

(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
2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/218949 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23D 5/04 (2006.01) *C03C 8/14* (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/086505
- (22) 国际申请日: 2019 年 5 月 11 日 (11.05.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810451926.0 2018年5月12日 (12.05.2018) CN
- (71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (72) 发明人: 闫东明(YAN, Dongming); 中国浙江省杭州市余杭塘路866号, Zhejiang 310058 (CN)。刘毅(LIU, Yi); 中国浙江省杭州市余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。黄之昊(HUANG,

Zhihao); 中国浙江省杭州市余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 浙江杭州金通专利事务所有限公司(ZHEJIANG HANGZHOU JINTONG PATENT AGENCY CO., LTD); 中国浙江省杭州市下城区武林广场 8 号省科协大楼 19 层, Zhejiang 310003 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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。

(54) Title: METAL ANTICORROSIVE COATING, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种金属防腐涂层、其制备方法和用途

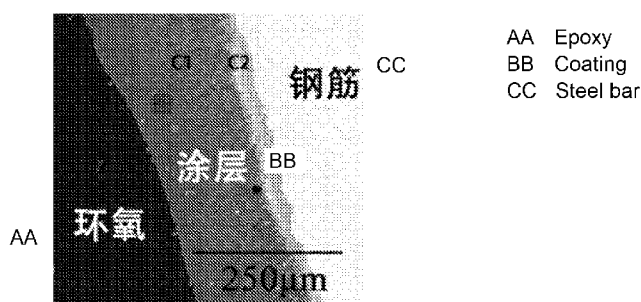


图 2

(57) Abstract: A metal anticorrosive coating, having a two-layer structure comprising an outer layer of an enamel coating and an inner layer of a base oxide coating. The metal oxide content of the base oxide coating decreases from the inner layer to the outer layer. The enamel coating in the outer layer comprises, by weight, 1-40 parts of silicon, 1-30 parts of sodium, 1-20 parts of potassium, 2-20 parts of calcium, 0.5-15 parts of fluorine, 0.3-10 parts of cobalt, 0.2-10 parts of nickel, 1-18 parts of boron, 0.5-10 parts of phosphorus, and 0.1-8 parts of magnesium, the balance being oxygen. The base oxide coating in the inner layer comprises a base metal and oxygen.

(57) 摘要: 一种金属防腐涂层, 其具有双层结构, 包括外层的搪瓷涂层和内层的基体氧化物涂层, 其中, 基体氧化物涂层的金属氧化物含量由内层向外层递减。外层的搪瓷涂层的成分按重量计包括硅1~40份, 钠1~30份, 钾1~20份, 钙2~20份, 氟0.5~15份, 钴0.3~10份, 镍0.2~10份, 硼1~18份, 磷0.5~10份, 镁0.1~8份, 其余为氧; 内层的基体氧化物涂层的成分包括基体金属和氧。

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种金属防腐涂层、其制备方法和用途

技术领域

本发明属于金属防腐材料领域，尤其涉及一种金属防腐涂层、其制备方法和用途。

背景技术

进入 21 世纪，中国已经迈入沿海经济大发展的时代，将会有大批海港码头、跨海桥梁、隧道等会使用钢筋混凝土结构。其中，钢筋被锈蚀的问题是影响钢筋混凝土耐久性的一项主要因素。不仅在海边，在盐碱地区的电线杆、潮湿环境下的管桩、桥墩等钢混结构也都会遭到锈蚀的影响。因此，对恶劣环境中（如酸雨、海洋环境、除冰盐、高低温环境、潮湿环境等）的钢筋混凝土建筑结构，必须采取有效的防腐措施，以保证建筑达到设计使用的寿命。

无机涂层包括磷酸盐涂层、硅酸盐涂层、搪瓷涂层等。其中搪瓷涂层在制作过程中必然要经过烧结的过程，而烧结会产生两个先天缺点：1）涂层与基体金属热膨胀系数无法实现协调一致，使得涂层与基体金属的变形不一致，进而造成涂层产生裂缝；2）烧结中水汽蒸发造成的通孔。所述的基体金属的指需要防腐的金属，例如，钢筋、铝板、铜板等。所述的协调一致是指涂层的热膨胀系数等于或适当大于基体金属的热膨胀系数，随基体金属热膨胀系数的变化而变化，才能确保涂层在高温下不产生裂缝，提高涂层的耐腐蚀性能。

现有技术中，有的技术仅针对热膨胀系数问题，有的技术仅针对通孔问题，但是，到目前为止热膨胀问题和通孔问题都还没有很好地解决，更没有能够同时解决这两个问题的技术方案被报道。此外，金属防腐涂层的普适性问题也未见相关研究报道，所述的普适性问题是指如何使得一种金属防腐涂层能够适应不同种类或不同型号的金属的热膨胀系数。众所周知，不同金属的热膨胀系数差别很大，例如镁的热膨胀系数是 $24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，而铁的热膨胀系数仅有 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，现有技术的金属防腐涂层无法适用于热膨胀系数差别较大的各种金属。

中国专利 CN106116438A 公开了一种磷酸镁基钢筋防护涂层材料及其制备方法，此涂层是以酸碱中和反应为基础形成化学键而产生强度的胶凝材料。但是成本高昂并且耐腐蚀的性能也并不优越。中国专利 CN105131660B 公开了一种钢筋防腐涂料及其涂覆方法，其中通过引入纤维使得防腐涂层在断裂过程中吸收能量从而达成延缓开裂的目的。中国专利 CN105238105B 公开了一种用于钢筋防腐的韧性涂料及其涂覆方法，其中通过加入长石粉，粘土，氟石等原料使得涂层有突出的抗腐蚀能力，极高的韧性以及较高的耐久性。中国专利 CN105819691A 公开了一种用于钢筋防腐的小孔径无机涂层及其涂覆方法，这使得防腐涂层的内部孔径减小从而提升防腐性能。中国专利 CN105585883B 公开了一种用于钢筋防腐的低温烧结涂料及其涂覆方法，这使得涂层在 400-550 度的温度中可以烧结。中国专利 CN 105670366 公开了一种用于钢筋防腐的低通孔率涂层及其涂覆方法，这使得涂层的通孔率得到降低，从而起到提升防腐性能的作用。2014 年阳东方在其硕士论文《钢筋表面防腐蚀与增强钢筋 / 水泥结合力的玻璃涂层研究》中提及了一种耐腐蚀的玻璃涂层，其具有良好

的耐腐蚀性以及混凝土的粘结力。但是以上的专利主要关注涂层配方的改进，并没有对涂层的结构进行优化改进，而涂层结构对材料的耐腐蚀性能起着决定性作用，因此，上述专利中对于耐腐蚀性能没有革命性的提升。

美国专利 US7901769B2 和 US8679389B2 公开了一种用于钢筋瓷釉的防腐玻璃涂层，其热膨胀系数范围为 $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ($12.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 13.5\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)，但是这种涂层的热膨胀系数跨度范围过小，其跨度范围仅为 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，不能从根本上解决钢筋和涂层的热膨胀系数的差异对涂层耐腐蚀性能不利影响的问题。市场上的钢筋因为制造工艺、批次、烧结温度的不同，而使得钢筋的热膨胀系数会在 $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 14.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之间变化，以上的涂层的热膨胀系数范围过小，不能适用于热膨胀系数大于 $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的钢筋，因此不具有普适性，不能适用于不同型号的钢筋。如果涂层的热膨胀系数小于钢筋的热膨胀系数，那么在烧结的过程中涂层会发生和钢筋不协调的变形（钢筋的变形大于涂层的变形），进而在涂层上就会产生小裂缝。众所周知，对于防腐涂层而言，涂层上的任何小裂缝都会造成耐腐蚀性能的下降，甚至会加速腐蚀的进行，所以涂层的热膨胀系数一定不能小于基体金属的热膨胀系数，否则就会导致涂层上产生裂缝；同时涂层的热膨胀系数也不能比基体金属的热膨胀系数大很多，这是因为当涂层的热膨胀系数过大时，涂层内会产生较大的面内压应力，从而导致涂层翘曲失稳从而剥落。涂层的剥落也必然会导致涂层的耐腐蚀能力极速下降。以上所述的美国专利具体说明，当使用的基体钢筋的热膨胀系数在 $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以及 $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 14.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的范围时，此时美国专利中的涂层的热膨胀系数仅在 $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，所以涂层没有与钢筋达到协调一致，从而会发生涂层开裂的不良后果。

因此，涂层的热膨胀系数与基体金属的热膨胀系数需要达到协调一致，也就是涂层的热膨胀系数等于或适当大于基体金属的热膨胀系数，随基体金属热膨胀系数的变化而变化，才能确保涂层在高温下不产生任何小裂缝，提高涂层的耐腐蚀性能。

