



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202305068 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：111113103

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C09D1/00 (2006.01)

C23C4/11 (2016.01)

C23C4/129 (2016.01)

C23C4/134 (2016.01)

(30)優先權：2021/04/07

歐洲專利局

21167249.8

(71)申請人：奧地利商崔貝克工業股份有限公司 (奧地利) TREIBACHER INDUSTRIE AG (AT)
奧地利

(72)發明人：加拉布尼亞伯拉罕 諾拉 GARABNE-ABRAHAM, NORA (HU)；柯瑞 尼可拉斯 CURRY, NICHOLAS (GB)；特拉切 理查 TRACHE, RICHARD (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

用於熱噴塗塗層之懸浮液

(57)摘要

本發明係關於用於懸浮熱噴塗之懸浮液，其包含：

a. 平均粒徑為 2 μm 或更小之固體陶瓷顆粒，其中該平均粒徑係指由體積基(volume based)粒徑分佈所測得之 d50 值，而該體積基粒徑分佈係以雷射繞射顆粒分析法所量得；和

b. 包含有機溶劑之液相，

其特徵在於該懸浮液的閃點為至少 60°C (較佳至少 65°C)，並且至多 400°C (較佳至多 300°C)，該閃點係根據

DIN EN ISO 2719 以 Pensky-Martens 閉杯裝置所測得，

其中該懸浮液的黏度係低於 20 mPa*s，該黏度係根據說明書所量得，

並且其中該固體陶瓷顆粒在該懸浮液中的濃度範圍係從 5 wt% 至 95 wt%。

The present invention relates to a suspension for suspension thermal spraying, comprising

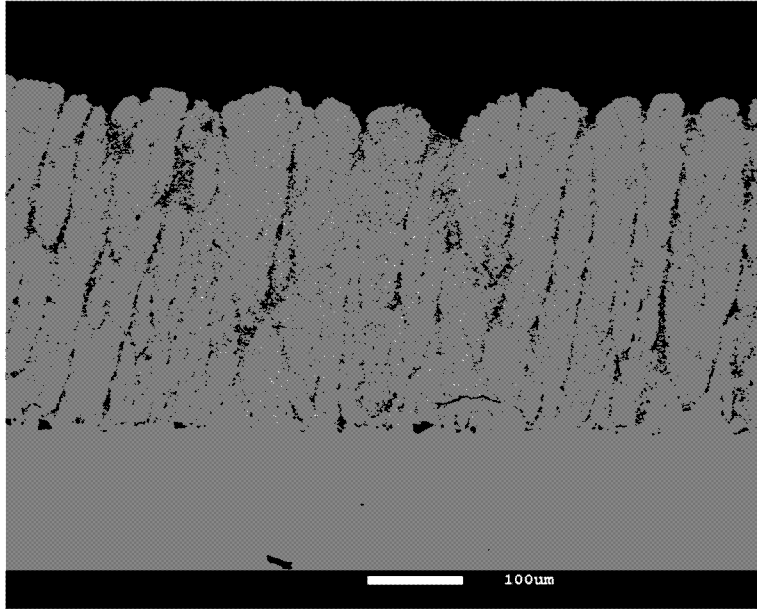
a. solid ceramic particles having an average particle size of 2 μm or below, wherein the average particle size refers to the d50 value determined from the volume based particle size distribution measured with laser diffraction particle analysis method; and

b. a liquid phase comprising an organic solvent,

characterized in that said suspension has a flashpoint of at least 60 °C, preferably at least 65 °C, and at most 400 °C, preferably at most 300 °C, determined with the Pensky-Martens closed cup device according to the DIN EN ISO 2719,

wherein said suspension has a viscosity of below 20 mPa*s, as measured according to the specification, and wherein the concentration of said solid ceramic particles in said suspension ranges from 5 wt% to 95 wt%.

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於熱噴塗塗層之懸浮液

【英文發明名稱】

SUSPENSION FOR THERMAL SPRAY COATINGS

【中文】

本發明係關於用於懸浮熱噴塗之懸浮液，其包含：

a. 平均粒徑為 $2\ \mu\text{m}$ 或更小之固體陶瓷顆粒，其中該平均粒徑係指由體積基 (volume based) 粒徑分佈所測得之 d_{50} 值，而該體積基粒徑分佈係以雷射繞射顆粒分析法所量得；和

b. 包含有機溶劑之液相，

其特徵在於該懸浮液的閃點為至少 60°C (較佳至少 65°C)，並且至多 400°C (較佳至多 300°C)，該閃點係根據 DIN EN ISO 2719 以 Pensky-Martens 閉杯裝置所測得，

其中該懸浮液的黏度係低於 $20\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ，該黏度係根據說明書所量得，

並且其中該固體陶瓷顆粒在該懸浮液中的濃度範圍係從 $5\ \text{wt}\%$ 至 $95\ \text{wt}\%$ 。

【 英文 】

The present invention relates to a suspension for suspension thermal spraying, comprising

- a. solid ceramic particles having an average particle size of 2 μm or below, wherein the average particle size refers to the d50 value determined from the volume based particle size distribution measured with laser diffraction particle analysis method; and
- b. a liquid phase comprising an organic solvent,
characterized in that said suspension has a flashpoint of at least 60 °C, preferably at least 65 °C, and at most 400 °C, preferably at most 300 °C, determined with the Pensky-Martens closed cup device according to the DIN EN ISO 2719,
wherein said suspension has a viscosity of below 20 mPa*s, as measured according to the specification,
and wherein the concentration of said solid ceramic particles in said suspension ranges from 5 wt% to 95 wt%.

【指定代表圖】圖 1
【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於熱噴塗塗層之懸浮液

【英文發明名稱】

SUSPENSION FOR THERMAL SPRAY COATINGS

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種用於懸浮熱噴塗之懸浮液。

【先前技術】

【0002】懸浮熱噴塗(例如懸浮電漿噴塗)已成為生產塗層的新興技術。

【0003】在懸浮熱噴塗中，將懸浮液注入熱的高速電漿氣體或火焰的之熱噴塗嘴(thermal spray jet)中，於其中霧化成較小液滴。然後，液體蒸發，同時原始固體顆粒黏聚，從而尺寸變大。該噴塗顆粒在該熱電漿氣體或火焰中熔化，並朝向欲塗佈表面加速。藉由撞擊在冷的固體表面上，使該噴塗顆粒變平為所謂的長板(splat)，冷卻，固化並形成熱噴塗塗層。

