

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2008 年 8 月 14 日 (14.08.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/095329 A1

- (51) 国际专利分类号:
C21D 1/68 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/000339
- (22) 国际申请日: 2007 年 1 月 31 日 (31.01.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院过程工程研究所(INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100080 (CN)。大连绿诺环境工程科技有限公司(DALIAN RINO ENVIRONMENT ENGINEERING SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市金州区站前街道有泉路 11 号, Liaoning 116100 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 叶树峰(YE, Shufeng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100080 (CN)。魏连启(WEI, Lianqi) [CN/CN];

- 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100080 (CN)。谢裕生(XIE, Yusheng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100080 (CN)。陈运法(CHEN, Yunfa) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条 1 号, Beijing 100080 (CN)。邱建萍(QIU, Jianping) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市金州区站前街道有泉路 11 号, Liaoning 116100 (CN)。邹德军(ZOU, Dejun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市金州区站前街道有泉路 11 号, Liaoning 116100 (CN)。张贇(ZHANG, Ze) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市金州区站前街道有泉路 11 号, Liaoning 116100 (CN)。邹莹坤(ZOU, Yingkun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市金州区站前街道有泉路 11 号, Liaoning 116100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100032 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA,

[见续页]

(54) Title: AN ANTI-OXIDATION COATING FOR STEEL AND METHOD OF PROTECTING STEEL FROM OXIDATION

(54) 发明名称: 一种钢材防氧化涂料及钢材的防氧化方法

(57) Abstract: An anti-oxidation coating for steel is prepared by mixing Mg-containing minerals, laminated silicates, metallurgy solid wastes, commercial aluminum powders, organic thickening agents, inorganic bindings, which comprise Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 , C , B_2O_3 , P_2O_5 , Na_2O , together with water. The density of the resultant coating slurry is adjusted within $1100\text{-}1500\text{kg/m}^3$ by controlling the amount of added water. The coating can be directly sprayed onto the hot steel whose temperature is up to 1000°C before its entering into hot-rolling furnace and a continuous protection film can be formed under high temperature. Thus, the high temperature oxidation burning loss during transportation and soaking treatment of the slab before the hot-rolling can be effectively reduced without changing those primary properties of steel substrate. The advantages of the anti-oxidation coating are good self-stripping property after heating, easy obtained raw materials, low cost and simple preparing process. The present anti-oxidation coating can be used widely in the anti-oxidation of various steels during $800\text{-}1300^\circ\text{C}$ / 2-10 hours heating.

(57) 摘要:

一种钢材防氧化涂料, 将包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 C 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Na_2O 组分在内的含镁矿物、层状硅酸盐、冶金固体废弃物、工业铝粉、有机增稠剂、无机粘结剂与水混合而成, 并通过控制水的加入量调节最终涂料浆的密度在 $1100\text{-}1500\text{kg/m}^3$ 。该涂料可直接在热轧入炉加热前对高达 1000°C 的热态钢材进行喷涂, 并在高温作用下形成连续保护涂层, 从而能够有效降低板坯热轧前输送及均热过程中的高温氧化烧损, 不改变钢材基体原有性能, 加热完成后涂层自然剥落能力强; 同时该防氧化涂料的原料易得, 成本低廉, 制备工艺简单, 可以达到广泛适应于各种钢在 $800\text{-}1300^\circ\text{C}/2\text{-}10$ 小时加热时的防氧化。

WO 2008/095329 A1



MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG)。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

一种钢材防氧化涂料及钢材的防氧化方法

技术领域

本发明属于涂料领域，具体地说是关于一种适用于钢材热轧过程中涂覆于钢材表面，可减少钢材氧化烧损的防氧化涂料，以及应用该涂料的钢材防氧化方法。

背景技术

钢材在热轧之前一般需要经过在 1250℃ 左右的加热炉内较长时间的加热过程，这一过程会使钢材表面的氧化烧损非常严重，表现为：从加热炉出来的钢材表面会形成一层氧化铁皮，必须将这层氧化铁皮从钢材表面剥离，如果不采取任何防护措施，氧化铁皮会比较厚，且剥离时基材表面容易有残留。通常钢材加热过程烧损率高达 0.5 ~ 2.5%，这种氧化烧损不仅降低了成材率，也会影响钢材的表面质量。为了减少钢材的氧化烧损，需要在钢材表面刷涂防氧化涂料，涂料在钢材表面形成保护层来阻止钢材表面在加热时的氧化/脱碳，在随后的冷却过程中使保护层剥落，降低氧化铁皮的厚度，达到提高成材率，改善钢材表面质量的目的。

为了达到减少钢材氧化烧损的目的，要求所使用的钢材防氧化涂料在钢材表面能形成完整致密的防护层，而该防护层要求适应加热炉中的高温，在钢材出炉后氧化铁皮和防护层还应易于剥落，并尽可能减薄氧化铁皮，使热处理后的钢材表面仍保持原有的金属光泽。

有关这种防氧化涂料的研究也出现了很多的相关报道，例如中国专利申请 CN1632137A 公开了一种防止钢制工件在热处理加热时氧化/脱碳的防护涂层材料，其由 10 ~ 20% 玻璃粉，33 ~ 30% 石英砂，23 ~ 20% 硅砂，24 ~ 20% Al_2O_3 ，2 ~ 10% C 组成，该涂层材料适用于各种钢在 800 ~ 1200℃/4 ~ 10 小时加热时防氧化/脱碳，在随后冷却过程中能够自然剥落。经过热处理之后

