



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 389** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **C 23 C 30/00, 16/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99120853/02, 30.09.1999

(24) Дата начала действия патента: 30.09.1999

(30) Приоритет: 01.10.1998 US 09/164,700

(46) Дата публикации: 10.05.2004

(56) Ссылки: US 5073433, 17.12.1991. US 4321311, 23.03.1982. RU 2116377 C1, 27.04.1998. RU 2078148 C1, 27.04.1997. RU 2096386 C1, 20.11.1997. US 5705231, 06.06.1998. GB 2025469 A, 23.06.1980. EP 0389253 A, 26.09.1990. EP 0057587 A, 11.08.1982.

(98) Адрес для переписки:
191186, Санкт-Петербург, а/я 230,
"АРС-ПАТЕНТ", В.М.Рыбакову

(72) Изобретатель: МАЛОНЕЙ Майкл Дж. (US)

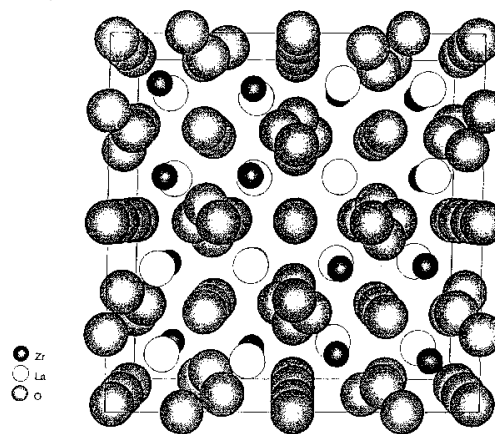
(73) Патентообладатель:
ЮНАЙТЕД ТЕКНОЛОДЖИЗ КОРПОРЕЙШН
(US)

(74) Патентный поверенный:
Рыбаков Владимир Моисеевич

(54) СПОСОБ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ИЗДЕЛИЕ С КЕРАМИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ (ВАРИАНТЫ)

(57)
Изобретения относятся к области металлургии и могут найти применение при получении металлических изделий с покрытием, например, лопаток турбин газотурбинных двигателей. Металлическое изделие имеет обеспечивающее тепловой барьер керамическое покрытие, содержащее оксиды гадолиния и циркония. Материал может иметь структуру типа флюорита или пироклора. Способ включает операцию нанесения керамической грунтовки перед операцией нанесения керамического покрытия. Грунтовка, состоящая из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, находится между металлической матрицей и керамическим покрытием. Керамическое покрытие наносят методом, выбранным из группы, состоящей из термического распыления, напыления и вакуумного осаждения. Изделия, полученные данным способом и указанного состава

покрытия, способны работать в условиях очень высоких температур. 3 с. и 22 з.п.ф-лы, 16 ил, 2 табл.



Фиг. 1А

RU 2 228 389 C 2

RU 2 228 389 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 389** ⁽¹³⁾ **C2**
 (51) Int. Cl.⁷ **C 23 C 30/00, 16/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

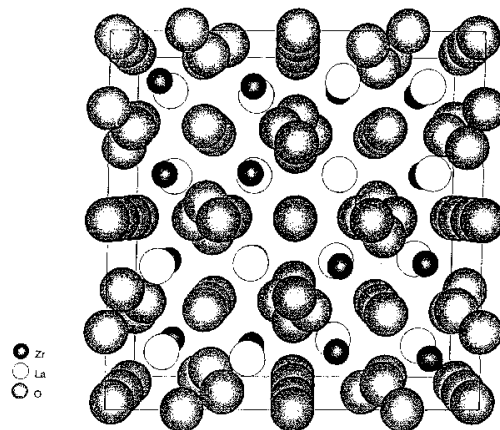
(21), (22) Application: 99120853/02, 30.09.1999
 (24) Effective date for property rights: 30.09.1999
 (30) Priority: 01.10.1998 US 09/164,700
 (46) Date of publication: 10.05.2004
 (98) Mail address:
 191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230,
 "ARS-PATENT", V.M.Rybakovu

(72) Inventor: **MALONEJ Majkl Dzh.** (US)
 (73) Proprietor:
JuNAJTED TEKNOLODZhIZ KORPOREJShN
 (US)
 (74) Representative:
Rybakov Vladimir Moiseevich

(54) **METHOD OF THERMAL PROTECTION AND METAL ARTICLE WITH CERAMIC COAT (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; production of metal articles with ceramic coats, for example, blades of gas-turbine engine turbines. SUBSTANCE: proposed metal article has ceramic coat containing gadolinium and zirconium and ensuring thermal barrier. Material may have structure of fluorite or pyrochlore. Proposed method includes application of ceramic primer before application of ceramic coat. Primer contains zirconium oxide stabilized with yttrium oxide located between metal matrix and ceramic coat. Ceramic coat is applied by method selected from group consisting of thermal spraying, precipitation and vacuum deposition. EFFECT: possibility of working at very high temperatures. 25 cl, 13 dwg 2 tbl, 2 ex



Фиг. 1А

RU 2 228 389 C 2

RU 2 228 389 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к обеспечению тепловой защиты с использованием керамических покрытий, создающих термический барьер, и к металлическим деталям или изделиям, снабженным подобными покрытиями. Покрытия, создающие термический барьер, представляют особый интерес для газотурбинных установок. Предпочтительный керамический материал основан на использовании оксидов гадолиния и циркония и имеет кубическую кристаллическую структуру.

Уровень техники

Газотурбинные установки представляют собой хорошо отработанные машины для преобразования химической потенциальной энергии в форме топлива в тепловую энергию и далее в механическую энергию, используемую для осуществления движения самолета, выработки электрической энергии, перекачки текучих сред и т.д. В настоящее время основным направлением дальнейшего совершенствования газотурбинных установок представляется использование более высоких рабочих температур. Однако металлические материалы используются в настоящее время в газотурбинных установках при условиях, приближающихся к верхнему пределу их термической стабильности. В самых горячих зонах современных газотурбинных установок металлические материалы используются при температурах газа, превышающих точку плавления этих материалов. Материалы работают при таких условиях благодаря воздушному охлаждению. Однако использование воздушного охлаждения снижает эффективность установок.

В связи с этим проведены многочисленные разработки покрытий, создающих термический барьер, для использования этих покрытий в охлаждаемом газотурбинном оборудовании самолетов. За счет использования таких покрытий требуемый расход охлаждающего воздуха может быть существенно понижен, с соответствующим повышением эффективности.

Покрытия данного типа всегда основаны на применении керамики. Хотя предлагалось использовать муллит, оксид алюминия и т.д., наиболее предпочтительным материалом в настоящее время является оксид циркония (в контексте данного описания термин "оксид циркония" используется как общий термин, описывающий соединения циркония с кислородом, включая основную форму - диоксид циркония). Для того чтобы предотвратить образование моноклинной фазы, оксид циркония должен быть модифицирован посредством стабилизатора, причем типичные стабилизаторы включают оксиды иттрия, кальция, церия и магния.

В общем случае температурные коэффициенты линейного расширения (коэффициенты теплового расширения) металлических материалов выше, чем у керамических материалов. Как следствие, одна из проблем, которую необходимо решить в процессе успешной разработки покрытий указанного типа, состоит в согласовании коэффициентов теплового

расширения керамического материала и металлической матрицы (подложки) с тем, чтобы при нагревании, когда матрица расширится, не произошло растрескивания материала покрытия. Оксид циркония имеет высокий коэффициент теплового расширения, и в этом состоит главная причина его успешного применения в качестве материала для создания термического барьера на металлических матрицах.

Разработаны различные методы нанесения покрытий, создающих термический барьер, включая термическое распыление (в плазме, в пламени и с использованием высокоскоростного пучка кислородного топлива), напыление и электронно-лучевое физическое осаждение паров (ЭЛФОП). Среди названных способов в настоящее время предпочтительным в ответственных применениях является электронно-лучевое физическое осаждение паров (ЭЛФОП), поскольку оно обеспечивает уникальную структуру покрытия. Керамические материалы, нанесенные этим способом, при условии выдерживания определенных параметров, имеют столбчатую микроструктуру зерен, состоящую из маленьких столбиков, разделенных зазорами, проходящими по толщине покрытия. Эти зазоры делают возможным существенное тепловое расширение матрицы без растрескивания и/или отслаивания покрытия (см., например, патент США №4321311, принадлежащий заявителю настоящего изобретения). Согласно патенту США №5073433 и патенту США 35705231, также принадлежащему заявителю настоящего изобретения, сходная структура (с разрывами по границам сегментации), но имеющая более крупный масштаб, может быть получена методами плазменного напыления.

Сущность изобретения

Несмотря на успехи, достигнутые с использованием покрытий на основе диоксида циркония, наносимых методом ЭЛФОП, существует постоянная потребность в более совершенных покрытиях, обладающих улучшенной способностью создания теплового барьера, особенно если эта способность определяется, как нормализованная относительно плотности покрытия. При разработке газотурбинных установок масса всегда является критичным фактором, прежде всего, для вращающихся частей. Керамические покрытия, создающие термический барьер, не относятся к материалам, воспринимающим нагрузку, так что их нанесение увеличивает массу без повышения прочности. В связи с этим существует повышенная заинтересованность в керамическом материале, создающем термический барьер при минимальном увеличении массы, но обладающем при этом максимальными теплозащитными возможностями. В дополнение, существует и обычная заинтересованность в длительном сроке службы, стабильности, экономичности и т.д.

Соответственно, основная задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, состоит в разработке керамических покрытий, обеспечивающих более эффективную тепловую защиту металлических изделий, особенно предназначенных для использования при

очень высоких температурах.

Еще одной задачей, решаемой настоящим изобретением, является создание способа, обеспечивающего надежную тепловую защиту металлической матрицы, образующей основу изделия, предпочтительно изделия, работающего при очень высоких температурах.

Названные, а также другие задачи, которые станут ясны из дальнейшего изложения, решены, в первую очередь, благодаря созданию способа обеспечения тепловой защиты металлической матрицы путем нанесения, по меньшей мере, на часть матрицы керамического покрытия с кубической кристаллической структурой. При этом главной отличительной чертой способа по настоящему изобретению является присутствие в керамическом покрытии сложного оксида гадолиния и циркония.

Способ по настоящему изобретению предпочтительно предусматривает также операцию нанесения керамической грунтовки, которая выполняется перед операцией нанесения керамического покрытия, так что грунтовка, состоящая из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, находится между металлической матрицей и керамическим покрытием. Это керамическое покрытие предпочтительно наносят методом, выбранным из группы, состоящей из термического распыления, напыления и вакуумного осаждения.

В рамках настоящего изобретения предлагается также металлическая матрица, полученная по способу согласно настоящему изобретению, т.е. имеющая на своей поверхности керамическое покрытие, образованное оксидами гадолиния и циркония и имеющее кубическую кристаллическую структуру. Эта кристаллическая структура предпочтительно соответствует структуре флюорита, тогда как объем материала покрытия со структурой по типу пироклора не превышает 10% полного объема.

Предпочтительно содержание гадолиния в материале керамического покрытия по изобретению лежит в интервале 5-60 молярных %, при этом оставшуюся часть материала покрытия составляет оксид циркония.

