

连铸保护渣专利技术发展分析

冯硕 权雯雯

(国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心 北京 100070)

摘要: 本文通过对连铸保护渣领域专利技术进行检索, 分析了该领域技术专利申请趋势、主要申请人及发明人、重点专利以及研发热点, 为更好地了解保护渣领域技术进展提供参考。

关键词: 连铸; 保护渣; 专利

0 引言

在连续铸造生产过程中, 结晶器保护渣是重要的辅助材料, 具有防止钢水二次氧化、提高钢水保温绝热性能、去除钢水中的非金属夹杂物、提高结晶器壁与铸坯的润滑性、改善结晶器与铸坯的传热性能等多种作用。因此, 连铸保护渣技术自 20 世纪 60 年代问世以来, 一直是国内外相关企业研发和攻关的重点, 是提高连铸生产效率, 进而实现无缺陷铸坯制造的关键性技术之一。本文基于中国专利 CNTXT 数据库, 以连铸、保护渣为检索关键词, 对近年来连铸保护渣领域的中国专利申请数据进行了分析和整理, 并重点归纳了国内连铸保护渣技术的发展脉络, 为相关企业技术升级提供参考。

1 连铸保护渣领域专利申请量年度分布

本文以检索时间 2022 年 4 月为节点, 统计了 CNTXT 数据库中连铸保护渣领域的中国专利申请数据, 由于连铸保护渣领域主要涉及材料组成, 因此专利申请数据只包括了发明专利, 没有包括实用新型专利, 且由于发明专利申请存在 18 个月的公布期, 2020 年、2021 年的专利申请数据存在一定的滞后性, 并不全面。近十年连铸保护渣领域专利申请量分布图如图 1 所示。

通过对 2012 年至 2021 年的专利申请数据进行检索可得到连铸保护渣领域专利申请总数量为 562 件, 而 2012 年以前的连铸保护渣领域专利申请总数量仅为 145 件。可见, 近十年来为连铸保护渣技术飞速发展的时期, 该领域专利申请数量呈现较大幅度增长。从图 1 的年度分布数据可知, 2012 年至 2018 年为连铸保护渣领域专利申请数量缓慢增长的时期, 2012 年专利申请量为 37 件, 2018 年专利申请量为 49 件, 增长幅度约为 1/3。而 2019 年后, 连铸保护渣领域专利申请数量呈现爆炸式增长, 2019 年专利申请量为 69 件, 2020 年专利申请量为 77 件, 2021 年专利申请量为 95 件。可见, 近三年连铸保护渣领域专利申请量几近翻倍。其原因主要在于, 随

着国家级基金以及大型国企的研发投入, 我国的连铸保护渣技术已经逐步赶超国外先进技术, 且随着连铸技术的逐步成熟, 传统的保护渣体系已基本能够满足生产需求。“十三五”时期, 钢铁产业去产能取得显著成效, 钢铁企业效益得到明显改善, 对产业技术的升级和生产效能的提升有了新的需求, 也有了加大技术研发的基础。在国家钢铁产业新的发展理念的指引下, 寻求生产兼容性高、环境友好性强、连铸新技术适应性强的保护渣成为各大钢铁企业及相关科研院所的研究方向, 因此, 连铸保护渣领域的专利申请进入了高速发展时期。

2 连铸保护渣领域专利主要申请人及发明人

本文以申请人为检索入口, 对连铸保护渣领域的专利申请进行数据统计可以得到, 排名前十位的重要申请人如下:

西峡龙成冶金材料有限公司, 共申请连铸保护渣相关专利 51 件。该公司隶属于河南龙成集团, 建有连铸结晶器保护渣生产基地, 年产保护渣产品十余万吨, 公司保护渣专利申请主要集中在超薄板坯结晶器保护渣、超低碳钢用结晶器保护渣、不锈钢用结晶器保护渣等方

