(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
2011 年 9 月 9 日 (09.09.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/106988 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 24/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2011/000243

(22) 国际申请日: 2011 年 2 月 17 日 (17.02.2011)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201010111385.0 2010 年 2 月 22 日 (22.02.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **山东电力研究院 (SHANDONG ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE)** [CN/CN]; 中国山东省济南市二环南路 500 号, Shandong 250002 (CN)。

(72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **张都清 (ZHANG, Duqing)** [CN/CN]; 中国山东省济南市二环南路 500 号, Shandong 250002 (CN)。 **刘光明 (LIU, Guangming)** [CN/CN]; 中国山东省济南市二环南路 500 号, Shandong 250002 (CN)。 **张广成 (ZHANG, Guangcheng)** [CN/CN]; 中国山东省济南市二环南路 500 号, Shandong 250002 (CN)。

(74) 代理人: **济南圣达知识产权代理有限公司 (JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD)**; 中国山东省济南市历下区千佛山路 3 号, Shandong 250061 (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:
— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

[见续页]

(54) **Title**: PRETREATMENT METHOD FOR IMPROVING ANTIOXIDATION OF STEEL T91/P91 IN HIGH TEMPERATURE WATER VAPOUR

(54) **发明名称** : 提高 T91/P91 钢在高温水蒸气中抗氧化性能的预处理方法

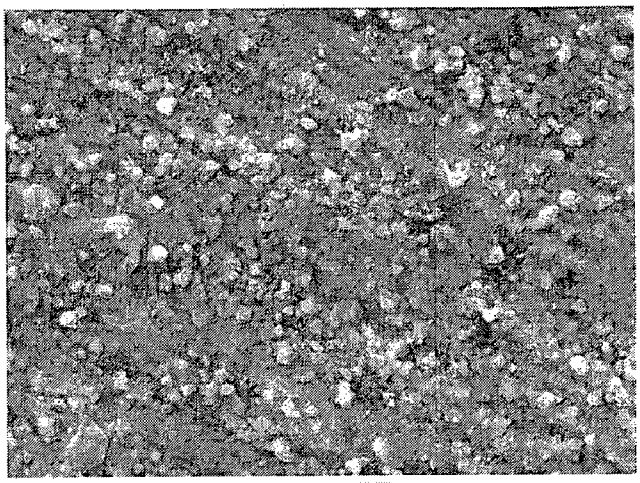

图 1 /Fig.1

(57) **Abstract**: Disclosed is a pretreatment method for improving antioxidation of steel T91/P91 in high temperature water vapour, which comprises applying a slurry, including rare earth oxide, on a substrate, wherein the slurry is composed of rare earth oxide powder, aluminum powder and a binder; holding the temperature at 600-800℃ in a gas mixture environment of inert gas and water vapour for 24-48 hours after drying; cleaning away the solid powder left by the slurry on the surface, and obtaining the substrate with a surface rich in chromium and having a small amount of rare earth oxide.

[见续页]

WO 2011/106988 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

一种提高T91/P91钢在高温水蒸汽中抗氧化性能的预处理方法，包括在基体表面涂敷一种含稀土氧化物料浆，其中所述料浆由稀土氧化物粉、铝粉和粘结剂组成；干燥后在600-800℃下的惰性气体和水蒸汽混合气体环境中保温24-48小时；清除表面料浆留下的固体粉末物，得到表面富含铬并且表面具有少量稀土氧化物的基体。

说 明 书

提高T91/P91钢在高温水蒸气中抗氧化性能的预处理方法

技术领域

本发明涉及一种 T91/P91 钢表面预处理方法，尤其是一种提高 T91/P91 钢在高温环境中（500°C～750 °C）抗水蒸汽中氧化的预处理方法。

背景技术

目前，含 Cr 量为 9-12%的系列铁素体钢由于具有优良的性能而用于火力发电的大口径的蒸汽管道 P91（主蒸汽管道和再热蒸汽管道）及小口径的 T91 蒸汽管道（过热器管和再热器管）。这类材料比传统的铁素体钢有更好的力学性能，因此可以在更高温度和压力下使用，从而提高火力发电的效率。其中 T91 钢和 P91 钢以其较高的抗拉强度、高温蠕变和持久强度，低的热膨胀性，良好的导热性、加工性和抗氧化性能，高的韧性，成为目前电站锅炉用于超临界机组的常用材料。但它们在高温高压的水蒸气中经过长期氧化或更高温度下工作时仍会受到较严重的氧化。