的钢制工件表面仍然具有原有金属光泽，钢制工件表层仍然保持原有化学成分。根据该专利申请的记载，该涂层材料使用方便，防氧化/脱碳效果优良，适用性广。但是这种涂料的应用温度要求在 1200℃ 以下，限制了加热炉的操作；该涂料的应用需要将热钢材先冷却，再刷涂涂料，然后还要再次升温热轧，造成能源浪费，费时费工。

中国专利申请 CN1300805A 公开了一种高温防氧化涂料，其为将 SiO_2 : 50 ~ 62 份； Al_2O_3 : 12 ~ 20 份； Fe_2O_3 : 2 ~ 8 份； MgO : 1 ~ 5 份； CaO : 2 ~ 7 份； Na_2O : 2 ~ 6 份； K_2O : 2 ~ 6 份和 FeO : 1 ~ 5 份混和后入窑炉在 800 ~ 1300℃ 下熔制 3 小时呈珐琅，冷却后粉碎，加入少量尖晶石、粘土和水，球磨使其粒度为 <180 目，该涂料颗粒细小，呈悬浮状，不易沉淀，不需要立辊侧压设备，使用简单，能在 900 ~ 1200℃ 时使用，并且成本低。但是这种涂料的制备工艺比较复杂，必须提前将涂料组分熔制成珐琅然后冷却粉碎，耗时耗能，而且涂料的应用温度在 1200℃ 以下，同样不能适用于直接在普通钢材热轧前的加热处理温度下刷涂。

中国专利申请 CN1179448A 公开了一种高温耐热钢用防氧化涂料，该涂料是以沉淀碳酸钡、硅石为主，加入助熔剂硼酸，以水玻璃为媒介物。在高温作用下产生连续釉层。釉层铺展性好，不剥离，不气化，不产生釉滴，防氧化性能优良，可以防止耐热钢长期使用中的氧化。但是这种涂料是针对耐热钢的高温防氧化，用于冶炼金属镁的耐热钢表面，而且涂料需在常温喷涂自然干燥成膜后方可升温使用，并不具有普适性。

中国专利申请 CN1036396A 公开了一种 $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ 系硅钢板坯加热用防氧化涂料，以工业镁砂为主要原料，制备工艺简单，涂料成本低，使用前无须对板坯作任何清理，该涂料具有良好的导热能力和耐高温性能，使用涂料后不会延长板坯加热时间，对硅钢成品质量无不良影响，能有效地防止硅钢加热时的氧化烧损；同时还可提高加热炉的作业率，大幅度增加硅钢的一次轧制量。但是这种涂料针对的是对硅钢板坯的高温防氧化，并不具有普适性。

可以看到，目前使用的这些防氧化涂料虽然均在一定程度上对指定的钢材具有良好的高温防氧化作用，但是防护温度均难以超越 1200℃，限制了其应用的范围，而涂料在钢材表面涂覆前还需要对钢材实施降温处理，增加了能源耗费。如何提高涂料在钢材表面的涂覆温度，提高涂料层的防护温度，

5 目前的技术还存在有待改进之处；另外，为了保证涂料的性能，目前的涂料多是采用玻璃粉类为粘结媒质，而玻璃粉的制备必须经过高温烧结和水淬研磨等复杂的加工工艺，这给整个涂料的前期制备工艺增加了难度。

发明内容

10 本发明所要解决的主要技术问题在于针对目前钢材防氧化涂料存在的问题，提供一种可适用于高温处理的钢材防氧化涂料，该涂料可以直接喷涂在钢材表面形成防护层，并具有更高的防护温度，达到减少钢材热处理过程的氧化烧损、提高出材率及钢材表面质量的目的。

15 本发明的另一个目的是提供上述可适用高温处理的钢材防氧化涂料的制备方法，可以利用廉价的原料，甚至可以使用冶金废弃物和矿物原料，并且工艺简单，在提高了涂料性能的同时也降低了成本。

本发明同时还提供了实现钢材热处理过程中防氧化的方法，通过使用本发明的防氧化涂料，对应用温度的限制更加宽泛，利于在实际生产中的应用。

20 本发明首先提供了一种钢材防氧化涂料，该涂料是利用含镁矿物、层状硅酸盐、冶金固体废弃物、铝粉、有机增稠剂、无机粘结剂为主要原料与水混合而成的浆状物，且以该涂料干粉为基准，包含化学组分：

Al_2O_3 15 ~ 32wt%

SiO_2 20 ~ 40wt%

MgO 10 ~ 35wt%

25 B_2O_3 0 ~ 20wt%

P_2O_5 0 ~ 10wt%

CaO	4 ~ 15wt%
Fe ₂ O ₃	2 ~ 20wt%
C	1 ~ 5wt%
Na ₂ O	0 ~ 10wt%

5 该涂料的密度在 1100 ~ 1500kg/m³。

本发明提供的上述钢材防氧化涂料应用于加热炉处理工序时，具有非常宽泛的应用温度，既可喷涂或涂刷在常温钢材表面干燥成膜，又可直接喷涂在高温红热（高达 1000℃）的钢材表面，并在高温作用下形成连续的致密保护涂层，在加热炉内的承受温度可以提高到 1300℃，可有效降低板坯热轧前
10 输送及加热过程中的高温氧化烧损，而不改变钢材基体原有性能。