综上所述，现有技术对于金属防腐涂层有两个问题尚未解决：第一个问题是不同的金属热膨胀系数的差别很大，如镁的热膨胀系数是 $24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，而铁的热膨胀系数仅有 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。这导致同一种金属防腐涂层的热膨胀系数无法实现与镁和铁的协调一致，也就无法通过同一种金属防腐涂层来适应不同基体金属的防腐，也就是现有技术的涂层不具有普适性。第二个问题是同一种金属因为生产工艺等原因使得自身热膨胀系数也会有一些差异，比如钢筋的热膨胀系数范围会在 $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 14.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之间变化，以美国专利 US7901769B2 和 US8679389B2 为例，涂层热膨胀系数范围仅为 $12.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，涂层的热膨胀系数跨度范围太小无法包括钢筋的热膨胀系数范围，从而无法适用于所有的钢筋。因此，现有技术无法提供具有普适性、能够适用于各种不同的金属以及金属的不同型号、不同环境下的金属防腐涂层。

发明内容

为了克服现有技术的缺点与不足，本发明所要解决的技术问题是提供一种具有优良耐腐蚀性能的具有双层结构的金属防腐涂层，所述的涂层热膨胀系数范围较大，并且热膨胀系数会根据基体金属的变化而变化，具有普适性、能够适用于各种不同的金属以及金属的不同型号。进一步地，本发明制得的金属防腐涂层可以是致密结构，所述的致密结构为无通孔、闭孔率低于 5% 的结构，使得涂层的耐腐蚀性能进一步提高，涂层中的少许闭孔会使得涂层拥有一定的延展变形能力。现有的金属防腐涂层的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力一般不超过 10 倍，其原因是没有从本质上解决影响金属防腐涂层的问题。本发明从本质上解决了该问题，从而大幅度提高了涂层的耐腐蚀能力，本发明的金属防腐涂层的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力提高 14 倍以上，可以用于更严苛的腐蚀环境。

本发明是通过以下技术方案实现的：

一种金属防腐涂层，所述金属防腐涂层为双层结构涂层，由搪瓷涂层与基体氧化物涂层构成；

所述双层结构中，搪瓷涂层是外层，基体氧化物涂层是内层，所述搪瓷涂层的成分按重量计包括硅 1~40 份，钠 1~30 份，钾 1~20 份，钙 2~20 份，氟 0.5~15 份，钴 0.3~10 份，镍 0.2~10 份，硼 1~18 份，磷 0.5~10 份，镁 0.1~8 份，其余为氧，所述的基体氧化物涂层的成分包括基体金属和氧；

所述双层结构涂层中由内层向外层存在浓度梯度减小的基体金属氧化物。

所述的基体金属是指需要防腐的金属，例如，钢筋、铝板、铜板等，所述的基体氧化物涂层靠近所述的基体金属（参见图 2）。

进一步地，所述双层结构涂层的热膨胀系数与所述基体金属的热膨胀系数协调一致。

所述的协调一致是指所述双层结构涂层的热膨胀系数等于或适当大于所述基体金属的热膨胀系数，随基体金属热膨胀系数的变化而变化，以确保涂层在高温下不产生裂缝，提高涂层的耐腐蚀性能。

众所周知，当涂层的热膨胀系数小于基体金属的热膨胀系数时，涂层上会产生小裂缝，从而导致涂层的耐腐蚀性能急速下降；当涂层的热膨胀系数过大时，又会在涂层中产生面内压应力导致涂层翘曲失稳剥落，也会降低涂层的耐腐蚀性能。所以本发明中的涂层在热膨胀系数上有两个优点：一是本发明中的涂层热膨胀系数的跨度范围大，例如基体金属为铁或钢时，涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 16 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，铁或钢的热膨胀系数范围为 $11.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 14.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，本发明涂层的范围可以包含所有的铁或钢的种类，即使某批钢筋热膨胀系数有所偏差，也能够很好的适应。二是本发明中的涂层的热膨胀系数会随着基体金属的变化而变化，以适应基体金属的热膨胀系数。当基体金属为铁、铜、镁、铝时，双层涂层中的基体氧化物涂层因为含有基体金属氧化物，所以使得整体涂层的热膨胀系数可以随着基体金属的变化而变化，以适应不同的金属。

所述双层结构涂层因为基体金属氧化物浓度从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度减小的变化,使得所述双层结构涂层具有热膨胀系数从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度增大的变化。此外,热膨胀系数梯度涂层可以有效促进金属元素的迁移,是基体金属元素与氧元素反应,形成相应的基体金属氧化物,从而形成基体氧化物涂层。这样可以保证双层结构涂层与基体金属的粘结性能,也可以使得双层结构涂层的热膨胀系数会随着基体金属的变化而变化。双层结构涂层的特定元素组成(1~40份硅元素、1~30份钠、1~20份钾、2~20份钙、0.5~15份氟、1~18份硼元素、0.3~10份钴、0.2~10份镍、0.5~10份磷、0.1~8份镁元素、其余的氧元素)首先是形成整个涂层的骨架和基础,同时可以调节双层结构涂层的热膨胀系数,使热膨胀系数的范围跨度可以保证在 $6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 左右(如基体金属为铁时,涂层的热膨胀系数的范围为 $10\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}\sim 16\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,此时涂层的热膨胀系数范围跨度为 $6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;基体金属为铜时,涂层的热膨胀系数的范围为 $13\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}\sim 20\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,涂层的热膨胀系数范围跨度为 $7\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)。进一步的按上述份数的硅、钠、钾、钙、氟、硼、钴、镍、磷、镁、氧元素也可以有效降低反应体系的熔点,提高物质扩散速度,促进多种原料界面之间的接触与反应。并且这些元素可以与基体氧化物涂层中的基体金属氧化物反应,形成氧化物,这些氧化物的化学键都很强,这就有效促进金属元素的迁移,从而可以使得搪瓷涂层与基体氧化物涂层的粘结强度增加。同时因为搪瓷涂层以及基体氧化物涂层的存在,使得双层结构涂层的热膨胀系数会随着基体金属的变化而相应变化。同时由于以上的元素消耗了部分氧元素,这也导致了整体涂层的基体金属氧化物的浓度会呈现从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度减少的结果,也就导致了涂层的热膨胀系数会从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度增大的结果,从而解决了金属防腐涂层的普适性问题。

进一步地,所述的双层结构涂层为致密结构。所述的致密结构为无通孔,闭孔率低于5%的结构。无通孔是指没有从搪瓷涂层表面到基体金属表面的贯通孔,闭孔率低于5%是指闭孔(非贯通孔)的横截面积与涂层总横截面积的比例不大于5%。众所周知,在搪瓷涂层的制备过程中,烧结是必需的步骤。而在烧结过程中,因为水分蒸发,金属制品中的杂质高温反应生成气体等因素的影响,会导致涂层中极易出现通孔。本发明的双层结构涂层因为按特定比例加入硅、钠、钾、钙、氟、钴、镍、硼、磷、镁、氧元素(按重量计,硅1~40份,钠1~30份,钾1~20份,钙2~20份,氟0.5~15份,钴0.3~10份,镍0.2~10份,硼1~18份,磷0.5~10份,镁0.1~8份,其余为氧),使涂层具有双层热膨胀系数梯度结构,所以不会出现通孔,也同时使得涂层的闭孔率低于5%。无通孔和低闭孔率这两点可以使得涂层结构的耐腐蚀性能进一步提高,涂层中的少许闭孔会使得涂层拥有一定的延展变形能力。

进一步地,所述的基体氧化物涂层中的基体金属的含量为40~85份,其余为氧。

进一步地,所述搪瓷涂层的成分包括硅2~30份,优选为3~15份;钠2~20份,优选为7~16份;钾2~15份,优选为3~10份;钙4~16份,优选为5~11份;氟2~10份,

优选为 3~7 份；钴 0.5~7 份，优选为 1~4 份；镍 0.3~8 份，优选为 0.5~4 份；硼 2~10 份，优选为 2.5~8 份；磷 0.8~6 份，优选为 1~4 份；镁 0.2~5 份，优选为 0.5~2 份；其余为氧。

所述的基体金属选自铁、钢、铜、铜合金、铝、铝合金、镁、镁合金；当基体金属为铁或钢时，所述双层结构涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为铜或铜合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为铝或铝合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 26 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为镁或镁合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，所述硅、钠、钾、钙、氟、钴、镍、硼、磷、镁、氧元素采用能谱仪（EDS）来测定，具体方法为：EDS 测试采用能谱仪进行测试，首先将样品表面磨平抛光，并在表面喷镀金膜使其导电并粘贴导电胶带，调节加速电压值 10~40kV，死时间为 15~45%，测量时间定为 50~400s，将样品放入样品腔中，设置参数后抽真空使得聚焦清晰，选择需要元素分析的区域并维持位置，使用点扫描、面扫描、线扫描进行元素分析。

进一步地，所述搪瓷涂层成分的来源选自瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，优选为 60~75 份；热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，优选为 10~25 份；助熔剂的含量为 1~20 份，优选为 5~12 份；粘合剂的含量为 0.5~12 份，优选为 2~6 份，所述的含量以重量计。