Керамическое покрытие, выполненное в соответствии с настоящим изобретением, имеет столбчатую микроструктуру, а его коэффициент теплопроводности составляет менее чем примерно 1 Вт/(м·град.).

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения на наружной поверхности металлической матрицы имеется оксидная пленка, состоящая по существу из оксида алюминия, обеспечивающая хорошее связывание с керамическим покрытием. В дополнение к этой пленке или вместо нее металлическое изделие по изобретению может содержать керамическую грунтовку, расположенную между керамическим покрытием и металлической матрицей. Керамическая грунтовка предпочтительно состоит из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Таким образом, основная идея настоящего изобретения вытекает из обнаружения того, что определенный класс керамических материалов обладает повышенной

полезностью в качестве покрытий, создающих термический барьер (ПСТБ) на металлических матрицах. Хотя некоторые из этих материалов имеют кристаллическую структуру пироклора, дополнительные исследования продемонстрировали, что другая часть данных материалов, включая оксид гадолиния - циркония (далее обозначаемый, в основном, как $(Gd, Zr)O_2$), обладающих кубической структурой (которая не является структурой пироклора), также весьма полезны для получения ПСТБ.

Термин "пироклор" используется для обозначения танталовой руды, встречающейся в Канаде. В более широком смысле данный термин применяется для описания керамической структуры, имеющей состав $A_2B_2O_7$, где компонент А имеет валентность 3^+ или 2^+ , В может иметь валентность 4^+ или 5^+ , а сумма валентностей А и В равна 7. Кислород может быть частично замещен серой или фтором. Типичные пироклоры, которые представляются потенциально полезными в качестве покрытий, создающих термический барьер, - это те, в которых компонент А выбран из группы, состоящей из лантана, гадолиния, иттрия и их смесей, а В выбран из группы, состоящей из циркония, гафния, титана или их смесей. Существует много других пироклоров, которые также имеют потенциал использования в качестве покрытий рассматриваемого типа. Подробное описание пироклоров дано в работе M.A.Subramanian et al. Oxide Pyroclors - A Review, Progress in Solid State Chemistry. vol.15, 1983, pp.55-143 (которая включена в данное описание посредством ссылки на нее).

При разработке настоящего изобретения было обнаружено, что, с коррекцией на плотность, исследованные пироклоры обладают более высокими теплозащитными свойствами, чем более широко применяющиеся материалы для создания теплового барьера на основе диоксида циркония. Кроме того, многие пироклоры имеют такие фазовые соотношения, что структура пироклора сохраняется в них вплоть до точки плавления. Большинство пироклоров, исследованных в связи с разработкой настоящего изобретения, имеет точку плавления выше $1550^\circ C$, чаще всего выше $2200^\circ C$. Некоторые из материалов, имеющих кубическую кристаллическую структуру, но, во всяком случае, не структуру пироклора, например оксид гадолиния - циркония $(Gd, Zr)O_2$, также обладают фазовой стабильностью, по меньшей мере, вплоть до $1650^\circ C$. При этом в случае оксида гадолиния - циркония $(Gd, Zr)O_2$ любой переход от структуры пироклора, свойственной цирконату гадолиния, обнаруживает тенденцию к обычной кубической структуре, которая также обладает высокой фазовой стабильностью. Кроме того, все указанные материалы обладают хорошей адгезией к оксиду алюминия. Все перечисленные свойства являются полезными для покрытий, создающих термический барьер.

Поскольку покрытие согласно настоящему изобретению было разработано применительно к газотурбинным установкам, оно адаптировано для использования в

условиях, когда внешняя поверхность керамического покрытия будет подвергаться нагреву, а свободная от покрытия поверхность матрицы будет охлаждаться, при этом керамическое покрытие будет уменьшать тепловой поток. Предпочтительными материалами матрицы изделия по настоящему изобретению являются стали, а также специальные, титановые и медные сплавы. В одной из своих модификаций изделие по изобретению снабжено керамическим покрытием, которое имеет пористость, составляющую примерно 30-60% по объему.

Металлическое изделие с керамическим покрытием по настоящему изобретению, несомненно, обладает полезностью и в других применениях, связанных с высокими температурами, например, для печей и двигателей внутреннего сгорания.

Перечень чертежей

Варианты выполнения настоящего изобретения будут подробнее описаны ниже со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых:

фиг.1А изображает кристаллическую структуру пироклора;

фиг.1В изображает кристаллическую структуру флюорита, например, такого как полностью стабилизированный оксид циркония;

фиг.2 иллюстрирует соотношение между размерами ионных компонентов А и В, необходимое для формирования структуры пироклора;

на фиг.3А представлено керамическое покрытие, нанесенное прямо на металлическую матрицу;

на фиг.3В представлено керамическое покрытие на металлической матрице при наличии грунтовок;

на фиг.3С в увеличенном масштабе представлен промежуточный слой между грунтовкой и керамическим слоем покрытия по фиг.3В;

на фиг.4 представлена фазовая диаграмма $ZrO_2-La_2O_3$;

фиг.5 в графической форме представляет данные о теплопроводности нескольких керамических материалов;

на фиг.6 в графической форме представлены данные о коэффициенте теплового расширения для нескольких керамических материалов;

на фиг.7 приведен спектр рентгеновской дифракции покрытия из $ZrO_2-La_2O_3$;

на фиг.8 показана микроструктура оксида гадолиния - циркония, нанесенного методом ЭЛФОП;

на фиг.9 показана микроструктура оксида гадолиния - циркония после термообработки;

на фиг.10 в графической форме проводится сравнение между теплопроводностью образцов монолитного оксида гадолиния - циркония, имеющих кубическую структуру, и образца монолитного оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ);

на фиг.11 в графической форме проводится сравнение между теплопроводностью образцов тонких слоев оксида гадолиния - циркония и обычного слоя оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ);

фиг.12 - это часть фазовой диаграммы для

гадолиния и циркония;

на фиг.13 представлен еще один вариант осуществления настоящего изобретения с использованием керамической грунтовки.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения Материалы покрытий, соответствующие настоящему изобретению, предназначены, в основном, для защиты подложек из специальных сплавов от чрезмерно высоких температур. Специальные сплавы - это сплавы металлов, преимущественно на основе железа, никеля или кобальта, содержащие хром и алюминий, а также, как правило, титан и тугоплавкие металлы, и обладающие полезными свойствами при температурах свыше 650°C. Тепловая защита может требоваться и для других подложек, включая стали, медные и титановые сплавы. Типичные примеры материалов подложек приведены в таблице 1.

20

Примеры состава специальных сплавов (в % по весу)

	Cr	Co	W	Ca	Ti	Al	B	Hf	C	N	Ta	Mo	Zr	Re
PWA1222	9	19	12	1	2	0	0,15	1,0	0,14	Ост*	-	-	-	-
PWA1426	6,4	12,6	6,4	-	-	5,0	0,012	1,5	-	Ост*	3,0	1,7	0,08	0,3
PWA1480	10	5	4	-	1,5	5	-	-	-	Ост*	12	-	-	-
PWA1484	5	10	5,0	-	-	5,0	-	0,1	-	Ост*	8,7	1,3	-	3,0
PWA1487	5	10	5,0	-	-	5,0	-	0,35	-	Ост*	8,4	1,3	-	3,0
Ni 909	12	9	3,6	-	4,1	3,5	0,015	0,5	0,12	Ост*	3,9	1,3	0,12	-

*Ост = остаток

25

Независимо от того, какую структуру имеет керамика (отличную от структуры пироклора, например структуру флюорита, и/или структуру, включающую структуру пироклора), критическим фактором, как и для других керамических покрытий, создающих термический барьер, является адгезия керамического материала к сплаву матрицы.

30

Из опыта использования известных покрытий на основе диоксида циркония, создающих термический барьер, следует, что наилучшей грунтовкой для керамических покрытий (иногда называемой также оверлейным покрытием) является покрытие из металла, такое, например, как MCrAlY. Известно также, что полезным методом получения грунтовок является и метод диффузионного алюминирования с образованием алюминидов (далее данный метод для краткости будет именоваться также "диффузионным алюминированием"). Общей чертой оверлейных покрытий и покрытий, полученных методом диффузионного алюминирования, является то, что они формируют поверхностные пленки или окалину из оксида алюминия, обладающие хорошей адгезией.

35

Диапазон содержания компонентов в материалах типа MCrAlY составляет 10-25% Cr, 5-15% Al, 0,1-1,0% Y, а остальное Fe, Ni и Co, а также смеси Ni и Co. Могут присутствовать также добавки в количестве до 5% Hf, Ta или Re, до 1% Si и до 3% Os, Pt, Pd Rh. Примеры композиций MCrAlY, которые могут наноситься методами термического распыления, методами ЭЛФОП, а также электроосаждением, приведены в таблице 2.

40

45

50

55

60

Примеры композиций MCrAlY (вес %)

	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf	Si
NiCrAlY	Ост	-	19,5	12,5	0,45	-	-
CoCrAlY	-	Ост	18	11	0,45	-	-
NiCoCrAlY	Ост	23	18	12,5	0,3	-	-
NiCoCrAlY	Ост	22	17	12,5	0,6	0,25	0,4

Альтернативная грунтовка может быть нанесена методом диффузионного

алюминирования поверхности матрицы. Покрытия этого типа хорошо известны; для их нанесения может быть использована смесь, содержащая источник алюминия, например сплав или соединение алюминия, активатор (обычно галогеносодержащее соединение, например NaF), а также инертный материал, такой как оксид алюминия. Часть, на которую должно быть нанесено покрытие, погружают в указанную смесь и нагревают до 815-1093°C с одновременной продувкой газом-носителем, таким как водород. Известны также варианты данного метода, не предусматривающие погружение в названную смесь. Известно также введение в покрытие, наносимое диффузионным алюминированием, благородных металлов, например Pt, Rh, Pd и Os. Методы диффузионного алюминирования с образованием алюминидов описаны, например, в патенте США №5514482.

Возможно также использование комбинации оверлейного покрытия с диффузионным алюминированием. Система, в которой использовано внутреннее оверлейное покрытие из $M\text{CrAlY}$ и наружное покрытие, нанесенное диффузионным алюминированием, описана в патенте США №4897315, принадлежащем заявителю настоящего изобретения. В патенте США №4005989, также принадлежащем заявителю настоящего изобретения, приведена обратная комбинация, а именно внутреннее покрытие, нанесенное диффузионным алюминированием, и наружное оверлейное покрытие.

Общим свойством приведенных грунтовок и их комбинаций является наличие на их наружной поверхности слоя оксида алюминия, обладающего высокой адгезией. Покрытия для создания термического барьера согласно настоящему изобретению характеризуются низкой растворимостью в оксиде алюминия, но хорошо связываются с ним.

В определенных случаях в самих специальных сплавах могут формироваться достаточно качественные и обладающие хорошей связующей способностью пленки оксида алюминия, обладающие хорошей адгезией к керамическим материалам - см. принадлежащие заявителю настоящего изобретения патенты США №4209348, №4719080, №4895201, №5034284, №5262245 и №5346563, а также №5538796.

До настоящего времени все успешные варианты нанесения керамических покрытий на специальные сплавы предусматривали формирование оксидного слоя (обычно из оксида алюминия и редко кремния) между грунтовкой (или матрицей) и керамическим покрытием.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на прилагаемые чертежи.