用以提供所述化学组分的主要原料中：

所述含镁矿物可以选用菱镁矿粉、白云石矿粉、工业镁砂等中的一种或几种；

所述的冶金固体废弃物可为氧化铁皮、赤泥等的一种或几种；

15 所述的有机增稠剂可为羧甲基纤维素类、聚乙烯醇类中的一种或几种；

所述的层状硅酸盐可以包括蛭石、累托石、硅藻土、云母中的一种或几种；

所述的无机粘结剂例如可选用硼砂、水玻璃、磷酸铝粘结剂等以及经相应改性后的无机粘结剂中的一种或几种。

20 本发明的原料之一是使用了铝粉，以满足该涂料中对氧化铝的含量要求和
对钢材的防护效果，理论上可以使用纯铝粉，但在工业生产中最好使用各种规格的工业铝粉，在确保涂料功效的同时降低生产成本。

上述原料中含镁矿物、冶金固体废弃物、层状硅酸盐以及有机增稠剂和无机粘结剂的选择不应局限在所列举范围内，而是以提供要求的化学成分为
25 最终目的，由于不同原料之间成分的差异，选用不同原料时会有相应的原料
配比，前提是满足上述主要化学组分的组成，其它微量组分可忽略不计。

本发明的涂料为具有一定流动性的浆料，可以通过涂刷或喷涂而施用于不同温度的钢材基体表面，为使涂料体系各组分均匀分散和喷涂时不至于堵塞喷嘴，所述原料的粒度均为 100 目或小于 100 目。

本发明涂料的制备方法也非常简单，包括：按照所要求的化学成分确定原料配比，将各原料混配成粒度为 100 目或小于 100 目的粉料，混合均匀后加水调节成为密度在 $1100 \sim 1500 \text{kg/m}^3$ 的浆状物。

本发明使用的大部分原料可以是来源广泛且非常廉价的矿物原料，甚至是冶金废弃物，因此生产成本可显著降低。

本发明的防氧化涂料是一种适用范围很宽的涂料，即，可以适用于多种钢材的加热处理过程中，例如普通钢和各种型号的合金钢，而应用时不要求对钢材先进行降温处理，因此更利于工业化生产过程的应用。

本发明的另一个方面是提供了一种钢材防氧化工艺，来自连铸连轧工序的钢材（钢坯）在进入加热炉前，于钢材表面喷涂本发明的防氧化涂料，并使之在钢材表面形成均匀连续涂层；喷涂时钢材基体的表面温度不高于 1000°C 。由于涂料喷涂后会马上在钢材表面形成致密牢固涂层，因此不需要干燥工序而可以直接将钢材送入加热炉作业。该涂层可以使钢材在加热炉内 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下热处理 2~10 小时不会发生氧化烧损，并且在钢材出炉后的瞬间，涂料和少量氧化铁皮易于剥落。

采用上述方法只需在钢材进入加热炉的前段增加喷涂装置，尤其对于红热钢坯，可直接高温喷涂，有别于已有报道的常温喷涂工艺，能耗的节省是非常可观的。

本发明的涂料也可以用于常温钢材热轧前热处理工艺，即，将涂料涂刷或喷涂在常温钢材表面，经干燥成膜进入加热炉实施热处理。

总之，本发明提供的钢材防氧化涂料具有特定化学组成和特性，可以产生更好的高温防氧化效果，与现有技术的这类涂料相比，其优点和积极效果充分表现为：

1. 本发明的防氧化涂料能够在高至 1000℃ 的红热钢材的表面直接喷涂，在体系水分挥发的同时涂料中的功能组分与粘结剂瞬间可在基体表面发生聚合粘结，从而依靠钢材自身的热量形成了致密的涂层；实际生产中可直接在热轧车间加热炉前对红热钢材表面喷涂该防氧化涂料，通过该涂料在高温作用下形成连续保护涂层，能够有效降低板坯热轧前输送及均热过程中的高温氧化烧损，不改变钢材基体原有性能，加热完成后涂层自然剥落能力强；这与通常使用的防氧化涂料需要常温涂刷、自然干燥后升温的应用工艺相比，大大提高了涂料的实用性，降低了冶金能源损耗，缩短了作业时间。

图 1 的 (a) 显示采用已有涂料在高温钢材表面喷涂后的涂层情况，(b) 显示采用本发明涂料在红热钢材表面直接喷涂后的涂层情况，喷涂温度均为 800℃，可以看出，(a) 中形成的涂层很不完整，而 (b) 具有非常均匀完整的涂层，说明本发明的涂料可在热钢材表面形成均匀完整的涂层。

