



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104341137 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201310528426.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.10.31

C04B 28/26(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C04B 41/85(2006.01)

申请公布号 CN 104341137 A

审查员 赖欣

(43)申请公布日 2015.02.11

(30)优先权数据

13/673007 2012.11.09 US

(73)专利权人 普莱克斯 S.T.技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 I.贝洛夫 D.G.科普兰

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 李炳爱

权利要求书2页 说明书14页 附图20页

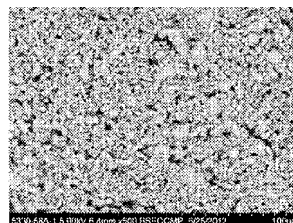
(54)发明名称

无铬的硅酸盐基陶瓷组合物

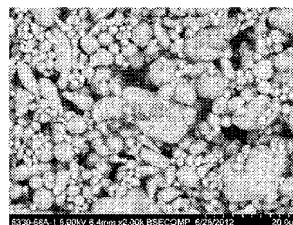
(57)摘要

描述了基于某些无铬硅酸盐基粘合剂的组合物。一份浆料组合物是与铝或铝合金粉末组合的掺锂的硅酸钾的水性溶液。所述一份浆料组合物产生相应的涂料,其以减小的涂料厚度表现出改进的性能。

X500



X2000



1. 用于生产基材上的涂层的水性浆料组合物,其包括:
包含掺锂的硅酸钾水性溶液的粘合剂,所述粘合剂的特征在于不存在铬;和
并入所述粘合剂的铝或铝合金粉末,其中所述铝或铝合金粉末和所述粘合剂以一份组合物的形式被包含,所述铝或铝合金粉末和所述粘合剂以预定的重量比被包含,
其中所述铝或铝合金粉末包含特征如下的粒度分布:所述粒度分布的第50百分点具有在4至7微米之间的直径和所述粒度分布的第90百分点具有小于或等于11.5-15.5微米的直径。
2. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述浆料中的所述铝或铝合金粉末含量基于所述浆料的总重量在30-50重量百分比(wt%)之间。
3. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述铝或铝合金粉末包括特征如下的粒度分布:所述粒度分布的第50百分点具有在3.9至4.5微米之间的直径和所述粒度分布的第90百分点具有小于或等于9.0微米的直径。
4. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述掺锂的硅酸钾和所述铝或铝合金粉末以硅酸盐比铝或铝合金粉末为0.18:1至0.46:1的重量比被包含。
5. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述浆料中的所述铝或铝合金粉末基于所述浆料的总重量在35-45重量百分比(wt%)之间,和所述硅酸盐比铝以0.22:1至0.37:1的重量比被包含。
6. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述掺锂的硅酸钾包含 $K_2O:Li_2O$ 形式的重量比为3:1至20:1的钾和锂,并且进一步其中硅酸盐比钾的比例是 $SiO_2:K_2O$ 形式的2:1至3:1的重量比。
7. 如权利要求6所述的浆料组合物,其中所述掺锂的硅酸钾包含 $K_2O:Li_2O$ 形式的重量比为7:1至11:1的钾和锂,并且进一步其中硅酸盐比钾的重量比以 $SiO_2:K_2O$ 形式为2.4:1至2.8:1。
8. 如权利要求1所述的浆料组合物,其进一步包含无铬腐蚀抑制剂。
9. 用于基材的涂层组合物,其包含:
不含有铬的陶瓷基体,所述基体由硅酸盐粘合剂和包埋于所述基体中的多个铝粉末颗粒形成,所述硅酸盐和所述铝以预定的重量比被包含;
其中所述涂层组合物由水性浆料生产,其中所述铝粉末包含特征如下的粒度分布:所述粒度分布的第50百分点具有在4至7微米之间的直径和所述粒度分布的第90百分点具有小于或等于11.5-15.5微米的直径,
其中所述硅酸盐粘合剂是掺锂的硅酸钾。
10. 如权利要求9所述的涂层组合物,其中所述硅酸盐和铝以硅酸盐比铝为0.18:1至0.46:1的重量比被包含。
11. 如权利要求9所述的涂层组合物,其中用牺牲腐蚀保护将所述涂层改变为导电的涂层。
12. 如权利要求9所述的涂层组合物,其由水性浆料生产,其中所述铝粉末基于所述浆料的总重量以30-50重量百分比(wt%)之间的量被包含在所述浆料中。
13. 如权利要求9所述的涂层组合物,其由水性浆料生产,其中所述浆料中的所述铝粉末基于所述浆料的总重量为35-45重量百分比(wt%)之间,和所述掺锂的硅酸钾比铝的重

量比是0.22:1至0.37:1。

14. 如权利要求9所述的涂层组合物,其由水性浆料生产,其中所述铝粉末包括特征如下的粒度分布:所述粒度分布的第50百分点具有在3.9至4.5微米之间的直径和所述粒度分布的第90百分点具有小于或等于9.0微米的直径。

15. 将涂层施用到基材上的方法,其包括:

提供水性的一份浆料,其包含掺锂的硅酸钾粘合剂,所述粘合剂特征为不存在铬,并且铝粉末以预定比例并入所述粘合剂;其中所述铝粉末包含特征如下的粒度分布:所述粒度分布的第50百分点具有在4至7微米之间的直径和所述粒度分布的第90百分点具有小于或等于11.5-15.5微米的直径,

将所述水性的一份浆料施用到所述基材表面上以形成底涂层;并且

固化所述底涂层。

16. 如权利要求15所述的方法,其进一步包括抛光所述底涂层。

17. 如权利要求15所述的方法,其中将所述底涂层施用到所述基材的表面以形成具有0.5-2密耳之间厚度的固化的涂层。

18. 如权利要求15所述的方法,其中所述一份浆料以硅酸盐比铝为0.18:1至0.46:1的重量比包含所述硅酸盐和铝。

19. 如权利要求15所述的方法,其中所述铝粉末基于所述浆料的总重量,在所述浆料中以30-50重量百分比(wt%)之间的量被包含。

20. 如权利要求15所述的方法,其中所述浆料中的所述铝粉末基于所述浆料的总重量在35-45重量百分比(wt%)之间,和掺锂的硅酸钾比铝的重量比为0.22:1至0.37:1。

21. 一种制品,其包含具有涂层的基材,所述涂层由具有根据权利要求1所述的组合物的浆料形成。

22. 一种制品,其通过权利要求15所述的方法制备。

23. 如权利要求1所述的浆料组合物,其中所述铝合金粉末选自铝-硅、铝-铜和铝-镁。

无铬的硅酸盐基陶瓷组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及新型硅酸盐基浆料配方,其是无铬的并适用于保护性涂层的生产,所述保护性涂层表现出出众的耐腐蚀性和耐热性并能够替代传统的含铬涂层。

背景技术

[0002] 铬基铝陶瓷涂层组合物已是熟知的并且数十年来被认为是形成高度耐腐蚀和耐热的涂层的工业标准。四十多年前授予Allen的美国专利第3248251号认识到并描述了铝陶瓷铬基涂层的能力:保持粘附和灵活性的同时表现出对腐蚀、热和摩蚀的耐性。此类属性继续使得铝陶瓷涂层广泛用于各种应用中。今天,飞行器工业的原始设备制造商(OEM)依赖于这些涂层以保护遭受高温和腐蚀环境的各种飞行器引擎组件。国防部(DoD)军械库设备也使用铝陶瓷涂层作为它们生产特别需要的项目的一部分。另外,汽车工业和多种其它工业常规地使用铝陶瓷涂层作为高性能保护性涂层。

[0003] 常规铝陶瓷涂层典型地由充填有金属铝粉末的铬酸盐-磷酸盐粘合剂组成。固化后,粘合剂形成包埋有铝粉末颗粒的基体。所述基体为涂层提供了机械完整性,同时铬酸盐钝化的铝色料网络赋予有效的腐蚀保护。通过干砂或玻璃珠喷砂抛光Al填充的涂层将该涂层压缩致使其对所有钢是导电的、电镀活性(galvanic activity)的和牺牲的(sacrificial)(即阴极保护的)。在工业上SermeTel W[®]被认作为这些类型的涂层的性能标准。取决于具体的应用和服务条件,可单独使用涂层以提供足够的腐蚀保护。可选地,可使用涂层作为覆盖系统的一部分,其用作被顶层涂层和/或密封层密封的底涂层。通过密封底涂层中的孔和空隙,顶层提供了另外的屏障保护,因此延伸了整个覆盖系统的腐蚀保护作用,以及增强了它的其它功能性质(例如光滑性、耐高温性等)和它的视觉外观。

[0004] 尽管铝陶瓷涂层有广泛的涂敷实用性,六价铬Cr(VI)已被认定为受关注的环境有害的材料。因此,根据DoD、空军和各种OEM政策的近期变化,它已成为予以清除的目标。效果是产生了对无Cr的高性能涂层的需求,所述无Cr的高性能涂层可表现出至少与具有Cr-基粘合剂的铝-陶瓷涂层的性质相同的性质。

[0005] 应答将六价铬Cr(VI)确定为环境有害的材料,已研究了各种无Cr涂层作为潜在的替代涂层。例如,考虑的一种可选的无Cr涂层是具有磷酸盐基粘合剂的铝陶瓷底涂层。当该涂层与无Cr(VI)顶层结合使用时,提供与用SermeTel W[®]底涂层的基准涂层系统可比的应用性质(例如厚度、粗糙度、电镀活性)和性能(例如耐盐雾腐蚀性、耐高温热氧化性、耐侵蚀性、机械性质)。此外,当单独使用时,这些具有磷酸盐基粘合剂的底涂层在按照ASTM B117的盐雾试验中暴露多达500小时表现出耐腐蚀性。但是,作为底涂层,当进行多达1000小时的延长的测试时,该涂层在划线和区域中产生红色的锈。这个途径的另一个缺点源自铝颗粒与磷酸盐粘合剂在水基浆料中不存在Cr(VI)物质下的显著相互作用,所述Cr(VI)物质对铝金属有钝化作用。作为这种铝颗粒与磷酸盐粘合剂不利的相互作用的结果,底涂层浆料不能维持为“一份(one part)”组合物的形式,在所述一份组合物中所有成分可混合在一起变成单一配方,成分中的一种或更多种不会不利地影响组合物中的其它成分。相反,浆料

必须以两份(two-part)浆料的形式保持在贮藏库中,其中铝粉末与水性粘合剂分开保持,直到当粘合剂和Al可以混合使用的时刻。但是,混合的浆料的储存期仅约8小时,超过其则观察到该混合物快速变坏,这证明了它自身在导致粒度的显著增大的Al颗粒附聚中。虽然使用磷酸盐基粘合剂的铝陶瓷涂层的一些具体改进能提高储存期到超过24小时,但是该浆料必须不期望地保持为两份浆料以避免铝颗粒与磷酸盐粘合剂的不利的相互作用。

[0006] 作为另一可选的,考虑具有硅酸盐基粘合剂的铝陶瓷涂层。一种无铬硅酸盐基粘合剂通常描述在美国专利公布第2006/0166014号中。但是,底涂层性能似乎依赖于层厚度,足够的耐腐蚀性质需要增加涂层厚度到至少2密耳。

[0007] 对改善的一份无铬涂层有持续的需求,所述改善的一份无铬涂层能在减小的涂层厚度提供改进的机械和功能性质,包括耐腐蚀性和耐热性。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明一部分涉及用以生产具有特殊性质的涂层的浆料配方。已发现选择起始粘合剂材料和该粘合剂材料与金属陶瓷粉末的具体组合影响涂层的形态和微结构,得到具有对于航空航天应用特别有利的优良性质的涂覆的产品。

[0010] 已经发现使用掺锂的硅酸钾与铝粉末组合的无铬硅酸盐基粘合剂产生保持粘性和挠性的同时表现出提高的功能性质(特别是对腐蚀和热暴露的耐性)的陶瓷涂层。该涂层是连续的、稠密的和无缺陷的。该浆料可包含粉末和粘合剂二者使得起始材料是一份组合物,其中所有成分是以单一配方的形式预混合的。该一份组合物保持足够稳定以表现出长的贮存期限。

