



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C21C 7/00 (2024.08); C22C 35/00 (2024.08); B22D 27/20 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024120702, 23.07.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.07.2024Дата регистрации:  
24.03.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.07.2024

(45) Опубликовано: 24.03.2025 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, НИУ  
"БелГУ", Крылова Анна Сергеевна

(72) Автор(ы):

Никулин Иван Сергеевич (RU),  
Аносов Никита Витальевич (RU),  
Никуличева Татьяна Борисовна (RU),  
Вьюгин Алексей Олегович (RU),  
Тельпова Ольга Александровна (RU),  
Милостной Даниил Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: Adabavazeh, Z., Hwang, W. & Su, Y.  
Effect of Adding Cerium on Microstructure and  
Morphology of Ce-Based Inclusions Formed in  
Low-Carbon Steel. Sci Rep 7, 46503,  
опубл.09.05.2017, [найдено 02.11.2024]. Найдено  
в Интернет <https://www.nature.com/articles/srep46503>. RU 2316609 C1, 10.02.2008. RU  
2577660 C1, 20.03.2016. SU 950777 A, 15.08.1982.  
CN (см. прод.)

(54) Способ модификации стали

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к технологии модификации стали соединением на основе церия. В способе на дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия в концентрации 0,06 мас.% от общей массы шихты, которую засыпают порошковой сталью и осуществляют плавление при температуре 1500 °С в плавильном агрегате

при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона или в вакууме в течение 5 минут до полного растворения лигатуры. Технический результат заключается в модифицировании стали карбидом церия с чистотой не менее 99,5%, что позволяет измельчать литую структуру стали в 10 раз. 1 ил., 1 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):

104962805 B, 01.03.2017. JP 9003590 A, 07.01.1997. US 7824605 B2, 02.11.2010.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C21C 7/00* (2006.01)  
*C22C 35/00* (2006.01)  
*B22D 27/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C21C 7/00* (2024.08); *C22C 35/00* (2024.08); *B22D 27/20* (2024.08)

(21)(22) Application: **2024120702, 23.07.2024**

(24) Effective date for property rights:  
**23.07.2024**

Registration date:  
**24.03.2025**

Priority:  
(22) Date of filing: **23.07.2024**

(45) Date of publication: **24.03.2025** Bull. № 9

Mail address:  
**308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",  
Krylova Anna Sergeevna**

(72) Inventor(s):  
**Nikulin Ivan Sergeevich (RU),  
Anosov Nikita Vitalevich (RU),  
Nikulicheva Tatiana Borisovna (RU),  
Viugin Aleksei Olegovich (RU),  
Telpova Olga Aleksandrovna (RU),  
Milostnoi Daniil Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):  
**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi  
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU  
"BelGU") (RU)**

(54) **STEEL MODIFICATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, in particular, to the technology of modifying steel with a cerium-based compound. In the method, an alloy in the form of cerium carbide in concentration of 0.06 wt.% of the total weight of the charge is placed on the bottom of the melting unit, which is filled with powder steel and melted at temperature of 1500 °C in the melting

unit at pressure of  $0.5 \cdot 10^3$  mbar in an argon atmosphere or in vacuum for 5 minutes until the ligature is completely dissolved.

EFFECT: modification of steel with cerium carbide with purity of not less than 99.5%, which allows to grind cast steel structure in 10 times.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 4 ex

**RU 2 836 980 C1**

**RU 2 836 980 C1**

Предлагаемое изобретение относится к области металлургии, а именно к технологии модификации стали соединением на основе церия, а именно карбидом церия ( $CeC_2$ ).

В мировой практике производства сталей неизменной является тенденция замены стандартных углеродистых сталей на экономичные ресурсосберегающие высокопрочные микролегируемые стали. В настоящий момент, одним из используемых микролегирующих элементов является церий. Как легирующий элемент церий имеет следующие преимущества: уменьшение вредных примесей в железной матрице, посредством образования соединений с серой фосфором и кислородом, а также измельчение первичного аустенитного зерна при литье, что улучшает жидкотекучесть и понижает пористость металла. Все выше перечисленное положительно влияет на механические свойства продуктов черной металлургии.

Известны способы модифицирования сталей и чугунов церием, ферроцерием, мишметаллом и церий-лантановым сплавом, применяемыми раздельно.

