的铸态钢样中Ce含量为0,图2(b)的铸态钢样中Ce含量为0.008%,图2(c)的铸态钢样中Ce含量为0.037%。

[0060] 与图2(a)比较,图2(b)和图2(c)中的晶粒更加的细小,其中图2(c)中的晶粒最为细小,故可以说明向连铸钢液中添加Ce有利于晶粒的细化。

[0061] 实施例2

[0062] 晶粒细化剂对钢中夹杂物的影响

[0063] 对未添加上述晶粒细化剂包芯线和添加了上述晶粒细化剂包芯线后的钢中夹杂物进行分析与统计,并用扫描电镜对抛光后的钢样进行夹杂物形貌的观察。其中,图3是添加了上述晶粒细化剂包芯线后钢中典型夹杂物的SEM与EDS图。图4是未添加和添加了上述晶粒细化剂包芯线后,不同Ce含量的钢样中夹杂物的分布的对比图,其中横坐标对应钢样中Ce含量。

[0064] 如图3所示,添加晶粒细化剂后,生成的夹杂物主要为 $Ce_2O_2S$ 。

[0065] 如图4所示,钢样中Ce含量为0的,其中晶粒大于 $5\mu m$ 的比例达到12%以上,晶粒在 $1\sim 2\mu m$ 、 $<1\mu m$ 的比例分别在26%和27%;而Ce含量为0.008%、0.037%的钢样中,晶粒大于 $5\mu m$ 的比例下降很明显,分别下降到约8%和6%。晶粒在 $1\sim 2\mu m$ 、 $<1\mu m$ 的比例增加十分明显,且Ce含量为0.037%的钢样中,晶粒大于 $5\mu m$ 的比例降低最为显著,晶粒为 $1\sim 2\mu m$ 、 $<1\mu m$ 的比例增加最为显著。此外,在Ce含量为0.008%、0.037%的钢样中,晶粒在 $2\sim 3\mu m$ 的比例相继于Ce含量为0的钢样,也呈现明显的下降。

[0066] 由此可见,通过向连铸钢液中加入金属铈,确实可起到增大等轴晶占比、降低钢中夹杂物的尺寸的作用,具有显著的晶粒细化效果。

[0067] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明做其它形式的限制,任何本领域技术人员可以利用上述公开的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施

例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

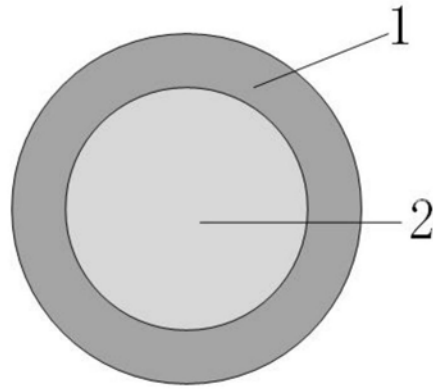


图1

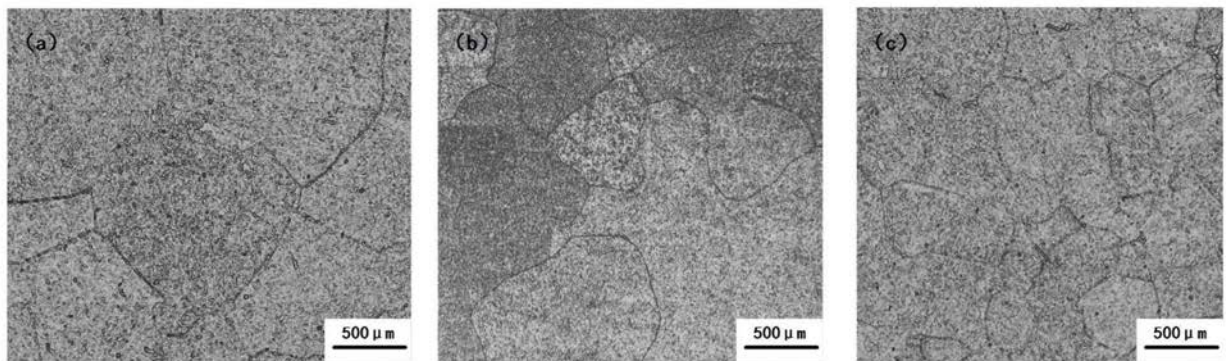


图2

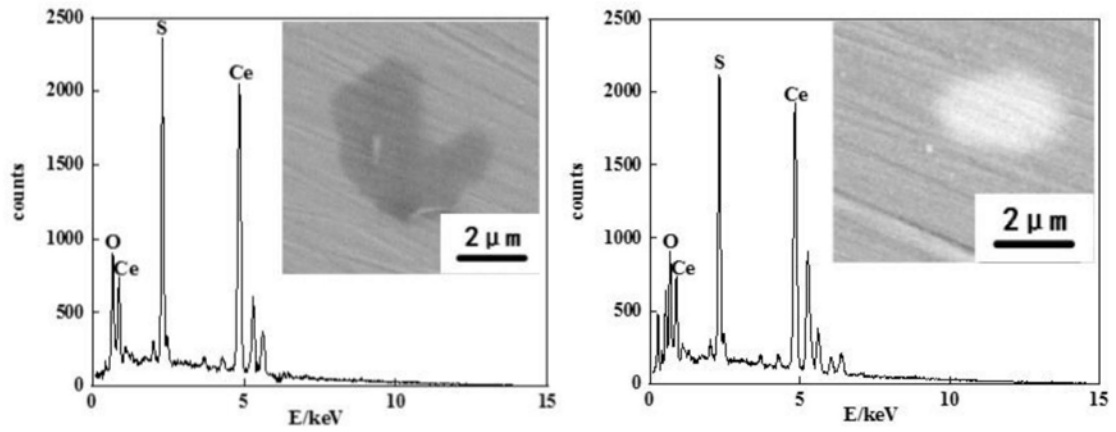


图3



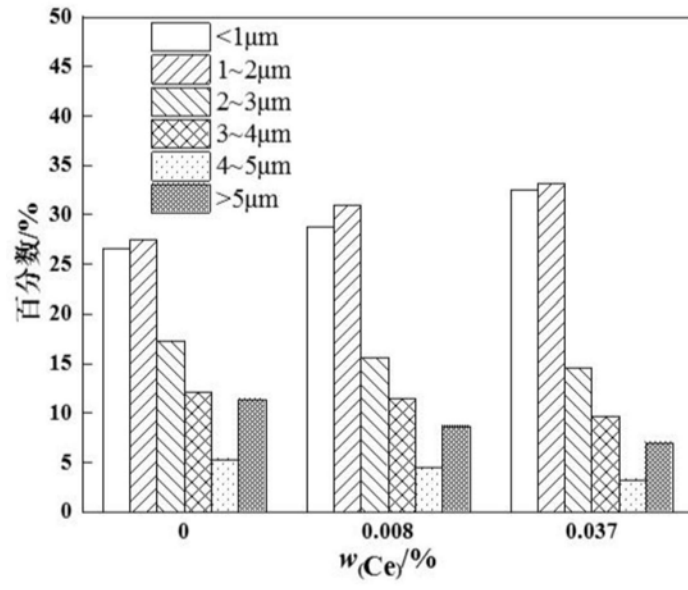


图4