[0011] 在第一方面,提供用于在基材上产生涂层的水性浆料组合物。该组合物包含水性粘合剂,其包含掺锂的硅酸钾在水中的溶液。该粘合剂特征在于不存在铬。该浆料进一步含有铝或铝合金粉末。所述铝或铝合金粉末和粘合剂作为一份组合物被包含,其各以预定的重量比被包含。

[0012] 在第二方面,提供基材用的涂层组合物。该涂层组合物包含不含铬的陶瓷基体。该基体由掺锂的硅酸钾粘合剂和包埋在基体中的多种铝颗粒形成。所述硅酸盐和所述铝以预定的比例被包含。

[0013] 在第三方面,提供了将涂层施用到基材上的方法。该方法包括提供包含掺锂的硅酸钾水性粘合剂的水性一份浆料,所述粘合剂特征是不存在铬。铝粉末以预定比例并入粘合剂中。将水性一份浆料施用到基材表面上以形成底涂层。然后固化该底涂层。

附图说明

[0014] 本说明书包含至少一幅制成彩色的图。带有彩色图的本专利或专利公布的拷贝将在提出请求并支付必要费用后由官方(Office)提供。

[0015] 从以下结合所附附图的其优选实施方式的详细描述,将更好地理解本发明的目的和优势,在所附附图中通篇相同的数字表示相同特征和其中:

[0016] 图1(a)和1(b)显示对于本发明的浆料(58A组合物)制备的涂层(掺锂的硅酸钾基涂层)分别在X500(1a)和X2000(1b)的放大率下的SEM图像的顶视图;

[0017] 图2(a)和2(b)显示对于本发明的另一种浆料(87A组合物)制备的另一种涂层(掺锂的硅酸钾基涂层)分别在X500(2a)和X2000(2b)的放大率下的SEM图像的顶视图;

[0018] 图3(a)和3(b)显示图1(a)和1(b)的涂层样品在将其用玻璃珠抛光之后,分别在X500(3a)和X2000(3b)的放大率下的SEM图像的顶视图;

[0019] 图4(a)和4(b)显示图1(a)和1(b)的涂层(掺锂的硅酸钾基涂层)样品分别在将其用玻璃珠抛光之前固化时(4a)和之后(4b),在X1000的放大率下的SEM横截面图像;

[0020] 图5(a)至(d)显示具有不同厚度的涂层,所述涂层由可商购的对比实施例1的无Cr硅酸盐粘合剂基浆料生产(在1010钢板条上的对比实施例1的涂层)并暴露于盐雾1000小时,(a)厚度=2.7密耳;(b)厚度=2.5密耳;(c)厚度=1.6密耳;(d)厚度=1.1密耳;

[0021] 图6(a)至(d)显示暴露于热(700F/23小时+1075F/4小时)和盐雾400小时的具有不同厚度的在1010钢板条上的对比实施例1的涂层,(a)厚度=1.3密耳;(b)厚度=1.7密耳;(c)厚度=1.9密耳;(d)厚度=2.2密耳;

[0022] 图7(a)和7(b)显示在1010钢板条上的从基于混合的硅酸Na-硅酸Li粘合剂的两种浆料生产并暴露于热(700F/23小时+1075F/4小时)和盐雾168小时的涂层;

[0023] 图8(a)和8(b)显示在1010钢板条上的从硅酸Li粘合剂基浆料生产的涂层的光学显微镜图像:8(a)显示X6的放大率下光学显微镜下划格法附着力试验的结果,和8(b)显示在X40的放大率下固化时的涂层表面形态;

[0024] 图9(a)和9(b)显示在1000小时盐雾试验之后(9a)和在热(700F/23小时+1075F/4小时)加48小时盐雾试验之后(9b)在1010钢板条上使用硅酸Li基粘合剂-40重量%Al的涂层;

[0025] 图10显示在1010钢板条上使用硅酸Na基粘合剂的涂层在380小时的盐雾暴露之后的试验结果;

[0026] 图11显示在1010钢板条上使用硅酸Na基粘合剂的涂层在热(700F/23小时+1075F/4小时)加168小时盐雾暴露之后的试验结果;

[0027] 图12显示在1010钢板条上对于使用硅酸K基粘合剂的涂层在X6的放大率下划格法附着力试验的结果(光学显微镜图);

[0028] 图13(a)和13(b)显示在1000小时盐雾试验之后(13a)和在热(700F/23小时+1075F/4小时)加48小时盐雾暴露试验之后(13b)的1010钢板条上使用硅酸K基粘合剂的涂层;

[0029] 图14(a)和14(b)显示本发明的涂层配方(掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层32D)的光学显微镜图像:14(a)显示在X40的放大率下固化时的涂层表面形态,和14(b)显示在X6的放大率下划格法附着力试验的结果;

[0030] 图15(a)和15(b)显示本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层32D在1200小时的盐雾暴露(15a)试验和热(700F/23小时+1075F/4小时)加400小时盐雾暴露(15b)的试验结果;

[0031] 图16a-16c显示本发明的各种掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层配方47A(a)、58A(b)、87A(c)的涂层固化时在X40的放大率下的表面形态的光学显微镜图;

[0032] 图17(a)至17(e)显示本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层在1000小时的盐雾暴露之后(47A(a)、58A(b)、87A(c))和1700小时的盐雾暴露之后(58A(d)、87A(e))的试验结果;

[0033] 图18(a)和18(b)显示本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层的热(700F/23小时+1075F/4小时)加400小时盐雾暴露之后的试验结果(58A(a)、87A(b));

[0034] 图19(a)和19(b)显示1010钢板条上的对比实施例1的涂层的沸水浸渍试验的结果,沸水浸渍之前(a)和之后(b)的划格区域的光学显微镜图;

[0035] 图20(a)和20(b)显示1010钢板条上本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层58A的沸水浸渍试验的结果,沸水浸渍之前(a)和之后(b)的划格区域的光学显微镜图;

[0036] 图21显示1010钢上对比实施例1的固化时的涂层涂敷的表面在X40的放大率下的光学显微镜图像;和

[0037] 图22(a)、22(b)和22(c)显示本发明的涂层中的一种与其它测试的涂层对比的循环热和盐暴露试验的结果,循环热+盐雾试验10个循环之后:对比实施例1(a)、58A(b)和 SermeTel® W(c)涂层,厚度=1.7密耳(a)/1.2密耳(b)/1.9密耳(c)。

具体实施方式

[0038] 通过下列详细描述更好地理解本发明的各种元素的关系和机能。但是如下文描述的本发明的实施方式只是举例。

[0039] 本发明的水性浆料组合物可用于施用保护性涂层到各种固体基材上,包括例如铁合金、镍合金、镍-钴合金、和其它金属(例如铝合金、钴合金等)和非金属热稳定表面(例如陶瓷)。虽然铁合金基材是优选的,任何固体基材可适用于本发明的涂层的应用,条件是固体基材优选能够耐受约650°F的涂层加工温度。

[0040] 生产根据本发明的一方面的涂层的水性浆料组合物包含硅酸盐粘合剂和以预订的重量比并入到粘合剂中的铝或铝合金粉末。硅酸盐粘合剂不含有Cr并且因此是环境安全的材料。硅酸盐无Cr粘合剂是掺锂的硅酸钾的水性溶液。如本文所用的“掺锂的硅酸钾”意指预定量的锂离子置换硅酸盐结构中以及固化的硅酸盐基体中的钾离子。硅酸盐可以 $K_2O:Li_2O$ 的比例在20:1至3:1之间的范围,更优选地 $K_2O:Li_2O$ 的比例在15:1至4:1之间的范围和最优选地 $K_2O:Li_2O$ 的比例在11:1至7:1之间的范围含有钾和锂,本文中所有比例是重量比。硅酸盐对钾的比例 $SiO_2:K_2O$ 可在2:1至6:1,更优选地2:1至3:1,和最优选地2.4:1至2.8:1的范围。最优选的硅酸盐组合物可以 $SiO_2:Me_2O$ 重量比在2.1:1至2.6:1范围表示,其中 $Me_2O=K_2O+Li_2O$ 。

[0041] 本发明中已发现,如将在实施例中显示的,与基于其它硅酸盐的粘合剂相比,使用具有并入其中的铝粉末的掺锂的硅酸钾基粘合剂提供了在功能性质(例如耐腐蚀性、耐腐蚀-耐热性)以及涂层的结构和粘附性质方面令人惊奇的增效的改善。当与基于单独的硅酸锂和硅酸钾的粘合剂相比时,这种增效是最显著的。

[0042] 在优选的实施方式中,铝粉末以如下范围包含在浆料中:基于浆料的总重量,约20-60重量%,更优选地30-50重量%和最优选地35-45重量%之间。

[0043] 本发明的浆料中,掺锂的硅酸钾对铝粉末的比例(掺锂的硅酸钾:A1)在约0.12:1至0.50:1,更优选地0.18:1至0.46:1,和最优选地0.22:1至0.37:1的范围内。

[0044] 本发明的浆料组合物的余量是水,其溶解掺锂的硅酸钾以形成水性粘合剂。任选地,本领域已知的其它功能性添加剂可被并入到粘合剂中。举例来说,腐蚀抑制剂可用于进一步抑制或钝化金属基材的腐蚀。也可使用表面活性剂以改进性质,例如浆料喷涂性、基材湿润和成膜性质。所述粘合剂和铝颗粒互相分散成一份浆料组合物。在本发明的浆料中发现,与粘合剂接触时Al颗粒当表现出足够的稳定性。没有可观察的化学反应的指示(例如产

生气体、体积膨胀、温度升高、粘度增加)。因此,本发明并不需要将粘合剂和铝粉末互相分开储存并延迟到使用该浆料至基材上之前混合粘合剂和粉末,而对于本领域已知的一些无Cr磷酸盐粘合剂基浆料事实是那样。本发明的一份浆料组合物具有在环境条件下几个月的相对长的贮存期限。

[0045] 在优选的实施方式中,当与铝微粒组合时,虽然本发明的浆料组合物对于形成底涂层组合物特别有用,但是应当认识到本发明考虑使用任何适合的金属微粒。例如,可与本发明的掺锂的硅酸钾基粘合剂一起使用各种铝合金(例如铝-硅、铝-铜或铝-镁)的细粒。可用于浆料和涂层组合物中的其它说明性的金属粉末是锌、镍和硅。具体类型的金属粉末的选择可以依赖于许多因素,包括本领域已知的在终端应用中所需的功能性性质和由使用这些金属粉末中任一种所产生的性质。

[0046] 在其它实施方式中,举例但不意在是穷尽性列举,陶瓷粉末可包括可并入到本发明的粘合剂中的氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化铬、碳化硅或一氮化硼。具体陶瓷材料的选择可以依赖于多个因素,包括被涂覆部分的预期的服务条件。

[0047] 当在本发明的浆料中使用A1颗粒时,此类颗粒可以是球形惰性气体雾化的、空气雾化的、薄片的或其混合物。铝颗粒优选地具有适于在硅酸盐基粘合剂中互相分散的尺寸。本领域已熟知对于微粒系统(例如颜料粉末和含颜料的浆料)的粒度和粒度分布的测量的绝对数值依赖于测试和/或测量技术和仪器。因此,如本文中公开的本发明的粒度D50和D90数是通过使用MicroTrac SRA 颗粒分析仪作为颗粒测量设备的激光衍射技术获得的。本文中使用的“D50”指中间粒度,其中百分之50的颗粒小于该中间粒度并且百分之50的大于该中间粒度,和“D90”指第90百分点的粒度,其中百分之90的颗粒小于所述第90百分点的粒度。

[0048] 在一个实施方式中,空气雾化的铝粉末包括特征如下的粒度分布:粒度分布的第50百分点具有在约4至7微米之间的直径和粒度分布的第90百分点具有小于或等于约11.5-15.5微米的直径;这种粉末将进一步称为“AA型”A1粉末。在另一实施方式中,球形惰性气体雾化的铝粉末包括特征如下的粒度分布:粒度分布的第50百分点具有在约3.9至4.5微米之间的直径和粒度分布的第90百分点具有小于或等于约9.0微米的直径;这种粉末将进一步称为“SA型”A1粉末。SA型铝粉末比AA型粉末更细。