所述搪瓷涂层中，40~90 份瓷釉粉末是整个搪瓷涂层的基础，热膨胀调节剂，粘合剂和助熔剂的加入使得搪瓷涂层在烧结过程中可以与基体氧化物涂层粘结紧密，形成双层热膨胀系数梯度结构，并且涂层整体结构致密。进一步的，5~40 份热膨胀调节剂、1~20 份助熔剂、0.5~12 份粘合剂的加入可以有效调控瓷釉粉末，粘结剂以及助熔剂的热膨胀系数，从而使搪瓷涂层从内到外具有热膨胀系数梯度，以达到协同均匀膨胀和收缩的目的，从而有效避免搪瓷涂层升温和降温过程中由于应力不均导致膨胀或收缩开裂以及脱落。正是由于热膨胀系数从内到外梯度的变化，也就使得涂层不会因为内外部应力不均匀而造成膨胀或收缩开裂。同时热膨胀调节剂的加入使得双层结构涂层的热膨胀系数的范围跨度可以保证在 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 左右（如基体金属为铁时，涂层的热膨胀系数为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，此时涂层的热膨胀系数范围跨度为 $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；基体金属为铜时，涂层的热膨胀系数为 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，涂层的热膨胀系数范围跨度为 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）。同时，5~40 份热膨胀调节剂、1~20 份助熔剂、0.5~12 份粘合剂的加入可以有效降低反应体系的熔点，提高物质扩散速度，促进多种原料界面之间的接触与反应，使得搪瓷涂层的烧结温度降低并且与基体氧化层的粘结力增加。进一步的，可以使得搪瓷涂层与基体氧化物涂层在烧结过程中发生反应，形成较强的化学键，这就有效促进金属元素的迁移，从而使得搪瓷涂层与基体氧化物涂层的粘结紧密并且基体氧化物涂层与基体金属的粘结紧密。本发明的瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂作为一个整体的协同作用使得生成搪瓷涂层以及基体氧化物涂层，这两层的存在使得

双层结构涂层的热膨胀系数会随着基体金属的变化而相应变化。同时由于粘合剂会消耗了部分基体金属氧化物,这也导致了整体涂层的基体金属氧化物的浓度会呈现从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度减少的结果,也就导致了涂层的热膨胀系数会从基体氧化物涂层向搪瓷涂层梯度增大的结果。从而解决了涂层的普适性问题。

进一步地,所述瓷釉粉末的元素含量为:硅 1~40 份,优选为 2~15 份;钠 1~20 份,优选为 3~12 份;钾 1~23 份,优选为 4~13 份;钙 1~18 份,优选为 3~11 份;硼 0~10 份,优选为 0~5 份;磷 0.8~10 份,优选为 1~5 份;优选的,所述瓷釉粉末的粒径为 1000~2000 目,优选目数为 1200~1800 目。这种瓷釉粉末中不含汞、铅等有毒物质,并且熔点较低,可以大大降低涂层的烧结温度,从而减少金属因高温而造成的性能下降。

进一步地,所述瓷釉粉末中,硅氧化物含量占 3~39 份,钠氧化物含量占 3~28 份,钾氧化物含量占 1~25 份,氧化硼含量占 0~15 份,磷氧化物含量占 0.5~10 份,所述的含量以重量计。

进一步地,所述的硅氧化物选自氧化硅、二氧化硅、过氧化硅的一种或多种。

进一步地,所述的钠氧化物选自氧化钠,过氧化钠,氢氧化钠的一种或多种。

进一步地,所述的钾氧化物选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾的一种或多种。

进一步地,所述的磷氧化物选自三氧化二磷、五氧化二磷的一种或多种。

进一步地,所述热膨胀调节剂选自硅酸钠、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁、四硼酸钠、四硼酸钾、硼酸钙、硼酸钡、硼酸锂中的一种或几种。

进一步地,所述助熔剂选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸铯、碳酸锂、碳酸钙、碳酸钡、氟化钙、氟化镁、氟化钾中的一种或几种。

进一步地,所述粘合剂选自一氧化钴、三氧化二钴、一氧化镍、三氧化二镍中的一种或几种。

进一步地,所述双层结构涂层的厚度不小于 40 μm ;优选的,所述双层结构涂层的厚度不小于 50 μm 。

进一步地,所述搪瓷涂层的厚度为 40~320 μm ,基体氧化物涂层的厚度为 10~50 μm 。如果厚度小于 40 μm ,那么涂层的耐腐蚀能力会有明显的削弱。如果厚度超过 400 μm ,那么涂层的内应力会过大导致涂层内部裂缝的生成,也会降低涂层的耐腐蚀能力。

进一步地,当所述双层结构涂层应用于钢筋防腐时,所述的基体金属为钢,所述双层结构涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,所述双层结构涂层的极限拉应变(ultimate tensile strain)为 1200~2300 微应变($\mu\epsilon$),优选为 1400~2200 微应变($\mu\epsilon$)。这是因为本发明的双层结构涂层是由特定比例的硅、钠、钾、钙、氟、钴、镍、硼、磷、镁、氧元素组成的(按重量计,硅 1~40 份,钠 1~30 份,钾 1~20 份,钙 2~20 份,氟 0.5~15 份,钴 0.3~10 份,镍 0.2~10 份,硼 1~18 份,磷 0.5~10 份,镁 0.1~8 份,其余为氧),这些元素在烧结过程中会形成双层结构涂层,正是因为双层的结构,能够扩大了极限拉应变

的范围，并且适应于钢筋。同时涂层中存在的少量闭孔（闭孔率低于 5%）也能够使得涂层具有更好的延展性能，同时也就提升了涂层的极限拉应变。从中国专利 CN105238105B 中可以得知，建筑钢筋设计时规定的最大应变值范围是：1286-2175 微应变（ $\mu\epsilon$ ），其中 HPB300 级钢筋的最大应变值最小，HRB500 级钢筋最大。众所周知建筑设计强度值往往会比建筑实际使用时的强度值有所提高，即所谓的设计富余值，所以建筑钢筋实际使用时的应变值往往不会达到设计的最大值。而本发明的极限拉应变值为 1200~2300 微应变（ $\mu\epsilon$ ），包括了所有建筑用钢筋的最大应变值的范围，所以理论上可以认为涂层能够与钢筋协同变形，也就意味着在正常工作状态下，涂层都不会开裂，能够拥有极优的耐腐蚀能力。

进一步地，当所述双层结构涂层应用于金属防腐时，所述双层结构涂层烧结在金属上之后，使得所述金属的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力提高 14 倍以上。现有的金属防腐涂层的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力一般不超过 10 倍，其原因是没有从本质上解决影响金属防腐涂层的问题。本发明从本质上解决了该问题，从而大幅度提高了涂层的耐腐蚀能力，本发明的金属防腐涂层的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力提高 14 倍以上，可以用于更严苛的腐蚀环境。

本发明的第二个目的是提供一种金属防腐涂层和带有金属防腐涂层的金属制品的制备方法，包括如下步骤：

- 1) 第一次研磨：称量瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，优选为 60~75 份；热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，优选为 10~25 份；助熔剂的含量为 1~20 份，优选为 5~12 份；粘合剂的含量为 0.5~12 份，优选为 2~6 份，所述的含量以重量计。并研磨成粉末。
- 2) 制备混料：将上述 4 种原料与水混合搅拌得到混料；
- 3) 第二次研磨：将步骤 2) 得到的混料干燥后研磨成粉末；
- 4) 高温反应：将步骤 3) 得到的混料在 520~720℃的高温炉中反应 10~20 分钟；
- 5) 第三次研磨：将高温反应后的混料研磨，得到涂层粉末；
- 6) 涂覆：将步骤 5) 得到的涂层粉末涂覆在基体金属上；
- 7) 烧结：将步骤 6) 得到的涂覆有粉末的基体金属高温烧结，得到金属防腐涂层和带有金属防腐涂层的金属制品。

进一步地，步骤 6) 的涂覆方法可以采用静电喷涂方法，其中静电电压为 30~90 千伏，电流为 20~80 微安，出粉量为 200~700 克每分钟，喷涂距离为 10~30 厘米；

进一步地，步骤 7) 的烧结参数为：温度为 500~620℃，烧结时间为 10~20 分钟，升温速率为每分钟 5~15℃。

进一步地，所述的基体金属选自铁、钢、铜、铜合金、铝、铝合金、镁、镁合金。

进一步地，所述基体氧化物涂层中的基体金属的含量为 40~85 份，其余为氧。

进一步地，所述的搪瓷涂层是由加入的瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂组成，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，助熔剂的含量为 1~20 份，粘合剂的含量为 0.5~12 份。对应的元素含量：硅为 2~30 份，钠 2~20 份，钾 2~15 份，钙 4~16 份，氟 2~10 份，钴 0.5~7 份，镍 0.3~8 份，硼 2~10 份，磷 0.8~6 份，镁 0.2~5 份，其余为氧。所述含量以重量计。