【0004】視懸浮液的性質(例如黏度、表面張力、粒徑、固體負載)而定，藉由懸浮熱噴塗形成柱狀或緻密塗層。懸浮熱噴塗係特別適用於生產熱障塗層(TBC)。TBC

係應用在工業燃氣渦輪機或航空渦輪機中作為絕熱層以在高溫操作條件下保護金屬組件。懸浮電漿噴塗 (SPS) 經三氧化二釔穩定的氧化鋯 (YSZ) 相較於在此領域中之其它標準塗層方法 (即基於固體原料之空氣電漿噴塗 (APS) 或電子束物理氣相沉積 (EB-PVD)) 係顯示有利的性質。柱狀結構之 SPS 塗層顯示出比 APS 塗層高的應變容許度 (其係有利於高循環壽命)、低的導熱率和較佳耐腐蝕性。處理該 SPS TBC 塗層之較低成本使此技術成為 EB-PVD 之可行替代方法。

【0005】製造熱障塗層之懸浮電漿噴塗方法係揭露於 US 2006/0222777 A1、EP 2 754 727 A1 和 US 2013/0224453 A1 中。US 2019/0017177 A1 揭露藉由懸浮電漿噴塗所形成之多層熱障塗層，該塗層包含稀土氧化物。

【0006】VanEvery 等人 (Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20 (4), 817-828) 討論懸浮液滴尺寸和沈積粒徑對塗層微結構的影響。具有低慣性之小的沉積顆粒跟隨氣體噴嘴 (gas jet) 接近基板，並以不垂直於該基板平面的撞擊角度沉積，形成柱狀結構 (缺陷)。相反地，具有高慣性之大的沉積顆粒保持其軌跡，並以接近 90° 的角度朝向該塗層表面撞擊，形成緻密微結構。典型地，當從相同懸浮液滴尺寸開始時，若該懸浮液包含低濃度之小的固體顆粒，則形成小的沉積顆粒，然而若該懸浮液包含大顆粒或高濃度之小顆粒，則形成大的沉積顆粒。

【0007】塗層形成之其它背景係揭露於 L. Pawlowski, *Surface & Coatings Technology* 2009, 203 (19), 2807-2829 中。Curry 等人 (*Coatings*, 2015, 5, 338-356) 揭露懸浮液滴尺寸係受懸浮液性質，尤其係受該懸浮液的黏度、表面張力和密度(固體負載)所控制。

【0008】對於數種應用，特別是熱障塗層，期望小的懸浮液滴尺寸以導致小的沉積粒徑，從而形成具有柱狀微結構之塗層。為了使該懸浮液滴尺寸最小化，並因此使沉積的陶瓷顆粒最小化，應將該懸浮液的黏度和表面張力最小化。小粒徑(例如小於 1 μm)亦有利。

【0009】其它先前技術係揭露於 *Kitamura et al.*, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20 (1-2), 170-185 和 *Aghasibeig et al.*, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28, 1579-1605 中。

【0010】目前用於熱噴塗之懸浮液的技術發展主要係基於以低分子量醇或水作為溶劑。US 2019/0242001 A1(第 [0099] 段)揭露基於脂族 C₁ 至 C₅ 醇之懸浮液。

【0011】關於本發明技術之其它先前技術係揭露於 US 2011/0030843 A1、US 2019/308910 A1、*Cañas et al.*, „Bioactive glass coatings by suspension plasma spraying from glycolether-based solvent feedstock“, *Surf. Coatings Tech.* 318 (2017) 190-197，以及 *Dukovsky D.*, Bachelor Thesis Brno 2019 (https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.p

hp?file_id=193538可檢索，2022年3月29日下載)。

【0012】低分子量醇(諸如乙醇或異丙醇)具有低黏度和低表面張力，使其在電漿流中容易霧化而獲得細噴塗顆粒，但被列為高度可燃及/或爆炸性，因此對其運送、儲存和處理皆有限制。

【0013】從處理和運送的角度來看，水基懸浮液是理想的，因為對其處理並無特定安全法規。其主要缺點為水蒸發需要輸入高能量(近乙醇的2.2倍)。此外，相較於藉由燃燒而釋放熱能之基於醇的懸浮液，水無法為噴塗程序提供額外能量。因此，水基懸浮液典型地不用於生產柱狀塗層。

【發明內容】

【0014】本發明目的係提供一種用於懸浮熱噴塗之懸浮液配方，其克服最新醇基和水基配方的缺點，並顯示高加工性和容易處理，該懸浮液係特別適用於藉由懸浮電漿噴塗生產塗層，特別是具有柱狀微結構之塗層。尤其，該懸浮液應為適用於生產塗層而無需例如稀釋或添加改質劑之其它步驟的“即用型”懸浮液。

【0015】該目的係藉由一種用於懸浮熱噴塗的懸浮液解決，該懸浮液包含平均粒徑為2 μm 或更小之固體陶瓷顆粒和包含有機溶劑之液相，其特徵在於該懸浮液的閃點為至少60°C，其中如下所揭露般量得之該懸浮液的黏度為低於20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，並且其中該固體陶瓷顆粒在本發明懸浮液中

的濃度範圍係從 5 wt% 至 95 wt%。該閃點較佳為至少 65 °C，並且至多 400 °C (較佳至多 300 °C)。

【0016】發現使用閃點為至少 60 °C 的有機溶劑結合容易霧化、可燃性和非易燃性和非爆炸性的優點，允許安全運送、儲存和處理，同時產生期望的產品/塗層。

【0017】此外，具有特定低黏度之懸浮液為“即用型”而無需其它稀釋步驟。

【0018】已驚訝地發現本發明懸浮液係特別適用於生產具有柱狀微結構的熱障塗層。

【圖式簡單說明】

【0019】[圖 1]顯示實施例 1 中所獲得塗層之拋光截面的 SEM BSE 影像，該影像顯露柱狀塗層結構(放大倍數：150x，加速電壓：15 kV，工作距離(WD)：10.0 mm)。

【0020】[圖 2]顯示實施例 2 中所獲得塗層之拋光截面的 SEM BSE 影像，該影像顯露柱狀塗層結構(放大倍數：150x，加速電壓：15 kV，WD：9.6 mm)。

【0021】[圖 3]顯示在使用最新乙醇基懸浮液之比較實施例 1 中所獲得塗層之拋光截面的 SEM BSE 影像，該影像顯露柱狀塗層結構(放大倍數：150x，加速電壓：15 kV，WD：7.1 mm)。

【0022】[圖 4]顯示在使用最新水基懸浮液之比較實施例 2 中所獲得塗層之拋光截面的 SEM BSE 影像，該影像顯露具有垂直裂紋之緻密塗層(放大倍數：150x，加速電

壓：15 kV，WD：10.5 mm)。

【實施方式】

【0023】在第一方面，本發明提供一種用於懸浮熱噴塗之懸浮液，其包含平均粒徑為2 μm 或更小之固體陶瓷顆粒和包含有機溶劑之液相，其特徵在於該懸浮液的閃點為至少60°C (較佳至少65°C)，並且至多400°C (較佳至多300°C)，其中如下所揭露般量得之該懸浮液的黏度為低於20 mPa*s，並且其中該固體陶瓷顆粒在該本發明懸浮液中的濃度範圍係從5 wt%至95 wt%。