[0049] 本发明的浆料组合物可通过任意数的本领域已知的常规应用技术(例如通过喷涂、刷涂、浸涂、旋转浸涂等)施用至基材。将施用的层干燥并且然后固化。在干燥和固化循环内,粘合剂溶液聚合并固化以形成具有可接受的机械强度、灵活性和耐化学性的连续的基体。将A1颗粒包埋在基体中。如对于本领域技术人员是显然的,可适用的固化条件可包括较高温度持续较短时间或较低温度持续较长时间。

[0050] 通常施用涂层至0.5至3.0密耳之间的厚度,优选0.8至1.6密耳之间的厚度。此类涂层厚度可根据需要,以一层(即一次施用一干燥一固化循环)或具有两个或更多个固化循环多层建立。最小厚度由对提供覆盖基材的连续层的需要确定。底涂层的最大厚度通常由整个多层覆盖系统的目标或具体厚度确定。习惯并期望不超出特定应用的功能性要求来施用涂层。例如涡轮压缩机应用的典型的涂层厚度小于3密耳(75 μ m),但在一些元件上(例如压缩机叶片和叶轮)涂层厚度应典型地小于2密耳。

[0051] 如将在实施例中进一步阐明的,本发明的无Cr涂层与测试的其它无Cr涂层相比以

较小厚度提供需要的功能性保护性性能。本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基浆料能够形成仅底涂层的层,其在低于2密耳的厚度时满足各种OEM规范。例如该涂层表现出耐腐蚀性超过1000小时(按照ASTM B117)、在热-腐蚀循环中的高耐性、低侵蚀率和对沸水和其它引擎液体的耐性。此种仅底涂层的层包含基体,其为涂层提供必需的机械强度以及对基材的粘附。掺锂的硅酸钾基层固化后,玻璃-陶瓷基体的形成发生,其具有相对其它常规硅酸盐基层显著提高的结构完整性。

[0052] 现将描述本发明的涂层的表面形态和微结构。进行光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)分析以研究本文讨论的所有涂层的表面形态和微结构。图1(a)-1(b)和图2(a)-2(b)显示在固化时(as-cured)的状态的掺Li的硅酸钾基无Cr涂层的表面形态和微结构的SEM显微照片。具体地,图1(a)和1(b)显示由本发明的浆料制备的涂层分别在X500X和X2000的放大率下的SEM顶视图,其中该浆料和由这种浆料获得的涂层标示为“58A”。所述58A浆料使用AA型铝粉末。基于浆料的总重量,58A浆料中的铝粉末浓度为36重量%。硅酸盐基粘合剂与Al微粒的重量比是0.34:1(表1)。

[0053] 由58A水性浆料生产的涂层通过将58A浆料喷涂到1010低碳钢基材上来制备。在涂层喷涂之前,将基材除油污并用氧化铝介质(220目尺寸)粗砂磨光。让水性浆料在175°F干燥15分钟且然后继而在650°F固化30分钟。

[0054] 图2(a)和2(b)显示从具有标示为“87A”的配方(表1)的本发明的浆料制备的涂层分别在X500和X2000的放大率下的SEM顶视图。87A使用球形SA型铝粉末。Al浓度和硅酸盐基粘合剂对铝颗粒的重量比与58A配方的相同。涂层87A与58A组合物相同地施用。从图2(a)和2(b)可以看到,与使用较大的AA型铝颗粒的58A浆料相比,使用较小的球形SA型Al颗粒的浆料87A产生较稠密的充满的涂层。较小的Al粒度也转化为较平滑的表面抛光和较薄的固化时的涂层,如表1中所示。本文中进行的所有测试的表面粗糙度的测量(“Ra”)通过Mitutoyo Surf test 301(在5.1mm横向和0.030’’(0.76mm)截断)进行。本文中进行的所有涂层的厚度测量通过FisherScope MMS® 仪器测量。

[0055] 表1

[0056]

涂层配方	Al 粉末类型	Al 含量 重量%	硅酸盐 / Al 比率	厚度 密耳	Ra, 微英寸 刚固化的
58A	AA	36	0.34:1	1.4	37-44
87A	SA	36	0.34:1	1.1-1.2	26-29

[0057] 对于本发明的其它组合物也观察到Al颗粒的粒度和形态对施用的涂层的微结构相同的作用。例如,除了58A和87A涂层,如上文关于58A和87A涂层样品描述地,将标示为131A和131C(示于表2中)的两种其它浆料组合物涂覆到低碳钢基材上。131A和131C浆料两者以小于表1的配方显示的硅酸盐对Al的比例使用掺锂的硅酸钾基粘合剂,且具有比表1中的配方显示的更高的Al含量。131A和131C配方互相相同,除了131A并入了比131C涂层样品的更大的Al颗粒(即与58A中相同的粒度)。将其它两种标示为52A和52B的浆料组合物(也显示在表2中)涂覆到低碳钢基材上;这些组合物具有甚至更高的Al含量和,对应地,较低的掺

锂的硅酸钾比A1比例。与表1一致地,表2的配方显示较小的A1颗粒(即SA型A1粉末)提供较光滑的固化时的涂层。

[0058] 表2

[0059]

涂层配方	A1 粉末类型	A1 含量 重量%	硅酸盐 /A1 比率	厚度 密耳	Ra, 微英寸 刚固化的
131A	AA	40	0.29:1	1.8-1.9	28-29
131C	SA	40	0.29:1	1.8-1.9	20-22
52A	AA	42	0.27:1	0.8-1.0	34-39
52B	SA	44	0.25:1	1.3-1.4	23-2+

[0060] 类似于含铬酸盐的SermeTel W® 基准和现有技术的无Cr基涂层,本发明的固化时的无Cr底涂层,不是电导性的并因而能够只提供屏障保护,但不能为基材提供电流腐蚀保护。但是,通过为此目的本领域广泛使用的任何处理(例如用玻璃珠的抛光、在低加工压力使用磨光介质或在1000°F的温度加热)使得涂层是电导的。因此,该处理能使得本发明的涂层能够电流保护性地对抗对下面的基材的腐蚀。

[0061] 用玻璃珠将本发明涂层抛光使得涂层导电。在这点上,典型地可获得小于5Ω的测量,这比OEM规范通常要求的低于15Ω的值低得多。通过具有置于涂层表面一英寸远的探针的标准电阻表测量粗砂抛光的涂层的电阻率。

[0062] 图3(a)和3(b)显示用玻璃珠抛光的涂层58A分别在X500和X2000的放大率下的SEM显微图的顶视图。通常来说,在抛光期间由加压的介质颗粒给予涂层的能量改变了铝颗粒形状,因此引起涂层的稠密。如图3(a)和3(b)中可见,抛光压缩了固化时的涂层并形成改进的涂层。具体地,压缩赋予涂层表面微结构实质上的改变。铝颗粒变扁平,这导致涂层稠密和孔的密闭。这些改变提供了铝颗粒之间的连续接触,因此赋予涂层导电性。类似于图3(a)和3(b),抛光的本发明其它涂层的SEM显微图也展示出有利的颗粒形状改变、孔密闭和层稠密。

[0063] 从固化的和珠子抛光的条件下的58A涂层横截面的SEM数据(分别图4(a)和4(b))可见,在珠子撞击下涂层微结构的改变不只发生在表面上,但也发生在约15-20μm的显著深度。越稠密,图4(b)的抛光的涂层的有孔层越不能提供对基材的额外屏障保护的好处。

[0064] 如在下列实施例中将显示和讨论的,发明人进行了广泛的实验以比较本发明的浆料组合物与其它浆料组合物。对比实施例清楚地证实使用仅含有Li离子的硅酸盐基粘合剂或仅含有K离子的硅酸盐基粘合剂产生差的机械和功能性质。但是在硅酸盐基粘合剂结构中K和Li以预定量组合产生增效作用,其提高了基体的机械性质和涂层的功能性能。不受任何特定理论所限制,据认为这种增效作用至少部分由固化的硅酸盐玻璃基体结构中部分Li离子置换K离子引起。

[0065] 在下文描述的实施例中,当表征各种配方的浆料时,也使用上文描述的当研究表面形态和微结构时测试方法。另外,通过它们的pH、粘度、比重和固体含量,进一步表征浆

料。监控这些参数以及D50和D90来测试浆料稳定性和老化。

[0066] 将对对比实施例1至5中和工作实施例1至4中的各涂层施用到各基材上并以相似方式固化。具体地,将1010和4130钢的板条通过用100目粗砂喷砂进行初始表面处理。然后将测试的浆料喷涂到板条上。其后,允许浆料在175F干燥15分钟,并然后在650F固化0.5小时以形成仅底涂层的层。

[0067] 随后进行各种测试以评价本发明的保护性涂层的性能。特别地,将具体的有点苛刻的测试的电池进行测试以证实这些涂层对保护各种气体涡轮引擎部件的适用性。典型地,涡轮压缩机涂层应用的要求包括相对高的耐腐蚀性、对于基底金属的牺牲(即涂覆的和划“X”的板条在ASTM B117盐雾试验中长达1000小时不应显示任何金属基材锈)、耐热性、以及在组合的循环暴露于热和盐雾下的耐腐蚀性。另外,涂层应耐受暴露于热水和引擎流体。如将在下列工作实施例中显示的,衍生自本发明的无Cr的浆料的涂层能够满足和超越这些苛刻的要求。此外,以含Cr(VI)的涂层SermeTel W®为基准执行本发明的浆料,并胜过测试的各种其它现有技术无Cr涂层。

[0068] 如下测试制备的涂层的机械和功能性质。由划格法胶带(按照ASTM D3359)和弯曲试验测涂层粘附对基材和内层的粘附。在ASTM D3359试验方法中,在涂层中切入直至基材的距离划线1mm的横割格。然后将按照ASTM D3359定义的标准粘附带施用到该格并以180°角剥离。通过该胶带去除的涂层的量来确定粘附。而且,进行划格区域的光学显微镜评价(X6)并发现很富有信息。在弯曲试验中,对涂覆的约0.22''直径轴棒板条进行90°弯曲,其后是对弯曲处附近的区域的任何缺陷(例如破裂、剥皮或脱层)的评价。

[0069] 按照ASTM B117对在1010板条上的抛光的(220目粗砂)和划线的涂层进行盐雾试验至少1000小时,和一些情况下,多于1500小时。在850°F持续超过500小时测试4130板条上的涂层的耐热性。使用在1010板条上的固化的(650°F/0.5小时)和固化后(1000°F/90分钟)的涂层进行与盐雾组合的耐热性(700°F/23小时+1075°F/4小时)试验。热暴露之后,将涂层划线并暴露于盐雾中(按照ASTM B117)400小时。

[0070] 循环热和盐雾试验使用涂覆的和划线的4130板条。在850°F加热样品7.5小时,然后冷却到室温并置入盐雾中15.5小时;用去离子H₂O清洗样品并在进入循环的下一热部分之前干燥。进行总共10个循环。

[0071] 关于耐热水试验,将在1010板条上的涂层放入沸腾的H₂O里10分钟,然后冷却并风干持续3小时,其后进行如上文描述的划格法附着力试验和弯曲试验。

[0072] 在室温浸泡24小时的涂覆的1010板条上进行耐燃料试验。

[0073] 在SAE二酯试验流体中在400°F浸泡8小时的涂覆的1010板条上进行耐热油试验。

[0074] 用50μm的Al₂O₃介质在25psi的压力下测试涂层的耐侵蚀性。主要OEM之一要求此类侵蚀测试条件。

[0075] 虽然上文阐明了本发明的浆料和涂层配方的优选的实施方式,下列实施例意在提供基础以比较本发明的浆料和涂层与其它硅酸盐基浆料和涂层,但不应理解它们是限制本发明的。

[0076] 对比实施例1

[0077] 测试包含与Al颗粒混合的硅酸盐基粘合剂的可商购的无Cr浆料。用于本实施例中的该浆料具有11.46的测量的pH;测量的比重为1.52g/cc;#2赞恩杯(Zahn cup)粘度=