На фиг.1А показана кристаллическая структура пирохлора. Структура пирохлора представляет собой комплексную структуру, которая может быть описана различным образом, например, как производная структуры флюорита или как решетка октаэдров, связанных друг другом по своим углам, с междоузлиями, заполненными ионами. Вне зависимости от формы описания этой структуры она имеет химическую формулу $A_2B_2O_7$ или, в отдельных случаях, $A_2B_2O_6$, причем пирохлоры с такой

структурой называют дефектными. Представленный на фиг.1А пирохлор соответствует цирконату лантана формулы $A_2B_2O_7$. На фиг.1В приведена кубическая структура флюорита (т.е. не пирохлора), соответствующая полностью стабилизированному оксиду циркония. Как будет показано далее, эта же структура флюорита отвечает структуре оксида гадолиния - циркония. При сопоставлении фиг.1А и 1В видны как сходство, так и различия изображенных на них структур. Обе фигуры представляют собой вид по кристаллической оси $\langle 100 \rangle$. Визуально структура пирохлора представляется менее регулярной, чем структура флюорита.

В пирохлорах компоненты А и В могут иметь различные валентности при условии, что эти валентности в сумме равны 7 (в случае $A_2B_2O_7$) или 6 (в случае $A_2B_2O_6$). Хотя все соединения-пирохлоры, рассматриваемые в данном описании, имеют формулы $A_2B_2O_7$ или $A_2B_2O_6$, не все соединения с такими формулами (включая и оксид гадолиния - циркония, который будет описан далее) являются пирохлорами.

Структура пирохлора формируется только при определенных соотношениях ионных радиусов А и В. Это соотношение иллюстрируется фиг.2, на которой в общем виде показаны комбинации ионных радиусов А и В, которые дают кубическую структуру пирохлора. При создании настоящего изобретения обнаружено, что границы данной диаграммы довольно неопределенны, причем представляется, что титанат лантана ($La_2Ti_2O_7$) обладает стабильной кубической структурой пирохлора. Известны пирохлоры с некубической структурой, но в рамках настоящего изобретения предпочтительным является использование керамических материалов-пирохлоров с кубической структурой.

Как показано на фиг.2, образование желаемой кубической структуры пирохлоров задается относительными ионными радиусами компонентов А и В. Например, из фиг.2 можно видеть, что как $Gd_2Ti_2O_7$, так и $Y_2Zr_2O_7$ будут иметь кубическую структуру пирохлора. В общем случае соединения формулы $(Gd_xY_y)(Ti_aZr_b)O_7$, где $x+y=2$ и $a+b=2$, также будут иметь кубическую структуру пирохлора. Далее, соединениям, имеющим некубическую структуру, таким как $Ln_2Zr_2O_7$, эта структура с определенной вероятностью может быть придана частичным замещением, направленным на приведением средних ионных радиусов в область кубической структуры пирохлора, показанной на фиг.2, например, замещением Nd на Ln и/или Ti на Zr.

Оксид гадолиния - циркония является слабым формирователем структуры пирохлора. Он соответствует области Р на фиг.2, ограниченной пунктирными линиями, однако ионные радиусы гадолиния и циркония относительно велики, т.е. лежат близко к краю области Р. Недавние исследования показали, что оксиды гадолиния и циркония, приготовленные в таких соотношениях и при такой температуре, которые, как ожидалось, приводят к структуре пирохлора, обнаруживают или структуру флюорита, или комбинацию структур флюорита и пирохлора.

В результате исследования пироксидов, соответствующих формуле $A_2B_2O_7$, предпочтительным представляется использование гадолиния, лантана или иттрия в качестве компонента А и гафния, титана или циркония в качестве компонента В. Цирконат лантана демонстрирует низкую теплопроводность, но может вызывать трудности при нанесении методом ЭЛФОП, поскольку лантан и цирконий имеют существенно различные давления насыщенного пара, что затрудняет осаждение из паровой фазы. Как уже упоминалось, изучались только структуры типа $A_2B_2O_7$ и не делалось никаких попыток применения известных пироксидов, в которых часть кислорода замещена фтором или серой. Однако представляется, что нет никаких оснований исключать из рамок настоящего изобретения композиции, соответствующие такому замещению. Не оценивались также структуры $A_2B_2O_6$ и AB_2O_6 , но и они кажутся потенциально полезными для получения покрытий, создающих термический барьер. Что касается структур, отличных от пироксидов, то гадолиний и цирконий имеют близкие значения давления насыщенного пара, что облегчает осаждение из паров.

Элементы Ti, Zr, Hf характеризуются полной растворимостью один в другом в твердой фазе, поэтому можно предположить, что любая комбинация Ti+Zr+Hf может быть использована в качестве компонента В. Аналогичным образом, Gd, La, Y обладают высокой растворимостью в твердой фазе (пара Gd-La характеризуется полной растворимостью). Поэтому любая комбинация Gd+La+Y, которая не формирует вторую фазу, может быть использована в качестве компонента А. Рекомендуемые сплавы компонентов А и В должны отвечать критериям, представленным на фиг.2, и обладать структурой пироксидов.

Низкая теплопроводность оксидов-пироксидов может быть объяснена влиянием кристаллических и химических эффектов. Теплопроводность твердых диэлектриков при повышенных температурах определяется рассеянием фононов, дефектами кристаллической решетки и другими фононами. Оксиды-пироксиды обнаруживают многие свойства, связываемые с материалами, обладающими низкой теплопроводностью. Структуре пироксидов присуща высокая концентрация дефектов. Экспериментально было установлено, что, по мере увеличения разности атомных масс составляющих компонентов соединения, теплопроводность соединения имеет тенденцию к снижению. Хотя структуры пироксидов и флюорита тесно связаны, введение, с высокой концентрацией, атомов с относительно высокой атомной массой (лантана, гадолиния и иттрия) в кристаллическую структуру флюорита представляет собой средство снижения теплопроводности, существование которого не было известно применительно к применявшимся ранее стабилизированным соединениям оксида циркония. Следует отметить, что, применительно к созданию термического барьера, преимущества, достигаемые при снижении теплопроводности в результате использования элементов с высокой атомной массой, должно

перевешивать недостатки, связанные с повышением плотности.

В качестве одного из факторов, способствующих снижению теплопроводности, назывался также рост сложности кристаллографической структуры. Как видно из сопоставления фиг.1А и 1В, структура пироксидов обнаруживает большую степень сложности, чем структура флюорита. Кубическая структура пироксидов сходна с кубической структурой флюорита, но в ней имеет место смещение большого числа атомов кислорода (и отсутствие одного атома из восьми). Покрытия, создающие термический барьер, в типичном случае наносятся методом термического напыления, например плазменного напыления в воздухе (ПНВ), при низком давлении (ПНВД), с использованием высокоскоростного пучка кислородного топлива (ВПКТ). Альтернативными методами являются электронно-лучевое физическое осаждение паров (ЭЛФОП) и электронно-лучевое распыление. Предпочтительным методом является ЭЛФОП, однако каждый из названных процессов имеет свои особые преимущества применительно к конкретным применениям и условиям. Все указанные методы вполне пригодны для нанесения покрытий на основе оксидов-пироксидов для создания термического барьера. Как уже упоминалось, метод ЭЛФОП обладает преимуществами применительно к этой задаче, поскольку он позволяет создать структуры, подходящие для использования при экстремальных температурах, т.е. желательные для использования покрытий горячих зон компонентов турбины. Методы термического напыления обладают преимуществами при нанесении покрытий на компоненты сложной формы и, следовательно, представляются наилучшими применительно к таким компонентам, как камеры сгорания.

Фиг.3А, 3В и 3С иллюстрируют варианты покрытий в соответствии с одним из вариантов настоящего изобретения. На фиг.3А изображено изделие, имеющее матрицу 10 из специального сплава, на наружной поверхности 21 которого имеется слой внешнего покрытия 20 из пироксидов. Применительно к газовым турбинам вторая сторона матрицы 10 из специального сплава будет охлаждаться охлаждающим потоком воздуха (не изображен), тогда как наружная (передняя) поверхность 21 с нанесенным на нее пироксидом будет подвергаться воздействию высоких температур. Могут быть также предусмотрены каналы, проходящие от обратной к наружной поверхности, позволяющие охлаждающему воздуху поступать от задней к наружной поверхности. Охлаждающие отверстия, расположенные под углом и имеющие специальную форму, в сочетании с потоком горячих газов, текущим по наружной поверхности, позволяют создать охлаждающую пленку в виде слоя холодного воздуха, который отделяет наружную поверхность от горячих газов и способствует уменьшению теплового потока. Существенное уменьшение теплового потока от передней (наружной) поверхности 21 к охлаждаемой поверхности 11 обеспечивается слоем 20. Как указывалось выше, пироксид может наноситься различными методами, причем

макроструктура слоя пироклора будет в значительной степени функцией метода его нанесения. Базовый вариант настоящего изобретения (см. фиг.3А) как раз соответствует слою пироклора, который связан с матрицей и уменьшает тепловой поток при наличии температурного градиента.

На фиг.3В изображен предпочтительный вариант изобретения, предусматривающий грунтровку (связующее покрытие) 15 между матрицей 10 и слоем 20 пироклора. Грунтовка 15 улучшает сцепление и обеспечивает антиокислительную защиту матрицы. На фиг.3С в увеличенном масштабе показан промежуточный слой 16 между грунтровкой 15 и слоем 20 пироклора. В этом промежуточном слое имеется оксидная пленка 22, в основном, состоящая из оксида алюминия, предполагается, что именно она обеспечивает хорошее сцепление пироклора.

Известно, что применительно к покрытиям на основе циркония, создающим термический барьер, увеличение толщины слоя оксида алюминия, формирующегося естественным образом на грунтровке, может быть достигнуто распылением оксида алюминия на грунтровку, причем использование отдельно нанесенного слоя (пленки) оксида алюминия (вместо оксидного слоя, формируемого термическим путем) также соответствует одному из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Еще в одном варианте изобретения на открытую поверхность покрытия, создающего термический барьер, может быть нанесен еще один керамический слой. Назначение этого дополнительного слоя может состоять в уменьшении диффузии кислорода, обеспечении сопротивляемости эрозии и абразивному износу или в обеспечении требуемого коэффициента теплового излучения, или в достижении какой-либо комбинации перечисленных характеристик.

Пример 1

Рассматривается использование оксида-пироклора, соответствующего соединению $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (цирконату лантана), нанесенного методом ЭЛФОП, в качестве покрытия, создающего термический барьер. Преимущества использования в таких покрытиях $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ по сравнению со стабилизированным оксидом циркония (YSZ) касаются теплопроводности, теплового расширения, плотности, фазовой стабильности и более низкой стоимости. На фиг.4 приведена фазовая диаграмма $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, на которой фаза пироклора обозначена буквой Р. Можно видеть, что структура пироклора (при содержании La_2O_3 35 молярных %) стабильна вплоть до точки плавления, т.е. примерно до 2300°C .