T91 钢和 P91 钢在水蒸气气氛中，在 500°C～750 °C 下随温度升高，氧化速度明显增大。氧化产物为 Fe_2O_3、Fe_3O_4 和 $(Fe,Cr)_3O_4$，由于这类材料中 Cr 含量低，因此在不同温度下生成的氧化膜中均未形成连续、致密的 Cr_2O_3 层，甚至在氧化膜中未生成 Cr_2O_3 相，通常情况下是以 $(Fe,Cr)_3O_4$ 固溶形式存在。随着氧化速度增长和温度的变化，较厚的氧化膜受到较大的生长应力和热应力，而氧化膜的塑性变形有限。因此，这类材料在服役过程中有明显氧化膜剥落的现象，反过来，氧化膜的脱落又进一步加快了氧化速度。

T91 和 P91 钢用于火力发电的蒸汽管道，在其内壁施加涂层或进行表面改性是提高其抗高温水蒸汽氧化的有效途径之一。而通常在小口径蒸气管道内施加涂/镀层施工工艺复杂，其中工艺较简单的热浸镀铝由于生成了铁铝金属间化合物的脆相在氧化过程中镀层剥落，同时对管道力学性能有较大影响。

T. Sundararajan [T. Sundararajan, et al: Surface and Coatings Technology, 2006, 201, 2124.] [T. 桑德拉拉简，表面和涂层技术，2006, 201, 2124] 直接在 T91 钢表面涂敷纳米 CeO_2 后测试了样品在 650°C 水蒸汽中氧化行为，结果表明氧化速率较空白样品降低，但氧化 500h 后氧化膜外层为氧化铁，内层为铁、铬和硅的混合氧化物膜，其抗水蒸汽氧化性能仍有限。

李辛庚，王学刚[李辛庚，王学刚,腐蚀科学与防护技术 2008, 20(3) 157-161.]研究了 Cr 含量为 9%Fe-Cr 合金表面沉积 CeO_2 薄膜在 600°C~770°C 水蒸气中的氧化行为，结果表明，沉积稀土薄膜并没有改变氧化膜结构和未明显降低氧化速率。

发明内容

本发明的目的是为克服上述现有技术的不足，提供一种工艺简单、成本低廉、实用性强、

确认本

使用寿命长、抗高温水蒸汽氧化性能强、在 T91/P91 钢的表面形成富三氧化二铬氧化物薄膜的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法。

为实现上述目的，本发明采用下述技术方案：

一种提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，包括以下步骤：

1）.制备浆料，将按重量百分比为 0.5～35%的铝粉和 65-99.5%稀土氧化物中加入模数为 2.4~2.9，密度为 1.1~1.5g/cm^3 的硅酸钠水溶液，搅拌均匀制备成料浆；

2）.将步骤 1）制备好的料浆涂敷于 T91/P91 钢表面；

3）.干燥，将步骤 2）中涂敷完毕的 T91/P91 钢在 10～30 °C 的烘箱中干燥 1～4 小时，然后在 70～100 °C 下干燥 1～4 小时；

4）将步骤 3）中干燥后的 T91/P91 钢在充入惰性气体和水蒸汽混合气体的气氛炉中于 600-800 °C 下保温 24-48 小时；然后气氛炉断电，T91/P91 钢于该炉中自然冷却至室温；