进一步地，所述的瓷釉粉末是由加入的硅氧化物，钠氧化物，钾氧化物，氧化硼，磷氧化物组成，硅氧化物含量占 3~39 份，钠氧化物含量占 3~28 份，钾氧化物含量占 1~25 份，氧化硼含量占 0~15 份，磷氧化物含量占 0.5~10 份。对应的元素含量：硅 1~40 份，钠 1~20 份，钾 1~23 份，钙 1~18 份，硼 0~10 份，磷 0.8~10 份，所述的含量以重量计。优选的，所述瓷釉粉末的粒径为 1000~2000 目，优选目数为 1200~1800 目。

进一步地，所述的硅氧化物选自氧化硅、二氧化硅、过氧化硅的一种或多种。

进一步地，所述的钠氧化物选自氧化钠、过氧化钠、氢氧化钠的一种或多种。

进一步地，所述的钾氧化物选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾的一种或多种。

进一步地，所述的磷氧化物选自三氧化二磷、五氧化二磷的一种或多种。

进一步地，所述热膨胀调节剂选自硅酸钠、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁、四硼酸钠、四硼酸钾、硼酸钙、硼酸钡、硼酸锂中的一种或几种。

进一步地，所述助熔剂选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸铋、碳酸锂、碳酸钙、碳酸钡、氟化钙、氟化镁、氟化钾中的一种或几种。

进一步地，所述粘合剂选自一氧化钴、三氧化二钴、一氧化镍、三氧化二镍中的一种或几种。

进一步地，所述双层结构涂层的厚度不小于 40 μm ；优选的，所述双层结构涂层的厚度不小于 50 μm 。

进一步地，所述搪瓷涂层的厚度为 40~320 μm ，基体氧化物涂层的厚度为 10~50 μm 。

本发明的第三个目的是提供一种金属制品，所述的金属制品包括如前所述任意一种金属防腐涂层。

进一步地，所述的金属制品选自铁制品、钢制品、铜制品、铝制品。所述的金属制品可以是各种形状，例如铁制品的形状包括但不限于板状、棍状、棒状等。

本发明的第四个目的是提供所述的金属防腐涂层、所述的金属制品在防腐中的用途，可应用于民用建筑、管道、地下管廊、海洋采油平台、盐碱地基建、新能源发电等多个领域。

本发明与现有技术相比，具有如下的有益效果：

本发明不仅关注于从材料本身的优化来提升涂层性能，同时通过引入双层涂层结构来优化性能。本发明不仅从涂层热膨胀系数角度来使得涂层能够适应不同金属的热膨胀系数，同时也从涂层结构的角度来使得涂层致密无通孔，闭孔率低于 5%，这两个方面使涂层由量变产生质变，耐腐蚀性能是 CN105131660B 专利的 5 倍，CN105238105B 专利的 2.5 倍，

CN105585883B 专利的 2 倍, CN105670366B 专利的 1.5 倍, CN105819691A 专利的 1.4 倍, 同时是普通裸钢的 14 倍。耐腐蚀性能极其优越 2) 本发明涂层具有双层热膨胀系数梯度结构, 热膨胀系数随着金属氧化物浓度的降低而增高, 从而可以减少涂层中的内应力, 使得涂层与基体金属结合紧密, 不易开裂, 从而能够提升涂层的耐腐蚀性能。3) 本发明中, 热膨胀系数与各种基体金属都能够相互协调, 对于铁、钢、铜、铜合金、铝、铝合金、镁、镁合金等金属, 都会因为基体金属氧化物渗入到涂层当中从而起到调整涂层热膨胀系数的功能。这也就意味着所述涂层可以适用于多种金属, 具有普适性。4) 本发明中, 对于同一种金属, 涂层的热膨胀系数范围跨度大, 可以适用于不同型号与不同环境下的同一金属。5) 本发明中, 解决了搪瓷涂层烧结会有通孔的问题, 本发明的涂层无通孔且闭孔率低于 5%。同时也解决了由于热膨胀系数差异造成的裂缝。之前没有专利同时解决这两方面问题。6) 本发明的涂层所需烧结温度在 500-620°C 之间。此温度范围下烧结金属, 金属的屈服强度下降 2%, 极限强度下降 1.4%, 延伸率下降 3%。7) 本发明的耐磨性好。在实际应用中金属难免遇到各种物体的摩擦和触碰, 提高涂层的耐磨性能, 可以一定程度上保证涂层的完整性。

附图说明

图 1a 是静电喷涂圆钢的宏观图片, 图 1b 是静电喷涂螺纹钢的宏观图片。

图 2 是实施例 1 的局部电镜图片 (标尺为 250 μm)。

图 3 是实施例 1 的局部电镜图片 (标尺为 100 μm)。

具体实施方式

以下实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解, 在阅读了本发明讲授的内容之后, 本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改, 这些等价形式同样落于本发明所附权利要求书所限定的范围。

实施例 1: 制备双层热膨胀系数梯度结构涂层

- 1) 第一次研磨: 称量瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂, 所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份, 优选为 60~75 份; 热膨胀调节剂的含量为 5~40 份, 优选为 10~25 份; 助熔剂的含量为 1~20 份, 优选为 5~12 份; 粘合剂的含量为 0.5~12 份, 优选为 2~6 份, 所述的含量以重量计。并研磨成粉末。
- 2) 制备混料: 将上述 4 种原料与水混合搅拌得到混料;
- 3) 第二次研磨: 将步骤 2) 得到的混料干燥后研磨成粉末;
- 4) 高温反应: 将步骤 3) 得到的混料在 600°C 的高温炉中反应 15 分钟;
- 5) 第三次研磨: 将高温反应后的混料研磨, 得到涂层粉末;
- 6) 涂覆: 将步骤 5) 得到的涂层粉末通过静电喷涂的方式涂覆在基体金属上, 其中静电电压为 80 千伏, 电流为 20 微安, 出粉量为 500 克每分钟, 喷涂距离为 15 厘米;

7) 烧结: 将步骤 6) 得到的涂覆有涂层粉末的基体金属在 530°C 下进行烧结, 烧结时间为 15 分钟, 升温速率为每分钟 7.5°C, 结束后自然降温至室温, 得到金属防腐涂层和带有金属防腐涂层的金属制品。

实施例 1-8 和对比实施例 1-3 的具体步骤如实施例 1, 具体配比 (重量比) 参见表 1

表 1 实施例 1-8 和对比实施例 1-3 的具体成分配比 (重量比) 与制作工艺参数设置

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 实施 例 1	对比 实施 例 2	对比 实施 例 3
	基体 金属	铁或 钢	铁或 钢	铁或 钢	铁或 钢	铁或 钢	铜或 铜合 金	铝或 铝合 金	镁或 镁合 金	铁或 钢	铁或 钢	铁或 钢
瓷釉 粉末	合计	67	40	90	60	75	67	67	67	30	50	67
热膨 胀系 数调 节剂	硅酸 钠	12		3	3		12	12	12		5	12
	硅酸 钾		12	1	3	10				10		
	硅酸 钙		8	1	4					10		
	四硼 酸钠		10							10		
	四硼 酸钾	5	10				5	5	5	10		5
	硼酸 钙					8				10		
助熔 剂	碳酸 钠	5			5		5	5	5	5	10	5
	碳酸 钾		3		5					5		

	碳酸 镁			0.5	10					5		
	氟化 钙	5		0.5		2	5	5	5	5		5
	氟化 钾		5								10	
	氟化 镁	1				3	1	1	1		10	1
粘合 剂	一氧 化钴	3	3	2	3		3	3	3		5	3
	三氧 化二 钴		3		3	1					5	
	氧化 镍	2	3		2		2	2	2			2
	三氧 化二 镍		3	2	2	1					5	
制备 工艺	高温 反应 温度 (°C)	600	520	720	720	520	600	600	600	600	520	600
	高温 反应 时间 (分 钟)	15	10	20	13	17	15	15	15	15	10	10
	电压 (千	80	40	60	30	90	80	80	80	50	40	30

伏)												
电流 (微安)	20	20	40	30	80	20	20	20	20	30	20	10
出气 量 (克 每分 钟)	500	400	600	700	200	500	500	500	500	500	400	900
喷涂 距离 (厘 米)	15	20	25	10	30	15	15	15	15	15	20	10
烧结 温度 (°C)	530	530	530	600	550	530	530	530	530	620	530	680
烧结 时间 (分)	15	10	20	13	17	15	15	15	15	15	10	15
烧结 升温 速率 (°C/ 分 钟)	7.5	5	10	12.5	15	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5	10

表 2 实施例 1-8 和对比实施例 1-3 中瓷釉粉末的成分配比 (质量比)