На фиг.5 приведены данные о температурной зависимости теплопроводности $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в сравнении с оксидом циркония, имеющим кубическую структуру. При температурах, типичных для использования покрытий, создающих термический барьер, пироклор демонстрирует теплопроводность, которая на 50% ниже соответствующего значения для стабилизированного оксида циркония. Плотность соединения-пироклора примерно такая же, что и у стабилизированного оксида циркония (около 6 г/см^3), так что после

коррекции показателей с учетом массы выигрыш по теплопроводности также составляет примерно 50%. С учетом разности давления паров компонентов покрытия, предпочтительным методом нанесения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представляется плазменное напыление.

Указанное преимущество, состоящее в 50% снижении теплопроводности, позволяет уменьшить толщину покрытия примерно на 50% при обеспечении такой же тепловой защиты. Снижение массы покрытия на типичной турбинной лопатке на 50% снизит усилие, с которым лопатка действует на хвостовик в типичных рабочих условиях, на 680 кг, что приведет в результате к значительному увеличению срока службы и позволит уменьшить массу диска, к которому крепятся лопатки. Если же сохранить такую же толщину покрытия и использовать тот же самый поток охлаждающего воздуха, то температура матрицы понизится примерно на 55°C , что обеспечит увеличение усталостной долговечности матрицы при ползучести. Сохранение той же толщины покрытия при уменьшении расхода воздуха приведет к повышению эффективности установки. Возможно также получение комбинации названных преимуществ, например (небольшое) снижение массы покрытия плюс (небольшое) сокращение расхода воздуха.

На фиг.6 приведены температурные зависимости средних значений коэффициентов теплового расширения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и диоксида циркония со стабилизированной кубической структурой. Можно видеть, что характеристики теплового расширения покрытий для создания термического барьера из $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и кубической модификации диоксида циркония близки друг к другу. Это означает, что в тепловом цикле $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ будет вести себя аналогично диоксиду циркония.

Пример 2

На матрицу методом электронно-лучевого физического осаждения паров (ЭЛФОП) в камере с контролируемой атмосферой был нанесен цирконат лантана. Матрица представляла собой монокристаллический субстрат (номинальный состав которого соответствовал PWA 1480 - см. таблицу 1). Процесс нанесения покрытия проводился при давлении $3,2 \times 10^{-4}$ Торр при подаче потока воздуха с расходом $50 \text{ см}^3/\text{с}$. Кислород вводился для того, чтобы обеспечить стехиометрию пироклора по кислороду (см. патент США №5087477, принадлежащий заявителю настоящего изобретения). Температура матрицы во время нанесения покрытия составляла около 1005°C , а расстояние от матрицы до источника исходного материала - 13,34 см. Исходный керамический материал для получения пироклора испарялся электронным лучом с параметрами 0,8 А и 10 кВ. Исходным оксидным материалом служил порошкообразный $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Покрытие обнаруживало благоприятную столбчатую структуру, типичную для покрытий из кубической модификации диоксида циркония, наносимых для создания термического барьера методом ЭЛФОП. Покрытия с такой структурой характеризуются отсутствием напряжений и лучшей износостойкостью по

сравнению с покрытиями, наносимыми методом плазменного напыления.

На фиг.7 показан спектр дифракции рентгеновского излучения для поверхности покрытия. Пики дифракции были отнесены к кристаллической структуре пироклора, что подтверждает формирование этой структуры в покрытии, нанесенном для создания термического барьера.

Дальнейшее исследование показало, что цирконат гадолиния, имеющий кубическую структуру флюорита (Gd, Zr) O_2 , в состав которого может входить некоторое количество (до 8-10% по объему) этого же вещества со структурой пироклора, также обладает низкой теплопроводностью. В соответствии с еще одним из вариантов настоящего изобретения оксид гадолиния - циркония предпочтительно содержит до 100% по объему материала с кубической кристаллической структурой флюорита, с возможным включением некоторого количества материала со структурой пироклора. Подобная структура в данном описании называется "структурой флюорита", чтобы отличить ее от рассмотренной выше "кубической структуры пироклора". Структура флюорита соответствует структуре, приведенной на фиг.1В. Не исключается также использование материала другой структуры.

На фиг.8 показана микроструктура образца оксида гадолиния - циркония (Gd, Zr) O_2 , нанесенного методом ЭЛФОП на матрицу 22 из оксида алюминия. Керамическое покрытие 24 имеет столбчатую структуру зерна. Циркониевый компонент покрытия не включал чистый оксид циркония, а содержал примерно 2% по весу иттрия, в форме 7YSZ, поэтому на фиг.10 материал обозначен, как (Gd, Y, Zr) O_2 .

На фиг.9 показана микроструктура материала, аналогичного представленному на фиг.8, но после термообработки примерно при 1370°C в течение 125 час. Образец представляет собой матрицу из оксида алюминия с покрытием, имеющим толщину около 49 мкм. Более светлая полоса на границе раздела зерен столбчатой структуры и матрицы соответствует зоне, в которой материалы матрицы и покрытия диффундировали друг в друга в процессе термической обработки. Испытания на эрозию показали, что покрытия, образованные оксидом гадолиния - циркония со структурой флюорита, обладают приемлемой устойчивостью к эрозии. Кроме того, дальнейшие испытания показали, что оксид гадолиния - циркония достаточно устойчив к спеканию.

Испытания продемонстрировали также, что композиция имеет стабильный состав в различных зонах поверхности покрытия, что подтверждает, что оксиды гадолиния и циркония имеют схожие значения давления насыщенного пара. Это означает, что оксид гадолиния - циркония и, в частности, его модификация, соответствующая цирконату гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, может достаточно легко наноситься с использованием обычных методов, таких как обычная процедура ЭЛФОП, в которой используется единственный испаряемый материал-мишень, представляющий собой слиток соответствующего сплава, и другие рассмотренные выше способы нанесения

ПСТБ.

Несколько образцов монолитного оксида гадолиния - циркония со структурой флюорита, а также оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), были подвергнуты испытаниям в интервале температур от комнатной до 1371°C. Результаты, приведенные на фиг.10, показывают, что коэффициент теплопроводности монолитного оксида гадолиния - циркония составляет примерно 1,1-1,4 Вт/(м·град.). Это составляет примерно половину от измеренного значения этого коэффициента для YSZ. Испытуемый материал содержал примерно до 2% по весу иттрия (в форме 7YSZ), вместо чистого оксида циркония. Ожидается, что материал, состоящий только из оксидов циркония и гадолиния, по своей теплопроводности близок к образцам, охарактеризованным на фиг.10.

Из фиг.11 видно, что покрытия, состоящие из тонких слоев оксида гадолиния - циркония, обнаруживают ту же тенденцию по отношению к YSZ, что и соответствующий монолитный материал, т.е. их коэффициент теплопроводности лежит ниже 1,5 Вт/(м·град.). Более конкретно, покрытия из оксида гадолиния - циркония имеют коэффициент теплопроводности примерно 1,0 Вт/(м·град.) в температурном диапазоне от комнатной температуры до, по меньшей мере, 1260°C. Как следует из фиг.11, покрытия, содержащие оксид гадолиния - циркония и нанесенные методом ЭЛФОП, демонстрируют коэффициенты теплопроводности, примерно на 50% меньшие, чем у 7YSZ, нанесенного методом ЭЛФОП. Существенно также, что снижение теплопроводности оксида гадолиния - циркония по отношению к 7YSZ увеличивается с ростом температуры.

Масса оксида гадолиния - циркония примерно на 10% выше, чем у 7YSZ. Таким образом, и с учетом поправки на плотность теплопроводность оксида гадолиния - циркония примерно на 50% меньше, чем у 7YSZ.

На фиг.12 приведена частичная фазовая диаграмма для гадолиния и циркония. Оксид гадолиния - циркония со структурой по типу флюорита обладает фазовой стабильностью, по меньшей мере, до примерно 1650°C. Как показано пунктирными линиями (вокруг зоны, обозначенной "P"), оксиды гадолиния и циркония могут формировать структуру пироклора; однако способность к образованию такой структуры проявляется не очень сильно. Соответственно предполагается, что даже в зоне (P) на фазовой диаграмме, в которой ожидается формирование цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора, материал, скорее всего, будет, по меньшей мере, частично иметь более обычную структуру флюорита. Как следует из фиг.12, хотя оксид гадолиния - циркония со структурой по типу пироклора может существовать в широком диапазоне композиций и является стабильным примерно до 982°C, любой переход будет приводить к структуре флюорита, которая, как уже отмечалось, является стабильной и при значительно более высоких температурах. Испытания образцов показывают, что для образцов из оксидов гадолиния и циркония,

которые, как ожидалось, относятся к пироклорам, кристаллическая структура материала была преимущественно структурой флюорита. Этот результат согласуется с определением зоны пироклора на фиг.12, обозначенной пунктирными линиями.

Хотя предпочтительными в рамках настоящего изобретения представляются композиции на основе оксида циркония, содержащие приблизительно 5-60 мол.% оксида гадолиния, не исключаются также использование других композиций. При этом оксиды циркония или гадолиния могут быть частично замещены на оксид иттрия в концентрации до примерно 25 мол.%, предпочтительно не более примерно 20 мол.%.

Как уже упоминалось, экспериментально было установлено и стало общепринятым, что с ростом разности атомных масс компонентов соединения теплопроводность этого соединения демонстрирует тенденцию к уменьшению. В связи с этим можно было ожидать, что оксид гадолиния - циркония имеет меньшую теплопроводность, чем YSZ, поскольку разность атомных масс Gd (около 157) и Zr (около 91) больше, чем для Y (около 89) и Zr. Однако степень уменьшения теплопроводности, составляющая около 50%, представляется просто удивительной.

Уже упоминалось также, что, согласно общепринятым взглядам, более сложная кристаллическая структура материала, подобная структуре пироклора, приведенной на фиг.1А, ассоциируется с пониженной теплопроводностью. Поэтому кажется удивительным, что оксид гадолиния - циркония со структурой по типу флюорита, кристаллическая структура которого является довольно простой - по сравнению с пироклором $Gb_2Zr_2O_7$ - обладает низкой теплопроводностью. Теплопроводность оксида гадолиния - циркония оказывается сравнимой с теплопроводностью пироклора $La_2Zr_2O_7$, причем оба названных материала демонстрируют теплопроводность, примерно вдвое меньшую, чем обычно используемый YSZ. Предполагается, что снижение теплопроводности обусловлено добавлением оксида гадолиния, который обеспечивает большую разность атомных масс (относительно циркония), а также большое количество вакансий.

Описанные варианты осуществления настоящего изобретения предусматривают использования покрытий в виде единственного, по существу однородного слоя. Однако покрытия согласно изобретению могут быть применены и в составе системы, содержащей множество дискретных слоев, подобно описанной в патенте США №5687679, принадлежащем заявителю настоящего изобретения и включенном в данное описание посредством ссылки на него.

Обнаружено также, что нанесение тонкого слоя керамики, например YSZ, на слой оксида алюминия до нанесения ПСТБ, обеспечивает получение адекватного слоя с высокой адгезией, т.е. керамической грунтовки для наносимого за этим слоя ПСТБ.

Изделие, представленное на фиг.13, содержит матрицу 10, связующий слой металла (или, по меньшей мер, слой оксида алюминия) 15 и керамическое покрытие 20,

создающее термический барьер (ПСТБ). Между слоем металла и ПСТБ нанесен слой 17 керамической грунтовки. Эта грунтовка должна иметь достаточную толщину для того, чтобы обеспечить надежное покрытие слоя оксида алюминия. Вместе с тем, если керамическая грунтовка наносится на вращающуюся деталь, например на турбинную лопатку, данный слой не должен иметь толщину, большую, чем это необходимо для выполнения им своей функции, поскольку этот дополнительный слой увеличивает массу детали и вносит существенный вклад в усилие на хвостовик, создаваемое лопаткой.