当然，如果需要，本发明的防氧化涂料也可以使用于常温钢材的表面涂刷，涂刷后在升温过程中同样可以形成致密完整的防护层。

2. 本发明的防氧化涂料可适用于多种钢材如普碳钢和各种合金钢等在 800~1300℃/2~10 小时加热时的防氧化，热处理后涂层极易剥落，板坯表面光滑，没有脱碳及合金元素流失现象。在 800~1300℃ 热处理过程中，涂料与基体表面会因吸附而形成更加致密牢固的保护层，有效地防止了外界氧化性气体的渗透，阻止了基体表面的氧化和脱碳。由于涂层自始至终处于烧结态，体系中无机粘结剂经过高温过程牢牢束缚住其他功能组分完好地封闭钢材表面，而在钢材出炉后瞬间的表面降温过程由于涂层与基体热膨胀系数的显著不同涂层很容易自然剥落。

3. 本发明的钢材防氧化涂料所选用的大部分原料廉价易得，更有冶金废弃物和矿物原料的采用，实现了废弃物的资源化利用，变废为宝，而且制备工艺简单，相比于现有技术制备防氧化涂料时对原料的特别制备要求，本发明的实施同时降低了涂料的成本，使得钢铁生产过程的防氧化更具有现实意义。

4. 本发明的钢材高温防氧化涂料不影响现有冶金现场的生产工艺，直接在加热炉前段增加喷涂装置，来自连铸工序的红热钢坯经喷涂该涂料后送入加热炉，即可实现钢材的高温氧化烧损降低 50~80%，提高板坯成材率和产量，经济和社会效益非常可观。

5

附图说明

图 1 显示本发明防氧化涂料与现有技术报道防氧化涂料于 800℃ 喷涂在钢材表面的成膜对比，图中 (a) 为现有技术报道涂料的成膜，(b) 为本发明涂料的成膜。

10 图 2 为钢材表面 1250℃ 热处理后氧化皮 SEM 形貌比较，图中 (a) 为无涂料保护情况，(b) 为喷涂了实施例 1 的涂料防护后的情况。

图 3 为钢材氧化铁皮厚度比较，上图为无涂料保护的氧化铁皮厚度照片，下图为采用本发明涂料防护后的氧化铁皮厚度照片。

15 具体实施方式

以下结合具体实施例详细说明本发明的实施，以具体揭示本发明的实质所在，但不能理解为对本发明可实施范围的任何限定，在不脱离该实质精神的基础上可以有不同的更改和修饰。

实施例 1、

20 分别取白云石粉、蛭石粉、赤泥、工业铝粉、硼砂、羧甲基纤维素钠、水玻璃等按干粉料化学组成：20%Al₂O₃，34%SiO₂，21%MgO，5%B₂O₃，10%CaO，5%Fe₂O₃，2%C，3%Na₂O 进行物料混合，研磨至粒度 100 目以下，加水调节到最终涂料浆的密度为 1100kg/m³，得到本发明的高温防氧化涂料 I。

25 在加热炉前段设置喷涂装置，Q235-B 钢材进入加热炉前将该涂料喷涂于钢材表面，钢材表面温度 800℃，即形成一层灰色保护涂层（参见图 1）。进

入加热炉经 1250℃加热处理 2h 后, 出炉后可以看到由于有涂层保护, 仅产生一层很薄的氧化铁皮, 且致密性非常好, 由于瞬间的冷却涂层自然剥离, 基体表面均匀光洁, 无残留物。

以未加涂层保护的钢材作为对比, 参见图 2 和图 3 的 SEM 形貌及氧化铁皮厚度的比较, 可以看到, 采用本发明涂料形成保护层后产生氧化铁皮的厚度明显减薄, 氧化烧损率降低 70%以上, 且涂层经冷却能够自然剥落, 剥落后基体表面均匀光洁, 无残留物。

实施例 2、

分别取菱镁矿粉、累托石粉、赤泥、工业铝粉、羧甲基纤维素钠、水玻璃等按干粉料化学成分: 15%Al₂O₃, 24%SiO₂, 33%MgO, 18%CaO, 2%Fe₂O₃, 3%C, 5%Na₂O 分别研磨至 120 目以下, 进行物料混合, 加水均匀稀释至最终涂料浆的密度为 1500kg/m³, 得到本发明的高温防氧化涂料 II。

与实施例 1 相同操作, 将该涂料涂刷于 1000℃的 GCr15SiMn 钢材表面, 即形成一层灰色保护涂层。经 1200℃热处理 2h 后, 涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄, 氧化烧损率降低 70%以上, 且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落, 剥落后基体表面均匀光洁, 无残留物。

实施例 3、

分别取菱镁矿粉、硅藻土、氧化铁皮、工业铝粉、聚乙烯醇、磷酸铝等按干粉料化学成分: 25%Al₂O₃, 39%SiO₂, 15%MgO, 5%P₂O₅, 8%CaO, 5%Fe₂O₃, 3%C 进行物料混合, 粉料研磨至 150 目, 加水搅拌均匀至最终涂料浆的密度为 1300kg/m³, 得到本发明的防氧化涂料 III。

与实施例 1 相同操作, 将该涂料喷涂 900℃的 20CrMnTi 钢材的表面, 即形成一层灰色保护涂层。经 1280℃热处理 5h 后, 涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄, 氧化烧损率降低 50%以上, 且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落, 剥落后基体表面均匀光洁, 无残留物。