		实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 实施 例 1	对比 实施 例 2	对比 实施 例 3
硅氧化物	氧化硅	30	15	15	10	9	30	30	30	40		30
	二氧化硅	5	4	20	10	15	5	5	5		30	5
	过氧化硅	4	3	4	19	15	4	4	4			4
钠氧化物	氧化钠	20	4	4	10	15	20	20	20	10	5	20
	过氧化钠	4	20	4	10	3	4	4	4	10	15	4
	氢氧化钠	4	4	3	8	10	4	4	4	10		4
钾氧化物	氧化钾	10	5	10	3	8	10	10	10			10
	碳酸钾	10	10	5	3	8	10	10	10		20	10
	氢氧化钾	5	10	10	2	9	5	5	5			5
磷氧化物	三氧化二磷	4	5	7	10	3	4	4	4	7	10	4
	五氧化二磷	3	5	3	0	5	3	3	3	8		3
	氧化	1	15	10	15	0	1	1	1	15	20	1

	硼											
--	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

表 3 实施例 1-8 和对比实施例 1-3 中搪瓷涂层的元素含量（质量比）

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 实施 例 1	对比 实施 例 2	对比 实施 例 3
硅	7	3	30	4	15	7	7	7	1	50	8
钠	12	7	16	7	2	12	12	12	22	35	5
钾	7	15	10	10	3	7	7	7	17	2	3
钙	8	11	4	16	10	8	8	8	18	1	5
氟	5	3	2	5	7	5	5	5	1	2	9
钴	2	4	1	2	0.5	2	2	2	0	1	15
镍	2	4	0.5	2	8	2	2	2	0	1	15
硼	5	8	2.5	2.5	10	5	5	5	14	1	1
磷	2	4	1	1.5	6	2	2	2	8	1	1
镁	1	2	0.5	5	0.2	1	1	1	0	5	1
氧	49	39	32.5	45	38.3	49	49	49	19	1	37

为了验证本发明的用于钢筋防腐的涂层和涂覆方法的效果，进行了以下试验。

1) 耐磨性实验

按照实施例 1 与对比实施例 1 的涂层工艺，分别在钢板上制作本发明涂层，每个实验组 2 个重复试样，总共 4 个试样。其中对比实施例 1 中的硅、钠、钾、钙、氟、钴、镍、硼、磷、镁、氧元素的含量均不在权利要求书的范围内。参照 ASTM D968-93 的落砂冲刷试验法测试涂层的耐磨性，使用砂为中国 ISO 标准砂。当涂层表面冲刷出一个直径为 2mm 的区域后，停止落砂，并记录所消耗的落砂体积。落砂体积越大，涂层的耐磨性越好。

表 4 耐磨性试验数据

	实施例 1		平均值	对比实施例 1		平均值
	样品 1	样品 2		样品 3	样品 4	
落砂体积 (L)	12.6	12.4	12.5	4.0	4.2	4.1

由表 4 可知：落砂体积的数值上来看，本发明实施例 1 落砂体积平均值为 12.5L，而对比实施例 1 落砂体积平均值为 4.1L。可以看出实施例 1 的涂层的耐磨性远远优于对比实施例 1。

2) 拉伸实验

选择 6 个实验组（实施例 1、2、3 及对比实施例 1、2、3），每组 3 个重复试样，每根涂层钢筋上贴上 3 个电阻应变片。开始实验时钢筋置于拉伸实验机上，测量应变随荷载变化情况，电阻应变片连接应变仪测量涂层钢筋上的应变变化。

表 5 钢筋拉伸试验

		涂层开裂应变值(微应变)			
		测点 1 处	测点 2 处	测点 3 处	平均值
实施例 1	1 号测试钢筋	2099	2100	2090	2096
	2 号测试钢筋	2050	2100	2076	2075
	3 号测试钢筋	2071	2090	2046	2069
实施例 2	1 号测试钢筋	1808	1888	1854	1850
	2 号测试钢筋	1789	1812	1822	1807
	3 号测试钢筋	1866	1843	1823	1844
实施例 3	1 号测试钢筋	1477	1423	1456	1452
	2 号测试钢筋	1508	1488	1478	1491
	3 号测试钢筋	1400	1478	1492	1457
对比实施例 1	1 号测试钢筋	865	872	828	855
	2 号测试钢筋	823	852	843	839
	3 号测试钢筋	847	821	853	840
对比实施例 2	1 号测试钢筋	789	777	761	776
	2 号测试钢筋	750	756	781	762
	3 号测试钢筋	743	762	771	759
对比实施例 3	1 号测试钢筋	698	666	645	670
	2 号测试钢筋	687	677	690	685
	3 号测试钢筋	669	650	666	662

根据上述表 5 实验结果, 实施例 1-3 的三组涂层钢筋随钢筋拉伸开裂时的平均应变值范围为 1200-2300 微应变, 对比实施例 1、2、3 的涂层钢筋的平均应变值范围为 650-850 微应变。因此, 覆有本发明的钢筋防腐用韧性涂料的钢筋可以随同建筑钢筋发生协同拉伸, 并且如果没有按照特定的材料配比和特定的制备工艺参数时, 那么涂层的性能会不满足需求。

3) 钢筋耐腐蚀实验

分别取 6 个实验组和 6 个对照组, 实验组为有涂层钢筋 (实施例 1、4、5 及对比实施例 1、2、3)。对照组 1 为 CN105670366B 专利中表 1 钢筋加速腐蚀试验中组 2 有涂层的数据, 对照组 2 为 CN105819691A 专利中表 1 钢筋加速腐蚀试验中组 1 有涂层的数据, 对照组 3 为 CN105585883B 专利中表 1 钢筋加速腐蚀试验中光圆钢筋有涂层的数据, 对照组 4 为 CN105238105B 专利中表 4 钢筋加速腐蚀试验中组 3 有涂层的数据, 对照组 5 为 CN105131660B 专利中表 1 钢筋加速腐蚀试验中不含纤维的涂层的数据, 对照组 6 为无涂层的裸钢。将其置于 3.5% 的氯化钠溶液中, 通电后进行加速腐蚀试验。

表 6 钢筋加速腐蚀试验

腐蚀时间 (分) 组别	1 号钢筋	2 号钢筋	3 号钢筋	平均值
实施例 1	1523	1521	1511	1518
实施例 4	1576	1556	1566	1566
实施例 5	1423	1511	1486	1473
对比实施例 1	566	513	542	540
对比实施例 2	500	540	532	524
对比实施例 3	444	456	434	445
对照组 1	1036	1045	1048	1043
对照组 2	1176	1021	1078	1091
对照组 3	673	778	798	750
对照组 4	576	610	613	599
对照组 5	273	349	336	319
对照组 6	110	108	112	110

从表 6 可知, 实施例 1、4、5 的涂层钢筋保持不被腐蚀的时间是无涂层钢筋的 14 倍左右, 是 CN105131660B 专利钢筋耐腐蚀时间的 5 倍, CN105238105B 专利钢筋耐腐蚀时间的 2.5 倍, CN105585883B 专利钢筋耐腐蚀时间的 2 倍, CN105670366B 专利钢筋耐腐蚀时间的 1.5 倍, CN105819691A 专利钢筋耐腐蚀时间的 1.4 倍。同时可以看出对比实施例 1、2、3 的耐腐蚀性能仅为实施例 1, 4, 5 的三分之一, 说明如果没有按照特定的材料配比和特定的制备工艺参数时, 那么涂层的性能会不满足需求。

4) 金属板耐腐蚀实验

分别取 4 个实验组和一个对照组, 实验组为有涂层金属板 (实施例 1、6、7、8), 对照组分别为无涂层钢板、无涂层铜板、无涂层铝板和无涂层镁板, 总计试验钢板个数为 15 个。将其置于 3.5% 的氯化钠溶液中, 通电后进行加速腐蚀试验。

表 7 金属板加速腐蚀试验

组别 腐蚀时间 (分)	实施例 1	实施例 6	实施例 7	实施例 8
有涂层板 1	1554	1557	1583	1565
有涂层板 2	1501	1499	1511	1504
有涂层板 3	1430	1467	1493	1463
三块板平均值	1495	1508	1529	1511
无涂层板	107	113	112	111

从表 7 可得, 将本发明的涂层金属板保持不被腐蚀的时间是无涂层金属板的 14 倍左右, 对于钢板、铝板、镁板、铜板, 都有着极好的耐腐蚀性能。

5) 金属板的热膨胀系数测试

对 8 个实施例和 3 个对比实施例都进行热膨胀系数测试, 实施例 1~5 和对比实施例 1、2、3 的基体金属为为钢板, 实施例 6 的基体金属为铜板, 实施例 7 的基体金属为铝板, 实施例 8 的基体金属为镁板。并且对于钢板、铜板、铝板和镁板分别取三组热膨胀系数不同的板块, 共 33 个试件分别进行涂层热膨胀系数测定测试。其中搪瓷涂层为 C1, 基体氧化物涂层为 C2, 搪瓷涂层和基体氧化物涂层整体称为双层结构涂层为 C1+C2。分别对搪瓷涂层, 基体氧化物涂层, 双层结构涂层整体测定热膨胀系数。