В одном из испытаний слой керамической грунтовки состоял из 7YSZ, нанесенного методом ЭЛФОП, и имел толщину около 0,013 см, хотя его толщина может быть и в несколько раз больше. Предполагается, что удовлетворительные керамические связующие покрытия (грунтовки) из YSZ могут быть нанесены и методом распыления. Микроскопические исследования образцов, имеющих слой YSZ, показали, что по границам зерен между YSZ и наносимым на него слоем ПСТБ имеет место эпитаксиальный рост. Кроме того, слой YSZ придает определенную термостойкость в случае каких-либо дефектов ПСТБ.

В то время как настоящее изобретение, в первую очередь, предназначено для использования в покрытиях, создающих термический барьер, может оказаться желательным и нанесение подобного материала, обладающего требуемой пористостью, в качестве изоляции (см., например, патент США №4936745, который принадлежит заявителю настоящего изобретения и включается в данное описание посредством ссылки на него). В качестве примера можно привести включение в оксид гадолиния - циркония полимерного материала с последующим его нанесением термическим распылением и термической обработкой, приводящей к образованию пор в керамике. В подобных применениях пористость покрытия предпочтительно составляет 30-60% по объему.

Хотя настоящее изобретение было проиллюстрировано и подробно описано на примерах предпочтительных вариантов, для специалистов в данной области будет понятно, что, не выходя за границы идеи и объема изобретения, в форму и детали осуществления изобретения можно внести различные изменения, дополнения и изъятия.

Формула изобретения:

1. Металлическое изделие, содержащее металлическую матрицу (10), на поверхности которой имеется керамическое покрытие (20) с кубической кристаллической структурой, отличающееся тем, что керамическое покрытие состоит из оксидов гадолиния и циркония.

2. Изделие по п.1, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) имеет кристаллическую структуру, преимущественно соответствующую структуре флюорита.

3. Изделие по п.2, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) содержит не более 10% по объему материала, имеющего кристаллическую структуру пироклора.

4. Изделие по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что керамическое

покрытие (20) состоит из примерно 5-60 мол.% оксида гадолиния и остальное оксида циркония.

5. Изделие по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что коэффициент теплопроводности керамического покрытия (20) составляет менее чем примерно 1 Вт/(м·град).

6. Изделие по любому из пп.1-5, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) имеет столбчатую микроструктуру.

7. Изделие по любому из пп.1-6, отличающееся тем, что на наружной поверхности металлической матрицы (10) имеется оксидная пленка (22), состоящая, по существу, из оксида алюминия, при этом керамическое покрытие (20) связано с оксидной пленкой.

8. Изделие по любому из пп.1-6, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит керамическую грунтовку (17), расположенную между керамическим покрытием (20) и металлической матрицей (10).

9. Изделие по п.8, отличающееся тем, что керамическая грунтовка (17) состоит из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

10. Изделие по любому из пп.1-9, отличающееся тем, что металлическая матрица (10) выбрана из группы, состоящей из сталей, специальных сплавов, титановых сплавов и медных сплавов.

11. Изделие по любому из пп.1-10, отличающееся тем, что указанное изделие с покрытием адаптировано для использования в условиях, когда внешняя поверхность (21) керамического покрытия (20) будет подвергаться нагреву, а свободная от покрытия поверхность (11) матрицы (10) будет охлаждаться, при этом керамическое покрытие будет уменьшать тепловой поток.

12. Изделие по любому из пп.1-11, отличающееся тем, что керамическое покрытие имеет пористость, составляющую примерно 30-60% по объему.

13. Металлическое изделие, содержащее металлическую матрицу (10), на поверхности которой имеется слой оксида алюминия, образующий покрытие (15), и керамическое покрытие (20) с кубической кристаллической структурой, связанное с указанным покрытием, образующим оксид алюминия, отличающееся тем, что указанное керамическое покрытие образовано оксидами гадолиния и циркония.

14. Изделие по п.13, отличающееся тем, что покрытие (15), образующее оксид алюминия, содержит оверлейное покрытие.

15. Изделие по п.13, отличающееся тем, что покрытие (15), образующее оксид алюминия, представляет собой покрытие,

нанесенное методом диффузионного алюминирования с образованием алюминидов.

16. Изделие по любому из пп.13-15, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) имеет кристаллическую структуру, преимущественно соответствующую структуре флюорита.

17. Изделие по п.16, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) содержит не более 10% по объему материала, имеющего кристаллическую структуру пироклора.

18. Изделие по любому из пп.13-17, отличающееся тем, что металлическая матрица (10) выбрана из группы, состоящей из сталей, специальных сплавов, титановых сплавов и медных сплавов.

19. Изделие по любому из пп.13-18, отличающееся тем, что указанное изделие с покрытием адаптировано для использования в условиях, когда внешняя поверхность (21) керамического покрытия (20) будет подвергаться нагреву, а свободная от покрытия поверхность (11) матрицы (10) будет охлаждаться, при этом керамическое покрытие будет уменьшать тепловой поток.

20. Изделие по любому из пп.13-19, отличающееся тем, что керамическое покрытие имеет пористость, составляющую примерно 30-60% по объему.

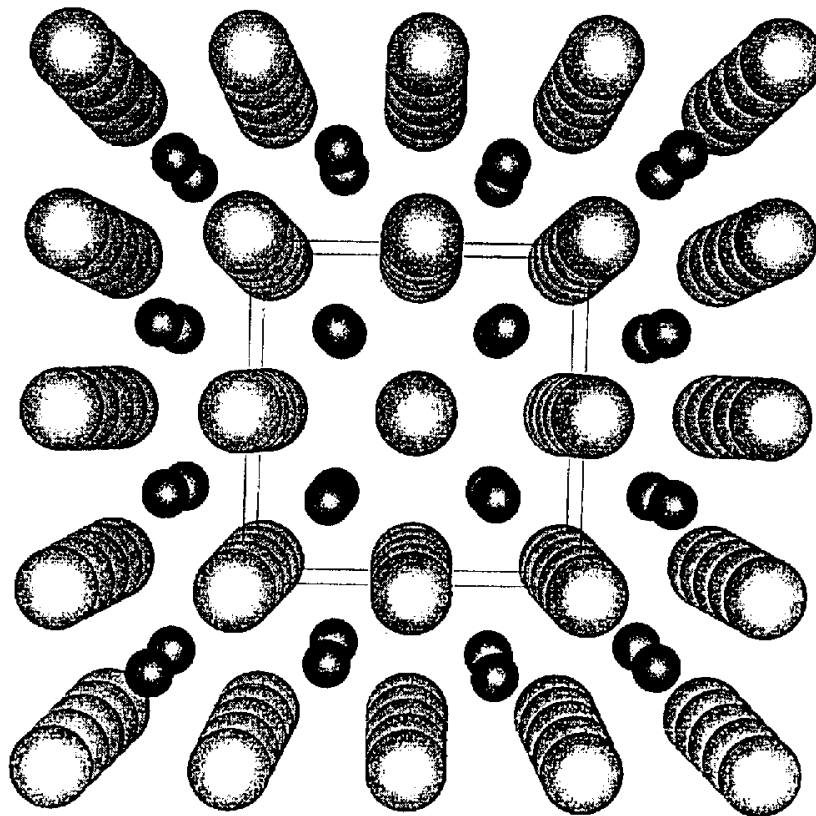
21. Изделие по любому из пп.13-20, отличающееся тем, что керамическое покрытие (20) состоит из примерно 5-60 мол.% оксида гадолиния и остальное оксида циркония.

22. Изделие по любому из пп.13-21, отличающееся тем, что коэффициент теплопроводности керамического покрытия (20) составляет менее чем примерно 1 Вт/(м·град).

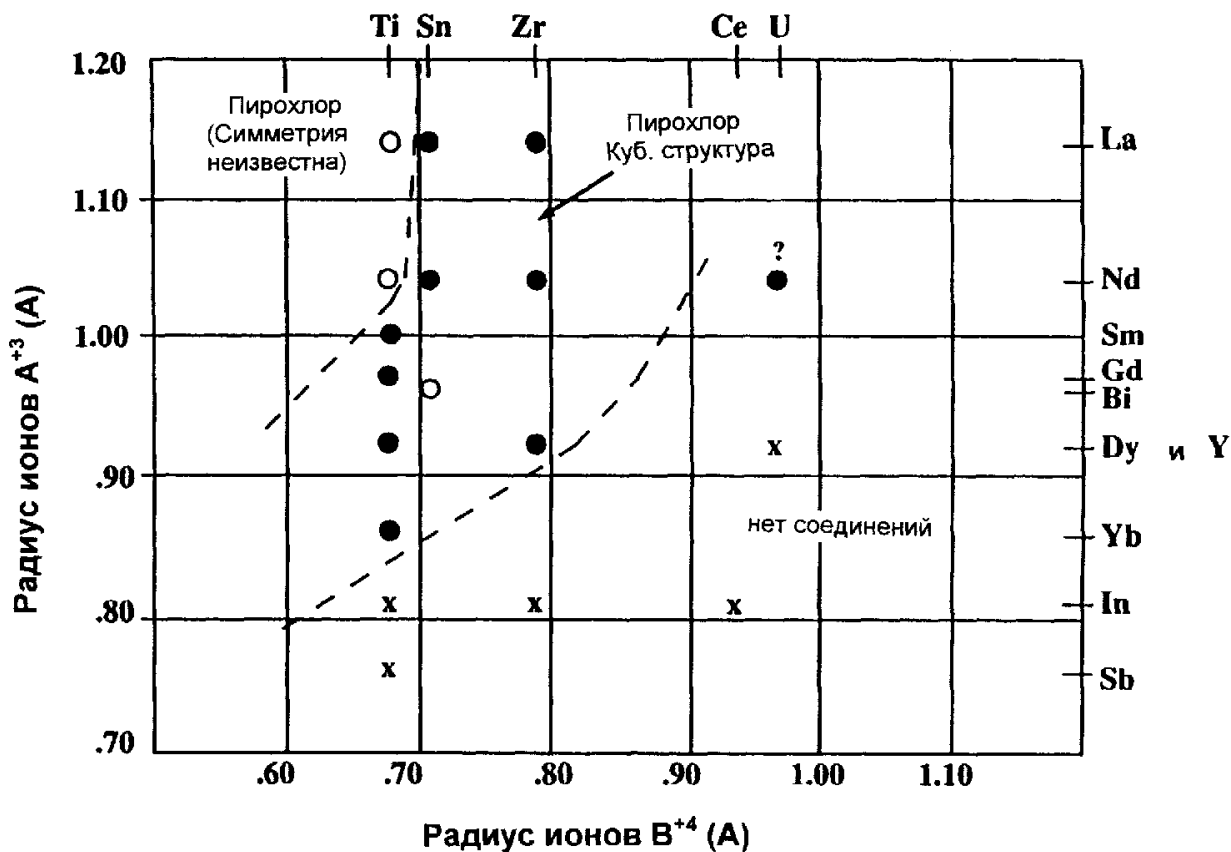
23. Способ обеспечения тепловой защиты металлической матрицы (10), включающий операцию нанесения, по меньшей мере, на часть матрицы керамического покрытия (20) с кубической кристаллической структурой, отличающийся тем, что указанное керамическое покрытие состоит из оксида гадолиния и циркония.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что он дополнительно включает операцию нанесения керамической грунтовки (15), выполняемую перед операцией нанесения керамического покрытия (20), при этом грунтовка, состоящая из оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, находится между металлической матрицей (10) и керамическим покрытием (20).