实施例 4、

分别取工业镁砂、云母、赤泥、工业铝粉、聚乙烯醇、硼砂等按干粉料化学成分：18% Al_2O_3 ，22% SiO_2 ，30% MgO ，12% B_2O_3 ，7% CaO ，2% Fe_2O_3 ，2% C ，7% Na_2O 进行原料调配，研磨至 100 目以下，按粉料：水质量比为 1：4 进行稀释，搅拌均匀，最终涂料浆的密度在 1400kg/m^3 ，得到本发明的防氧化涂料 IV。

将该涂料涂覆于 600°C 的 A36 钢材的表面，即形成一层灰色保护层。经 1300°C 热处理 3h 后，涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄，氧化烧损率降低 60% 以上，且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落，剥落后基体表面均匀光洁，无残留物。

实施例 5、

分别取菱镁矿粉、累托石、氧化铁皮、工业铝粉、羧甲基纤维素钠、水玻璃等按干粉料化学成分：16% Al_2O_3 ，24% SiO_2 ，32% MgO ，13% CaO ，5% Fe_2O_3 ，4% C ，6% Na_2O 进行原料调配，研磨至 150 目，按粉料：水质量比为 1：3 进行稀释，搅拌均匀，最终涂料浆的密度在 1500kg/m^3 ，得到本发明的防氧化涂料 V。

将该涂料涂覆于 400°C 的 Q-235B 钢材的表面，即形成一层灰色保护层。经 1200°C 热处理 6h 后，涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄，氧化烧损率降低 75% 以上，且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落，剥落后基体表面均匀光洁，无残留物。

实施例 6、

分别取白云石粉、硅藻土、氧化铁皮、赤泥、工业铝粉、羧甲基纤维素钠、硼砂等按干粉料化学成分：32% Al_2O_3 ，30% SiO_2 ，12% MgO ，7% B_2O_3 ，4% CaO ，8% Fe_2O_3 ，1% C ，6% Na_2O 进行原料调配，研磨至 150 目，加水混合搅拌均匀至最终涂料浆的密度在 1500kg/m^3 ，得到本发明的防氧化涂料 VI。

将该涂料涂覆于 700℃ 的 42CrMo 钢材的表面,即形成一层灰色保护涂层。经 1100℃ 热处理 2h 后,涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄,氧化烧损率降低 70%以上,且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落,剥落后基体表面均匀光洁,无残留物。

5 实施例 7、

分别取工业镁砂、硅藻土、氧化铁皮、赤泥、工业铝粉、聚乙烯醇、三聚磷酸铝等按干粉料化学成分: 25%Al₂O₃, 36%SiO₂, 10%MgO, 7% P₂O₅, 5%CaO, 12%Fe₂O₃, 2%C, 3%Na₂O 进行原料调配,研磨至 150 目,加水混合搅拌均匀至最终涂料浆的密度在 1400kg/m³,得到本发明的防氧化涂料 VII。

10 将该涂料涂刷在常温的 Q195 钢材的表面,干燥即形成一层灰色保护涂层。经 1300℃ 热处理 3h 后,涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄,氧化烧损率降低 65%以上,且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落,剥落后基体表面均匀光洁,无残留物。

实施例 8、

15 分别取工业镁砂、蛭石、氧化铁皮、赤泥、工业铝粉、聚乙烯醇、磷酸铝、水玻璃等按干粉料化学成分: 22%Al₂O₃, 35%SiO₂, 13%MgO, 5% P₂O₅, 6%CaO, 15%Fe₂O₃, 1%C, 3%Na₂O 进行原料调配,研磨至 200 目,加水混合搅拌均匀至最终涂料浆的密度在 1400kg/m³,得到本发明的防氧化涂料 VIII。

20 将该涂料涂刷在常温的 Q-235B 钢材的表面,干燥即形成一层灰色保护涂层。经 1250℃ 热处理 2h 后,涂层保护后的氧化铁皮较未加涂层保护的氧化铁皮明显减薄,氧化烧损率降低 80%,且钢坯离开加热炉后涂层能够自然剥落,剥落后基体表面均匀光洁,无残留物。

权利要求书

1、一种钢材防氧化涂料，其特征在于：该涂料是利用含镁矿物、层状硅酸盐、冶金固体废弃物、铝粉、有机增稠剂、无机粘结剂为主要原料与水混合而成的浆状物，且以该涂料干粉为基准，包含化学组分：

5	Al_2O_3	15 ~ 32wt%
	SiO_2	20 ~ 40wt%
	MgO	10 ~ 35wt%
	B_2O_3	0 ~ 20wt%
	P_2O_5	0 ~ 10wt%
10	CaO	4 ~ 15wt%
	Fe_2O_3	2 ~ 20wt%
	C	1 ~ 5wt%
	Na_2O	0 ~ 10wt%

该涂料的密度在 $1100 \sim 1500\text{kg/m}^3$ 。

15 2、根据权利要求1所述的钢材防氧化涂料，其特征在于：所述的含镁矿物可以选自菱镁矿粉、白云石矿粉、工业镁砂等中的一种或几种。

3、根据权利要求1所述的钢材防氧化涂料，其特征在于：所述的冶金固体废弃物可为氧化铁皮、赤泥等的一种或几种。

20 4、根据权利要求1所述的钢材防氧化涂料，其特征在于：所述的有机增稠剂可为羧甲基纤维素类、聚乙烯醇类中的一种或几种。

5、根据权利要求1所述的钢材防氧化涂料，其特征在于：所述的层状硅酸盐包括蛭石、累托石、硅藻土、云母中的一种或几种。

6、根据权利要求1~5任一项所述的钢材防氧化涂料，其特征在于：所述原料的粒度均为100目或小于100目。

7、制备权利要求 1~5 任一项所述的钢材防氧化涂料的方法，包括：按照所要求的化学成分确定原料配比，混配成粒度 100 目或小于 100 目的粉料，混合均匀后加水调节成为密度在 $1100 \sim 1500\text{kg/m}^3$ 的浆状物。