19sec; %固体=54.9重量%;和PSD的特征为测量的D50为5.7 μm 和测量的D90为13.7 μm 。

[0078] 浆料中的粘合剂组合物是以Na:Li重量比5:1的包含的硅酸钠和硅酸锂混合物。如上文描述地施用和固化由这种浆料得到的涂层,并且这与厂商介绍是一致的。

[0079] 虽然发现这些涂层的机械性质(例如粘附、弯曲、耐侵蚀性)是令人满意的,但是观察到所述涂层在它们的功能性质上具有相当显著的限制。

[0080] 在1010钢板条上制备的具有在1.1密耳至2.7密耳范围的不同涂覆厚度的涂层上测试耐腐蚀性性能(按照ASTM B117)。将抛光的和“X”划线的板条暴露于雾化的氯化钠的持续的雾中1000小时。然后观察在划线处及周围区域的腐蚀水平。在图5(a)–5(d)中显示代表性的结果。结果显示必须施用相对厚的涂层以提供要求的1000小时暴露的腐蚀保护。具体地,涂层要求的厚度大约是1.6密耳或更大(图5a–c),对于较小厚度的涂层(图5d)观察到在划线“X”的板条和附近区域有红色锈。

[0081] 据确定,在最小厚度限制的这些涂层在热加腐蚀耐性试验中表现更差。在具有分别1.3密耳、1.7密耳、1.9密耳、2.2密耳厚度的4个涂层样品上进行这个试验。在炉中加热各个涂覆的板条的到700°F达23小时,然后1075°F达4小时。热暴露之后,按照ASTM-B117将涂覆的板条暴露于连续的盐雾中400小时。在图6(a)–6(d)中显示结果。据观察,只有当涂层厚度大于2密耳时涂层能够通过要求暴露于盐雾400小时的测试(图6(d))。观察到在图6(a)和6(d)中显示的其它板条分别只在48和96小时的盐雾暴露后的在板条划线和周围区域中有红锈。在图6(c)中显示的具有1.9密耳涂层厚度的板条也观察到在板条划线和周围区域中有红锈。

[0082] 上述试验清楚显示这个底涂层性能强烈依赖于涂层厚度:令人满意的腐蚀和热及腐蚀耐性要求至少2密耳的相对厚的涂层。这些厚度限制可能潜在地产生对具体应用的不利。

[0083] 因此在对比实施例1中的实验结果指示虽然此类无铬、混合的硅酸Na-硅酸Li基的可商购的涂层可提供耐腐蚀性高达1000小时,以及在循环热-腐蚀试验中充足的性能并满足一些OEM飞行器规范,但是据发现底涂层性能强烈依赖于层厚度。需要增加的层厚度到至少2密耳以满足OEM飞行器规范。此外,涂层的微结构图样展示出所谓的“大龟裂”,其在本文中定义为涂层内在随机方向上的一系列非接触的裂缝。据认为所述大龟裂形态对涂层各种物理性质是有害的。例如据发现大龟裂引起涂层在遭遇沸水时的劣等的粘附。另外,大龟裂可能也导致观察到的对热-腐蚀试验的减弱的耐性。

[0084] 此外,涉及其它测试中的表现的其它数据(如将在下面的实施例3中讨论的)展现出这个具体涂层组合物与本发明的涂层组合物相比的限制性。

[0085] 对比实施例2

[0086] 将对比实施例1中的混合的硅酸Na-硅酸Li基粘合剂配方中Na和Li的相对量改变以确定是否能达到提高的性能。使用硅酸钠和硅酸锂水性溶液与以40重量%含量加入所述浆料配方中的Al粉末的混合物制备浆料。使用具有SiO₂:Li₂O为8.2的硅酸锂和SiO₂:Na₂O为3.2的硅酸钠。使用70重量%的硅酸钠和30重量%的硅酸锂混合物制备一种浆料(本文中该浆料进一步标示为“Na-Li Sil A”),使用50重量%的硅酸钠和50重量%的硅酸锂混合物制备另一浆料(本文中该浆料进一步标示为“Na-Li Sil B”)。两种浆料具有相同的混合的硅酸Na-硅酸Li对铝微粒(等于约0.34:1)的重量比,并使用AA型铝粉末(即粒度分布的第50

百分点具有在约4至7微米之间的直径和粒度分布的第90百分点具有小于或等于约11.5-15.5微米的直径)。将各浆料以大约1.0密耳的厚度涂覆到1010钢板条上并其后进行测试。

[0087] 虽然Na-Li Si1 A 和Na-Li Si1 B涂层两者都证实了好的粘附性质并在盐雾试验中有好的表现,其中按照ASTM B117试验超过1000小时在划线或区域内没有产生红色锈,但是与盐雾组合的耐热性(700°F/23小时+1075°F/4小时)试验的结果并不令人满意。在仅48小时之后,对于两种涂层,在区域和划线处产生显著量的锈,并且在暴露于盐雾168小时后板条变得完全生锈(见图7(a)的Na-Li Si1 A涂层和图7(b)的Na-Li Si1 B涂层)。

[0088] 结合对比实施例1和对比实施例2中的数据,这些结果指示使用硅酸Na和硅酸Li(不考虑它们的浓度)混合物的硅酸盐基无铬粘合剂的浆料具有最小厚度要求并且当使用减小的涂层厚度时不能提供耐腐蚀性性能。

[0089] 对比实施例3

[0090] 使用具有SiO₂:Li₂O比例为8.2的硅酸锂水溶液(与对比实施例2中使用的相同)制备硅酸锂基粘合剂。AA型或SA型铝粉末用于各种涂层配方的制备。基于浆料的总重量,配方中的铝含量包括35重量%和40重量%含量,使得硅酸锂比Al的比例分别等于约0.34:1和约0.26:1。一些配方的浆料也含有各种添加剂,例如无铬腐蚀抑制化合物。如上文描述地将浆料施用至1010钢板条上以形成测试的涂层。

[0091] 所有样品显示了令人满意的弯曲附着力测试。但是划格法附着力试验显示了对基材相当差的涂层粘附,在40%铝含量(即具有较低的硅酸盐:Al比例)和较大的铝颗粒时甚至进一步恶化。如图8a中可见,在划格图样上存在严重的涂层损失。不受任何特殊理论限制,认为这种差的粘附是由对于硅酸锂基涂层观察到的大量的“大龟裂”(参见图8b中的光学显微镜显微图)引起的。

[0092] 硅酸锂基配方的耐腐蚀性显示含有35重量%Al粉末的所有配方在暴露于盐雾仅仅500小时之后在划线处有红锈。将铝含量增大至40重量%导致耐腐蚀性上的显著增强,其中观察到上至1200小时无红锈产生。

[0093] 虽然将铝含量增大至40重量%改进了盐雾腐蚀结果,但是所有硅酸锂基配方在热加盐雾试验中显示了差的性能。图9显示仅48小时的盐暴露之后,在划线或区域内产生红色锈。图9表示经受热加盐雾试验的硅酸锂基配方的其它测试板条中观察到的腐蚀程度。尝试并入多种腐蚀抑制剂(例如无铬抗腐蚀颜料HEUCOPHOS® ZPA)以改进硅酸锂基涂层的性能。但是,没有任何抑制剂赋予涂层任何积极效果。

[0094] 对比实施例4

[0095] 使用具有SiO₂:Na₂O重量比为3.2的高单元硅酸钠的水溶液制备硅酸钠基粘合剂。在各种涂层配方的制备中使用两种类型的铝粉末(即AA型和SA型较细颗粒)。基于浆料的总重量,配方中的铝含量包括35重量%和40重量%含量,硅酸钠比Al的比例从0.47:1至0.34:1变化。配方中的一些也含有各种添加剂,例如无Cr腐蚀抑制剂。如上文描述将浆料施用至1010钢板条上以形成具有1.1-1.7密耳范围的厚度的涂层。随后测试该涂层。

[0096] 基于划格法和弯曲附着力试验所有涂层展示出对1010基材可接受的粘附。但是,基于盐雾试验和热加盐雾试验,所有硅酸钠基涂层证实了差的腐蚀性能。图10表示对于所有硅酸钠基涂层在仅380小时暴露时间之后差的盐雾性能。在区域和划线处观察到锈。图11代表所有硅酸钠基涂层在仅168小时暴露于盐雾之后观察到的差的热及盐雾性能和增加的

288小时暴露时间后的进一步恶化。

[0097] 通过引入各种腐蚀抑制剂和添加剂(例如抗腐蚀颜料HEUCOPHOS® ZPA),进行尝试改善硅酸钠基涂层的性能。但是,没有一种抑制剂和添加剂提供所需的涂层耐腐蚀性。

[0098] 对比实施例5

[0099] 使用具有 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 重量比为2.5的硅酸钾水溶液制备硅酸钾基粘合剂。使用AA型铝粉末制备涂层配方,基于浆料的总重量,配方中的Al含量等于40重量%,硅酸钾:Al的比例在0.20:1至0.25:1的范围。如上文所述将浆料施用至钢1010钢板条上以形成具有1.4-1.6密耳的厚度的涂层,该涂层随后被测试。

[0100] 据观察硅酸钾基涂层证实了对基材差的粘附,如图12中所示。至于考虑这些涂层的耐腐蚀性,虽然硅酸钾基涂层比硅酸钠基涂层表现好,但是按照ASTM B117在1000小时盐雾暴露后仍然观察到显著量的红锈(图13(a))。图13b显示硅酸钾基涂层在热加盐雾试验中也失败了。

[0101] 实施例1

[0102] 使用具有 $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$ 重量比为2.4:1的掺锂的硅酸钾水溶液制备根据本发明的原理的掺锂的硅酸钾基、无Cr浆料,其中 $\text{Me}_2\text{O}=\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 且 $\text{K}_2\text{O}:\text{Li}_2\text{O}$ 重量比=8.2:1。

[0103] 使用SA型铝粉末制备这种浆料,基于该浆料的总重量,Al含量是40重量%,使得硅酸钾:Al的比例等于0.34:1;这种浆料在本文中还称作“32D”。如上文所述将该浆料施用至钢1010和/或4130钢板条上以形成具有约1.0-1.1密耳厚度的涂层。随后测试该涂层。

[0104] 由光学显微镜证实,观察到由32D浆料得到的涂层是均匀的并显示出无缺陷(图14a)。32D涂层展示出对钢基材的优良的粘附(图14b)。考虑到硅酸锂(图8a)基粘合剂和硅酸钾(见图12)基粘合剂单独提供相对差的粘附,与单独的硅酸锂和硅酸钾基粘合剂相比,通过固化掺锂的硅酸钾粘合剂形成的基体的结构和机械性质方面显然存在重要差别。不受任何具体理论限制,该结构增效可能归因于在固化的硅酸盐玻璃基体结构中部分Li置换了K离子,并通过基体机械性质的大幅提高证实了其本身,因此提供优良的涂层粘附。

[0105] 涂层32D通过了所有性能测试。与单独的硅酸钾和硅酸锂粘合剂相比,在涂层耐腐蚀性和耐热和腐蚀性性能方面也观察到掺锂的硅酸钾基粘合剂的相同的增效行为:本发明的配方在这些试验中显示了显著更好的性能。

[0106] 在暴露于盐雾长达1200小时之后基于ASTM B117的耐腐蚀性测试(图15(a))表明在划线和区域中不存在任何锈。图15(b)展示从400小时的热加盐雾暴露中没有腐蚀。当与对比实施例1-5的相比,本发明的涂层配方在所有测试中展示出优良的性能。而且,考虑到分别在对比实施例3和5中各自分开测试的单独的硅酸锂和硅酸钾的差的性能结果,基于掺锂的硅酸钾的粘合剂的增效性能是出乎意料的。另外,虽然本发明涂层的厚度几乎是对比实施例1中使用的涂层厚度的一半,本发明的涂层的性能强烈胜出对比实施例1的性能。本发明的新型配方明显达到提高的功能性能。

[0107] 实施例2

[0108] 将具有表1中提出的组合物的58A和87A涂层进一步暴露于一组性能测试,其中测试条件和程序是前述各种OEM规范的一部分。标示为“47A”的本发明的另一涂层配方也包含在扩展的测试中。47A浆料配方是掺锂的硅酸钾基无铬粘合剂,其使用AA型铝粉末并具有35重量%的铝含量。该47A浆料包含比例为约0.42:1的硅酸盐和铝。由47A浆料形成的涂层具