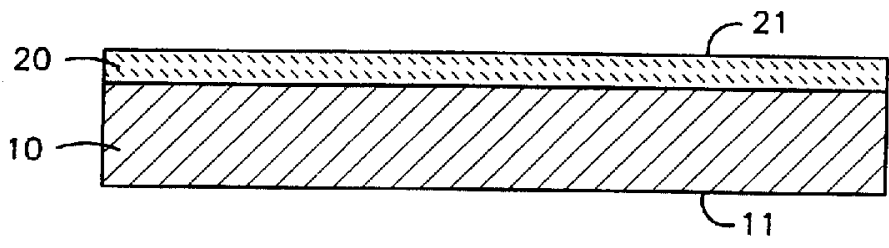
25. Способ по п.23 или 24, отличающийся тем, что керамическое покрытие (20) наносят методом, выбранным из группы, состоящей из термического распыления, напыления и вакуумного осаждения.



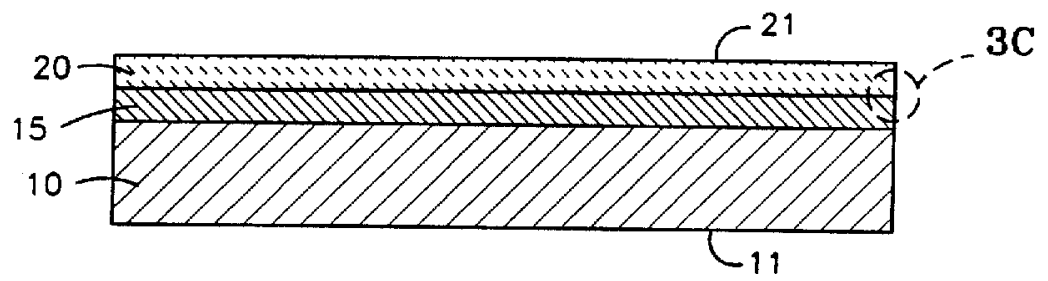
Фиг. 1В



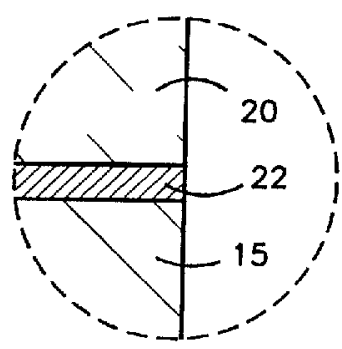
Фиг. 2



Фиг. 3А



Фиг. 3В

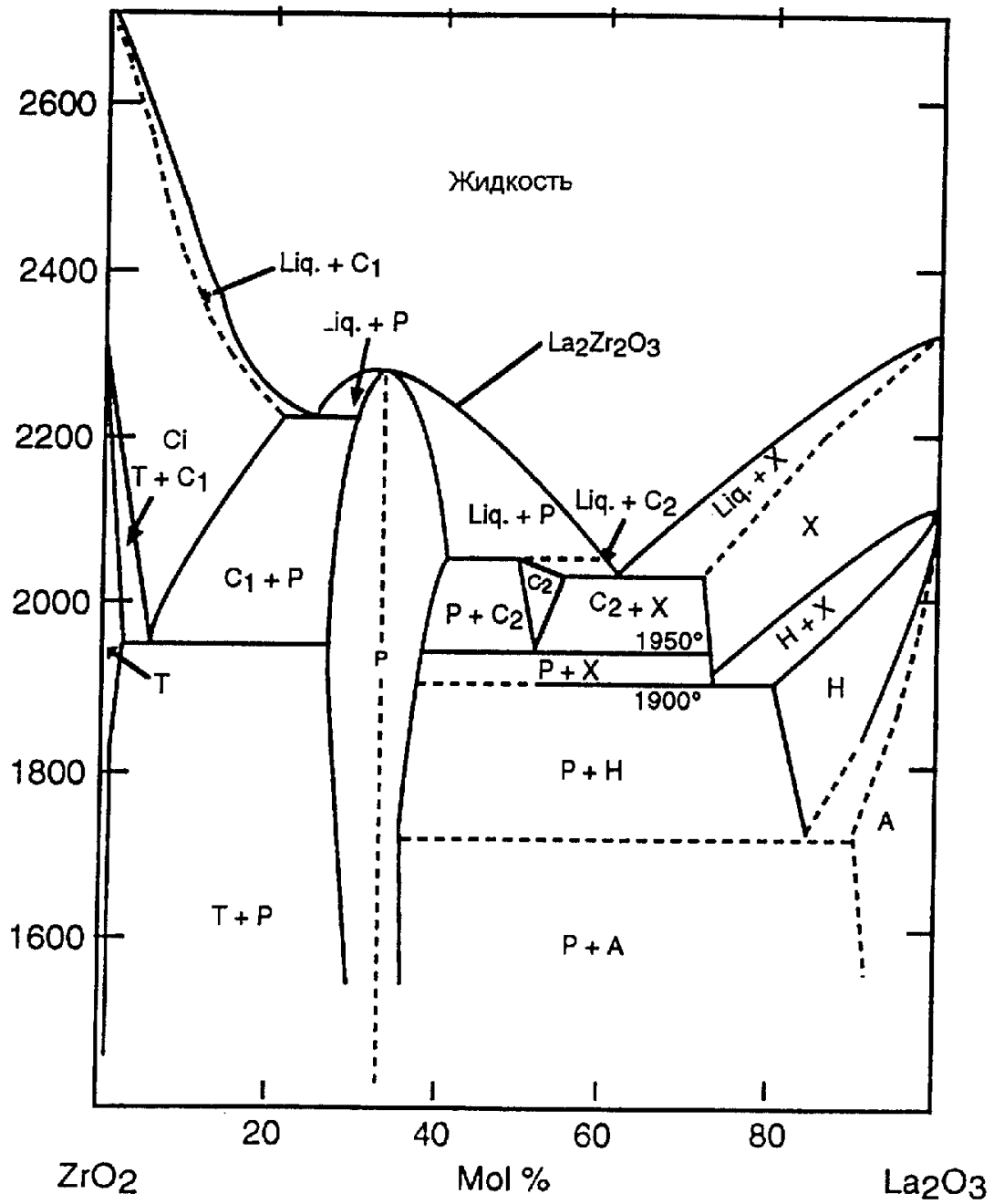


Фиг. 3С