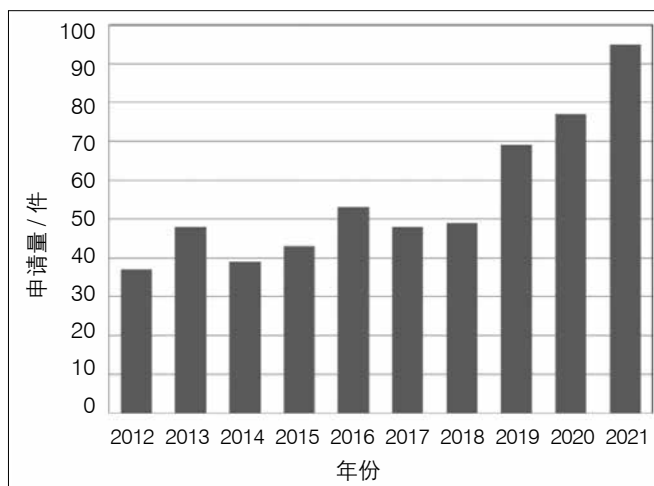


图 1 近十年连铸保护渣领域专利申请量年度分布图

向,主要发明人有李晓阳、徐金岩等。公司产品已经通过了国际保护渣质量体系的认证,在国内保护渣研发领域处于领先地位。

宝山钢铁股份有限公司,共申请连铸保护渣相关专利42件。作为国内最大的钢铁联合企业,宝山钢铁股份有限公司在连铸保护渣领域的研发具有较强的综合竞争力,主要申请方向为无污染环保型保护渣、含铝钢用保护渣、宽厚板坯用保护渣等,主要发明人为张晨、蔡得祥等。

攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司,主要依托攀西地区钒钛磁铁矿资源生产冶金相关产品,已经建设核心研发平台多个,共申请连铸保护渣相关专利26件,主要发明人有曾建华、吴国荣等,专利申请方向主要为高钛钢用保护渣、高铝钢用保护渣等。

中南大学,共申请连铸保护渣相关专利24件,主要发明人为冶金与环境学院王万林团队,主要申请方向为高拉速用连铸保护渣、高铝钢用连铸保护渣、汽车用钢连铸保护渣等。

河南通宇冶金集团有限公司,共申请连铸保护渣相关专利22件,主要发明人为张国令、陈守杰等,主要申请方向为方坯用保护渣、高碳钢用保护渣等。

山西太钢不锈钢股份有限公司,共申请连铸保护渣相关专利19件,主要发明人有辛建卿等,主要申请方向集中在铁铬铝合金连铸板坯用保护渣。

南京钢铁股份有限公司,共申请连铸保护渣相关专利19件,主要发明人有李林、宋金平等,主要申请方向集中在非调质钢连铸结晶器专用保护渣。

东北大学,共申请连铸保护渣相关专利17件,主要发明人有冶金学院刘承军团队等,主要申请方向有高钛钢用连铸保护渣、稀土钢用连铸保护渣等。

重庆大学,共申请连铸保护渣相关专利15件,主要发明人有材料科学与工程学院王谦团队等,主要申请方向有高铝钢用连铸保护渣、特厚板坯用连铸保护渣等。

唐山钢铁集团有限责任公司,共申请连铸保护渣相关专利14件,主要发明人有王耐、王建兴等,主要申请方向集中在双相钢连铸结晶器专用保护渣、包晶钢用保护渣等。

可见,连铸保护渣领域的中国专利申请人主要集中在国内大中型钢铁企业和具备较强科研实力的高校,国外企业在中国的专利申请比较少,检索发现仅有新日铁住金株式会社、神户制钢所株式会社、杰富意钢铁株式会社等日本钢铁企业有部分中国申请,这与国内各企业或高校产学研结合、对保护渣技术的研发投入重视程度密切相关。而且,专利申请量较多的企业或高校均处于行业领先地位,这对连铸保护渣技术的发展方向起到了重要的引导作用。