有约0.9-1.1密耳范围的厚度。

[0109] 如图16(a)-16(c)中光学显微镜数据(放大率40X)分别证实的,如同实施例1的本发明的涂层,这个实施例2的所有三种浆料提供对基材均匀的覆盖,形成稠密的和无缺陷的涂层。与本发明的所有涂层(作为实例涂层32A可见)相同,47A、58A和87A涂层与对比实施例1-5中的所有涂层相比也显示出提高的粘附。

[0110] 对于本发明的涂层观察到在耐腐蚀性测试中的优良性能。图17(a)、17(b)和17(c)对应于47A、58A和87A涂层,并显示出当47A、58A和87A涂层暴露于盐雾1000小时后在划线或区域里不存在红锈。图17(d)和17(e)对应于58A和87A涂层并显示1700小时的盐雾暴露后在划线或区域里不存在红锈。显示于图17(a)至17(e)中的涂层厚度在1.0-1.4密耳的范围内。

[0111] 对于热加盐雾试验获得本发明涂层的相似的高的性能结果。图18(a)和18(b)显示在划线和区域里没有红锈形成,和没有显著量的得自热加盐雾试验的白色牺牲腐蚀产物,因此远胜过对比实施例(1)中的相同厚度的涂层。

[0112] 也发现所有本发明的涂层展现出优良的耐热性,特征为:在850°F在延长的热暴露(长于500小时)之后,未观测到涂层颜色变化、起泡或从基材剥离。

[0113] 实施例3

[0114] 进一步测试本发明的涂层并与对比实施例1的涂层的性能比较。进行热水浸渍试验,其中将1010板条上的涂层置于沸水中10分钟,然后冷却和风干3小时,之后通过划格法和弯曲附着力试验。图19(a)和19(b)显示对比实施例1的涂层(2.1密耳厚)在热水浸渍试验之前和之后的划格法附着力试验的结果(在6X放大率的光学显微镜下),并且图20(a)和20(b)显示本发明的58A涂层(1.3密耳厚)的划格法附着力试验的结果(在6X放大率的光学显微镜下)。从这些数据可见,对比实施例1的涂层恶化,而本发明的掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层不受沸水暴露的影响。不受任何理论所限制,对比实施例1的涂层在该测试中的劣等表现可能归因于它们的形态。具体地,如在光学显微镜下观察,对于对比实施例1的涂层的层观察到显著的“大龟裂”(见图21)。此外,水渗透通过此类裂缝的可能破坏对基材的粘附。同时,没有“大龟裂”的本发明的涂层(见图16)显示出优良的耐水渗透性因此保留良好的粘附性质。

[0115] 其次,进行循环热和盐雾暴露试验。将SermeTel W® 涂层,铬酸盐-磷酸盐基涂层作为基准,因为众所周知对于循环热和盐雾试验其满足OEM要求。该试验使用涂覆的和划线的4130钢板条。将样品在850°F加热7.5小时,冷却至室温且然后置于盐雾(按照ASTM B117)中15.5小时。此后用去离子H₂O清洗样品并在进入循环的下一热部分之前干燥。进行总共10个这种循环。图22(a)、22(b)和22(c)分别显示对比实施例1的涂层在1.7密耳厚度、本发明的58A涂层在1.2密耳厚度、和SermeTel W® 基准涂层在1.9密耳厚度的结果。可见,58A涂层没有恶化并比对比实施例1的涂层表现好得多,所述对比实施例1的涂层比58A涂层厚0.5密耳:58A涂层显示比对比实施例1的涂层少的白色腐蚀物和较少发黑。有利地,观察到58A涂层表现得类似于SermeTel W® 基准涂层那样。

[0116] 因为在飞行器的引擎应用中的涂层服务需要对标准引擎流体的耐性,也进行了不同的流体浸渍试验。在室温下浸渍24小时的涂覆的1010板条上进行燃料B浸渍试验。在涂覆的1010板条上进行耐热油试验,所述涂覆的1010板条浸渍在400°F 的SAE二酯试验流体中8小时。在其经受燃料B和热SAE二酯试验流体的浸渍之后,没有观察到58A涂层起泡、崩落或

任何粘附的恶化。58A涂层表现得与对比实施例1的涂层和SermeTel W® 涂层相似，SermeTel W® 涂层也用作这些浸渍试验的基准。

[0117] 使用50 μm 的 Al_2O_3 介质在25psi也进行了耐侵蚀性(ER)。ER基于侵蚀预定量的涂层材料直至基材所需的 Al_2O_3 介质的量确定并且以涂层重量损失每克 Al_2O_3 的单位表示。而且，将SermeTel W® 铬酸盐-磷酸盐基涂层用作基准，因为已知它满足OEM ER要求。已确定掺锂的硅酸钾粘合剂基涂层表现得类似于对比实施例1的涂层和SermeTel W® 涂层。例如对于58A、对比实施例1和SermeTel W® 涂层的ER结果分别确定为160 $\mu\text{g/g}$ ，150 $\mu\text{g/g}$ 和200 $\mu\text{g/g}$ 的 Al_2O_3 腐蚀介质。

[0118] 实施例4

[0119] 评价开发的实施例1和实施例2的掺锂的硅酸钾粘合剂基无铬浆料的稳定性和贮存期限数据。结果呈现在表3中。从数据可见，所有浆料是稳定的：没有观察到Al颗粒的附聚(包括更细、更有活性的SA型颗粒(在87A中使用的)在内)。结果证实了充足的贮存期限，这允许本发明的浆料作为一份浆料组合物使用。

[0120] 表3 本发明的掺锂的硅酸钾基无铬浆料：稳定性和贮存期限

[0121]

生料	贮存期限	PH	D50, μm	D90, μm
32D	制备后	11.6	5.8	13.2
	3个月	11.63	5.5	12.5
	6个月	11.53	5.5	13.0
47A	制备后	11.50	6.0	13.2
	3个月	11.52	5.5	13.1
	6个月	11.52	5.5	12.9
58A	制备后	11.55	5.7	13.1
	3个月	11.53	5.1	12.4
	6个月	11.50	5.2	12.4
87A	制备后	11.57	4.5	9.0
	3个月	11.53	4.3	8.2
	6个月	11.52	4.2	8.2

[0122] 本发明中，据发现无铬一份浆料的本发明配方能够形成仅底涂层，其具有满足最苛刻的OEM规范的高性能。实施例证实了本发明的配方以实质上小于其它涂层的涂层厚度胜过其它类型的硅酸盐基无铬涂层。具体地，实施例证实在硅酸盐基粘合剂基体中锂离子和钾离子的增效组合是独特的，并胜过单独的碱金属硅酸盐基粘合剂，以及与其它碱金属组合的硅酸盐粘合剂。

[0123] 虽然已显示和描述了考虑为本发明的某些实施方式，但是当然将理解可容易地进行各种形式或细节的改进和改变而不背离本发明的精神和范围。因此本发明意欲既不受限于本文显示和描述的精确形式和细节，也不受限于比本文公开的整个发明和下文请求保护

更小的任何物。

X500

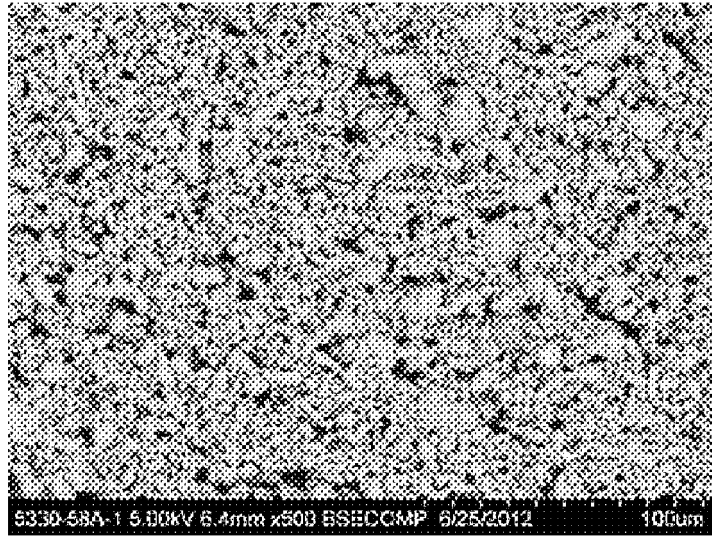


图. 1(a)

X2000

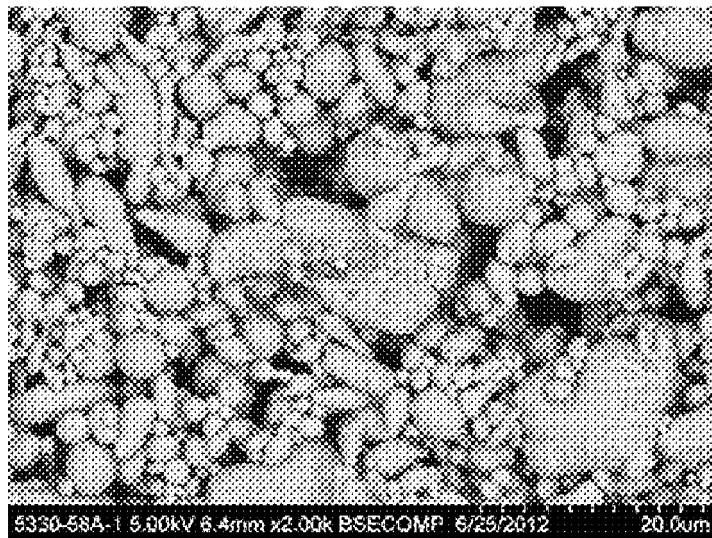


图. 1(b)

图 1

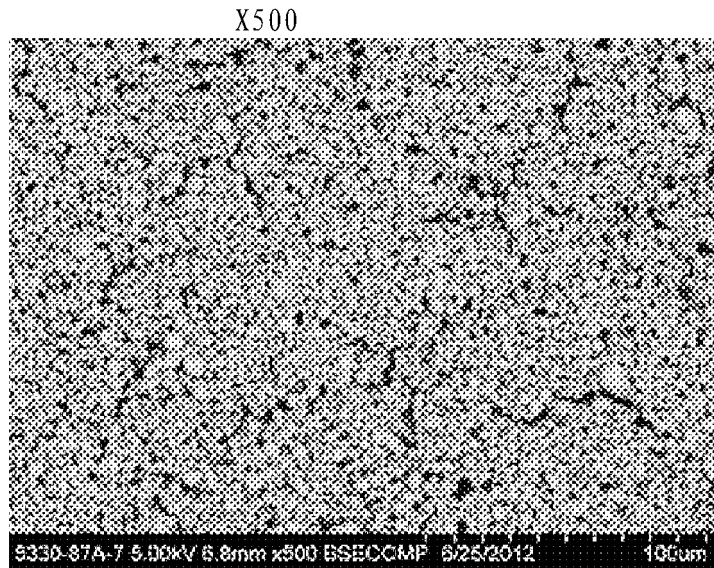


图. 2(a)

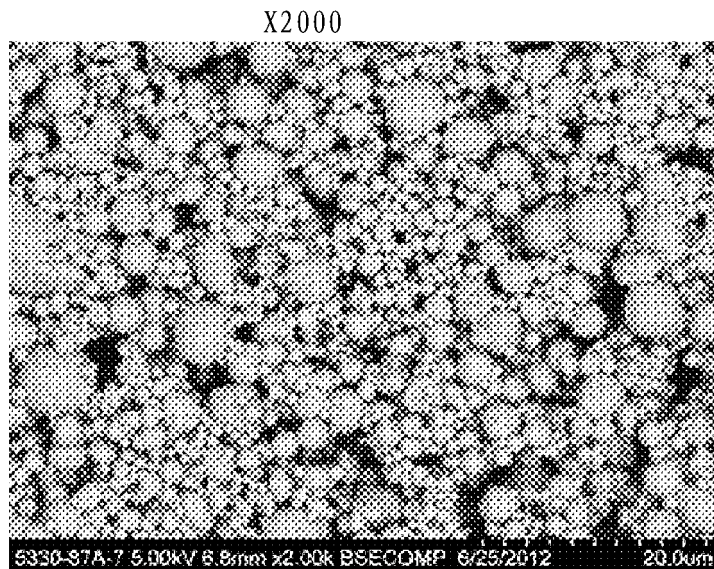


图. 2(b)

