



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **61 942** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 4/10, 4/12, 4/14,**
14/08, 14/28

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 99095361, 29.09.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.12.2003

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

(46) Дата публикации: 15.12.2003

(72) Изобретатель:

Мелони Майкл Дж., US

(73) Патентовладелец:

Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн,
корпорация штата Делавер, US

(54) МЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ИЗДЕЛИЕ И СПОСОБ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ИЗДЕЛИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к машиностроению, а именно – к металлическим изделиям с нанесенным керамическим термобарьерным покрытием. К керамическим материалам принадлежат оксид гадолиния и диоксид циркония, которые преимущественно образуют оксид из оксида гадолиния-диоксида циркония. Керамический материал может содержать флюоритную и пироклорную структуру. Преимущественно материал содержит приблизительно от 5 до 60 молярных процентов оксида гадолиния. Этот материал демонстрирует значительно большую

химическую стабильность, термостабильность и теплоизоляционные свойства по сравнению с современными термобарьерными керамическими материалами, а также обеспечивает стойкость к спеканию и эрозии, достойную сравнения с керамикой, которую сейчас используют.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **61 942** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 23C 4/10, 4/12, 4/14,**
14/08, 14/28

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 99095361, 29.09.1999

(24) Effective date for property rights: 15.12.2003

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

(46) Publication date: 15.12.2003

(72) Inventor:

Melony Michael G., US

(73) Proprietor:

United Technologies Corporation, Corporation
of the State Delaware, US

(54) **A METAL ARTICLE AND A METHOD FOR HEAT INSULATION OF THE ARTICLE METAL BASE**

(57) Abstract:

The invention relates to mechanical engineering, and particularly – to metal articles with applied ceramic thermo-barrier coating. To ceramic materials belong gadolinium oxide and zirconium dioxide preferably forming oxide of gadolinium oxide-zirconium dioxide. The ceramic material may contain fluorite and pyrochlore structure. Preferably the material contains approximately between 5 and 60 molar percents of gadolinium oxide. This material shows a considerably greater chemical stability, thermal

stability and heat-insulated properties as compared with modern thermo-barrier ceramic materials, and also provides for resistance to sintering and erosion comparable with ceramics used at present.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 12, 15.12.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **61 942** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 23C 4/10, 4/12, 4/14,**
14/08, 14/28

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
99095361, 29.09.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.12.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 01.10.1998 US 09/164,700

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.12.2003

(72) Винахідник(и):
Мелоні Майкл Дж., US

(73) Власник(и):
Юнайтед Текнолоджиз Корпорейшн, корпорація
штату Делавер, US

(54) МЕТАЛЕВИЙ ВИРІБ ТА СПОСІБ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЇ МЕТАЛЕВОЇ ОСНОВИ ВИРОБУ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до машинобудування, а саме – до металевих виробів з нанесеним керамічним термобар'єрним покриттям. До керамічних матеріалів належать оксид гадолінію та діоксид цирконію, які переважно утворюють оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію. Керамічний матеріал може містити флюоритну та пірохлорну структуру. Переважно матеріал містить приблизно

від 5 до 60 молярних відсотків оксиду гадолінію. Цей матеріал демонструє значно більшу хімічну стабільність, термостабільність та теплоізоляційні властивості в порівнянні з сучасними термобар'єрними керамічними матеріалами, а також забезпечує стійкість до спікання та ерозії, гідну порівняння з керамікою, яку зараз використовують.

Опис винаходу

Ця заявка є частковим продовженням заявки № 08/764,419, що має назву "Системи і матеріали термобар'єрних покриттів", яку було подано 22 травня 1998 року, що є заявкою, яка знаходиться на розгляді і яка є продовженням заявки № 08/764,419, яку було подано 12 грудня 1996 року (зараз є абандованою).

Цей винахід відноситься до класу керамічних матеріалів для термобар'єрних покриттів, до термобар'єрних покриттів, виготовлених з таких матеріалів, і до металевих деталей, що мають такі термобар'єрні покриття. Термобар'єрні покриття знаходять особливе застосування в газотурбінних двигунах. Переважний керамічний матеріал складається переважно із оксиду гадолінію та діоксиду цирконію і має кубічну кристалічну структуру.