3 连铸保护渣发展热点和重要专利

通过援引次数、同族数量、向国外申请情况等检索入口对连铸保护渣领域的专利申请进行筛选后,可得到保护渣领域多项重点专利以及当前研发热点,可为保护渣领域产业升级和转型提供指导方向。

3.1 含铝钢用连铸保护渣

含铝钢由于具备高强度、高耐蚀性的特点成为近年来的研发热点。由于钢液中含有铝元素,容易在钢液界面形成氧化物,阻碍保护渣中产生枪晶石,影响保护渣的使用效果,在连铸坯中造成裂纹、漏钢等缺陷。因此,选取合适的保护渣以提高含铝钢生产效率及成品质量成为诸多企业或高校专利申请人的研发目标。

专利1(CN108348992A,申请公布日:2018年7月31日,申请人:新日铁住金株式会社)花尾方史等提供了一种连续铸造用保护渣以及连续铸造方法,用于制造铝含量大于0.10%(质量分数,下同)、碳含量0.06%~0.20%的亚包晶钢板坯,含有氧化钙25%~60%、二氧化硅15%~45%、碱金属氧化物0%~20%、氟5%~25%、硫0.20%~1.00%。该专利主要通过控制连铸保护渣中的硫含量,减少结晶器铜板温度变化,防止铸坯凝固壳不均匀,进而有效地防止含铝亚包晶钢板坯裂纹。

3.2 无氟环保型连铸保护渣

氟元素是传统保护渣中不可或缺的组元,可以降低保护渣的熔点和黏度,并提高枪晶石的析出率。但氟元素具有较高的毒性,不但会造成酸性冷却水腐蚀连铸设备,而且会造成大量废水、废气增加处理成本。因此,为了践行国家“绿色钢铁”的发展理念,研发含氟保护渣的替代保护渣成为近年来本领域技术人员亟待解决的难题。

专利2(CN110538973A,申请公布日:2019年12月6日,申请人:宝山钢铁股份有限公司)赵显久等提供了一种轻量无氟环保的搪瓷钢专用连铸保护渣,采用氧化硼2%~8%代替氟元素,添加单质碳5%~17%调节熔化速率,并添加硅钙发热剂5%~20%,此外保护渣还含有二氧化硅21%~37%、氧化钙22%~38%、氧化镁1%~7%、氧化钠5%~10%、氧化锂0.7%~2%、三氧化二铝0.8%~3.0%,最终在不影响保护渣碱度的前提下,降低了保护渣的消耗率,提升了保护渣的环保效能。

3.3 高拉速用连铸保护渣

降低生产成本、提高生产效率是新形势下钢铁企业“绿色化”的普遍需求。近年来,随着一批新的连铸技术如ESP板坯连铸、CSP板坯连铸等高拉速工艺逐步成熟,高拉速生产用保护渣的需求也日益紧迫。由于提高

连铸坯拉速容易造成坯料产生裂纹等表面质量的下降,也会增加钢液波动造成保护渣夹杂物的大量卷入,钢铁企业对保护渣的导热性能、熔化速度、润滑性都有较高要求。

专利 3 (CN109604548A, 申请公布日: 2019 年 4 月 12 日, 申请人: 西峡龙成冶金材料有限公司) 赵春宝等提供了一种薄板坯高拉速专用多功能结晶器保护渣, 可用于拉速大于 4.5m/min 的薄板坯连铸。保护渣原料加入适量的碳酸锂, 保证氧化锂含量为 1.15 ~ 2 份, 避免了保护渣析出粗大的晶粒, 提升了保护渣的润滑性; 保护渣的二元碱度控制在 1.31 ~ 1.35, 提高了保护渣的导热性能, 减小了结晶器的振动幅度, 从而在一定程度上避免了铸坯纵裂纹。保护渣中还包含氧化钙、二氧化硅、氧化镁、氧化钠、氟、三氧化二铝、单质碳、三氧化二铁、氧化锰, 在高拉速生产过程中取得了较好的使用效果。