图 2

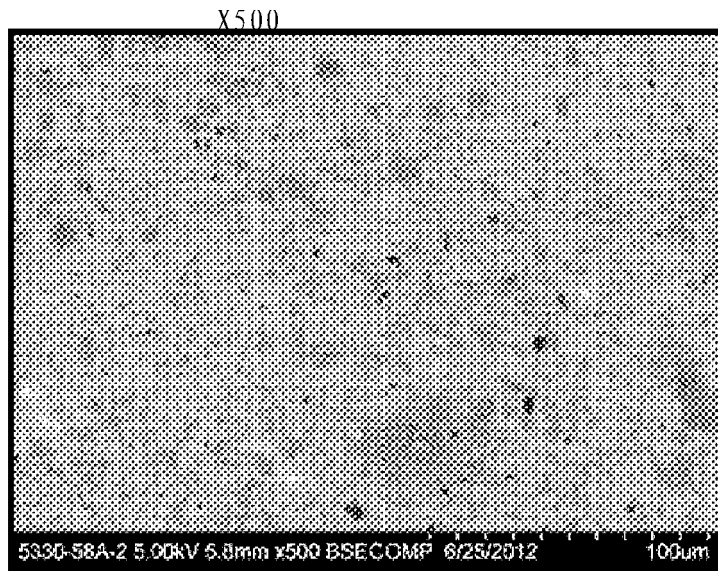


图. 3(a)

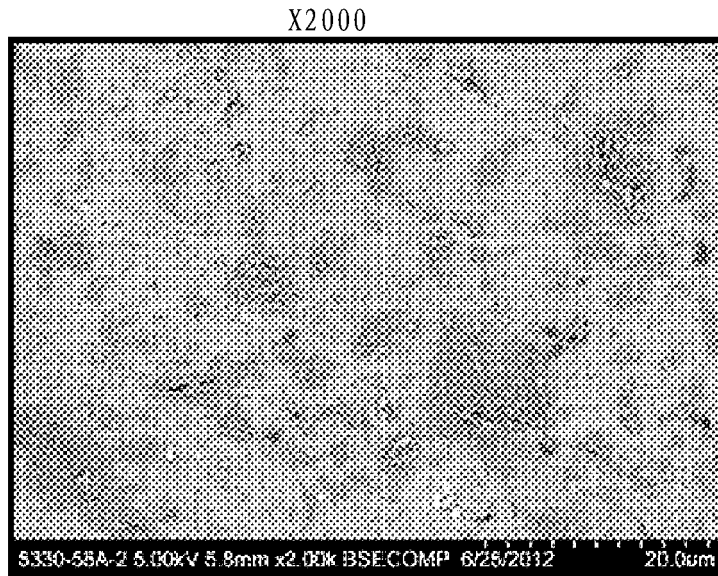


图. 3(b)

图 3

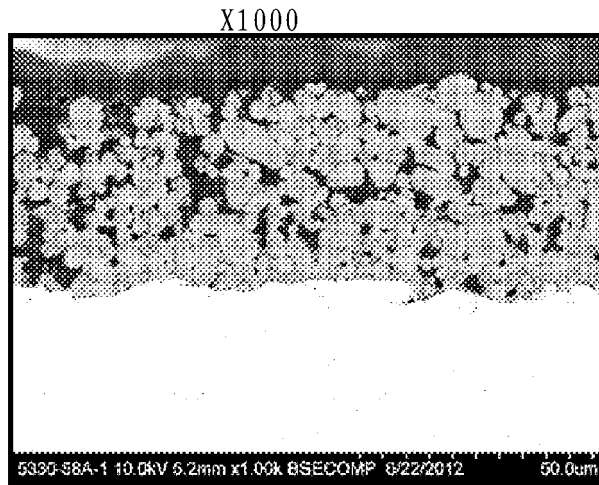


图. 4(a)

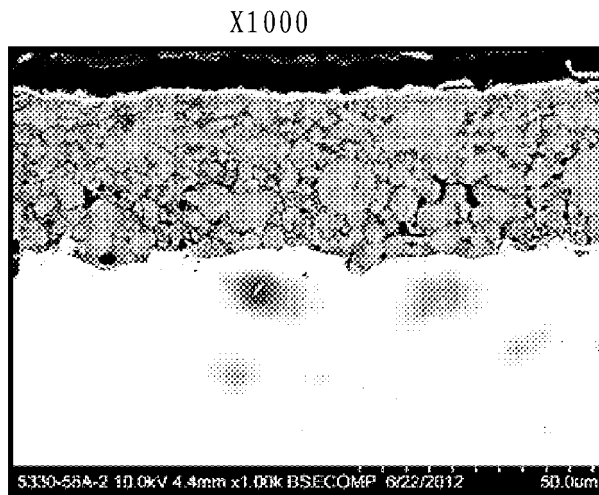


图. 4(b)

图 4

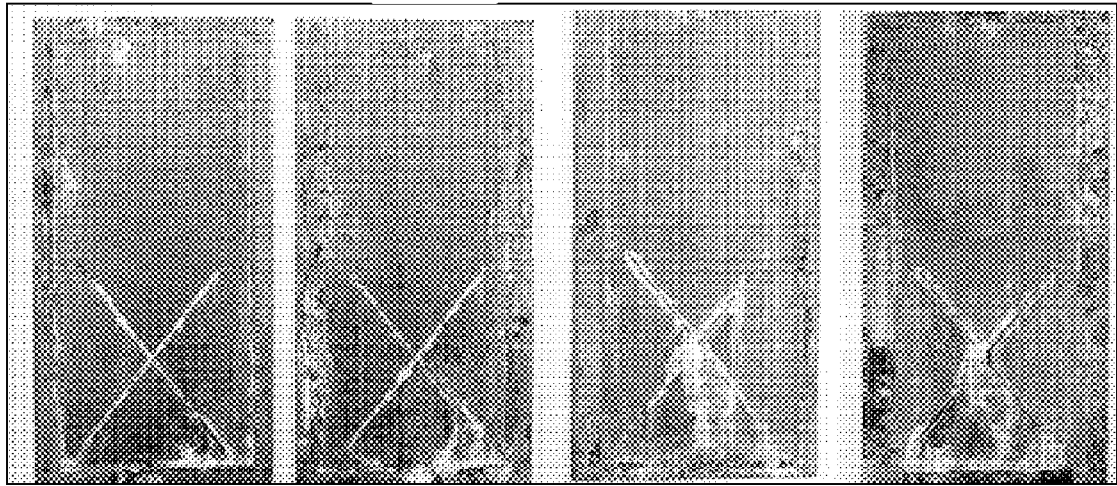


图. 5(a)

图. 5(b)

图. 5(c)

图. 5(d)

图 5

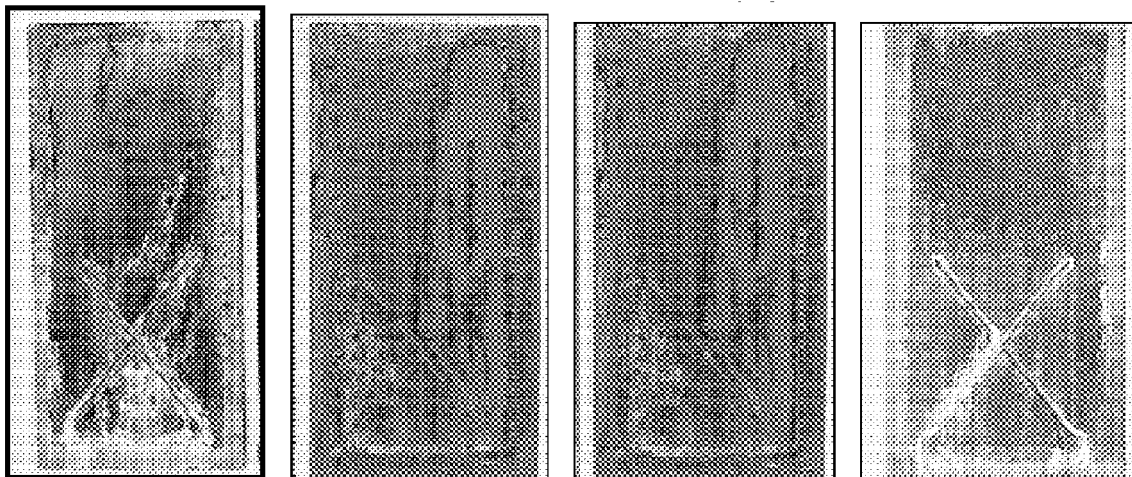


图. 6(a)

图. 6(b)

图. 6(c)

图. 6(d)

图 6

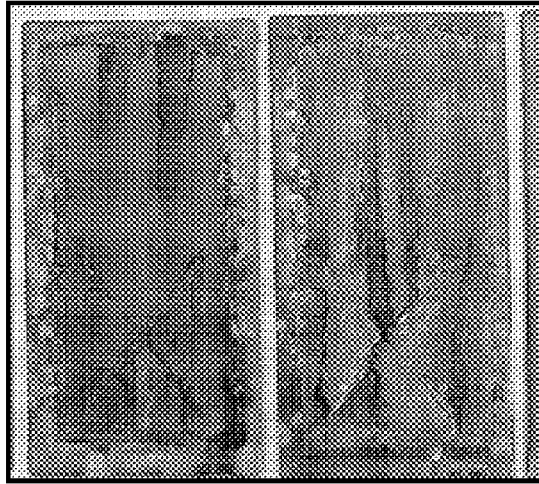


图. 7(a)

图. 7(b)

图 7

X6

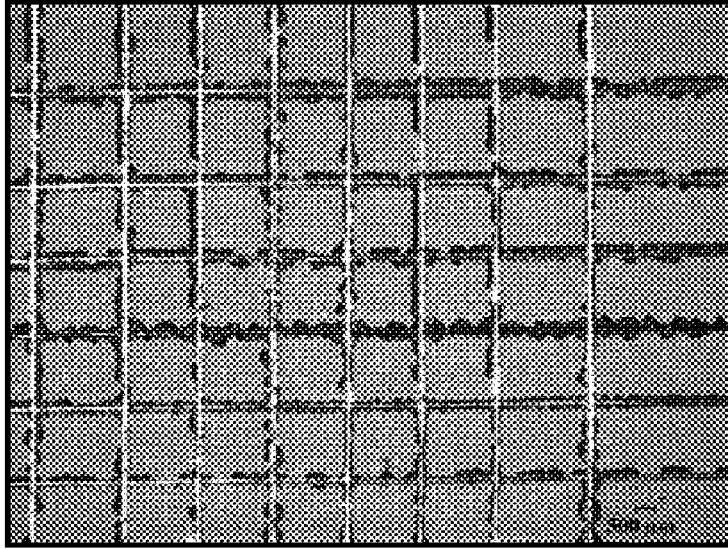


图. 8(a)

X40

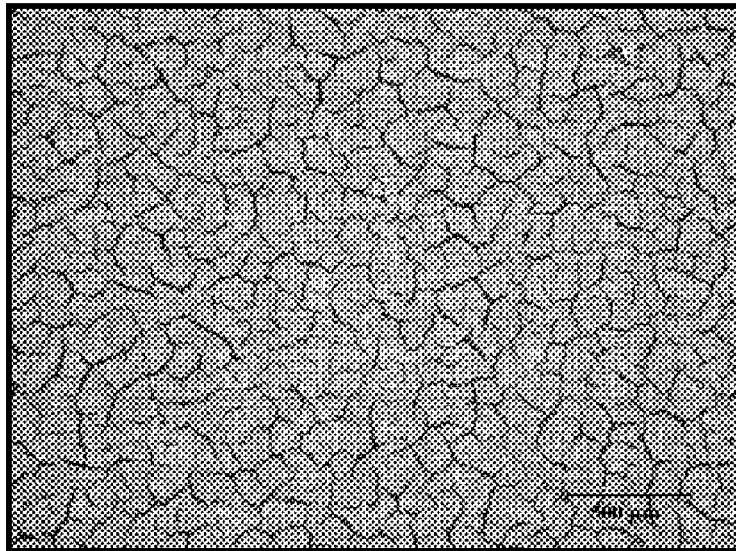


图. 8(b)