5 8、钢材高温处理时的防氧化方法，其包括：来自炼钢工序的钢材进入加热炉前，于钢材表面涂敷权利要求 1~5 任一项所述的防氧化涂料，并使之在钢材表面形成连续保护层。

9、根据权利要求 8 所述的防氧化方法，其中，利用设于加热炉前段的喷淋装置将所述防氧化涂料喷涂于表面温度不高于 1000°C 的钢材基体表面。

10 10、根据权利要求 8 所述的防氧化方法，其中，将该权利要求 1~5 任一项所述的防氧化涂料涂刷于常温钢材表面使之干燥成膜。

11、根据权利要求 8 所述的防氧化方法，其中，将涂敷了所述防氧化涂料的钢材送入加热炉在 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的温度下热处理 2~10 小时。

12、根据权利要求 8 所述的防氧化方法，其中，所述的钢材为普通碳钢或者合金钢。

1/2

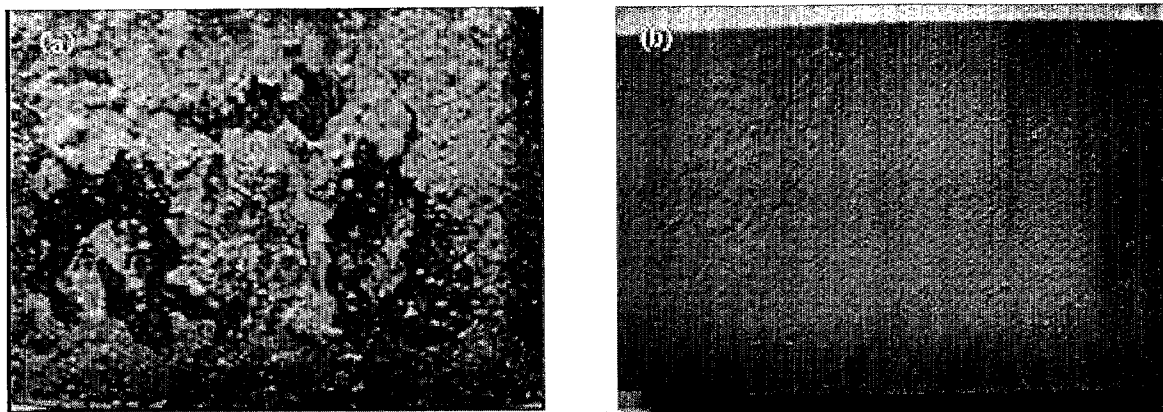


图 1

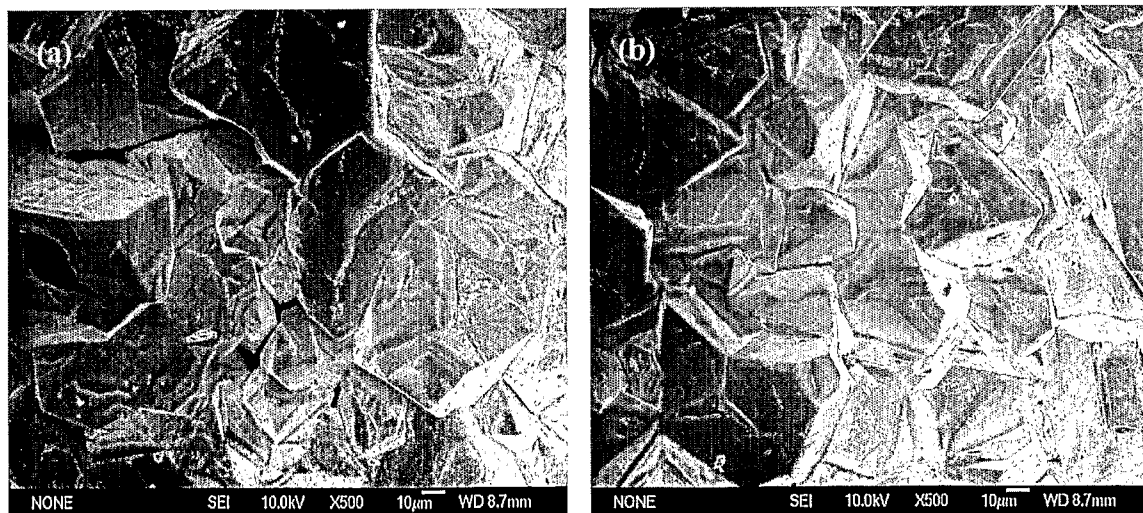


图 2

2/2

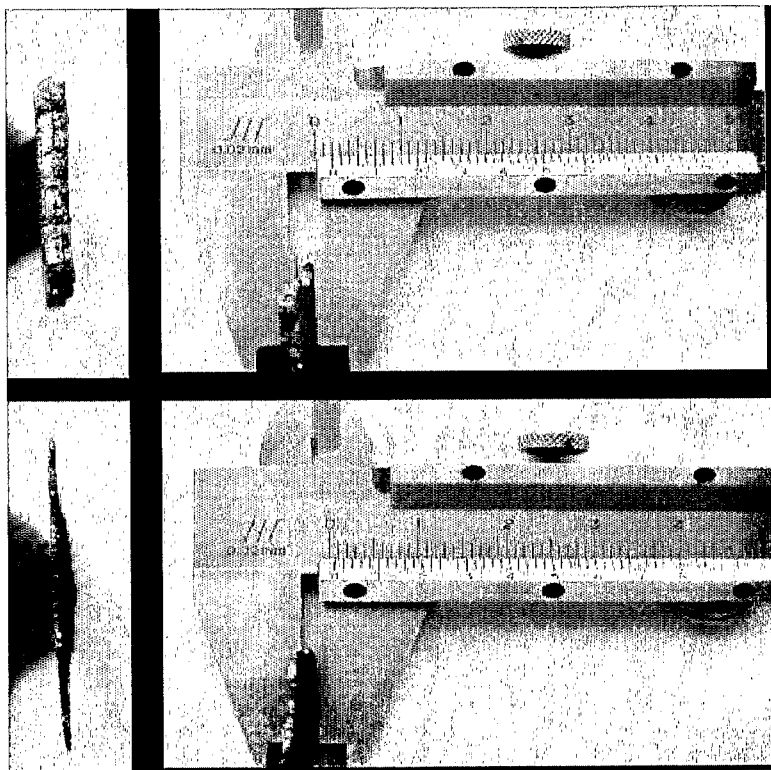


图 3

委 托 书

POWER OF ATTORNEY

根据中国专利局“关于实施《专利合作条约》的规定”第三十二条规定，兹委托北京三友知识产权代理有限公司代为办理名称为一种钢材防氧化涂料及钢材的防氧化方法的发明创造，向中国专利局提出国际申请，以及该申请在国际程序中（包括受理局、国际检索单位、国际局和国际初步审查单位）的全部事宜。

委托人 中国科学院过程工程研究所

(盖章或签字)

委托单位代表人

(盖章或签字)

委托日期 2007 年 1 月 18 日

Pursuant to Article 32 of "the Regulations on the Implementation of Patent Cooperation Treaty" by the Patent Office of the People's Republic of China, I/We, citizen/legal entity of _____, hereby entrust **Beijing Sanyou Intellectual Property Agent Ltd.** (Address: F16, Block A, Corporate Square No. 35 Jinrong Street Beijing 100032, P. R. China) to apply for a patent entitled _____

with the Patent Office of the People's Republic of China. The above-mentioned agency has been entrusted to handle all the matters in the international procedures (including in the Receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examination Authority).

Name of applicant: _____ (Signature and typewriting)