【0024】在第二方面，本發明提供該懸浮液用於懸浮熱噴塗(特別是懸浮電漿噴塗)之用途。

【0025】下列揭露內容同樣應用於該第一方面和該第二方面。

【0026】如本文所用，術語“懸浮熱噴塗”係指在熱噴塗程序中使用懸浮液作為原料，其中該熱噴塗程序包括電漿噴塗(諸如常壓電漿噴塗和低壓電漿噴塗)、高速氧燃料(oxy-fuel)噴塗、高速空氣燃料噴塗、火焰噴塗、冷噴塗、雷射噴塗或雷射包覆。根據本發明之懸浮液較佳用於懸浮電漿噴塗和低壓電漿噴塗以及高速氧燃料噴塗中，最佳用於懸浮電漿噴塗中，尤其用於常壓懸浮電漿噴塗中。

【0027】如本文所用之術語“平均粒徑”係指由粒徑分佈所測得之d50值。已知該d50值為粒徑分佈之中數直徑或中值，該d50值係由體積基表示法(volume based

representation)(dv50)，或由數目基表示法(number based representation)(dn50)確定。在本申請案中，該d50值係指體積基表示法，即在累積分佈中50 vol%處之粒徑(例如d50為2 μm 表示50 vol%的顆粒具有小於2 μm 的直徑)。

【0028】根據本發明之固體陶瓷顆粒的平均粒徑為2 μm 或更小，較佳為1 μm 或更小。在特佳具體實施態樣中，該等顆粒的平均粒徑係介於0.2 μm 和0.8 μm 之間，較佳係介於0.4 μm 和0.6 μm 之間。

【0029】根據本發明，該粒徑分佈較佳係使用雷射繞射顆粒分析法測得，較佳係使用“Microtrac”顆粒分析儀(諸如 Microtrac S3500 或 Microtrac X100 儀器)採用 Fraunhofer 分析模式(測量模式：吸收顆粒之全範圍分析(FRA))測得。術語“全範圍分析”係指在儀器之整個測量範圍內測定粒徑，而術語“吸收顆粒”係指無法透射光的顆粒。

【0030】可使用顯示靈敏度和測量範圍可與 Microtrac S3500 或 Microtrac X100 比較(特別是可偵檢粒徑之可比下限和較小尺寸區域之可比靈敏度)之其它儀器以測定根據本發明之粒徑分佈。熟諳此技者充分了解市場上合適的儀器。

【0031】本發明之懸浮液係由液相和固相組成。該液相包含有機溶劑。該固相包含本文所述之固體陶瓷顆粒。該固相不含任何其它固體陶瓷顆粒。

【0032】該有機溶劑為該液相之主要組分，並且以相

對於該液相中液體組分的總量之至少 75 wt%(較佳至少 90 wt%，最佳至少 98 wt%)的量存在。該液相之其它液體組分可包含一或多種分散劑。

【0033】該液相較佳實質上不含水。然而，該液相亦可包含少量的水，例如最多 20 wt%(較佳最多 10 wt%)之量的水。例如，可使用包含少量水之有機溶劑。

【0034】術語“閃點”係指若在給與點火源的情況下，點燃該懸浮液的蒸氣之最低溫度。在本發明中，該懸浮液的閃點係根據 DIN EN ISO 2719 以 Pensky-Martens 閉杯法測得。

【0035】隨著工業上對安全和容易處理之原料的需求持續增加，希望避免使用閃點低於 60°C 之易燃液體，諸如 C₁-C₅醇，包括乙醇或異丙醇。

【0036】本發明懸浮液之閃點係藉由該懸浮液的液相所確定。具體而言，本發明懸浮液之液相(包括有機溶劑和任何其它液體，諸如分散劑)的閃點為至少 60°C (較佳至少 65°C、或 70°C、或 75°C、或 80°C、或 90°C、或 100°C、或更高)，並且至多 400°C (較佳至多 300°C)。

【0037】由於該有機溶劑係該懸浮液之液相的主要組分，該有機溶劑的閃點較佳亦為至少 60°C (較佳至少 65°C、或 70°C、或 75°C、或 80°C、或 90°C、或 100°C、或更高)，並且至多 400°C (較佳至多 300°C)。

【0038】因此，根據本發明之懸浮液係非易燃性和非爆炸性的。

【0039】根據本發明之懸浮液係特別適用於生產具有柱狀微結構之熱障塗層。術語“柱狀微結構”係指基本磚在該層厚度之方向上具有較佳取向(微米級)的結構，其中此等磚係以柱的形式組成。

【0040】咸信將本發明懸浮液用於懸浮電漿噴塗時，平均粒徑為2 μm 或更小(較佳為1 μm 或更小)之細固體陶瓷顆粒的使用係有助於柱狀微結構的形成，因為具有此尺寸顆粒的懸浮液形成小的沉積顆粒，其在接近基板時遭受強烈的電漿拖曳，而導致大量的沉積顆粒以斜角到達基板(參見 VanEvery et al., Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20 (4), 817-828)。當將本發明懸浮液用於懸浮熱噴塗(較佳為懸浮電漿噴塗)時，特佳係使用平均粒徑介於0.2 μm 和2 μm 之間(較佳為0.2 μm 至0.8 μm ，較佳介於0.4 μm 和0.6 μm 之間)的顆粒以獲得柱狀微結構。

【0041】此外，本文所述之較佳有機溶劑允許獲得具有低黏度和低表面張力之懸浮液，其在電漿流中可快速霧化，從而導致細噴塗顆粒，產生柱狀微結構。

【0042】根據本發明之懸浮液在100-1000 s^{-1} 的剪切速率下具有低於20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (較佳低於10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)之黏度。照例，該黏度係在室溫下量得，室溫表示23-25 $^{\circ}\text{C}$ 的範圍。該黏度較佳係在1000 s^{-1} 的剪切速率下量得。黏度更佳係以配備有板-板系統之Anton Paar Physica MCR 301旋轉式流變儀或類似裝置量得。

【0043】該懸浮液的黏度較佳為16 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 或更低。

【0044】根據本發明之較佳具體實施態樣，該有機溶劑係選自由醇、酮、酯、二醇、二醇醚、二醇醚酯或烴及其任何組合所組成之群組。該有機溶劑可為單一溶劑或至少兩種、三種、四種或五種有機溶劑之組合。