5）.清除 T91/P91 钢表面附着粉末，即得表面成份含铬和稀土氧化物的 T91/P91 钢。

所述步骤 1）和 2）的浆料中的铝粉和稀土氧化物组成的固体组分与硅酸钠水溶液按照每 100g 固体组分：10～60mL 硅酸钠水溶液比例配制。

所述稀土氧化物纯度≥99.00%，粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

所述稀土氧化物为 Y_2O_3 或 La_2O_3。

所述步骤 2）中的料浆涂敷为手工刷涂或浸涂方式，或将料浆注入 T91/P91 钢管后自然附着在钢管内壁。

所述步骤 4）中的惰性气体和水蒸汽混合气体中按体积比惰性气体含量为 60%-95%，水蒸汽含量为 5-40%。

所述惰性气体为纯度≥99.99%的氩气或纯度≥99.99%的氦气。

所述步骤 5）中的清除 T91/P91 钢表面附着粉末采用蒸馏水冲洗干净即可。

T91/P91 钢的使用环境为：温度在 500°C～750 °C，水蒸汽的含量为 5-40%（体积百分比）。本发明具有如下优点：

1. 采用本发明预处理的 T91 钢和 P91 钢具有优良的抗高温水蒸汽氧化性能，能显著地降低这类材料在水蒸汽气氛中的氧化速度。在 700°C 水蒸汽环境中恒温氧化 600 小时后，空白样品的氧化增重达 16.51mg/cm^2，而表面改性后的样品的氧化增重只有 0.15mg/cm^2。氧化增重不到空白样品的 1/100，同时经表面改性的样品表面未发现表面裂纹和氧化膜剥落。

2. 本发明含稀土混合物处理 T91 和 P91 钢，经高温水蒸汽和惰性气体的混合气体处理，即形成富含铬和少量稀土氧化物表面。制备过程简单，不用在真空中进行，并且成本低廉。

3. 样品预处理后用蒸馏水清洗表面去除表面残留的固体粉末，样品表面处理不改变样品表面粗糙度。

4. 采用本发明能处理口径较小的管道内壁，应用范围广，应用本发明可提高 T91 和 P91 钢在高温水蒸汽环境中的抗氧化能力。

5. 本发明的涂敷工艺简单，可以刷涂、浸涂也可以调节料浆粘度注入 T91 或 P91 钢管后自然附着在钢管内壁。

附图说明

图 1 为本发明 T91 钢经含稀土混合物处理后表面形貌；

图 2 为本发明 T91 钢经含稀土混合物处理后能谱图（EDS）；

图 3 为本发明 T91 钢经预处理后在 700°C 水蒸汽中氧化 600h 后的截面形貌图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

实施例 1：固体粉末混合物的组成：氧化钇（Y_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

浆料的制备，先将 100g 按重量百分比为 99.5%氧化钇（Y_2O_3）粉和 0.5%铝粉加入 30mL 模数为 2.4，密度为 1.1g/cm^3 的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：T91 钢样品尺寸为 10×15×3 毫米，采用浸涂法，将 T91 钢样品表面涂敷上述方法制备的料浆，于烘箱中 30°C 下 2 小时后，在 100°C 温度下 1 小时烘干。干燥后的 T91 钢放入充入体积比为 90%氩气（纯度≥99.99%）和 10%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：720°C；保温时间：48 小时；然后气氛炉断电，T91 钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的表面。

T91 钢的使用环境为：温度在 500°C，水蒸汽的含量为 5%（体积百分比）。

图 1 为采用经上述工艺处理的 T91 钢表面形貌图和能谱图。处理后样品表面富铬且含有少量 Y，用扫描电子显微镜观察表面试样预处理前抛光的划痕依然可见，处理后不影响样品表面粗糙度，表面颜色略微呈暗红色；经过预处理后，样品在 700°C 空气中恒温水蒸汽中氧化 600h 增重仅 0.15 mg/cm^2，样品表面基本上未发生明显氧化，表面氧化膜未出现剥落，其抗剥落性能也有明显改善，如图 3 所示。氧化过程形成了完整连续且结合力良好的富 Cr_2O_3 氧化膜，氧化膜厚度约 1 微米，参见图 2。

实施例 2：固体粉末混合物的组成：氧化钇（Y_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

浆料的制备，先将 100g 按重量百分比为 85%氧化钇（Y_2O_3）粉和 15%铝粉加入 10mL 模数为 2.6，密度为 1.3g/cm^3 的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：P91 钢样品尺寸为 10×15×3 毫米，采用浸涂法，将 P91 钢样品表