Name of the representative of legal entity: _____ (Signature and typewriting)

On _____, 2007

(以下由专利代理机构填写)

专利代理机构指定 黄健、 为该申请的代理人。

被委托专利代理机构：北京三友知识产权代理有限公司（印章）

Seal of the Agency entrusted: Beijing Sanyou Intellectual Property Agent Ltd.

Dates:

委 托 书

POWER OF ATTORNEY

根据中国专利局“关于实施《专利合作条约》的规定”第三十二条规定，
兹委托 北京三友知识产权代理有限公司代为办理名称为_____

一种钢材 防氧化涂料及钢材的防氧化方法

的发明创造，向中国专利局提出国际申请，以及该申请在国际程序中（包括受理局、国际检索单位、国际局和国际初步审查单位）的全部事宜。

委托人 大连绿诺环境工程科技有限公司 （盖章或签字）

委托单位代表人 黄健 （盖章或签字）

委托日期 2007 年 1 月 18 日

Pursuant to Article 32 of “the Regulations on the Implementation of Patent Cooperation Treaty” by the Patent Office of the People’s Republic of China, I/We, citizen/legal entity of _____, hereby entrust **Beijing Sanyou Intellectual Property Agent Ltd.** (Address: F16, Block A, Corporate Square No. 35 Jinrong Street Beijing 100032, P. R. China) to apply for a patent entitled _____

with the Patent Office of the People’s Republic of China. The above-mentioned agency has been entrusted to handle all the matters in the international procedures (including in the Receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examination Authority).

Name of applicant: Dalian Rino Environment Engineering Science and Technology Co., Ltd (Signature and typewriting)
(Signature and typewriting)

Name of the representative of legal entity: _____

On _____, 2007

（以下由专利代理机构填写）

专利代理机构指定 黄健、_____ 为该申请的代理人。

被委托专利代理机构：北京三友知识产权代理有限公司（印章）
Seal of the Agency entrusted: Beijing Sanyou Intellectual Property Agent Ltd.