图 8

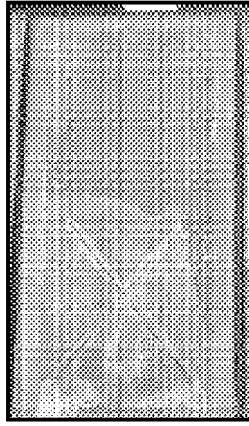


图. 9(a)

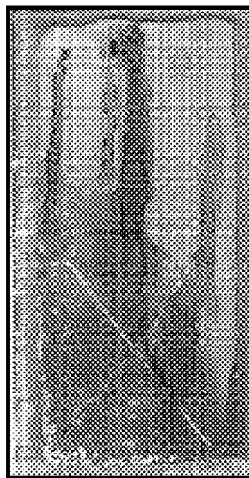


图. 9(b)

图 9



图 10



图 11

X6

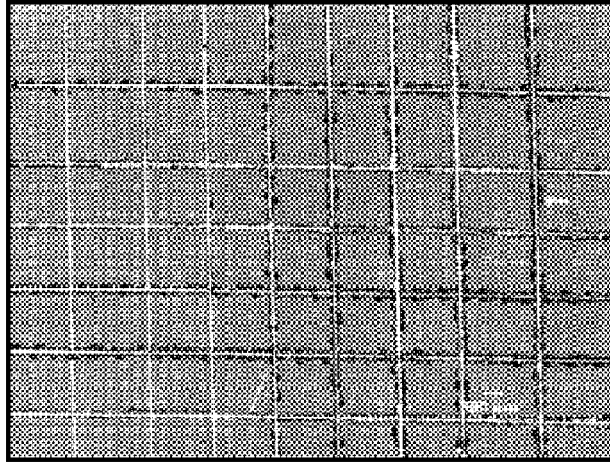


图 12



图. 13(a)

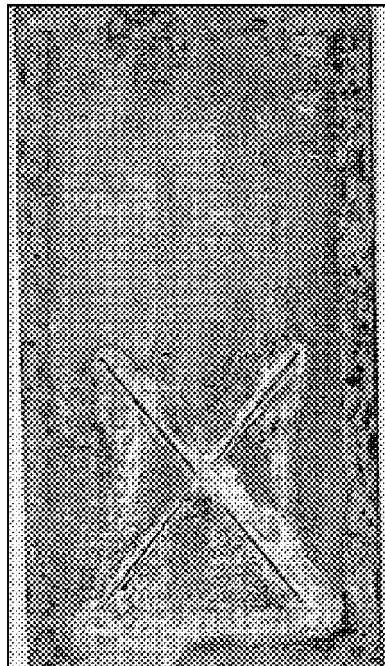


图. 13(b)

图 13

X40

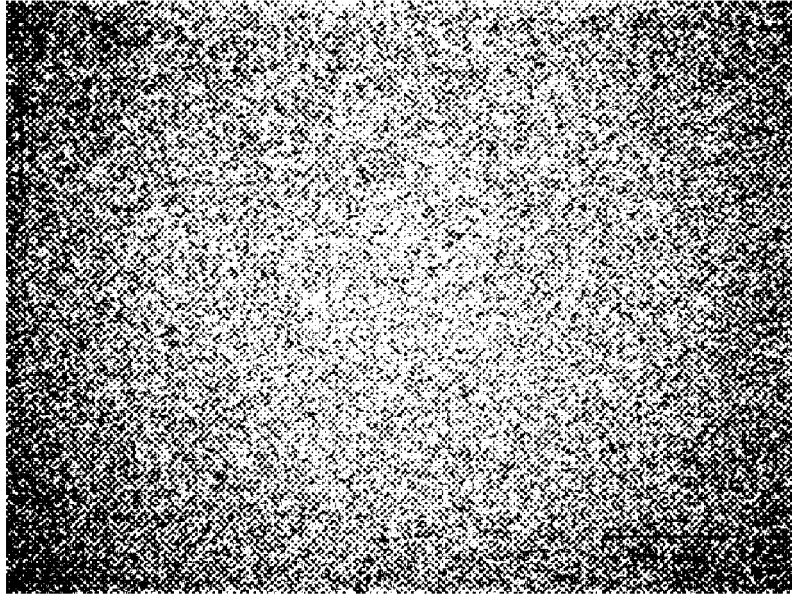


图. 14(a)

X6

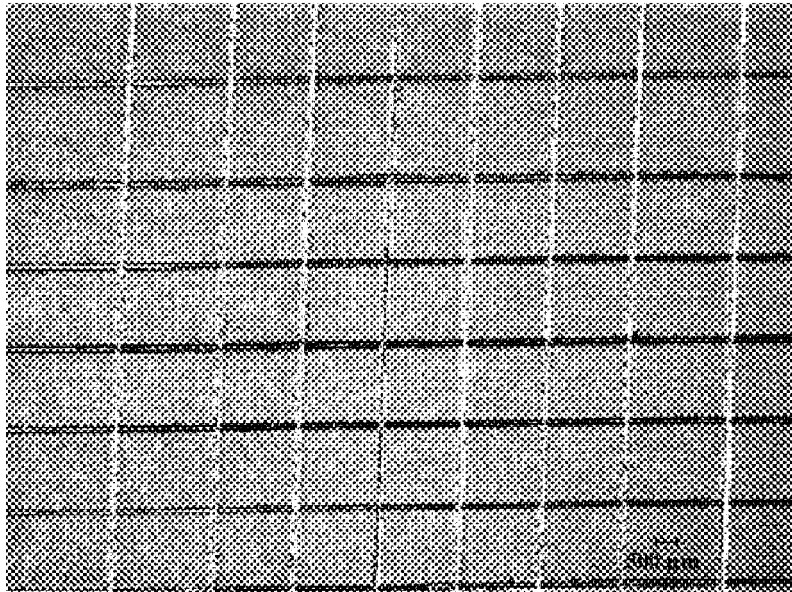


图. 14(b)

图 14

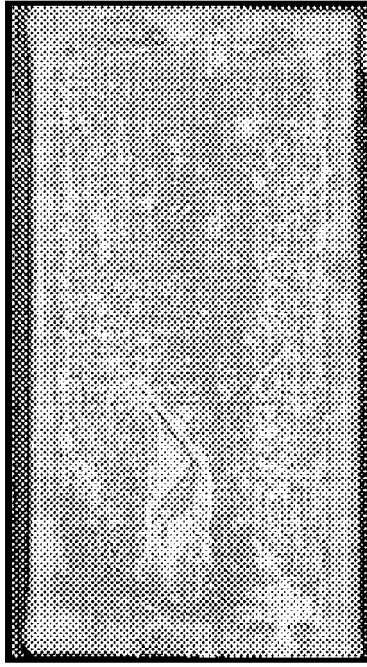


图. 15(a)

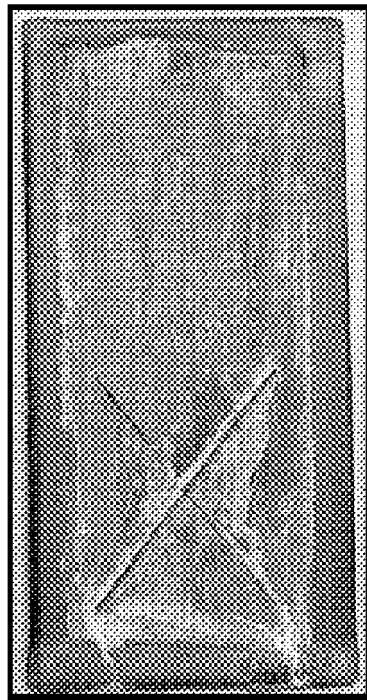


图. 15(b)

图 15

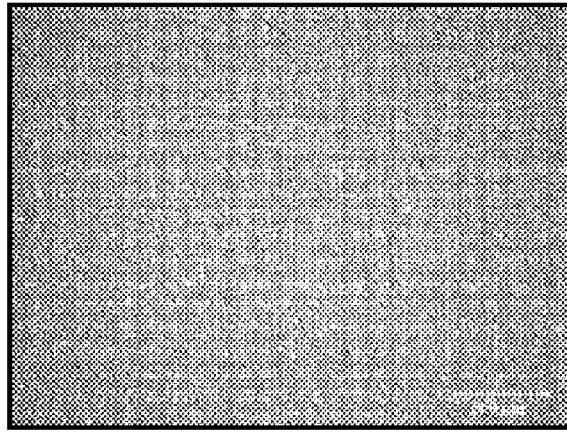


图. 16(a)

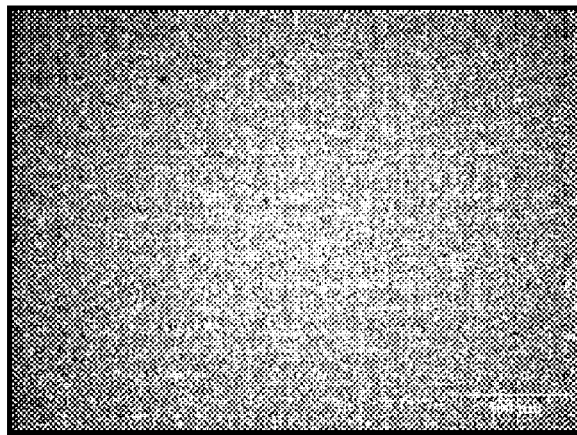


图. 16(b)

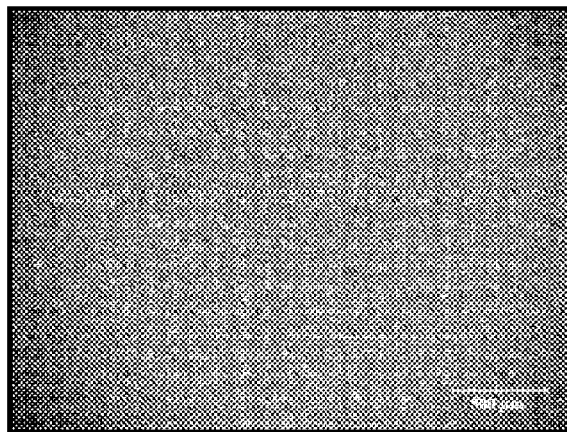


图. 16(c)

图 16

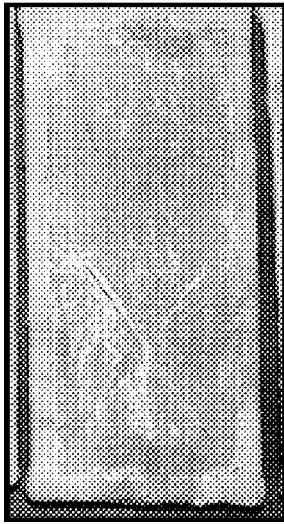


图. 17(a)

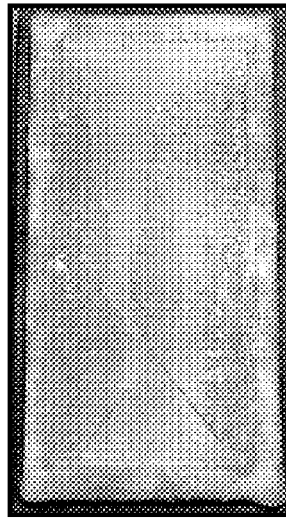


图. 17(b)

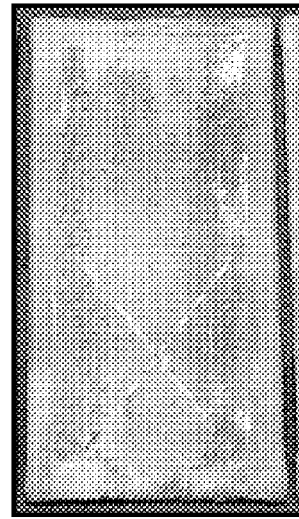


图. 17(c)