【0045】在一個具體實施態樣中，該有機溶劑包含C₆-C₁₅一元醇，較佳為C₆-C₉一元醇。令人驚訝地發現C₆-C₁₅一元醇可用於熱噴塗之懸浮液中作為溶劑以代替低分子量醇(諸如乙醇)。此允許從懸浮液直接生產具有柱狀微結構之熱障塗層，該懸浮液係非易燃性和非爆炸性的，因此容易處理。

【0046】該C₆-C₁₅一元醇可具有直鏈或分枝脂肪鏈。該C₆-C₁₅一元醇較佳係選自由1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇及其任何組合所組成之群組。在特定具體實施態樣中，該有機溶劑係由C₆-C₁₅一元醇組成。

【0047】特佳係該C₆-C₁₅一元醇為C₆-C₉一元醇以實現該懸浮液之較佳低黏度。若下文中提及“C₆-C₁₅一元醇”，此包括偏好提及C₆-C₉一元醇。

【0048】在另一個具體實施態樣中，該有機溶劑包括二醇或二醇醚。已發現乙二醇或乙二醇醚係適用於熱噴塗之懸浮液的非易燃性和非爆炸性溶劑，尤其適用於生產具有柱狀微結構之熱障塗層。

【0049】該二醇較佳係選自由乙二醇所組成之群組。

【0050】該二醇醚較佳係選自由下列各者所組成之群組：二乙二醇一丁基醚、乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁基

醚、二乙二醇一乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇一甲基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚及其任何組合。

【0051】在較佳具體實施態樣中，該有機溶劑包含或由二乙二醇一丁基醚組成，其亦稱為“丁基二甘醇”。在另一個較佳具體實施態樣中，該有機溶劑包含或由二乙二醇二乙基醚組成。

【0052】在另一個具體實施態樣中，該有機溶劑不包含或由二丙二醇一甲基醚組成。

【0053】本發明一方面，該有機溶劑包含或由下列兩種或多種之混合物組成：

- C₆-C₁₅一元醇，較佳為 C₆-C₉一元醇，最佳為 1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇及其任何組合，
- 二醇，較佳係如上具體說明般，
- 二醇醚，較佳係如上具體說明般。

【0054】在特定具體實施態樣中，該 C₆-C₁₅一元醇為 1-己醇並且該二醇為乙二醇。

【0055】該 C₆-C₁₅一元醇相對於該二醇之重量比範圍係從 1:1 w/w 至 40:1 w/w，較佳從 5:1 至 30:1，或從 10:1 至 30:1，或從 14:1 至 24:1。

【0056】另一個較佳組合係如上具體說明之 C₆-C₉一元醇與如上具體說明之二醇醚的混合物。

【0057】該固體陶瓷顆粒在該本發明懸浮液中的濃度範圍係從 5 wt% 至 95 wt%，較佳從 20 wt% 至 70 wt%，甚至

更佳從 25 wt% 至 50 wt%，或從 20 wt% 至 30 wt%。該固體陶瓷顆粒的濃度亦稱為該懸浮液的“固體負載”。

【0058】該有機溶劑的濃度範圍可從 95 wt% 至 5 wt%，較佳從 80 wt% 至 30 wt%，甚至更佳從 75 wt% 至 50 wt%。

【0059】例如，本發明懸浮液可包含濃度為 20 至 30 wt% (例如 25 wt%) 之該固體陶瓷顆粒，和濃度為 80 至 70 wt% (例如 75 wt%) 之該有機溶劑。若該溶劑係由 C₆-C₁₅ 一元醇和二醇之混合物組成，則該 C₆-C₁₅ 一元醇的重量比係如上所述般。例如，若該懸浮液包含 75 wt% 之有機溶劑，則該 C₆-C₁₅ 一元醇 (例如 1-己醇) 的濃度範圍可從 37.5 wt% 至 73 wt% (對應於該 C₆-C₁₅ 一元醇相對於該二醇之重量比為 1:1 至 1:40)，例如從 70 wt% 至 72 wt% (對應於該 C₆-C₁₅ 一元醇相對於該二醇之重量比為 1:14 至 1:24)。

【0060】在一個具體實施態樣中，該固體陶瓷顆粒包含或由至少一種過渡金屬、稀土金屬、元素週期表第 13 族或第 14 族金屬之氧化物及其任何組合組成。

【0061】如本文所用之術語“過渡金屬”係指過渡金屬元素或其混合物 (即超過一種過渡金屬元素)。根據 IUPAC，過渡金屬為原子具有未滿 d 副殼層，或可產生具有未滿 d 副殼層之陽離子的元素。然而，為達本說明書和請求項的目的，術語“過渡金屬”應僅包括元素週期表上第 4-11 族的元素和 Zn。

【0062】如本文所用之術語“稀土金屬”係指 17 種化學

上相似的金屬元素(包括鑷系元素、釔和釷)之群族。該鑷系元素係定義為原子序57至71之一系列元素，其中除了鉅之外，所有元素皆出現在自然界(Extractive Metallurgy of Rare Earths, C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, CRC)。

【0063】若該固體陶瓷顆粒包含或由過渡金屬之氧化物組成，則該氧化物較佳係選自由氧化鋯(氧化鋯， ZrO_2)、氧化鈦(氧化鈦， TiO_x ，其中 x 較佳為1.6至2， x 甚至更佳為1.6至1.9、或2，即 TiO_2)和氧化鉻(III)(氧化鉻， Cr_2O_3)所組成之群組。

【0064】該氧化鋯可經進一步穩定或與一或多種稀土金屬氧化物(諸如氧化釔(三氧化二釔， Y_2O_3)或氧化釓(三氧化二釓， Gd_2O_3))摻合。

【0065】因此，本發明懸浮液中所使用之固體陶瓷顆粒可包含或由經三氧化二釔穩定之氧化鋯(YSZ)組成。在YSZ中氧化釔之含量範圍可為1-70 wt% Y_2O_3 ，較佳為3-9 wt% Y_2O_3 ，最佳為7-9 wt% Y_2O_3 。本發明懸浮液中所使用之固體陶瓷顆粒可另外包含或由鋯酸釓($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)組成，亦可將其稱為“經三氧化二釔穩定之氧化鋯”。

【0066】該固體陶瓷顆粒亦可完全由稀土金屬之氧化物(諸如氧化釔)組成。

【0067】若該固體陶瓷顆粒包含或由元素週期表第13族金屬之氧化物組成，則該氧化物較佳為氧化鋁(氧化鋁， Al_2O_3)。

【0068】若該固體陶瓷顆粒包含或由元素週期表第14

族金屬之氧化物組成，則該氧化物較佳為包含二氧化矽(矽石， SiO_2)之矽酸鹽礦物，例如矽酸鋁，諸如富鋁紅柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。