Газотурбінні двигуни являють собою високорозвинені механізми для перетворення хімічної потенційної енергії в формі палива в теплову енергію, а після цього в механічну енергію, що використовується для приведення в рух літаків, генерування електричної енергії, нагнітання рідин та ін. В цьому випадку найбільш доступним засобом підвищення коефіцієнта корисної дії газотурбінних двигунів виявляється застосування високих робочих температур. Однак, зараз металеві матеріали, що використовуються в газотурбінних двигунах, максимально наближаються до своїх верхніх меж теплостійкості. В самій гарячій частині сучасних газотурбінних двигунів металеві матеріали зазнають вплив температури газу, що перевищує їхню точку плавлення. Вони витримують завдяки повітряному охолодженню. Але надмірне повітряне охолодження знижує коефіцієнт корисної дії двигуна.

Таким чином, велика увага приділялася розробці термобар'єрних покриттів для використання в обладнанні літаків з газотурбінними двигунами, що охолоджуються. Використання термобар'єрного покриття дозволяє значно знизити об'єм необхідного повітря для охолодження, завдяки чому відповідно підвищується коефіцієнт корисної дії.

Основу таких покриттів незмінно складає кераміка; пропонувалися муліт, оксид алюмінію та ін., однак, зараз саме діоксиду цирконію віддається перевага. Діоксид цирконію повинен модифікуватися стабілізатором для запобігання утворенню моноклінної фази, при цьому до стабілізаторів звичайно відносяться оксид ітрію, оксид кальцію, оксид церію та оксид магнію.

Взагалі, металеві матеріали мають коефіцієнти теплового розширення, що перевищують коефіцієнти теплового розширення керамічних матеріалів. Отже, однією з проблем, якій слід приділяти увагу при розробці вдалих термобар'єрних покриттів, є приведення у відповідність коефіцієнта теплового розширення керамічного матеріалу з коефіцієнтом теплового розширення металевої основи, так щоб після нагрівання, коли основа розшириться, керамічне покриття не потріскалося. Діоксид цирконію має високий коефіцієнт теплового розширення, що є основною причиною вибору діоксиду цирконію в якості термобар'єрного покриття для металевої основи.

Термобар'єрні покриття наносилися декількома способами, в тому числі термонапилюванням (плазма, факел, високошвидкісний окислювальний факел (HVOF)), розпилюванням і конденсацією з отриманої за допомогою електронного променя паровий фази (EBPVD). З усіх цих способів зараз перевага віддається конденсації з отриманої за допомогою електронного променя парової фази, бо цей спосіб створює унікальну структуру покриття. Керамічні матеріали, які отримані конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, нанесені у відповідності з певними параметрами, мають колончасту зернисту мікроструктуру, яка складається з маленьких колонок, відділених просвітами, що проникають в покриття. Ці просвіти дозволяють металевій основі значно розширюватися і при цьому не призводять до розтріскування та/або розколювання покриття (дивися патент США сумісного володіння № 4 321 311). У відповідності з патентом США № 5 073 433 та патентом США сумісного володіння № 5 705 231 схожа структура (що містить тріщини дільниць), хоча і у більшому масштабі, може бути отримана способом плазмового напилювання.

Зараз незважаючи на успішні результати застосування покриттів на основі діоксиду цирконію, отриманих конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, існує постійна потреба в удосконаленні покриттів, які мають спроможність до високої теплоізоляції, особливо, - поліпшену ізоляційну спроможність при нормалізації у відповідності з щільністю покриття. Вага завжди є критичним фактором при проектуванні газотурбінних двигунів, особливо у деталях, що обертаються. Керамічні термобар'єрні покриття не є матеріалами, що витримують навантаження; отже, вони збільшують вагу, не збільшуючи при цьому міцність. Існує потреба в розробці керамічного термобар'єрного матеріалу, який мінімально збільшує вагу, але при цьому має максимальну теплоізоляційну спроможність. Крім того, очевидно є необхідність у збільшенні терміну служби, стабільності, економічності та ін.

Незважаючи на те, що таке покриття було розроблено для застосування в газотурбінних двигунах, цей винахід певно може знайти застосування в інших галузях, в яких використовуються високі температури, наприклад, в печах.

Опис ілюстративних матеріалів

На фіг. 1А показано кристалічну структуру пірохлору, такого як цирконат лантану або цирконат оксиду гадолінію.

На фіг. 1В показано кристалічну структуру флюоритної структури, такої як повністю стабілізований діоксид цирконію.

На фіг. 2 показано взаємозв'язок між іонними розмірами складових А та В, які необхідні для формування пірохлорної структури.

На фіг. 3А показано керамічне покриття, яке нанесено безпосередньо на металеву основу.

На фіг. 3В показано керамічне покриття, яке нанесено на металеву основу з проміжним зв'язувальним покриттям.

На фіг. 3С показано збільшене зображення взаємозв'язку проміжного зв'язувального покриття і керамічного шару на фіг. 3В.