Date: _____

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/000339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C09D1 C09D5 C21D1 B05D7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ: steel? +oxidation decarbonation coat+ film waste? red w mud high w temperature heat w treatment

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1071705A (ANSHAN IRON & STEEL) 05 May 1993(05.05.1993) See claim 1 and page 3 of description	1-12
A	CN1510089A (ANSHAN IRON & STEEL) 07 Jul. 2004(07.07.2004) See claim 1 and page 3 of description	1-12
A	EP0045207A1 (MOLDLINE LIMITED) 03 Feb. 1982(03.02.1982) See claim 1 and page 5 of description	1-12
A	CN1036396A (TECHNICAL DIVISION OF WUHAN IR.) 18 Oct. 1989(18.10.1989) See the whole document	1-12
A	CN1450131A (WUHAN MATERIAL PROT INST.) 22 Oct. 2003(22.10.2003) See the whole document	1-12
A	SU1474116A (VNI KT I TRUBNOJ PROMY) 23 Apr. 1989(23.04.1989) See the abstract	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 Jul. 2007(11.07.2007)	Date of mailing of the international search report 02 Aug. 2007 (02.08.2007)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer PAN, Zhijuan Telephone No. (86-10)62084796

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/000339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP0466491A (KAWASAKI STEEL CO.) 15 Jan. 1992(15.01.1992) See the abstract	1-12
A	JP56044716A (SUMITOMO METAL IND.) 24 Apr. 1981(24.04.1981)See the abstract	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/000339

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1071705A	05.05.1993	NONE	
CN1510089A	07.07.2004	NONE	
EP0045207A1	03.02.1982	WO8200475A	18.02.1982
		AU7378781A	02.03.1982
		NO820991A	24.03.1982
		ES8204764A	16.08.1982
		ZA8105217A	25.08.1982
		JP57501533T	26.08.1982
		FI821081A	30.11.1982
CN1036396A	18.10.1989	CN1014066B	25.09.1991
CN1450131A	22.10.2003	CN1205285C	01.06.2005
SU1474116A	23.04.1989	NONE	
EP0466491A	15.01.1992	CA2046501A	13.01.1992
		CA2046501C	06.04.1999
		EP0466491A3	04.03.1992
		EP0466491B1	02.11.1995
		JP4072011A	06.03.1992
		JP6074450B	21.09.1994
		JP1945633C	23.06.1995
		JP4072019A	06.03.1992
		US5234507A	10.08.1993
		DE69114196D	07.12.1995
		DE69114196T	04.04.1996
		JP59020730B	15.05.1984
JP56044716A	24.04.1981	JP1248690C	25.01.1985

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/000339

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C21D1/68 (2006.01) i

C09D1/00 (2006.01) n

B05D7/14 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/000339

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC C09D1, C09D5, C21D1, B05D7, C03C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ: 钢 氧化 脱碳 热 高温 涂料 涂层 涂覆 包覆 废物 废弃物 steel?
+oxidation decarbonation coat+ film waste? red w mud high w temperature heat w treatment

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1071705A (鞍山钢铁公司) 05. 5 月 1993 (05.05.1993) 参见权利要求 1, 说明书第 3 页	1-12
A	CN1510089A (鞍山钢铁集团公司) 07. 7 月 2004 (07.07.2004) 参见权利要求 1, 说明书第 3 页	1-12
A	EP0045207A1 (MOLDLINE LIMITED) 03. 2 月 1982 (03.02.1982) 参见权利要求 1, 说明书第 5 页	1-12
A	CN1036396A (武汉钢铁公司技术部) 18. 10 月 1989 (18.10.1989) 参见全文	1-12
A	CN1450131A (武汉材料保护研究所) 22. 10 月 2003 (22.10.2003) 参见全文	1-12
A	SU1474116A (VNIKT I TRUBNOJ PROMY) 23. 4 月 1989 (23.04.1989) 参见摘要	1-12

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

11. 7 月 2007 (11.07.2007)

国际检索报告邮寄日期

02.8 月 2007 (02.08.2007)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区衙门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

潘志娟

电话号码: (86-10) 62084796

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/000339

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	EP0466491A (KAWASAKI STEEL CO.) 15. 1 月 1992 (15.01.1992) 参见摘要	1-12
A	JP56044716A (SUMITOMO METAL IND.) 24. 4 月 1981 (24.04.1981) 参见摘要	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/000339

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1071705A	05.05.1993	无	
CN1510089A	07.07.2004	无	
EP0045207A1	03.02.1982	WO8200475A	18.02.1982
		AU7378781A	02.03.1982
		NO820991A	24.03.1982
		ES8204764A	16.08.1982
		ZA8105217A	25.08.1982
		JP57501533T	26.08.1982
		FI821081A	30.11.1982
CN1036396A	18.10.1989	CN1014066B	25.09.1991
CN1450131A	22.10.2003	CN1205285C	01.06.2005
SU1474116A	23.04.1989	无	
EP0466491A	15.01.1992	CA2046501A	13.01.1992
		CA2046501C	06.04.1999
		EP0466491A3	04.03.1992
		EP0466491B1	02.11.1995
		JP4072011A	06.03.1992
		JP6074450B	21.09.1994
		JP1945633C	23.06.1995
		JP4072019A	06.03.1992
		US5234507A	10.08.1993
		DE69114196D	07.12.1995
		DE69114196T	04.04.1996
JP56044716A	24.04.1981	JP59020730B	15.05.1984
		JP1248690C	25.01.1985

主题的分类:

C21D1/68 (2006.01) i

C09D1/00 (2006.01) n

B05D7/14 (2006.01) n