表 8 金属板热膨胀系数测定试验

热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		组别	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 实施 例 1	对比 实施 例 2	对比 实施 例 3
涂层 1	C1		12.8	13.0	13.1	13.0	13.1	17.3	24.5	26.5	12.1	12.0	12.4
	C2		12.6	12.7	12.6	12.5	12.8	17.0	24.0	26.2	12.0	—	—
	C1+		12.7	12.8	12.8	12.7	12.9	17.2	24.2	26.3	12.1	—	—
	C2												
基体 金属 1			12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	16.8	23.9	26.1	12.5	12.5	12.5
涂层 2	C1		11.2	11.2	11.3	11.0	11.2	13.7	20.6	23.8	10.0	10.5	10.8
	C2		10.8	10.9	11.0	10.8	10.8	13.5	20.4	23.6	10.0	—	—
	C1+		10.9	11.0	11.1	11.0	10.9	13.6	20.5	23.7	10.0	—	—
	C2												
基体 金属 2			10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	13.5	20.4	23.5	10.8	10.8	10.8
涂层 3	C1		15.6	12.8	15.8	16.0	15.6	19.4	25.7	28.9	14.9	15.1	15.5
	C2		15.5	15.5	15.4	15.6	15.5	19.2	25.6	28.7	14.9	—	—
	C1+		15.5	15.6	15.6	15.7	15.5	19.3	25.6	28.8	14.9	—	—
	C2												
基体 金属 3			15.4	15.4	15.4	15.4	15.4	19.2	25.5	28.6	15.4	15.4	15.4

由表 8 可以得到, 本发明中的双层结构涂层 (C1+C2) 的热膨胀系数会随着基体金属的改变而改变, 所以整体的双层结构涂层和基体金属协调一致, 从而证明了这种涂层具有普适性, 可以应用于各种金属。同时也得到了当基体金属为铁或钢时, 所述双层结构涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 当基体金属为铜或铜合金时, 所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 当基体金属为铝或铝合金时, 所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 26 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; 当基体金属为镁或镁合金时, 所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。同时可以看出基体金属, 基体氧化物涂层 (C2), 搪瓷涂层 (C1) 的热膨胀系数是逐渐增大的, 所以可以看出涂层具有热膨胀系数梯度。同时可以看出对比实施例 1, 2, 3 的热膨胀系数不满足协调一致的要求, 同时对比实施例 1, 2, 3 都不存在基体氧化物涂层。说明如果没有按照特定的材料配比和特定的制备工艺参数时, 那么涂层的性能会不满足需求。

由表 3-表 8 可见, 涂层的组分硅, 钠, 钾, 钙, 氟, 钴, 镍, 硼, 磷, 镁, 氧元素满足特定的成分配比, 结合特定的制备工艺参数, 才能制得本发明特定双层结构的金属涂层, 所述双层结构涂层中由内层向外层存在浓度梯度减小的基体金属氧化物。

6) 钢筋涂层的光学图片以及扫描电镜图片

图 1a 是静电喷涂圆钢的宏观图片, 采用实施例 1 的原料配方。从宏观和微观上都可以看到涂层都非常有光泽, 这种瓷釉光泽表明涂层具有较高的致密度, 涂层上没有因为热膨胀系数过低而引起的裂缝, 也没有因为热膨胀系数过大而造成的剥落, 这也就意味涂层与基体金属的热膨胀系数吻合的很好。这种致密结构也意味着涂层具有较好的耐腐蚀能力。

能谱仪 (EDS) 的检测方法为: EDS 测试采用能谱仪进行测试, 首先将样品表面磨平抛光, 并在表面喷镀金膜使其导电并粘贴导电胶带, 调节加速电压值 $10 \sim 40\text{kV}$, 死时间为 $15 \sim 45\%$, 测量时间定为 $50 \sim 400\text{s}$, 将样品放入样品腔中, 设置参数后抽真空使得聚焦清晰, 选择需要元素分析的区域并维持位置, 使用点扫描、面扫描、线扫描进行元素分析。同时通过 EDS 技术的检测, 得出硅含量 7%, 钠含量 12%, 钾含量 7%, 钙含量 8%, 氟含量 5%, 钴含量 2%, 镍含量 2%, 硼含量 5%, 磷含量 2%, 镁含量 1%, 氧含量 49%。

图 1b 是静电喷涂螺纹钢的宏观图片, 采用实施例 1 的原料配方。同样的可以看出涂层具有致密的结构, 并且拥有瓷釉光泽。可以看出凸面和平面的交界处并没有发生开裂, 说明涂层在高温烧结的过程中没有发生开裂, 也进一步说明了本发明的热膨胀系数梯度的双层涂层能够与基体金属在高温下协同变形。

图 2 为实施例 1 的电镜图片，与实施例 2,3 相似，所以以实施例 1 作为代表。可以看出涂层的厚度在 200 μm 左右，致密性很高，没有通孔，只有少量的闭孔，其中将闭孔的面积进行计算，得到闭孔率为 4.3%。少量闭孔的存在可以使得涂层有一定的延展性。同时涂层有两部分组成，分别为搪瓷涂层（C1）以及基体氧化物涂层（C2）组成，C1 的厚度在 180 μm 左右，C2 的厚度在 20 μm 左右。C1，C2 和钢筋形成了三明治结构。由于在氧化气氛中烧结，所以有 C2 的存在，此层中不仅存在铁的氧化物，而且存在 Fe-Co，Fe-Ni 混合晶，这样使得涂层能够与钢筋粘结的更加紧密。并且 C2 的厚度是可控的，其厚度会随着烧结温度的升高而变大，同时由于外层 C1 的存在，会抑制外界氧气与 C2 层的接触，所以涂层的厚度被控制在 20 μm 左右。另外，C2 过渡层的存在，既能起到增加粘结力的作用，也可以有效提高涂层的耐腐蚀性能。

图 3 是图 2 的局部放大图。在图 3 中可以清晰的看到靠近钢筋部分的涂层和远离钢筋的涂层有着明显的不同。越靠近钢筋的部分涂层中白色斑点的区域越来越大，EDS 元素分析测试表明，白色斑点是铁氧化物组分。整个涂层（C1+C2）从内到外的铁元素由多到少呈梯度变化，因此铁氧化物也从内到外由多到少呈梯度变化。而这种变化也使得涂层热膨胀系数也发生梯度变化，随着铁氧化物的减少，涂层的热膨胀系数逐渐增大。这种三明治结构的双层热膨胀系数梯度结构，使得涂层与钢筋之间有着极强的粘结力和优于普通裸钢 14 倍的耐腐蚀性能。

1. 一种金属防腐涂层，其特征在于：
所述金属防腐涂层为双层结构涂层，由搪瓷涂层与基体氧化物涂层构成；
所述双层结构中，搪瓷涂层是外层，基体氧化物涂层是内层，所述的内层与基体金属接触，所述搪瓷涂层的成分按重量计包括硅 1~40 份，钠 1~30 份，钾 1~20 份，钙 2~20 份，氟 0.5~15 份，钴 0.3~10 份，镍 0.2~10 份，硼 1~18 份，磷 0.5~10 份，镁 0.1~8 份，其余为氧，所述的基体氧化物涂层的成分包括基体金属和氧；
所述双层结构涂层中由内层向外层存在浓度梯度减小的基体金属氧化物。
2. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述双层结构涂层的热膨胀系数与所述基体金属的热膨胀系数协调一致。
3. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的双层结构涂层为致密结构。
4. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的基体氧化物涂层中的基体金属的含量为 40~85 份，其余为氧。
5. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述搪瓷涂层的成分包括硅 2~30 份，优选为 3~15 份；钠 2~20 份，优选为 7~16 份；钾 2~15 份，优选为 3~10 份；钙 4~16 份，优选为 5~11 份；氟 2~10 份，优选为 3~7 份；钴 0.5~7 份，优选为 1~4 份；镍 0.3~8 份，优选为 0.5~4 份；硼 2~10 份，优选为 2.5~8 份；磷 0.8~6 份，优选为 1~4 份；镁 0.2~5 份，优选为 0.5~2 份；其余为氧。
6. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的基体金属选自铁、钢、铜、铜合金、铝、铝合金、镁、镁合金；当基体金属为铁或钢时，所述双层结构涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为铜或铜合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为铝或铝合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 26 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ；当基体金属为镁或镁合金时，所述双层结构涂层的热膨胀系数范围为 $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 29 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述硅、钠、钾、钙、氟、钴、镍、硼、磷、镁、氧元素采用能谱仪（EDS）来测定，具体方法为：EDS 测试采用能谱仪进行测试，首先将样品表面磨平抛光，并在表面喷镀金膜使其导电并粘贴导电胶带，调节加速电压值 10~40kV，死时间为 15~45%，测量时间定为 50~400s，将样品放入样品腔中，设置参数后抽真空使得聚焦清晰，选择需要元素分析的区域并维持位置，使用点扫描、面扫描、线扫描进行元素分析。
8. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述搪瓷涂层成分选自瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，优选为 60~75 份；热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，优选为 10~25