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2

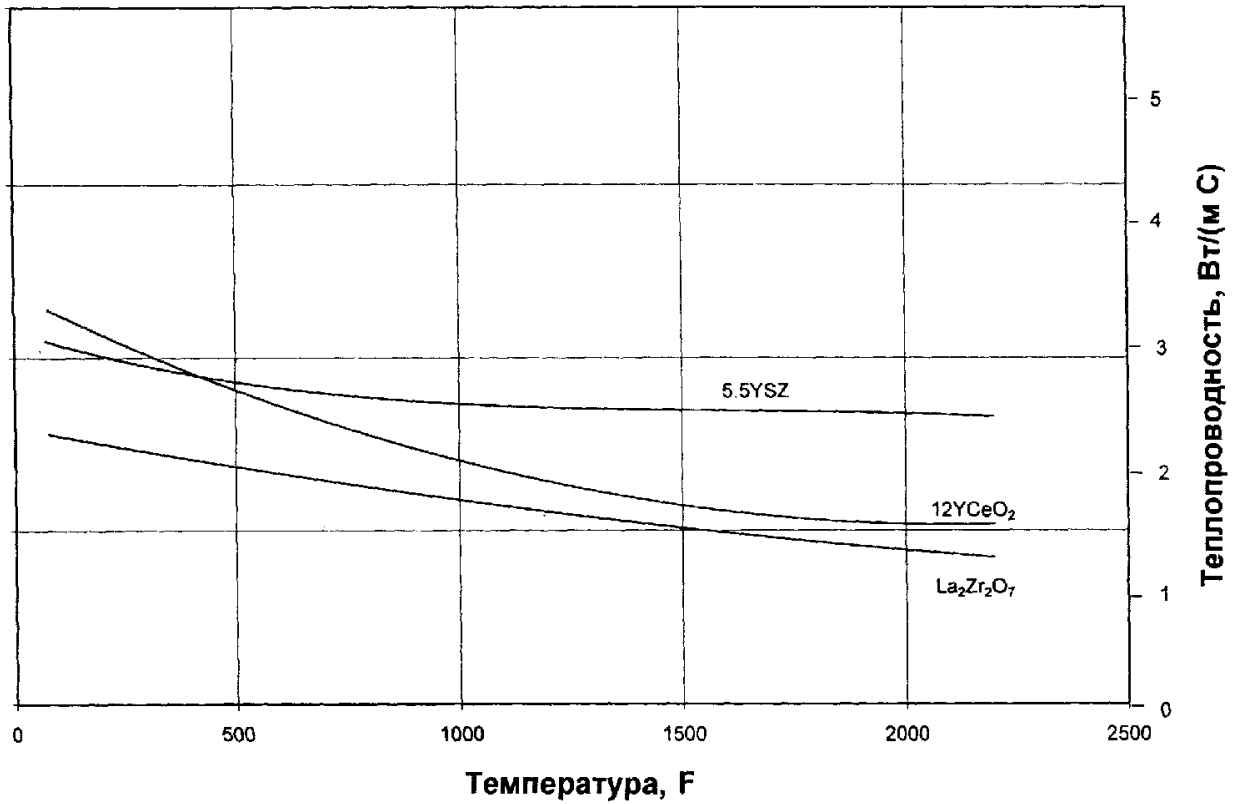
La₂O₃-ZrO₂



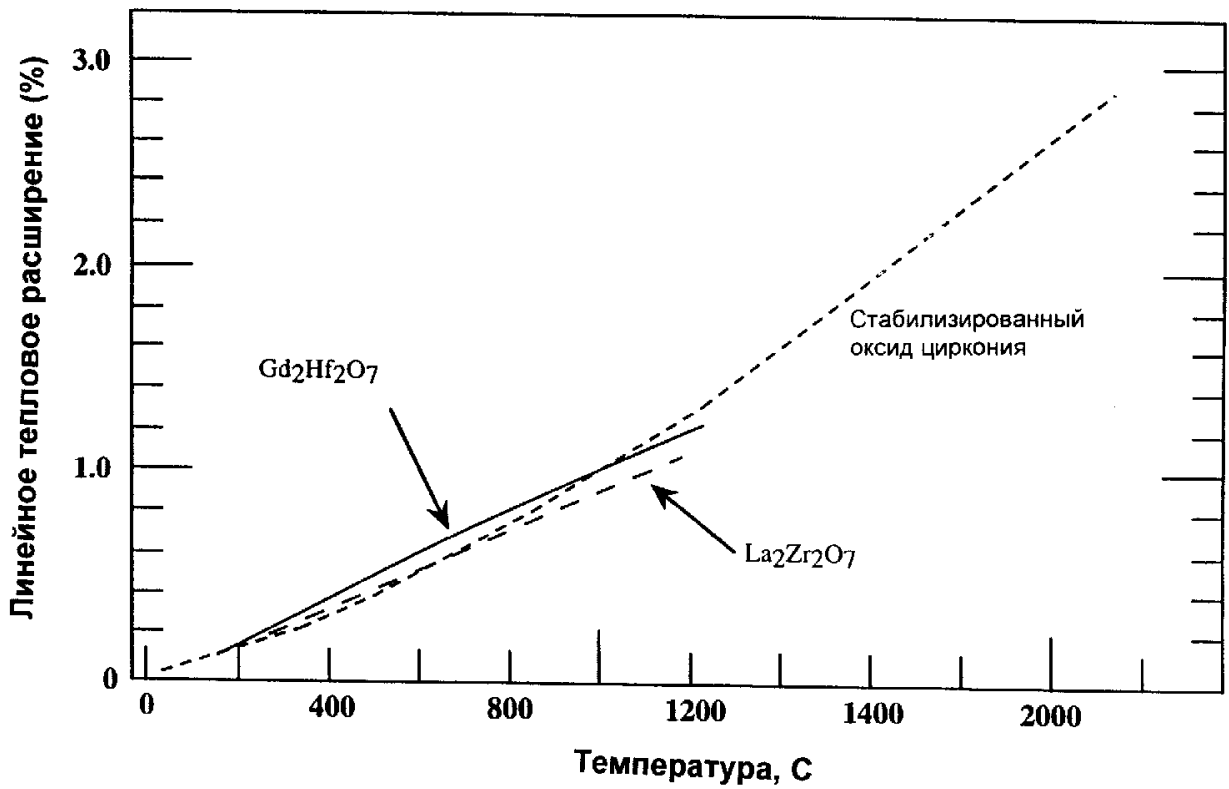
Фиг. 4

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2



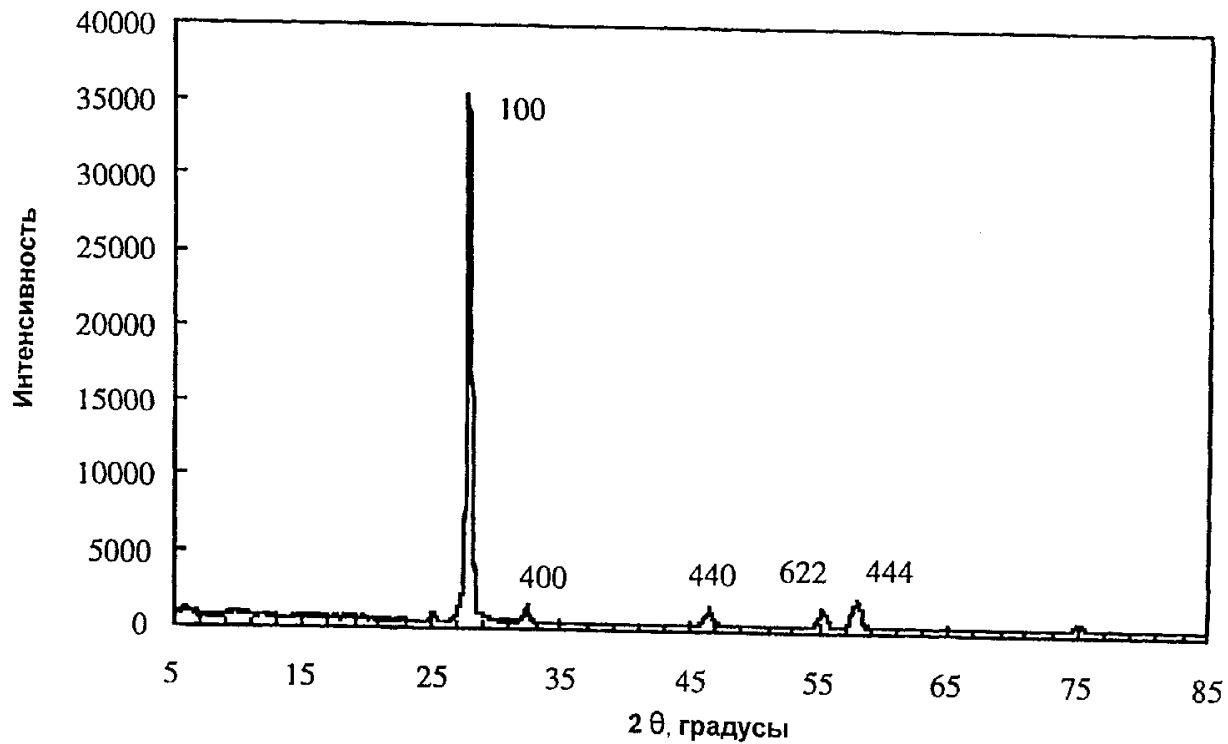
Фиг. 5



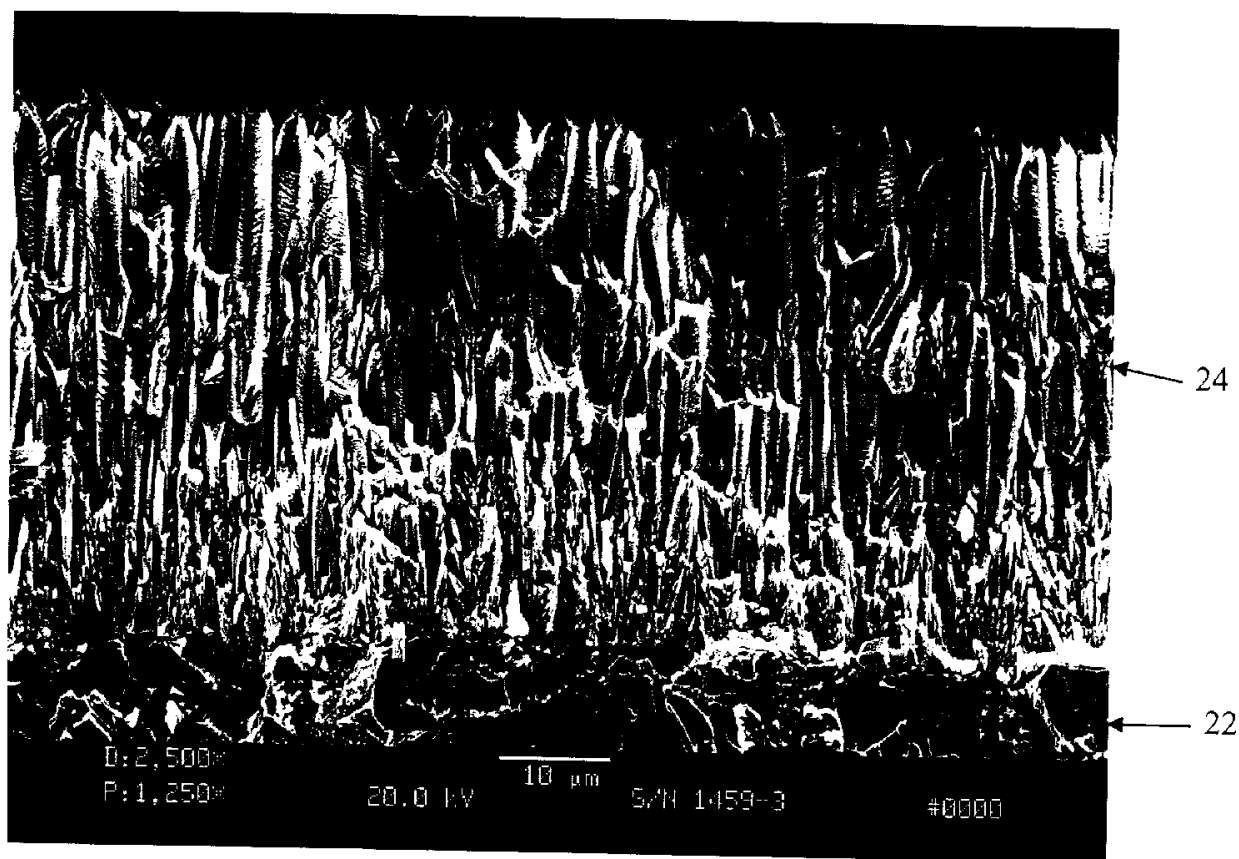
Фиг. 6

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2



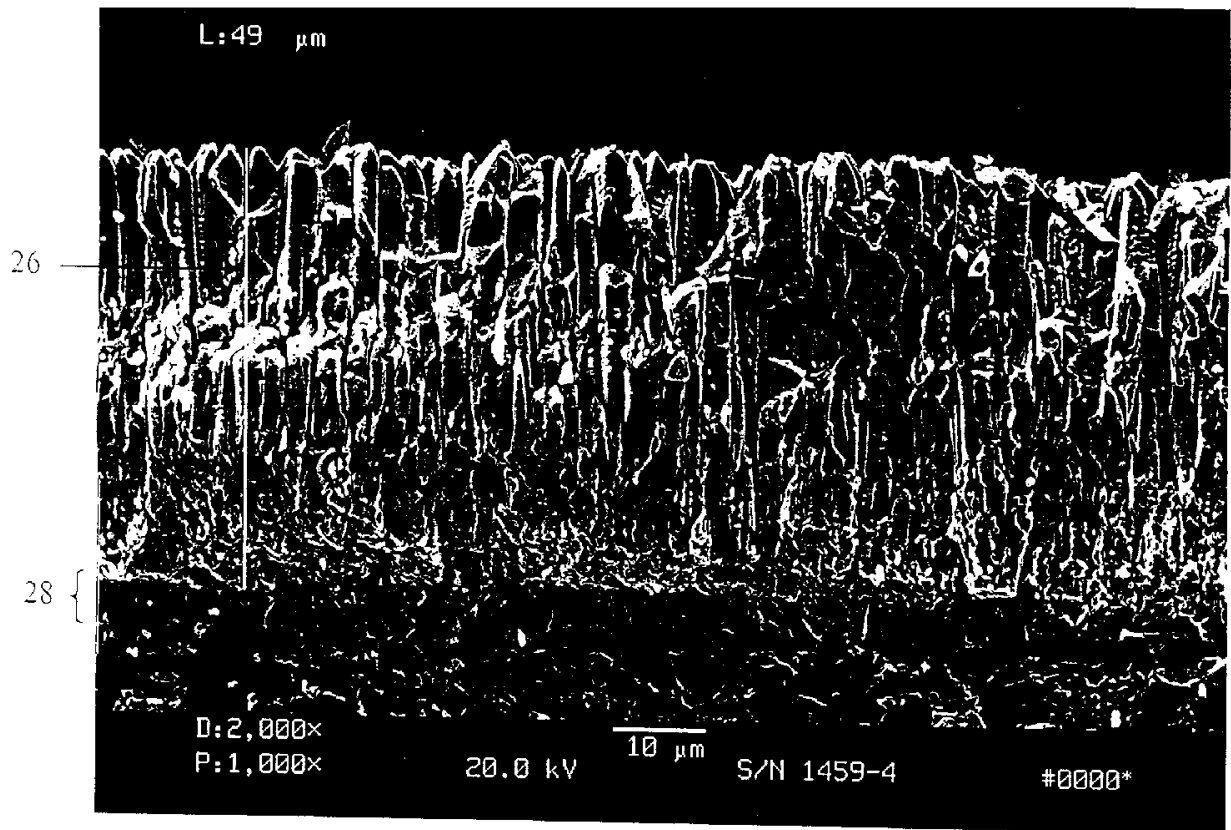
Фиг. 7



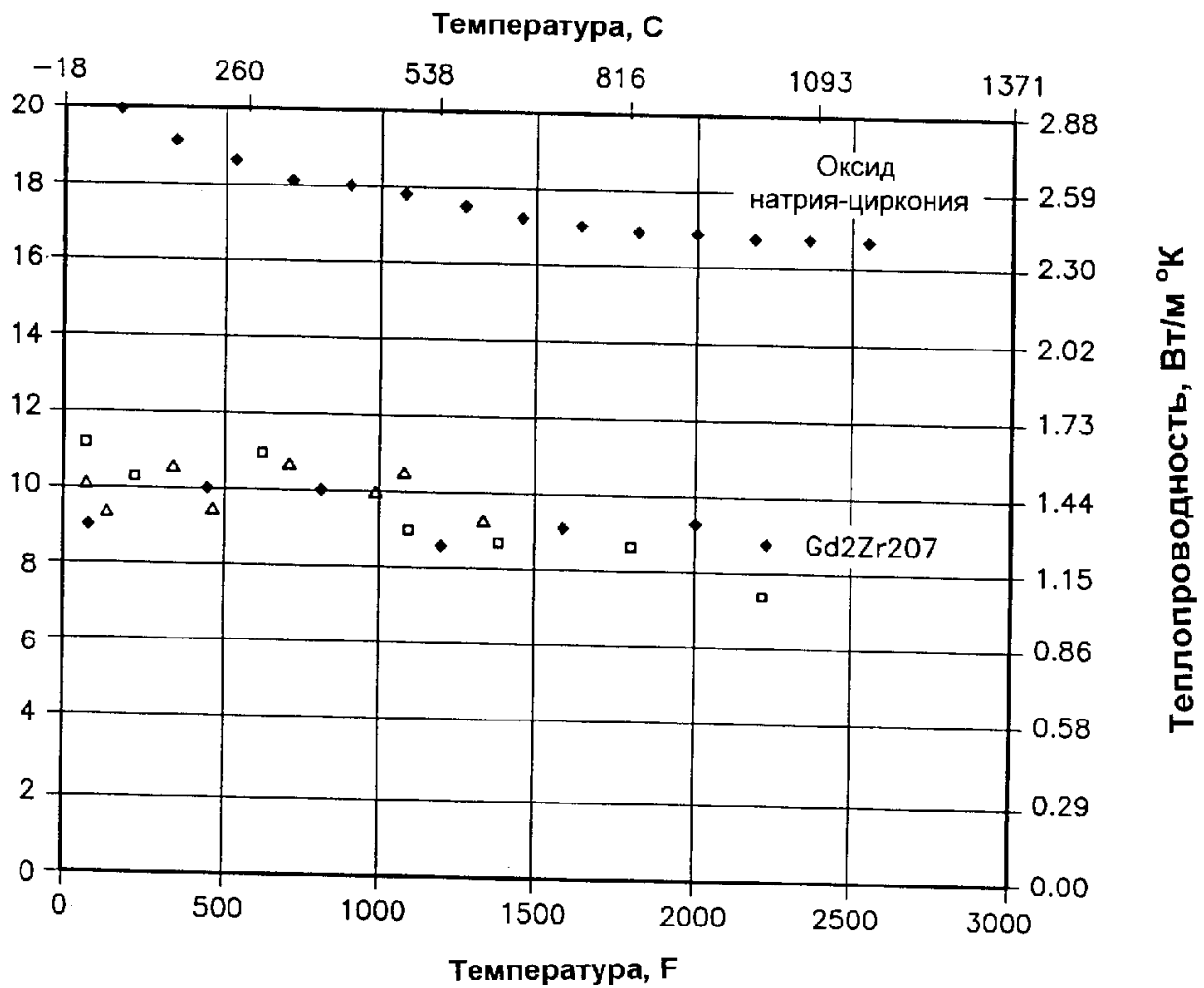