面涂敷上述方法制备的料浆，于烘箱中 10°C 下 4 小时后，在 70°C 温度下 4 小时干燥。干燥后的 P91 钢放入充入体积比为 95%氩气（纯度≥99.99%）和 5%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：600°C；保温时间：45 小时；然后气氛炉断电，P91 钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的表面。

P91 钢的使用环境为：温度在 600°C，水蒸汽的含量为 25%（体积百分比）。

实施例 3：固体粉末混合物的组成：氧化钇（Y_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

浆料的制备，先将 100g 按重量百分比为 65%氧化钇（Y_2O_3）粉和 35%铝粉加入 60mL 模数为 2.9，密度为 1.5g/cm^3 的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：T91 钢管样品，将料浆注入 T91 钢管后自然附着在钢管内壁。于烘箱中 20°C 下 1 小时后，在 85°C 温度下 2.5 小时烘干。干燥后的 T91 钢管放入充入体积比为 60%氦气（纯度≥99.99%）和 40%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：800°C；保温时间：24 小时；然后气氛炉断电，T91 钢管于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的表面。

T91 钢的使用环境为：温度在 750 °C，水蒸汽的含量为 40%（体积百分比）。

实施例 4：固体粉末混合物的组成：氧化钇（Y_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

浆料的制备，先将 100g 按重量百分比为 70%氧化钇（Y_2O_3）粉和 30%铝粉加入 20mL 模数为 2.8，密度为 1.2g/cm^3 的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：P91 钢样品尺寸为 10×15×3 毫米，采用手工刷涂法，将 P91 钢样品表面涂敷上述方法制备的料浆，于烘箱中 25°C 下 3 小时后，在 90°C 温度下 2 小时烘干。干燥后的 P91 钢放入充入体积比为 85%氩气（纯度≥99.99%）和 15%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：780°C；保温时间：30 小时；然后气氛炉断电，P91 钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的表面。

P91 钢的使用环境为：温度在 600°C，水蒸汽的含量为 25%（体积百分比）。

实施例 5：固体粉末混合物的组成：氧化镧（La_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

浆料的制备，先将 100g 按重量百分比为 99%氧化镧（La_2O_3）粉和 1%铝粉加入 50mL 模数为 2.6，密度为 1.3g/cm^3 的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：T91 钢样品尺寸为 10×15×3 毫米，采用手工刷涂方式，将 T91 钢

样品表面涂敷上述方法制备的料浆，然后于烘箱中30°C下1小时后，再于100°C下2小时烘干。干燥后的T91钢放入充入体积比为95%氩气（纯度≥99.99%）和10%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：690°C；保温时间：40小时。然后气氛炉断电，T91钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的T91钢表面。

T91钢的使用环境为：温度在500°C，水蒸汽的含量为5%（体积百分比）。

实施例6：固体粉末混合物的组成：氧化镧（La_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4毫米。

浆料的制备，先将100g按重量百分比为99.5%氧化镧（La_2O_3）粉和0.5%铝粉加入60mL模数为2.4，密度为1.1g/cm^{3}的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：P91钢样品尺寸为10×15×3毫米，采用浸涂方式，将P91钢样品表面涂敷上述方法制备的料浆，然后于烘箱中10°C下4小时后，再于70°C下4小时烘干。干燥后的P91钢放入充入体积比为80%氦气（纯度≥99.99%）和20%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：600°C；保温时间：48小时。然后气氛炉断电，P91钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的P91钢表面。

P91钢的使用环境为：温度在600°C，水蒸汽的含量为25%（体积百分比）。

实施例7：固体粉末混合物的组成：氧化镧（La_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4毫米。

浆料的制备，先将100g按重量百分比为65%氧化镧（La_2O_3）粉和35%铝粉加入10mL模数为2.9，密度为1.5g/cm^{3}的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：T91钢管样品，将料浆注入T91钢管后自然附着在钢管内壁。于烘箱中20°C下1小时后，在85°C温度下2.5小时烘干。干燥后的T91钢管放入充入体积比为60%氦气（纯度≥99.99%）和40%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：800°C；保温时间：24小时；然后气氛炉断电，T91钢管于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的表面。