- 份；助熔剂的含量为 1~20 份，优选为 5~12 份；粘合剂的含量为 0.5~12 份，优选为 2~6 份，所述的含量以重量计。
9. 根据权利要求 8 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述瓷釉粉末的元素含量为：硅 1~40 份，优选为 2~15 份；钠 1~20 份，优选为 3~12 份；钾 1~23 份，优选为 4~13 份；钙 1~18 份，优选为 3~11 份；硼 0~10 份，优选为 0~5 份；磷 0.8~10 份，优选为 1~5 份；优选的，所述瓷釉粉末的粒径为 1000~2000 目，优选目数为 1200~1800 目。
 10. 根据权利要求 8 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述瓷釉粉末中，硅氧化物含量占 3~39 份，钠氧化物含量占 3~28 份，钾氧化物含量占 1~25 份，氧化硼含量占 0~15 份，磷氧化物含量占 0.5~10 份，所述的含量以重量计。
 11. 根据权利要求 10 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的硅氧化物选自氧化硅、二氧化硅、过氧化硅的一种或多种。
 12. 根据权利要求 10 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的钠氧化物选自氧化钠、过氧化钠、氢氧化钠的一种或多种。
 13. 根据权利要求 10 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的钾氧化物选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾的一种或多种。
 14. 根据权利要求 10 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述的磷氧化物选自三氧化二磷、五氧化二磷的一种或多种。
 15. 根据权利要求 8 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述热膨胀调节剂选自硅酸钠、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁、四硼酸钠、四硼酸钾、硼酸钙、硼酸钡、硼酸锂中的一种或几种。
 16. 根据权利要求 8 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述助熔剂选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸锶、碳酸锂、碳酸钙、碳酸钡、氟化钙、氟化镁、氟化钾中的一种或几种。
 17. 根据权利要求 8 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述粘合剂选自一氧化钴、三氧化二钴、一氧化镍、三氧化二镍中的一种或几种。
 18. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述双层结构涂层的厚度不小于 40 μm ；优选的，所述双层结构涂层的厚度不小于 50 μm 。
 19. 根据权利要求 1 所述的金属防腐涂层，其特征在于，所述搪瓷涂层的厚度为 40~320 μm ，基体氧化物涂层的厚度为 10~50 μm 。
 20. 根据权利要求 1-19 任一项所述的金属防腐涂层，其特征在于，当所述双层结构涂层应用于钢筋防腐时，所述的基体金属为钢，所述双层结构涂层的热膨胀系数的范围为 $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 16 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，所述双层结构涂层的极限拉应变（ultimate tensile strain）为 1200~2300 微应变，优选为 1400~2200 微应变。
 21. 根据权利要求 1-19 任一项所述的金属防腐涂层，其特征在于，当所述双层结构涂层应用于金属防腐时，所述双层结构涂层烧结在金属上之后，使得所述金属的耐腐蚀能力相比与没有涂层的金属的耐腐蚀能力提高 14 倍以上。

22. 一种金属防腐涂层和带有金属防腐涂层的金属制品的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
- 1) 第一次研磨：称量瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，优选为 60~75 份；热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，优选为 10~25 份；助熔剂的含量为 1~20 份，优选为 5~12 份；粘合剂的含量为 0.5~12 份，优选为 2~6 份，所述的含量以重量计，并研磨成粉末；
 - 2) 制备混料：将上述 4 种原料与水混合搅拌得到混料；
 - 3) 第二次研磨：将步骤 2) 得到的混料干燥后研磨成粉末；
 - 4) 高温反应：将步骤 3) 得到的混料在 520~720℃ 的高温炉中反应 10~20 分钟；
 - 5) 第三次研磨：将高温反应后的混料研磨，得到涂层粉末；
 - 6) 涂覆：将步骤 5) 得到的金属涂层粉末涂覆在基体金属上；
 - 7) 烧结：将步骤 6) 得到的涂覆有金属粉末的基体金属高温烧结，得到金属防腐涂层和带有金属防腐涂层的金属制品，所述金属防腐涂层为双层结构涂层，由搪瓷涂层与基体氧化物涂层构成，所述双层结构中，搪瓷涂层是外层，基体氧化物涂层是内层，所述的内层与基体金属接触，所述的基体氧化物涂层的成分包括基体金属和氧，所述双层结构涂层中由内层向外层存在浓度梯度减小的基体金属氧化物；
- 所述搪瓷涂层的成分按重量计包括硅 1~40 份，钠 1~30 份，钾 1~20 份，钙 2~20 份，氟 0.5~15 份，钴 0.3~10 份，镍 0.2~10 份，硼 1~18 份，磷 0.5~10 份，镁 0.1~8 份，其余为氧，所述的基体氧化物涂层的成分包括基体金属和氧。
23. 根据权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，步骤 6) 的涂覆方法可以采用静电喷涂方法，其中静电电压为 30~90 千伏，电流为 20~80 微安，出粉量为 200~700 克每分钟，喷涂距离为 10~30 厘米；
24. 根据权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，步骤 7) 的烧结参数为：温度为 500~620℃，烧结时间为 10~20 分钟，升温速率为每分钟 5~15℃。
25. 根据权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，所述的基体金属选自铁、钢、铜、铜合金、铝、铝合金、镁、镁合金。
26. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法，其特征在于，基体氧化物涂层中的基体金属的含量为 40~85 份，其余为氧。
27. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法，其特征在于，所述的搪瓷涂层是由加入的瓷釉粉末、热膨胀调节剂、助熔剂、粘合剂组成，所述瓷釉粉末的含量为 40~90 份，热膨胀调节剂的含量为 5~40 份，助熔剂的含量为 1~20 份，粘合剂的含量为 0.5~12 份；对应的元素含量为：硅 2~30 份，钠 2~20 份，钾 2~15 份，钙 4~16 份，氟 2~10 份，钴 0.5~7 份，镍 0.3~8 份，硼 2~10 份，磷 0.8~6 份，镁 0.2~5 份，其余为氧，所述含量以重量计。

28. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的瓷釉粉末是由加入的硅氧化物, 钠氧化物, 钾氧化物, 氧化硼, 磷氧化物组成, 硅氧化物含量占 3~39 份, 钠氧化物含量占 3~28 份, 钾氧化物含量占 1~25 份, 氧化硼含量占 0~15 份, 磷氧化物含量占 0.5~10 份; 对应的元素含量为: 硅 1~40 份, 钠 1~20 份, 钾 1~23 份, 钙 1~18 份, 硼 0~10 份, 磷 0.8~10 份, 所述的含量以重量计; 优选的, 所述瓷釉粉末的粒径为 1000~2000 目, 优选目数为 1200~1800 目。
29. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的硅氧化物选自氧化硅、二氧化硅、过氧化硅的一种或多种。
30. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的钠氧化物选自氧化钠、过氧化钠、氢氧化钠的一种或多种。
31. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的钾氧化物选自氧化钾、碳酸钾、氢氧化钾的一种或多种。
32. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述的磷氧化物选自三氧化二磷、五氧化二磷的一种或多种。
33. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述热膨胀调节剂选自硅酸钠、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁、四硼酸钠、四硼酸钾、硼酸钙、硼酸钡、硼酸锂中的一种或几种。
34. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述助熔剂选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸锶、碳酸锂、碳酸钙、碳酸钡、氟化钙、氟化镁、氟化钾中的一种或几种。
35. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述粘合剂选自一氧化钴、三氧化二钴、一氧化镍、三氧化二镍中的一种或几种。
36. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述双层结构涂层的厚度不小于 40 μm ; 优选的, 所述双层结构涂层的厚度不小于 50 μm 。
37. 根据权利要求 22-24 所述的制备方法, 其特征在于, 所述搪瓷涂层的厚度为 40~320 μm , 基体氧化物涂层的厚度为 10~50 μm 。
38. 一种金属制品, 其特征在于, 所述的金属制品包括权利要求 1-21 任一项所述的金属防腐涂层。
39. 根据权利要求 38 所述的金属制品, 其特征在于, 所述的金属制品选自铁板、钢板、钢筋、铜板、铝板。
40. 权利要求 1-21 任一项所述的金属防腐涂层, 权利要求 22-23 任一项所述的金属制品可应用于民用建筑、管道、地下管廊、海洋采油平台、盐碱地基建、新能源发电等多个领域。