Известен способ введения церия в виде сплава церия с лантаном 99% чистоты, состоящего из 65% церия и 35% лантана. [Huang, Y., Cheng, G., Li, S. and Dai, W. (2018), Effect of Cerium on the Behavior of Inclusions in H13 Steel. steel research int., 89: 1800371. <https://doi.org/10.1002/srin.201800371>], в котором модифицирование стали производили в атмосфере вакуума после вакуумной дегазации.

Однако приведенный способ модификации стали обладает большим минусом - температура плавления металлических редкоземельных элементов достаточно низкая, для церия это  $798^{\circ}C$ . При температуре плавления стали остаточное давление паров в вакууме настолько высокое, что вовремя не соединенный церий с серой и кислородом испарится, что заставляет использовать большее количество лигатуры для получения желаемого результата.

Известен способ легирования высококачественной стали, обработанной алюминием [Geng R, Li J, Shi C. Effect of Ce on inclusion evolution and HAZ mechanical properties of Al-killed high-strength steel. Ironmaking & Steelmaking. 2021;48(7):796-802. doi:10.1080/03019233.2020.1869411], в котором высококачественную сталь обрабатывали сплавом железа и церия FeCe с содержанием церия 10%.

Недостатком данного способа являются так же высокая стоимость лигатуры, а также высокое давление паров расплавленного церия, что дает низкий КПД обработки стали церием.

Так же известен способ модифицирования сверхнизкоуглеродистой стали обработанной алюминием [Ren, Q., Zhang, L. Effect of Cerium Content on Inclusions in an Ultra-Low-Carbon Aluminum-Killed Steel. Metall Mater Trans B 51, 589-600 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01779-y>], в котором в переплавленную сталь ЭШП методом добавляли церий в виде FeCe сплава где содержание церия составляло 30%.

Недостатком данного способа так же является стоимость FeCe сплава, что является следствием сложности технологического процесса получения данного сплава. А также хранение данного сплава должно осуществляться в специальных условиях, из-за окисления стружки на воздухе FeCe сплава, которая может достигать  $3315^{\circ}C$ .

Известен способ легирования высококачественной стали, обработанной алюминием [Geng R, Li J, Shi C. Effect of Ce on inclusion evolution and HAZ mechanical properties of Al-killed high-strength steel. Ironmaking & Steelmaking. 2021;48(7):796-802. doi:10.1080/03019233.2020.1869411], в котором высококачественную сталь обрабатывали сплавом железа и церия FeCe с содержанием церия 10%.

Недостатком данного способа являются так же высокая стоимость лигатуры, а также высокое давление паров расплавленного церия, что дает низкий КПД обработки стали

церием.

Также известен способ модифицирования сверхнизкоуглеродистой стали обработанной алюминием [Ren, Q., Zhang, L. Effect of Cerium Content on Inclusions in an Ultra-Low-Carbon Aluminum-Killed Steel. Metall Mater Trans B 51, 589–600 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01779-y>], в котором в переплавленную сталь ЭШП методом добавляли церий в виде FeCe сплава где содержание церия составляло 30%.

Недостатком данного способа так же является стоимость FeCe сплава, что является следствием сложности технологического процесса получения данного сплава. А также хранение данного сплава должно осуществляться в специальных условиях, из-за окисления стружки на воздухе FeCe сплава, которая может достигать 3315°C.

За прототип выбран способ введения церия в виде порошка, завернутого в алюминиевую фольгу высокой чистоты 99.99% [Adabavazeh, Z., Hwang, W. & Su, Y. Effect of Adding Cerium on Microstructure and Morphology of Ce-Based Inclusions Formed in Low-Carbon Steel. Sci Rep 7, 46503 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep46503>], в котором модифицирование низкоуглеродистой ферритной стали производили посредством добавления порошкового церия, завернутого в алюминиевую фольгу высокой чистоты, и плавил в печи в атмосфере аргона.

Недостатком данного способа является испарение порошкового церия при температурах плавления стали, а также высокая химическая активность металлического порошкового церия в атмосфере воздуха и его стоимость. Мелкодисперсный порошок церия окисляется на воздухе за считанные минуты. Из-за чего хранение порошковых редкоземельных металлов (РЗМ) должно осуществляться в полностью осушенной атмосфере, инертных газах, либо в вакууме, что значительно повышает стоимость готового изделия.

Технической задачей является создание способа модификации продуктов черной металлургии карбидом церия, используемого в качестве модификатора продуктов черной металлургии с чистотой не менее 99,5%.