T91钢的使用环境为：温度在750°C，水蒸汽的含量为40%（体积百分比）。

实施例8：固体粉末混合物的组成：氧化镧（La_2O_3）纯度≥99.00%、粒度≤30微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4毫米。

浆料的制备，先将100g按重量百分比为75%氧化镧（La_2O_3）粉和25%铝粉加入45mL模数为2.5，密度为1.4g/cm^{3}的硅酸钠水溶液中，搅拌均匀制备成料浆。

本实施例具体数据为：T91钢样品尺寸为10×15×3毫米，采用手工刷涂方式，将T91钢

样品表面涂敷上述方法制备的料浆，然后于烘箱中 25°C 下 3 小时后，再于 90°C 下 3 小时烘干。干燥后的 T91 钢放入充入体积比为 78%氩气（纯度≥99.99%）和 22%水蒸汽混合气体的气氛炉中；加热温度：750°C；保温时间：35 小时。然后气氛炉断电，T91 钢于该炉中自然冷却至室温；炉冷至室温后取出试样，用蒸馏水清洗样品除去表面固体粉末，即形成富含铬和少量稀土氧化物的 T91 钢表面。

T91 钢的使用环境为：温度在 650°C，水蒸汽的含量为 38%（体积百分比）。

权 利 要 求 书

1．一种提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于，包括以下步骤：

1）.制备浆料，将按重量百分比为 0.5～35%的铝粉和 65-99.5%稀土氧化物中加入模数为 2.4~2.9，密度为 1.1~1.5g/cm^3 的硅酸钠水溶液，搅拌均匀制备成料浆；

2）.将步骤 1）制备好的料浆涂敷于 T91/P91 钢表面；

3）.干燥，将步骤 2）中涂敷完毕的 T91/P91 钢在 10～30 °C 的烘箱中干燥 1～4 小时，然后在 70～100 °C 下干燥 1～4 小时；

4）.将步骤 3）中干燥后的 T91/P91 钢在充入惰性气体和水蒸汽混合气体的气氛炉中于 600-800 °C 下保温 24-48 小时；然后气氛炉断电，T91/P91 钢于该炉中自然冷却至室温；

5）.清除 T91/P91 钢表面附着粉末，即得表面成份含铬和稀土氧化物的 T91/P91 钢。

2. 根据权利要求 1 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述步骤 1）和 2）的浆料中的铝粉和稀土氧化物组成的固体组分与硅酸钠水溶液按照每 100g 固体组分：10～60mL 硅酸钠水溶液比例配制。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述稀土氧化物纯度≥99.00%，粒度≤30 微米；铝粉纯度≥99.00%、粒度≤0.4 毫米。

4. 根据权利要求 3 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述稀土氧化物为 Y_2O_3 或 La_2O_3。

5. 根据权利要求 1 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述步骤 2）中的料浆涂敷为手工刷涂或浸涂方式，或将料浆注入 T91/P91 钢管后自然附着在钢管内壁。

6. 根据权利要求 1 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述步骤 4）中的惰性气体和水蒸汽混合气体中按体积比惰性气体含量为 60%-95%，水蒸汽含量为 5-40%。

7. 根据权利要求 1 或 6 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述惰性气体为纯度≥99.99%的氩气或纯度≥99.99%的氦气。

8. 根据权利要求 1 所述的提高 T91/P91 钢在高温水蒸汽中抗氧化的预处理方法，其特征在于：所述步骤 5）中的清除 T91/P91 钢表面附着粉末采用蒸馏水冲洗干净即可。