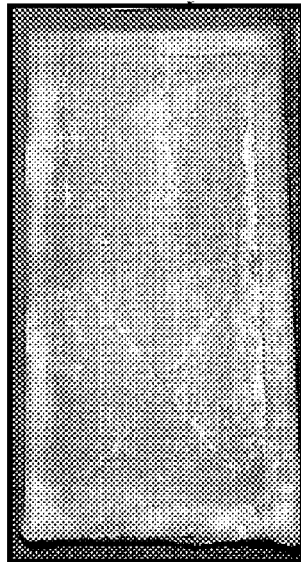


图. 17(d)

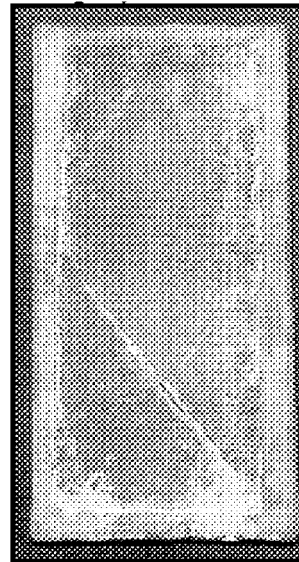


图. 17(e)

图 17

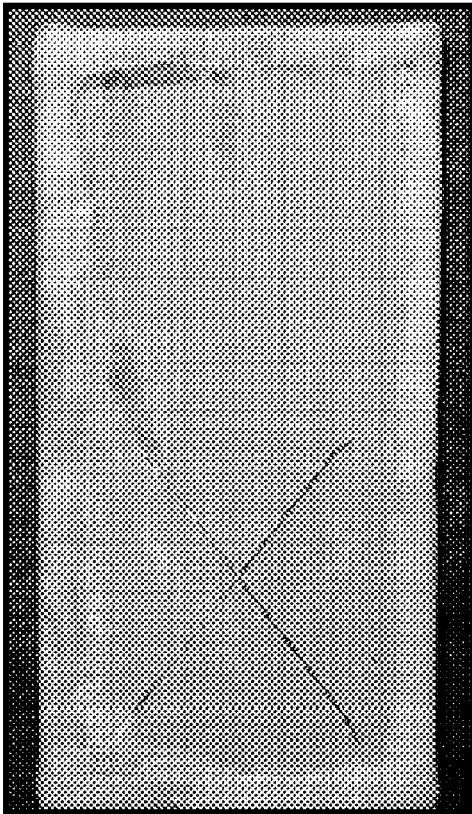


图. 18(a)

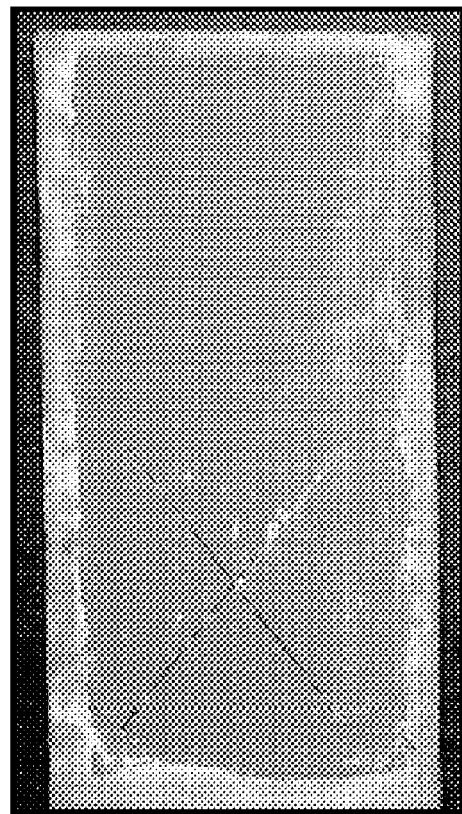


图. 18(b)

图 18

X6

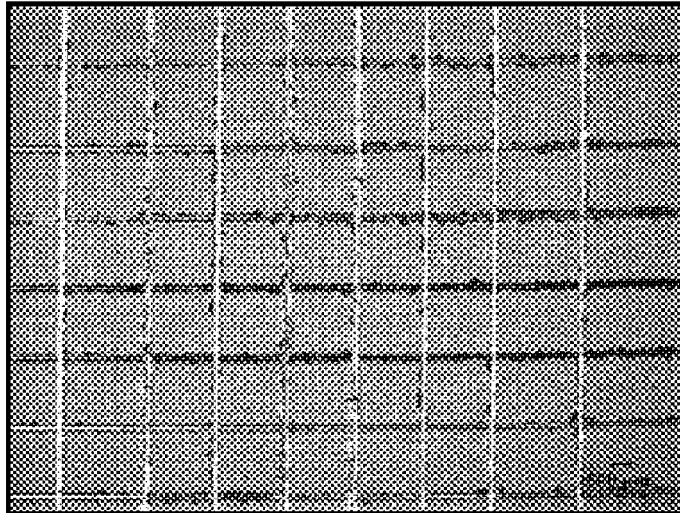


图19(a)

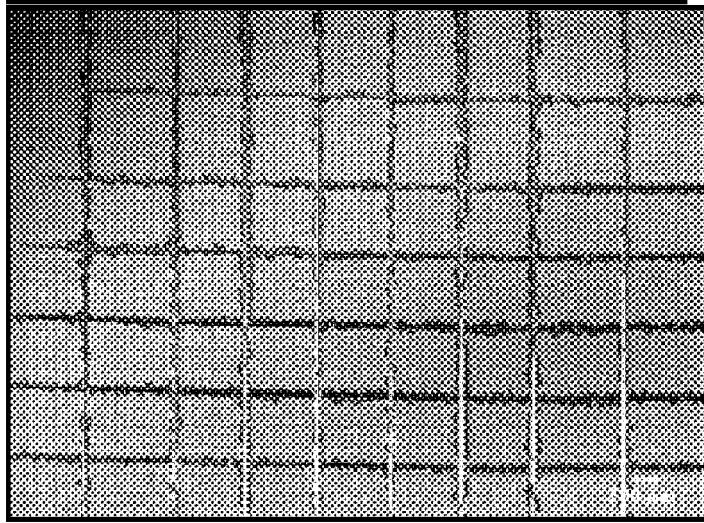


图19(b)

图 19

X6

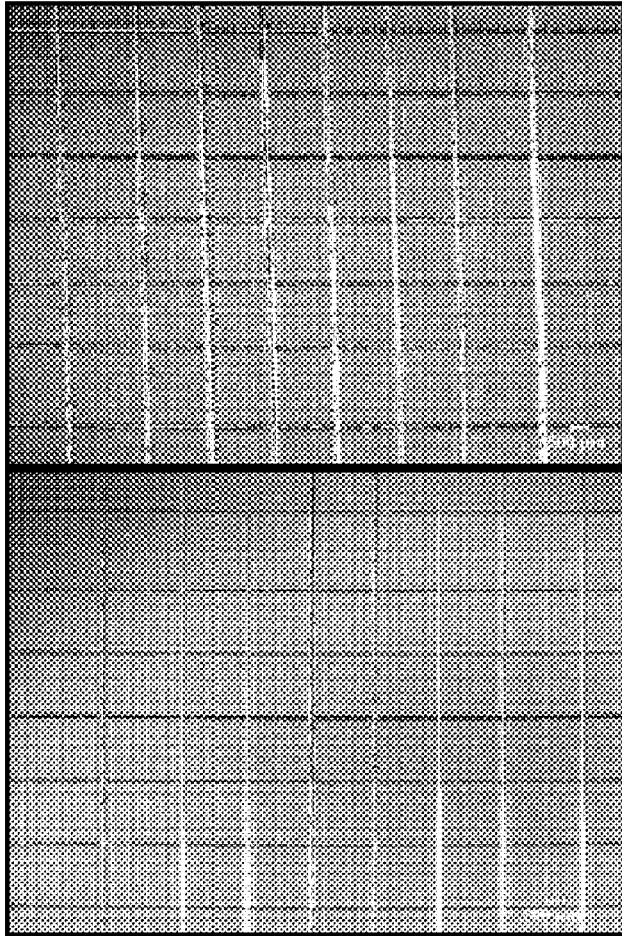


图. 20(a)

图. 20(b)

图 20

X40

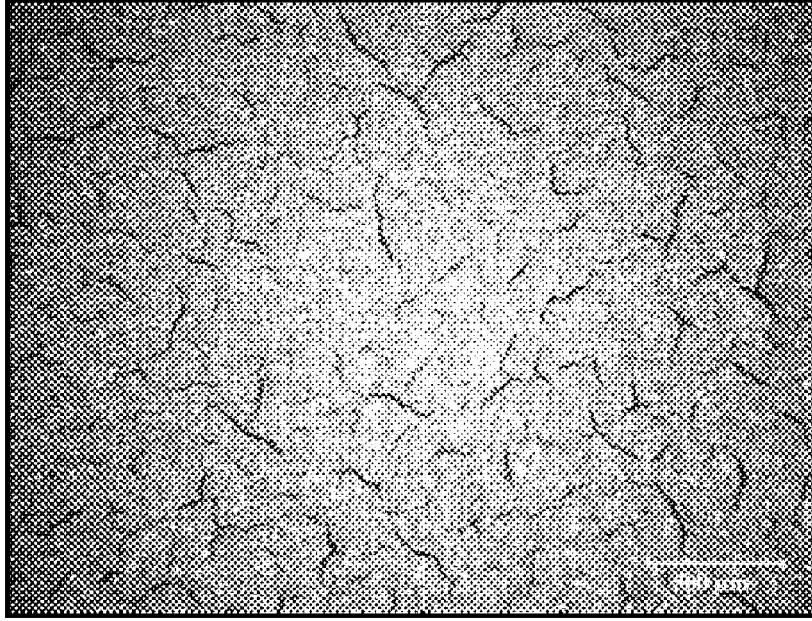


图 21

图. 22(a)

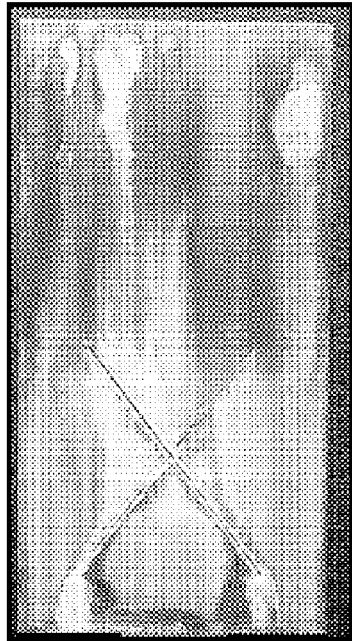


图. 22(b)

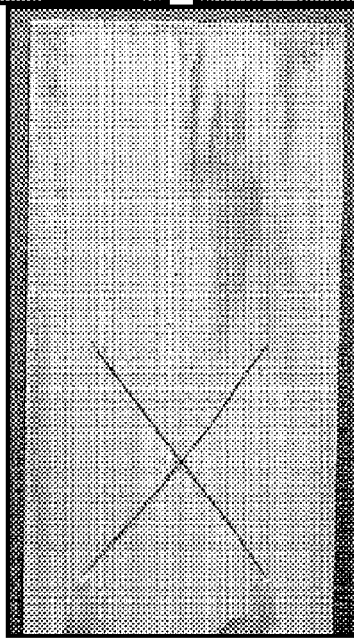
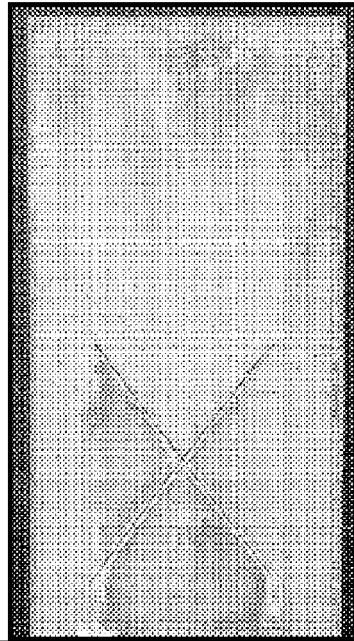


图. 22(c)

图 22