Фиг. 8

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2



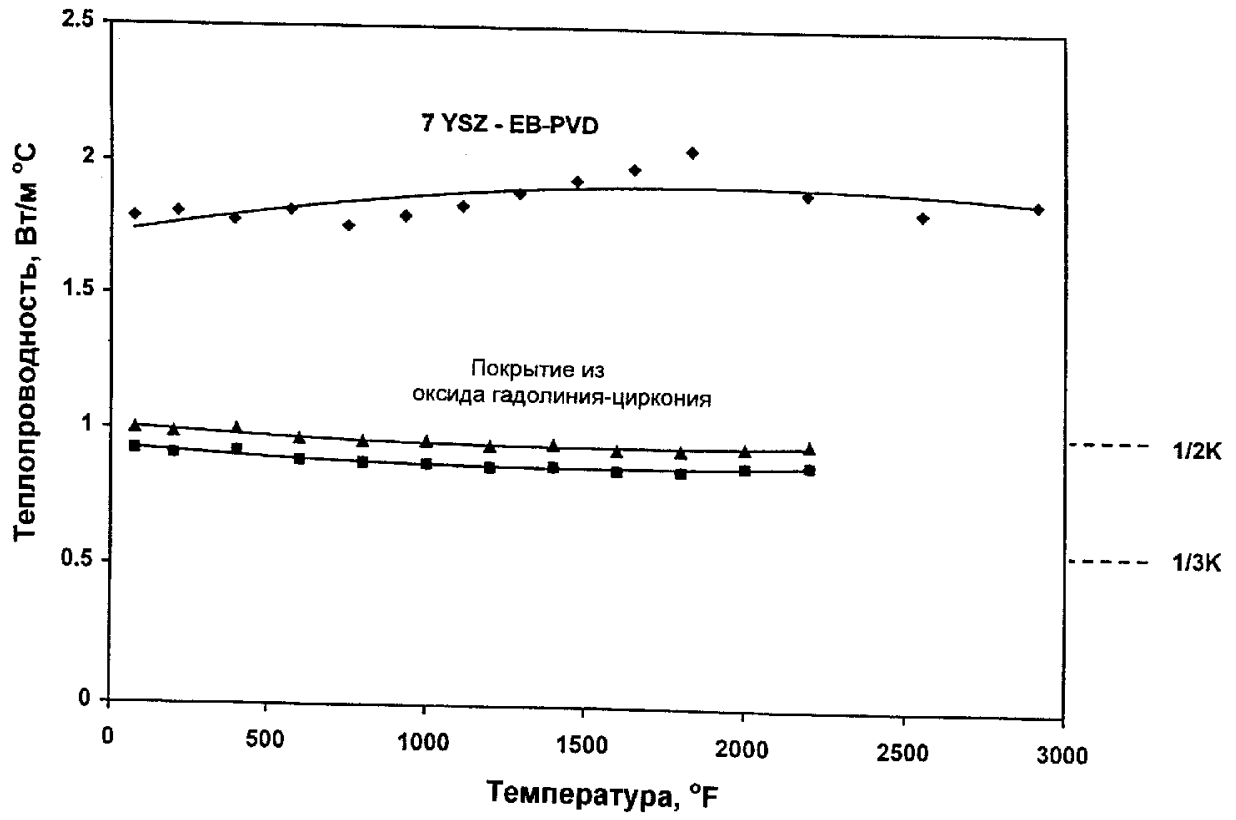
Фиг. 9



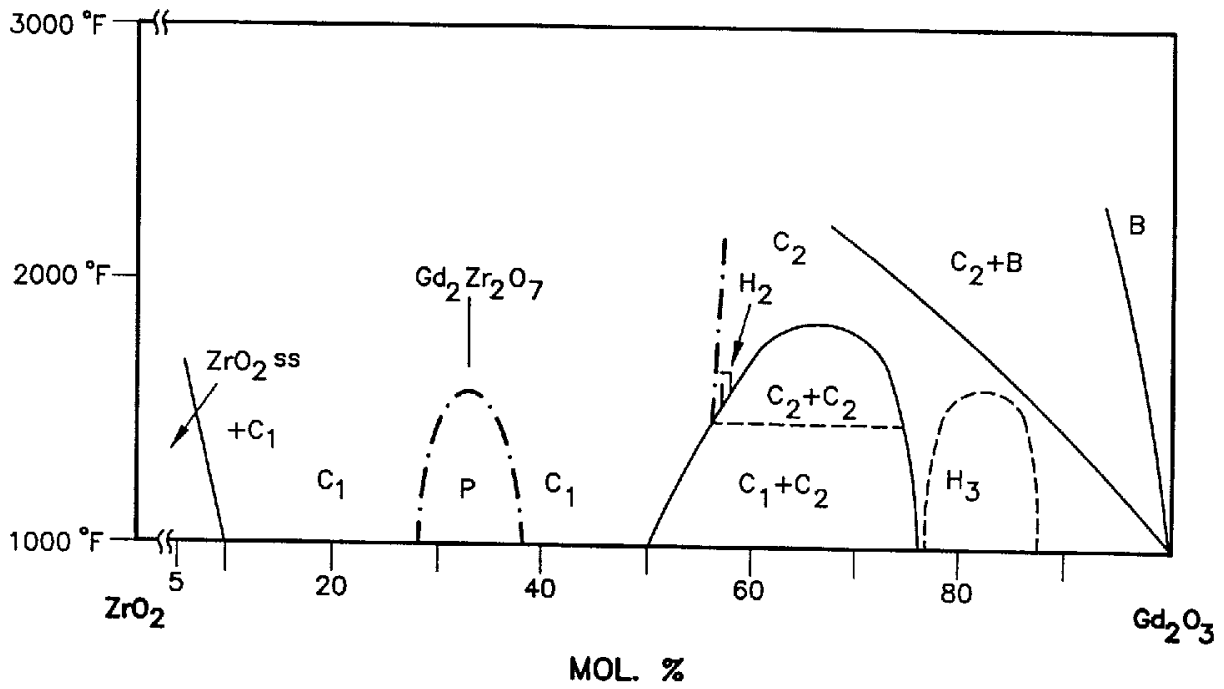
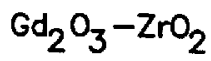
Фиг. 10

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2



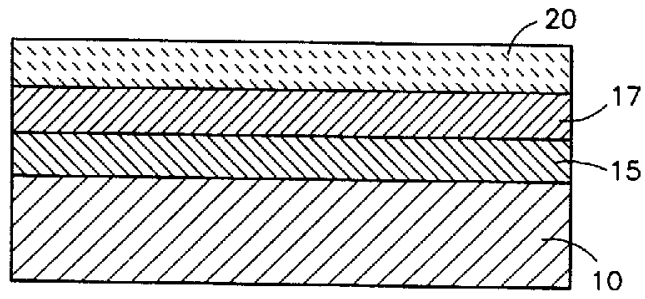
Фиг. 11



Фиг. 12

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2



Фиг. 13

RU 2228389 C2

RU 2228389 C2