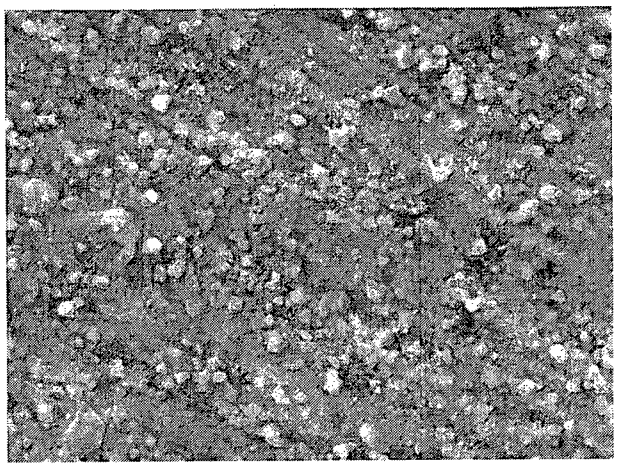

图 1

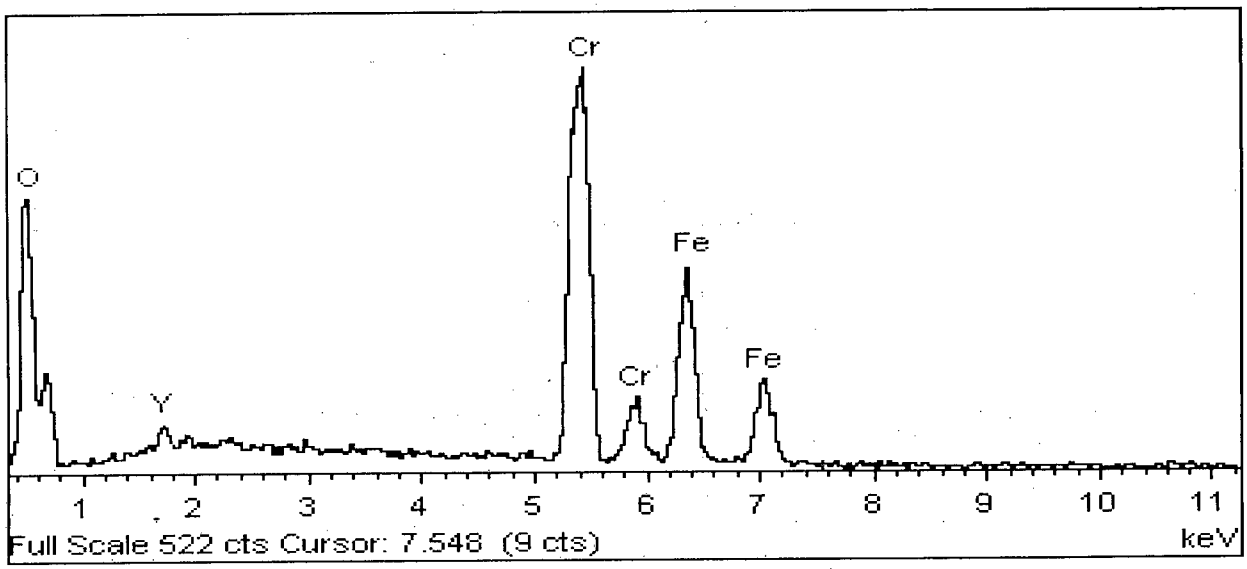
O
Y
Cr
Cr
Fe
Fe
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Full Scale 522 cts Cursor: 7.548 (9 cts)
keV

图 2

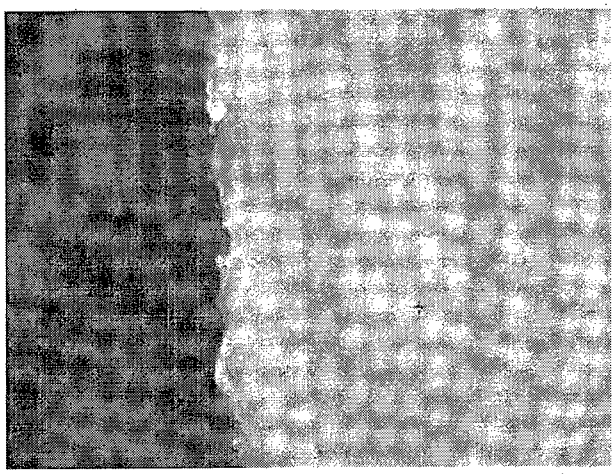

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/000243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C24/08 （2006.01）i

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: C23C

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)