【0069】在特佳具體實施態樣中，該固體陶瓷顆粒係選自由下列所組成之群組：經鈮穩定之氧化鋯(YSZ)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鈮(Y_2O_3)、鋯酸鈮($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)、氧化鉻(III)(Cr_2O_3)、氧化鋁(Al_2O_3)、矽酸鋁，較佳為富鋁紅柱石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、氧化鈦(TiO_x ，其中x的範圍較佳係從1.6至2)，以及其混合物及/或複合物。

【0070】一方面，根據本發明之懸浮液另外包含分散劑。該分散劑可為任何適用於穩定熱噴塗懸浮液之化合物。該分散劑確保顆粒保持高度分散並且不會形成大黏聚物或沉積物。該分散劑可為(例如)聚合鹽和無機鹽或有機分子。

【0071】合適的分散劑實施例為2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEA)、2-胺基-2-甲基丙醇(諸如AMP 90™和AMP 95™)、聚羧酸銨、聚丙烯酸、聚乙亞胺、偏磷酸鈉、四硼酸鈉、三乙醇胺、TRITON X-100™、Lopon® 888、碳酸氫鈉和檸檬酸。特佳分散劑為2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEA)。

【0072】然而，本發明不限於此示範清單的分散劑。熟諳此技者充分了解適用於各種類型之固體陶瓷顆粒的分散劑。

【0073】選擇該分散劑的濃度以提供均勻穩定的懸浮

液並降低霧化所需之黏度和剪切力，該濃度係取決於固體陶瓷顆粒在該懸浮液中的濃度。相對於固體陶瓷顆粒的含量，該分散劑的濃度範圍可從 0.1 wt% 至 10 wt%，較佳從 0.2 wt% 至 5 wt%，甚至更佳從 0.4 wt% 至 2 wt%。

【0074】根據本發明之懸浮液視情況可另外包含黏合劑。

【0075】本發明懸浮液為“即用型”懸浮液，其可用於藉由懸浮熱噴塗(較佳為藉由懸浮電漿噴塗)而不需其它稀釋步驟或添加分散劑地生產具有柱狀微結構之熱障塗層。熟諳此技者充分了解適用於獲得柱狀微結構之熱噴塗參數。

【0076】根據本發明，可在任何合適的基材(諸如金屬、陶瓷、聚合物、陶瓷基質複合物、金屬合金或其混合物或複合物)上產生熱障塗層。術語“陶瓷基複合物”係指包含嵌入陶瓷基質中之陶瓷纖維的複合材料。例如，該基材可由鋼(較佳為不銹鋼)、鋁或超合金組成。

【0077】在特定具體實施態樣中，根據本發明之懸浮液可用於生產熱障塗層，其中該熱障塗層的厚度係介於 50 μm 和 1000 μm 之間，較佳係介於 100 μm 和 400 μm 之間。

【0078】根據本發明之懸浮液可藉使固體陶瓷原料分散在如本文所述之溶劑中並研磨該懸浮液直至獲得所需平均粒徑(d_{50})的方式製得。研磨視情況係在如本文所述之分散劑的存在下進行。之後，將該懸浮液稀釋成所需固體濃度。

【0079】現在將以下列實施例和比較實施例更詳細地解釋本發明，但不欲以此限制之。

【0080】實施例

【0081】實施例 1

【0082】平均粒徑(d50)為 23.0 μm 之 YSZ 顆粒 (8 wt% 經 Y_2O_3 穩定之 ZrO_2 ，Treibacher Industrie AG)係用作懸浮液的原料。將 3.0 kg YSZ 原料分散於 1 kg 1-己醇 (99%，Alfa Aesar) 溶劑中以形成 75 wt% 懸浮液。加入分散劑 MEEA (2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基乙酸) (Amri Global) 以降低該原料懸浮液的黏度並使可進行濕磨。分散劑的添加量相對於該氧化物含量為 0.8 wt%。該氧化物材料係在 WAB Dyno-Mill Multilab 高能量濕磨機中進行研磨，直至該懸浮液中陶瓷顆粒的平均粒徑(d50)為 0.385 μm 。使研磨後之懸浮液在無額外壓力下經過 32 μm 篩孔尺寸的篩子篩選以確保最終懸浮液中無過粗的顆粒或碎屑存在。該熱噴塗懸浮液係以該所選溶劑將研磨後之高固含量懸浮液稀釋至 25 wt% 固體負荷的方式製得。以 1-己醇和乙二醇稀釋在 75 wt% 之 1-己醇中研磨過的懸浮液以獲得如下最終組成：24.86 wt% YSZ、0.20 wt% 分散劑 MEEA、71.19 wt% 1-己醇、3.75 wt% 乙二醇。

【0083】用於測量粒徑的樣品係以 10 ml 去離子水稀釋 10 ml 懸浮液並用手將其與 5 滴 5 wt% TSPP 分散劑 (焦磷酸四鈉) 混合 1 分鐘的方式製得。使用數滴如此製得的樣品進行測量。所用的設備為 Microtrac S3500。在開始測量之

前，將額外5滴5 wt%TSP分散劑放入測量腔室(分析模式：Fraunhofer，測量模式：“FRA”(全範圍分析)，顆粒透明度：吸收)中。使用下列參數：水的折射率為1.33，流速為45%，40瓦之內部超音波功率持續120秒。

【0084】在1000 1/s剪切速率下藉由配備有板-板系統之Anton Paar Physica MCR 301旋轉式流變儀所量得之懸浮液的黏度為5.6 mPa.s。該懸浮液的閃點為68.0°C ±1°C，該閃點係根據DIN EN ISO 2719標準以Pensky-Martens閉杯裝置所量得。

【0085】此懸浮液係用於懸浮電漿噴塗程序中作為原料。使用懸浮液進料器(NanoFeeder™，Northwest Mettech)將該懸浮液饋入噴塗炬(Axial III™，Northwest Mettech)中。該噴塗炬係在127 kW的功率設定和16.9 kJ/L的電漿烔下以流速為300標準公升/分鐘的氬氣-氮氣-氬氣電漿氣體組成物進行操作。使塗層沉積在直徑為25.4 mm且厚度為5 mm的不銹鋼樣品上。沉積之前，樣品係經Grit 220氧化鋁噴砂介質進行噴砂處理以製備表面粗糙度為Ra 1.5 μm±0.5之表面，其中該表面粗糙度係以表面輪廓量測儀(MarSurf PS 10，Mahr，Germany)量得。

【0086】用於塗層沉積之懸浮液流速為100 ml/min，並且相隔距離(炬嘴出口至基材表面)為100 mm。在24.86%固體負荷(藉由重量法以量筒和實驗室規模所測得)下，該懸浮液的密度為1.052 g/ml，相當於每分鐘為26.15 g氧化物粉末的進料速率。