Технический результат достигается за счет введение церия в сталь в виде его карбида (CeC<sub>2</sub>), который размещается на дне плавильного агрегата, под металлической шихтой, в количестве 0,06 мас. % от общей массы шихты, чистота не менее 99,5% подтверждается данными энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, выполненного в соответствии с методикой ГОСТ Р ИСО 22309-2015, что позволяет измельчать литую структуру стали почти в 10 раз.

Предлагаемый способ модификации стали отличается тем, что для легирования используется карбид церия. Полученный продукт придает стали похожие или лучшие свойства, по сравнению с легированием металлическим церием, а именно позволяет измельчать литую структуру стали почти в 10 раз, при этом обладает меньшей стоимостью относительно металлического церия. Это позволяет удешевить технологическую цепочку получения конечного продукта черной металлургии.

Описываемый способ осуществляют следующим образом: на дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия, массой от 0,005 до 0,09 г в концентрации 0,01-0,18 мас. % от веса металла. Поверх засыпают порошковую сталь фракцией 20-80мкм. Полученную сталь массой 50 г выплавляют при температуре 1500 °С в плавильном агрегате при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона или в вакууме в течении 5 минут до полного растворения карбида церия. Температура плавления карбида церия превышает 2200°C, однако при температуре плавления сталей и чугунов 1147 – 1530 °С реакция между лигатурой в виде карбида церия и металлом протекает спокойно, без разбрызгивания и пироэффекта.

Данный способ введения церия позволяет вести процесс переплава как в атмосфере аргона, так и в вакууме, так как карбид церия практически не имеет испарения при температуре плавления продуктов черной металлургии 1147-1530°C в отличие от своих аналогов. Таким образом лигатура в виде карбида церия не плавится, а постепенно реагирует с вредными примесями серой, фосфором и кислородом в жидком металле, что позволяет добиться полной реакции продукта с жидким металлом, образуя глобулярные включения внутри матрицы.

Изобретение поясняется фигурой 1, где показаны результаты микроскопии и рентгенофазового анализа, на которых отчетливо видно появление новых фаз в объеме материала, что присуще металлическому церию. Образование таких соединений как  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{CeP}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  говорит об уменьшении серы, фосфора и кислорода в матрице. Показаны рентгенограммы и изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с использованием детектора обратно рассеянных электронов, полученные для эталонной стали (а, в) и стали с добавлением  $\text{CeC}_2$  (б, г) по примеру 3 и примеру 4. Вставка (б) к Фиг. 1, является крупномасштабной частью соответствующей рентгенограммы.

Примеры осуществления заявленного способа:

Пример 1. Легирование стали марки 40X13 карбидом церия в концентрации 0,01 %масс. в атмосфере аргона.

На дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия массой 0,005 г, поверх засыпается порошковая сталь фракцией 20-80 мкм марки 40X13 массой 49,995 г. Такой порядок закладки компонентов позволяет предотвратить окисление лигатуры при нагревании. В результате получают 50 г легированной стали. Переплав осуществляется при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона при температуре 1500°C до полного растворения карбида церия в течении 5 минут.

В результате количество образующихся частиц  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{CeP}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  не превышает 0,015% в связи с нехваткой церия для реакции, вследствие чего измельчение зерна литого образца не достигает значений, указанных в Таблице 1, а очищение проходит не в полной мере.

Пример 2. Легирование стали марки 40X13 карбидом церия в концентрации 0,18 %масс. в атмосфере аргона.

На дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия массой 0,09 г, поверх засыпается порошковая сталь фракцией 20-80 мкм марки 40X13 массой 49,91 г. В результате получают 50 г легированной стали. Переплав осуществляется при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона при температуре 1500°C до полного растворения карбида церия в течении 5 минут.

В литой стали остаются агломераты карбида церия со средним размером 20 мкм, что отрицательно сказывается на прочностных характеристиках литого образца.

Пример 3. Легирование стали марки 40X13 карбидом церия в концентрации 0,06 %масс. в атмосфере аргона.

На дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия массой 0,03 г, поверх засыпается порошковая сталь фракцией 20-80 мкм марки 40X13 массой 49,97 г. В результате получают 50 г легированной стали. Переплав осуществляется при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона при температуре 1500°C до полного растворения карбида церия в течении 5 минут.

Первоначальное зерно измельчается в 10 раз согласно значениям таблицы 1, кроме того, данная концентрация обеспечивает очищение матрицы стального образца от

вредных примесей, что повышает прочностные характеристики литого образца на 20 %.