CNPAT, CNKI, WPI,EPODOC: Al, aluminum, RE, rare earth, La2O3, Y2O3, Ce2O3, Na2SiO3, antioxidant, antioxidation, water vapour, slurry

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN101775599A (SHANDONG ELECTRIC POWER RES IN), 14 July 2010 (14.07.2010), claims 1-8	1-8
A	US20090297718A1 (GENERAL ELECTRIC CO), 03 Dec. 2009 (03.12.2009), see abstract, example 1, claims 1-12	1-8
A	EP0459637B1 (APV CORP LTD), 07 Dec. 1994 (07.12.1994), the whole document	1-8
A	CN1867699A (SIEMENS AG), 22 Nov. 2006（22.11.2006）， the whole document	1-8
A	GAO, HONGXIA, et al., Rare Earth Slurry Aluminizing Method and Performance, Mechanical Engineer, 1999, No. 9, pages 55-56	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 Apr. 2011（19.04.2011）	**26 May 2011 (26.05.2011)**
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 ZHANG, LI Telephone No. (86-10)62085009

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/000243

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US20090297718A1	2009-12-03	NONE	
EP0459637B1	1994-12-07	EP0459637A	1991-12-04
		JP6228769A	1994-08-16
		DE69105623E	1995-01-19
		US5593726A	1997-01-14
		DE69105623T	1995-04-20
		AT115196T	1994-12-15
CN1867699A	2006-11-22	EP1524334A1	2005-04-20
		WO2005042802A1	2005-05-12
		EP1673490A1	2006-06-28
		US2007065675A1	2007-03-22
		JP2007508455T	2007-04-05
		RU2334022C2	2008-09-20
		CN100572601C	2009-12-23
		CA2542763C	2010-04-06
		AT497549T	2011-02-15
		RU2006116893A	2007-11-27
CN101775599A	2010-07-14	CN101775599B	2011-04-13

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/000243

A. 主题的分类

C23C24/08 （2006.01）i

按照国际专利分类(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: C23C

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）)

CNPAT, CNKI, WPI,EPODOC: 铝，铝粉，稀土，硅酸钠，水玻璃，抗氧化，渗铝，蒸汽管道，铁素体钢，料浆，浆料，Al, aluminum, RE, rare earth, La2O3, Y2O3, Ce2O3, Na2SiO3, antioxidant, antioxidation, water vapor, water vapour, slurry

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
P, X	CN101775599A（山东电力研究院），14. 7 月 2010（14.07.2010），权利要求 1-8	1-8
A	US20090297718A1 (GENERAL ELECTRIC CO), 03. 12 月 2009 (03.12.2009), 参见摘要，实施例 1，权利要求 1-12	1-8
A	EP0459637B1 (APV CORP LTD), 07. 12 月 1994 (07.12.1994), 全文	1-8
A	CN1867699A（西门子公司）22. 11 月 2006（22.11.2006），全文	1-8
A	高红霞等，稀土料浆渗铝工艺及性能，机械工程师，1999 年第 9 期，第 55-56 页	1-8

☐ 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（如具体说明的）

"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	国际检索报告邮寄日期
19. 4 月 2011（19.04.2011）	**26.5 月 2011 (26.05.2011)**

ISA/CN 的名称和邮寄地址：
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号：　(86-10)62019451

受权官员
张莉
电话号码：(86-10) **62085009**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/000243

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US20090297718A1	2009-12-03	无	
EP0459637B1	1994-12-07	EP0459637A	1991-12-04
		JP6228769A	1994-08-16
		DE69105623E	1995-01-19
		US5593726A	1997-01-14
		DE69105623T	1995-04-20
		AT115196T	1994-12-15
CN1867699A	2006-11-22	EP1524334A1	2005-04-20
		WO2005042802A1	2005-05-12
		EP1673490A1	2006-06-28
		US2007065675A1	2007-03-22
		JP2007508455T	2007-04-05
		RU2334022C2	2008-09-20
		CN100572601C	2009-12-23
		CA2542763C	2010-04-06
		AT497549T	2011-02-15
		RU2006116893A	2007-11-27
CN101775599A	2010-07-14	CN101775599B	2011-04-13