【0087】如該塗層之拋光截面的SEM BSE影像(圖1)所顯示般，獲得柱狀微結構。該塗層截面係在真空下嵌入環氧樹脂中，然後以SiC研磨紙研磨之，並以金剛石懸浮液拋光之，直至獲得鏡面拋光之表面光度。

【0088】實施例2

【0089】平均粒徑(d50)為23.0 μm 之YSZ顆粒(8 wt% 經 Y_2O_3 穩定之 ZrO_2 ，Treibacher Industrie AG)係用作懸浮液的原料。將3.0 kg YSZ粉末原料分散於丁基二甘醇(>98%，Sigma Aldrich)中以形成75 wt%懸浮液。加入分散劑MEEA(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基乙酸)(Amri Global)以降低該原料懸浮液的黏度並使可進行濕磨。分散劑的添加量相對於該氧化物含量為1.43 wt%。該氧化物材料係在WAB Dyno-Mill Multilab高能量濕磨機中濕磨以獲得0.404 μm 之平均粒徑(d50)，該平均粒徑係以與實施例1所述相同的方法測得。使研磨後之懸浮液在無額外壓力下經過32 μm 篩孔尺寸的篩子篩選以確保最終懸浮液中無過粗的顆粒或碎屑存在。以丁基二甘醇進一步稀釋在75.2 wt%之丁基二甘醇中研磨過的懸浮液以獲得如下之最終組成：25.35 wt% YSZ、0.36 wt%分散劑MEEA、74.29 wt%丁基二甘醇。

【0090】在1000 1/s剪切速率下以與實施例1相同的方法獲得之懸浮液的黏度為6.8 mPa.s。該懸浮液的閃點為 $110.0^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ，該閃點係根據DIN EN ISO 2719標準以Pensky-Martens閉杯裝置所量得。

【0091】此懸浮液係用於懸浮電漿噴塗程序中作為原料。使用懸浮液進料器(NanoFeeder™, Northwest Mettech)將該懸浮液饋入噴塗炬(Axial III™, Northwest Mettech)中。該噴塗炬係在127 kW的功率設定和16.9 kJ/L的電漿烔下以流速為300標準公升/分鐘的氬氣-氮氣-氬氣電漿氣體組成物進行操作。使塗層沉積在直徑為25.4 mm且厚度為5 mm的不銹鋼樣品上。沉積之前，樣品係經Grit 220氧化鋁噴砂介質進行噴砂處理以製備表面粗糙度為Ra 1.5 $\mu\text{m} \pm 0.5$ 之表面，其中該表面粗糙度係以表面輪廓量測儀(MarSurf PS 10, Mahr, Germany)量得。

【0092】用於塗層沉積之懸浮液流速為100 ml/min，並且相隔距離(炬嘴出口至基材表面)為100 mm。在25.35%固體負荷(以與實施例1相同的方法測得)下，該懸浮液的密度為1.206 g/ml，相當於每分鐘為30.6 g氧化物粉末的進料速率。

【0093】如以與實施例1所述相同的方法所製得之拋光截面的SEM BSE 影像(圖2)所顯示，獲得具有柱狀微結構的塗層。

【0094】比較實施例1

【0095】將用於熱噴塗之市售穩定的懸浮液原料用於與本發明懸浮液的性能作比較。該懸浮液包含濃度為25.2 wt%之平均尺寸d50為0.58 μm (藉由與實施例1所述相同的方法測得)的YSZ顆粒(8 wt% Y_2O_3)，並且基於使用工業級乙醇(乙醇95-99%)作為溶劑液體。

【0096】在1000 1/s剪切速率下以與實施例1所述相同的方法獲得之懸浮液的黏度為1.6 mPa.s，並且以與實施例1所述相同的方法所量得的閃點為16.5°C ±1°C。

【0097】此懸浮液係用於懸浮電漿噴塗程序中作為原料。使用懸浮液進料器(NanoFeeder™，Northwest Mettech)將該懸浮液饋入噴塗炬(Axial III™，Northwest Mettech)中。該噴塗炬係在127 kW的功率設定和16.9 kJ/L的電漿烔下以流速為300標準公升/分鐘的氬氣-氬氣-氬氣電漿氣體組成物進行操作。使塗層沉積在直徑為25.4 mm且厚度為5 mm的不銹鋼樣品上。沉積之前，樣品係經Grit 220氧化鋁噴砂介質進行噴砂處理以製備表面粗糙度為Ra 1.5 μm±0.5之表面，其中該表面粗糙度係以表面輪廓量測儀(MarSurf PS 10，Mahr，Germany)量得。

【0098】用於塗層沉積之懸浮液流速為100 ml/min，並且相隔距離(炬嘴出口至基材表面)為100 mm。在25.2%固體負荷(以與實施例1相同的方法測得)下，該懸浮液的密度為1.028 g/ml，相當於每分鐘為25.7 g氧化物粉末的進料速率。

【0099】如以與實施例1所述相同的方法所製得之拋光截面的SEM BSE影像(圖3)所顯示，獲得具有柱狀微結構的塗層。

【0100】比較實施例2

【0101】將用於熱噴塗之市售穩定的懸浮液原料用於與本發明懸浮液的性能作比較。該懸浮液包含濃度為

24.57 wt%之平均尺寸 d_{50} 為 $0.506\ \mu\text{m}$ (藉由與實施例1所述相同的方法測得)的YSZ顆粒(8 wt% Y_2O_3)和作為溶劑液體之去離子水。

【0102】在1000 1/s剪切速率下以與實施例1所述相同的方法所獲得之懸浮液的黏度為1.15 mPa.s。

【0103】由於該水基懸浮液的有機物含量極低($<1\ \text{wt}\%$)，無法點燃該懸浮液，因此該懸浮液無閃點。

【0104】此懸浮液係用於懸浮電漿噴塗程序中作為原料。使用懸浮液進料器(NanoFeeder™，Northwest Mettech)將該懸浮液饋入噴塗炬(Axial III™，Northwest Mettech)中。該噴塗炬係在139 kW的功率設定和15 kJ/L的電漿烔下以流速為300標準公升/分鐘的氬氣-氮氣-氬氣電漿氣體組成物進行操作。使塗層沉積在直徑為25.4 mm且厚度為5 mm的不銹鋼樣品上。沉積之前，樣品係經Grit 220氧化鋁噴砂介質進行噴砂處理以製備表面粗糙度為 $R_a\ 1.5\ \mu\text{m}\pm 0.5$ 之表面，其中該表面粗糙度係以表面輪廓量測儀(MarSurf PS 10，Mahr，Germany)量得。

【0105】用於塗層沉積之懸浮液流速為80 ml/min，並且相隔距離(炬嘴出口至基材表面)為100 mm。在24.57%固體負荷(以與實施例1相同的方法測得)下，該懸浮液的密度為1.287 g/ml，相當於每分鐘為25.3 g氧化物粉末的進料速率。