3.4 含钛钢用连铸保护渣

钢水中钛元素含量增加会提高铸坯产品的强度、韧性, 使其具有广阔的应用前景。但与此同时, 钛元素会与保护渣中的含氧元素如二氧化硅等反应生成二氧化钛, 使得保护渣结壳, 与结晶器内壁的润滑作用减弱, 造成高钛钢难以多炉连铸、批量生产。因此, 研发针对高钛钢连铸的专用保护渣具有重要意义。

专利 4 (CN111531140A, 申请公布日: 2020 年 8 月 14 日, 申请人: 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司) 曾建华等提供了一种含钛钢用高氧化钛保护渣, 通过在保护渣中添加 10% ~ 20% 的二氧化钛增加钛元素的饱和度, 避免钛元素过度反应。同时, 减少二氧化硅含量为 9% ~ 13%, 减少氧化硼含量为 4% 以下, 能减缓保护渣的界面反应, 降低保护渣的熔点和黏度, 并提高保护渣的稳定性。保护渣中同时添加 6% ~ 10% 的氧化锂作为助熔剂, 减少与钛元素的反应, 保护渣中还包括氧化钙、三氧化二铝、氧化钡、单质碳、氟化钡等其他组分, 在实际生产中有效地提高了高钛钢连铸炉数以及铸坯质量。

3.5 大断面坯用连铸保护渣

大断面坯连铸生产时, 钢水在结晶器内温度场分布不均匀, 造成坯壳凝固时传热不均匀, 铸坯不能被充分

润滑, 进而产生坯壳应力集中和深振痕等质量缺陷。因此, 大断面坯连铸对保护渣导热性能的需求较高, 且需要在提高保护渣黏度的同时不影响保护渣的析晶能力, 这成为当前连铸保护渣研发的难点之一。

专利 5 (CN113305274A, 申请公布日: 2021 年 8 月 27 日, 申请人: 宝山钢铁股份有限公司) 张晨等提供了一种宽厚板连铸用中碳钢保护渣, 保护渣中含有 34% 的氧化钙、34% 的二氧化硅、14% 的氟化钙、1.2% 的氧化硼组成四元系物料, 可以提高结晶器铜板传热的均匀性并提高保护渣的润滑作用。保护渣中还加入了硅酸钠作为助熔剂, 可以满足宽厚板坯的生产需求。

4 结语

自 2019 年开始, 连铸保护渣领域专利申请数量逐年增多, 说明保护渣总体技术已经突破传统瓶颈, 处于高速发展时期。专利申请人主要为国内企业及相关高校, 国外企业仅有少数日本企业有部分申请, 然而国内申请人主要专利申请集中于国内市场, 对国外申请情况极少, 海外市场布局倾向不强, 知识产权保护意识还亟待提高。

当前保护渣领域研发热点集中在无氟环保型保护渣、含铝钢及含钛钢等特种合金钢用保护渣、高拉速用保护渣、大断面坯用连铸保护渣等, 研发的重点主要围绕当前连铸生产高效环保的需求, 以提高生产经济效益。保护渣技术的提升对提高钢铁企业的生产效能起到了关键作用, 也是我国钢铁产业转型的关键性技术之一, 具有广阔的应用前景。相信通过国家对技术创新的不断重视以及相关政策的有效引导, 我国的连铸保护渣技术会不断取得新的突破。

参考文献:

- [1] 王芳, 李娇, 金桂香, 等. 超低碳钢连铸保护渣发展专利现状分析 [J]. 连铸, 2015(2): 1-4.
- [2] 高仲, 王颖, 陈卫强, 等. 异型坯连铸技术专利分析 [C]. 第十二届中国钢铁年会论文集, 2019.

作者简介: 冯硕 (1985-), 女, 汉族, 湖北仙桃人, 硕士研究生, 助理研究员, 研究方向: 铸造领域专利审查。