Пример 4. Легирование стали марки 40X13 карбидом церия в концентрации 0,06% масс. в вакууме.

5 На дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия массой 0,03 г, поверх засыпается порошковая сталь фракцией 20-80 мкм марки 40X13 массой 49,97 г. В результате получают 50 г легированной стали. Переплав осуществляется при давлении  $0,1 \cdot 10^{-2}$  мбар а атмосфере вакуума при температуре 1500°C до полного растворения карбида церия в течении 5 минут.

10 В результате при переплаве у литого образца уменьшился средний размер зерна согласно таблице 1 и произошло равномерное образование частиц  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{CeP}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

Последствием образования частиц в расплаве следует измельчение литой структуры, результаты которой показаны в таблице 1.

15 Таблица 1. Характеристики зеренной структуры для исходной стали и стали с добавлением  $\text{CeC}_2$ : средний размер зерна ( $D_a$ ), стандартное отклонение логарифмов размеров зерен ( $\sigma$ ), доля высокоугловых границ.

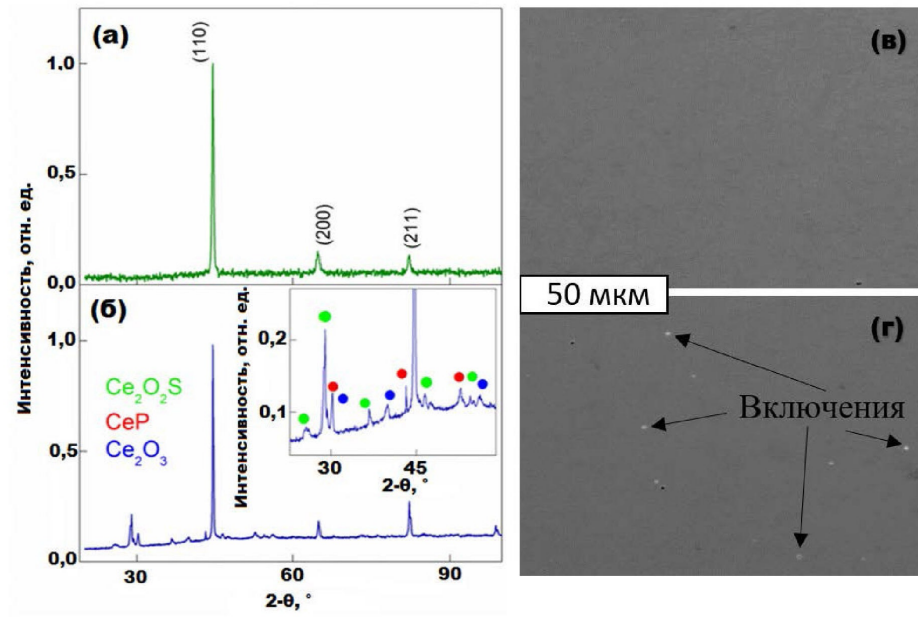
Сплав	$D_a$ (мкм)	$\sigma$	Доля высокоугловых границ
Исходная сталь	5,27	0,42	0,44
Сталь, легированная $\text{CeC}_2$ по примеру 3	0,58	0,61	0,65
25 Сталь, легированная $\text{CeC}_2$ по примеру 4	0,58	0,61	0,65

30 Как видно из результатов, указанных выше, предлагаемый способ модифицирования продуктов черной металлургии карбидом церия, не только не хуже аналогов, указанных выше, а имеет ряд плюсов в сравнении с ними, такие как: возможность переплава как в вакууме, так и в атмосфере аргона, из-за низкого давления паров при температуре плавления, использование данной добавки технологичнее остальных аналогов, при схожих результатах, что влияет на конечную стоимость конечного продукта черной металлургии, реакция жидкой стали с карбидом церия протекает спокойнее без  
35 разбрызгивания и пироэффекта, из-за высокой температуры плавления последнего.

#### (57) Формула изобретения

40 Способ модификации стали, включающий получение расплава стали в плавильном агрегате и модифицирование расплава стали церием, отличающийся тем, что на дно плавильного агрегата помещают лигатуру в виде карбида церия в концентрации 0,06 мас.% от общей массы шихты, которую засыпают порошковой сталью и осуществляют плавление при температуре 1500 °С в плавильном агрегате при давлении  $0,5 \cdot 10^3$  мбар в атмосфере аргона или в вакууме в течение 5 минут до полного растворения лигатуры.

45



Фиг. 1