【0106】如以與實施例1所述相同的方法所製得之拋光截面的SEM BSE影像(圖4)所顯示，獲得具有一些柱狀特

徵和垂直裂紋的多孔塗層。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於懸浮熱噴塗之懸浮液，其包含：

a. 平均粒徑為2 μm 或更小之固體陶瓷顆粒，其中該平均粒徑係指由體積基(volume based)粒徑分佈所測得之d50值，而該體積基粒徑分佈係以雷射繞射顆粒分析法所量得；和

b. 包含有機溶劑之液相，

其特徵在於該懸浮液的閃點為至少60°C (較佳至少65°C)，並且至多400°C (較佳至多300°C)，該閃點係根據DIN EN ISO 2719以Pensky-Martens閉杯裝置所測得，

其中該懸浮液的黏度係低於20 mPa*s，該黏度係根據說明書所量得，

並且其中該固體陶瓷顆粒在該懸浮液中的濃度範圍係從5 wt%至95 wt%。

【請求項2】根據請求項1之懸浮液，其中該懸浮液的黏度為16 mPa*s或更低，該黏度係根據說明書所量得。

【請求項3】根據請求項1或2之懸浮液，其中該有機溶劑係選自由醇、酮、酯、二醇、二醇醚、二醇醚酯或烴及其任何組合所組成之群組。

【請求項4】根據請求項1至3中任一項之懸浮液，其中該有機溶劑包含或由C₆-C₁₅一元醇組成，較佳為C₆-C₉一元醇，較佳係選自由1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇及其任何組合所組成之群組。

【請求項5】根據請求項3之懸浮液，其中該有機溶劑包含或由二醇或二醇醚組成。

【請求項6】根據請求項5之懸浮液，其中該二醇係選自由乙二醇所組成之群組。

【請求項7】根據請求項5之懸浮液，其中該二醇醚係選自由下列所組成之群組：二乙二醇一丁基醚、乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁基醚、二乙二醇一乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇一甲基醚、丙二醇甲基醚、丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚及其任何組合，該二醇醚較佳為二乙二醇一丁基醚。

【請求項8】根據請求項1至7中任一項之懸浮液，其中該有機溶劑包含或由下列兩種或多種之混合物組成：

- C₆-C₁₅一元醇，較佳為C₆-C₉一元醇，最佳為1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、2-乙基己醇及其任何組合，
- 二醇，較佳係如請求項6所定義，
- 二醇醚，較佳係如請求項7所定義。

【請求項9】根據請求項8之懸浮液，其中該C₆-C₁₅一元醇為1-己醇，並且該二醇為乙二醇。

【請求項10】根據請求項8或9之懸浮液，其中該C₆-C₁₅一元醇相對於該二醇之重量比範圍係從1:1 w/w至40:1 w/w。

【請求項11】根據請求項1至10中任一項之懸浮液，其中該固體陶瓷顆粒在該懸浮液中的濃度範圍係從20 wt%至70 wt%，甚至更佳係從25 wt%至50 wt%。

【請求項12】根據請求項1至11中任一項之懸浮液，其另外包含分散劑。

【請求項13】根據請求項1至12中任一項之懸浮液，其中該固體陶瓷顆粒包含或由至少一種過渡金屬、稀土金屬、元素週期表第13族或第14族金屬之氧化物及其任何組合組成。

【請求項14】根據請求項13之懸浮液，其中該固體陶瓷固體顆粒係選自由下列所組成之群組：經釔穩定之氧化鋯(YSZ)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化釔(Y_2O_3)、鋯酸釔($Gd_2Zr_2O_7$)、氧化鉻(III)(Cr_2O_3)、氧化鋁(Al_2O_3)、矽酸鋁，較佳為富鋁紅柱石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、氧化鈦(TiO_x ，其中x的範圍較佳係從1.6至2)，以及其混合物及/或複合物。

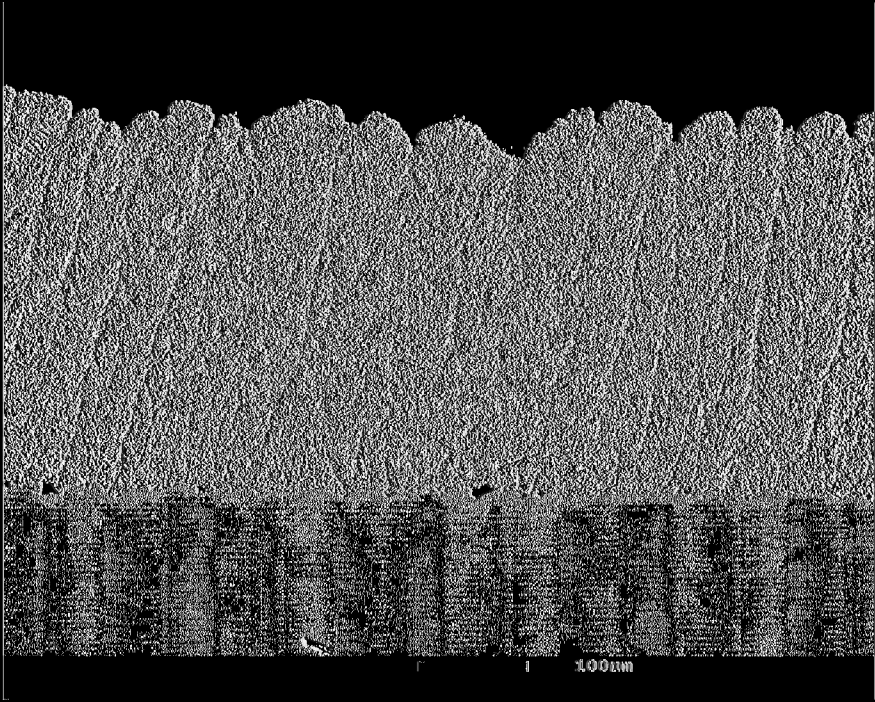
【請求項15】根據請求項1至14中任一項之懸浮液，其中該固體陶瓷顆粒的平均粒徑為1 μm 或更小、介於0.2 μm 和0.8 μm 之間，較佳係介於0.4 μm 和0.6 μm 之間。