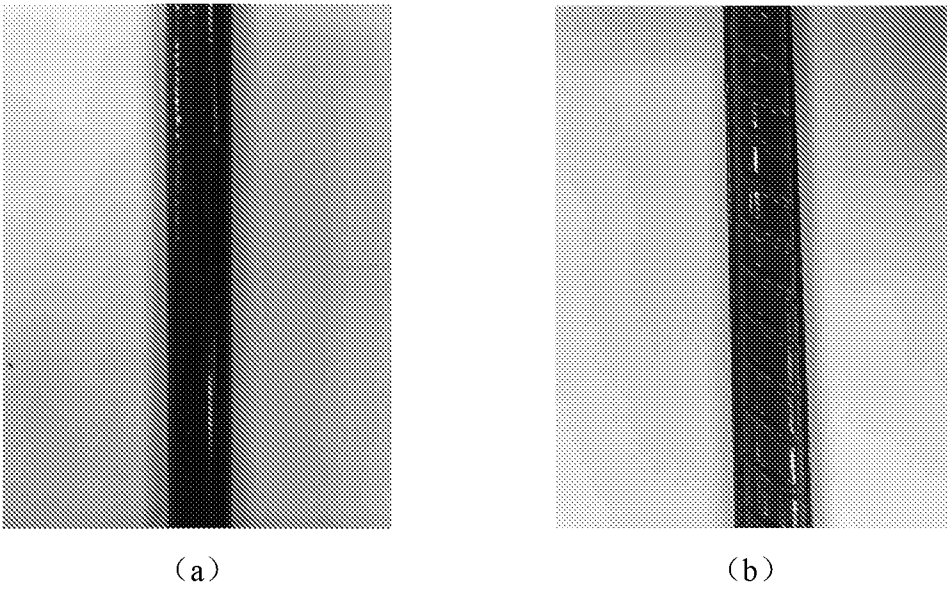


图 1

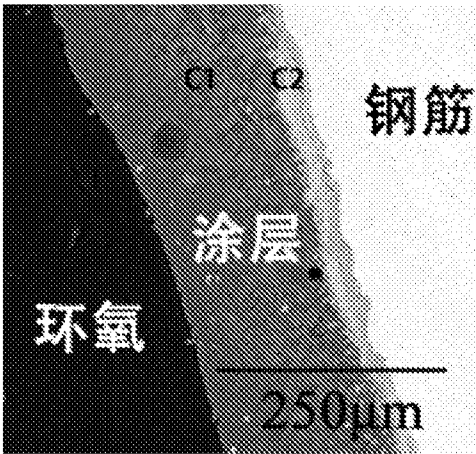


图 2

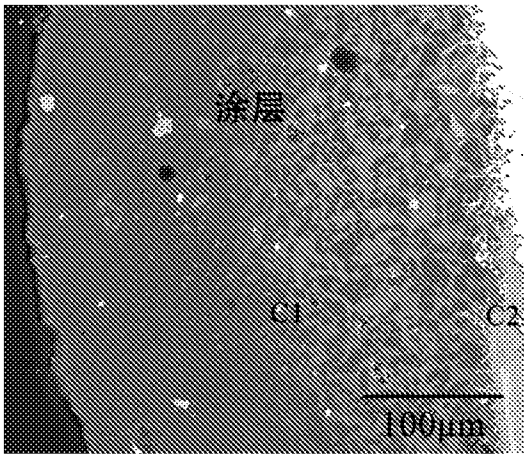


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/086505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23D 5/04(2006.01)i; C23D 5/00(2006.01)i; C03C 8/14(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)

C23D5; C03C8

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)

CNABS; CNTXT; CNKI; 读秀; DUXIU; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; Patentics; ISI Web of Knowledge; 浙江大学, 金属, 防腐, 涂层, 双层, 搪瓷, 氧化物, 内层, 外层, 浓度, 梯度, 氟, 镍, 钴, 硅, 膨胀系数, 釉, 膨胀调节剂, 助熔剂, 粘合剂, metal, anticorros+, coating, layer+, enamel, oxide, inside, outside, concentration, gradient, expansion, coefficient, glaze, adhesive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108531908 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 14 September 2018 (2018-09-14) description, paragraphs [0009]-[0066]	1-40
A	CN 101517115 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 26 August 2009 (2009-08-26) claims 1-13	1-40
A	CN 203613761 U (TANGSHAN RUIERFA NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 May 2014 (2014-05-28) entire document	1-40
A	JP 2008303468 A (JFE METAL PRODUCTS & ENGINEERING INC.) 18 December 2008 (2008-12-18) entire document	1-40



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

14 June 2019

Date of mailing of the international search report

24 July 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/086505

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108531908	A	14 September 2018	None			
CN	101517115	A	26 August 2009	KR	101118821	B1	20 March 2012
				TW	I374946	B	21 October 2012
				EP	2065482	A1	03 June 2009
				AU	2007298369	B2	16 December 2010
				EP	2065482	A4	22 April 2015
				CN	101517115	B	05 October 2011
				WO	2008035528	A1	27 March 2008
				TW	200829721	A	16 July 2008
				KR	20090043570	A	06 May 2009
				JP	4964889	B2	04 July 2012
				US	2010040872	A1	18 February 2010
				US	8236111	B2	07 August 2012
				MX	297192	B	16 March 2012
				TH	97424	A	06 August 2009
				TH	65754	R0	22 October 2018
				IN	200901620	P1	15 May 2009
				IN	279485	B	27 January 2017
				VN	10013978	B	25 May 2015
				JPWO	2008035528S	X	28 January 2010
				MX	2009002968	A	30 April 2009
				AU	2007298369	A1	23 April 2009
CN	203613761	U	28 May 2014	None			
JP	2008303468	A	18 December 2008	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/086505

A. 主题的分类 C23D 5/04(2006.01)i; C23D 5/00(2006.01)i; C03C 8/14(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) C23D5; C03C8 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)) CNABS;CNTXT;CNKI;读秀;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;Patentics;ISI Web of Knowledge;浙江大学, 金属, 防腐, 涂层, 双层, 搪瓷, 氧化物, 内层, 外层, 浓度, 梯度, 氟, 镍, 钴, 硅, 膨胀系数, 釉, 膨胀调节剂, 助熔剂, 粘合剂, metal, anticorros+, coating, layer+, enamel, oxide, inside, outside, concentration, gradient, expansion, coefficient, glaze, adhesive																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 108531908 A (浙江大学) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 说明书第0009-0066段</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101517115 A (新日本制铁株式会社) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 权利要求1-13</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 203613761 U (唐山瑞尔法新材料科技有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文</td> <td>1-40</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008303468 A (JFE METAL PRODUCTS & ENG INC) 2008年 12月 18日 (2008 - 12 - 18) 全文</td> <td>1-40</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 108531908 A (浙江大学) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 说明书第0009-0066段	1-40	A	CN 101517115 A (新日本制铁株式会社) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 权利要求1-13	1-40	A	CN 203613761 U (唐山瑞尔法新材料科技有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-40	A	JP 2008303468 A (JFE METAL PRODUCTS & ENG INC) 2008年 12月 18日 (2008 - 12 - 18) 全文	1-40
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 108531908 A (浙江大学) 2018年 9月 14日 (2018 - 09 - 14) 说明书第0009-0066段	1-40															
A	CN 101517115 A (新日本制铁株式会社) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 权利要求1-13	1-40															
A	CN 203613761 U (唐山瑞尔法新材料科技有限公司) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-40															
A	JP 2008303468 A (JFE METAL PRODUCTS & ENG INC) 2008年 12月 18日 (2008 - 12 - 18) 全文	1-40															
☐ 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 2019年 6月 14日		国际检索报告邮寄日期 2019年 7月 24日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 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 郭志强 电话号码 86-(0512)-88997696															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/086505

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108531908	A	2018年 9月 14日	无			
CN	101517115	A	2009年 8月 26日	KR	101118821	B1	2012年 3月 20日
				TW	1374946	B	2012年 10月 21日
				EP	2065482	A1	2009年 6月 3日
				AU	2007298369	B2	2010年 12月 16日
				EP	2065482	A4	2015年 4月 22日
				CN	101517115	B	2011年 10月 5日
				WO	2008035528	A1	2008年 3月 27日
				TW	200829721	A	2008年 7月 16日
				KR	20090043570	A	2009年 5月 6日
				JP	4964889	B2	2012年 7月 4日
				US	2010040872	A1	2010年 2月 18日
				US	8236111	B2	2012年 8月 7日
				MX	297192	B	2012年 3月 16日
				TH	97424	A	2009年 8月 6日
				TH	65754	R0	2018年 10月 22日
				IN	200901620	P1	2009年 5月 15日
				IN	279485	B	2017年 1月 27日
				VN	10013978	B	2015年 5月 25日
				JPWO	2008035528S	X	2010年 1月 28日
				MX	2009002968	A	2009年 4月 30日
				AU	2007298369	A1	2009年 4月 23日
CN	203613761	U	2014年 5月 28日	无			
JP	2008303468	A	2008年 12月 18日	无			