【請求項16】根據請求項1至15中任一項之懸浮液，其中該懸浮液的黏度係低於10 mPa*s，該黏度係根據說明書所量得。

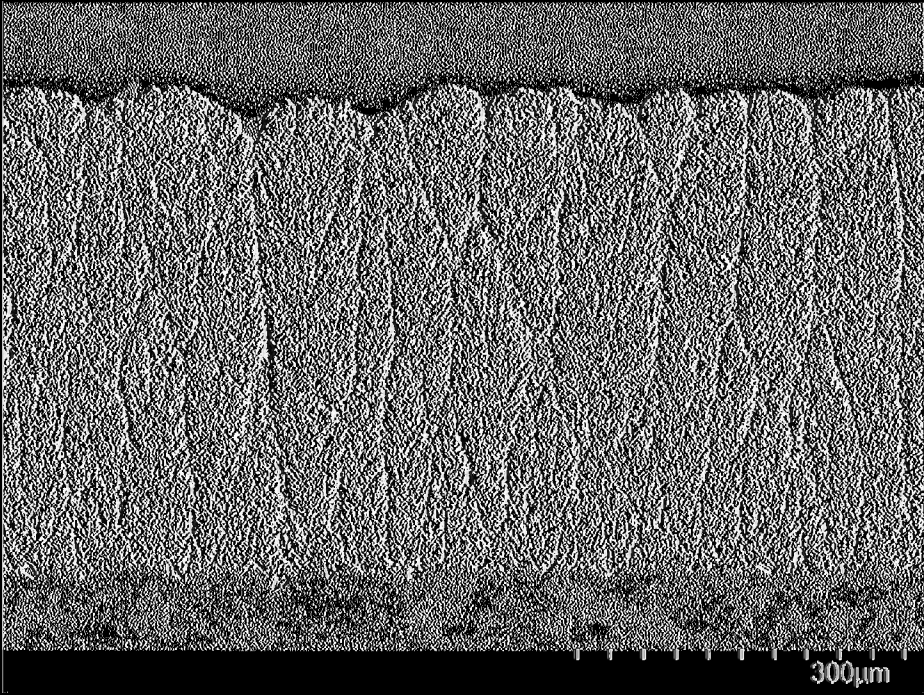
【請求項17】一種根據請求項1至16中任一項之懸浮液用於懸浮熱噴塗(較佳係用於懸浮電漿噴塗)之用途。

【請求項18】根據請求項17之用途，其係用於在基材上產生熱障塗層，其中該基材係選自由金屬、陶瓷、聚合物、陶瓷基質複合物、金屬合金和其混合物及/或複合物所組成之群組。

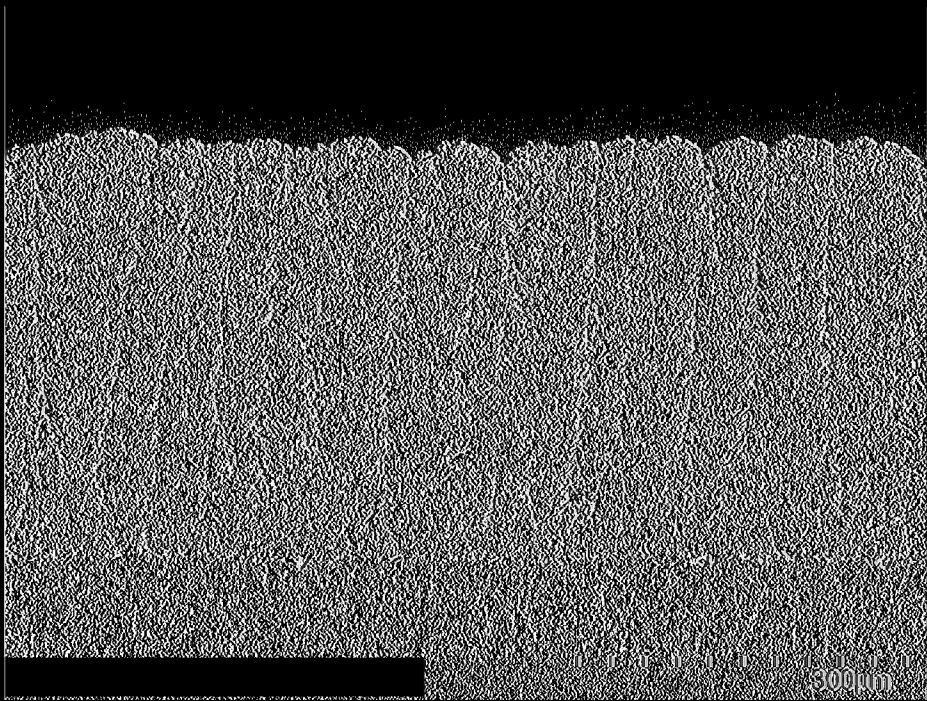
| (發明圖式) |



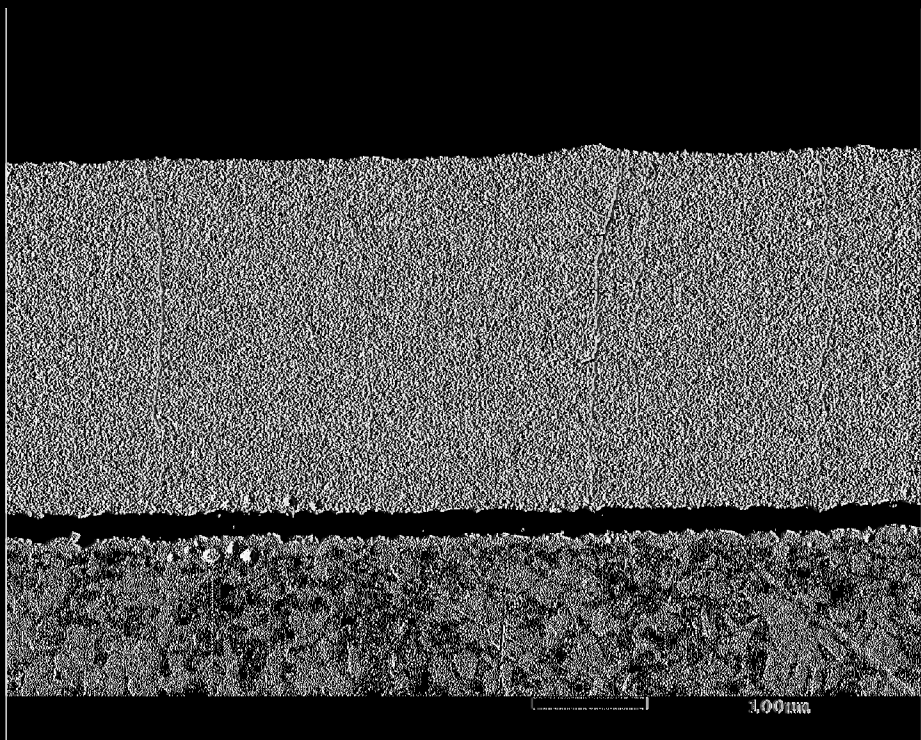
| (圖 1) |



| (圖 2) |



[(圖 3)]



[(圖 4)]