На фіг. 4 показано фазову діаграму $ZrO_2 - La_2O_3$.

На фіг. 5 показано коефіцієнт теплопровідності деяких керамічних матеріалів.

На фіг. 6 показано коефіцієнт теплового розширення для деяких керамічних матеріалів.

На фіг. 7 показано діаграму дифракції, яка отримана в результаті рентгенівського опромінювання, покриття $ZrO_2 - La_2O_3$.

На фіг. 8 показано мікроструктуру оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію, який було нанесено шляхом КЕППФ.

На фіг. 9 показано мікроструктуру оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію після теплової обробки.

На фіг. 10 показано коефіцієнт теплопровідності монолітних зразків оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію, що мають кубічну структуру, який порівнюється з коефіцієнтом теплопровідності зразка монолітного стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (YSZ).

На фіг. 11 показано коефіцієнт теплопровідності тонких шарів оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію, який порівнюється з коефіцієнтом теплопровідності шару традиційного стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (YSZ).

На фіг. 12 показано часткову фазову діаграму для оксиду гадолінію і діоксиду цирконію.

На фіг. 13 показано інший варіант здійснення цього винаходу, що містить керамічне зв'язувальне покриття.

Суть цього винаходу витікає з того відкриття, що клас керамічних матеріалів знаходить значне корисне застосування в якості термобар'єрних покриттів для металевих основ. Незважаючи на те, що деякі з цих матеріалів можуть мати пірохлорну кристалічну структуру, нещодавні випробування продемонстрували, що інші такі матеріали, такі як оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію (взагалі позначається $(Gd,Zr)O_2$), які мають кубічну, не пірохлорну кристалічну структуру, також можна застосувати як термобар'єрні покриття.

Термін "пірохлор" використовується для позначення руди танталу, знайденої в Канаді. Термін в більш загальних рисах описує керамічну структуру сполуки $A_2B_2O_7$, де А може мати валентність 3^+ або 2^+ , В може мати валентність 4^+ або 5^+ , та в якій сума валентностей А та В дорівнює 7. Кисень може бути частково заміщений сіркою або фтором. Типовими пірохлорами, що, на наш погляд, можуть застосовуватися в якості термобар'єрних покриттів, можуть бути такі, в яких А вибрано з групи, що складається з лантану, гадолінію та ітрію, а також суміші цих елементів, а В вибрано з групи, що складається з цирконію, гафнію, титану та суміші цих елементів. Існує багато інших пірохлорів, що можуть використовуватися в якості термобар'єрних покриттів. Повний опис пірохлорів представлено в "Oxide Pyrochlores - A Review", M. A. Subramanian et al., Progress in Solid State Chemistry, vol. 15, pp. 55 - 143, 1983, включений в цей опис шляхом посилання.

Ми виявили, що при підібраній щільності основні пірохлори, які ми досліджували, мають термоізоляційні властивості, що перевищують властивості термобар'єрних матеріалів на основі діоксиду цирконію, які отримали широке застосування. Крім того, багато з пірохлорних матеріалів мають співвідношення фаз, при яких структура пірохлору є фазостабільною аж до точки плавлення. Більшість пірохлорів, які ми досліджували, мають точки плавлення більш ніж $1650^\circ C$ ($3000^\circ F$) та в більшості випадків - точки плавлення, що перевищують $2200^\circ C$ ($4000^\circ F$). Деякі з матеріалів, що мають кубічну і, принаймні, в основному не пірохлорну кристалічну структуру, наприклад, оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію $(Gd,Zr)O_2$ також є фазостабільними до, принаймні, $1650^\circ C$ ($3000^\circ F$), і у випадку застосування оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію (фіг. 12) будь-яке перетворення пірохлорної структури цирконату оксиду гадолінію має тенденцію призводити до традиційної кубічної структури, яка є також досить фазостабільною. Крім того, усі ці матеріали мають адгезію до оксиду алюмінію. Все це властивості, які повинні мати термобар'єрні покриття.

Матеріали покриттів і покриття, що є об'єктом даного винаходу, можуть знайти застосування для захисту основи з суперсплаву від надлишкових температур. Суперсплави - це метали, як правило, основані на залізі, нікелі або кобальті та такі, що містять хром, алюміній, як правило, титан та тугоплавкі метали та мають корисні властивості вище $650^\circ C$ ($1250^\circ F$). Інші металеві основи, включаючи сталі, сплави міді і сплави титану, також можуть бути захищені. У таблиці I показано приклади матеріалів металевої основи.

Таблиця I														
(Зразки складів суперсплавів, вагові %)														
	Cr	Co	W	Cb	Ti	Al	B	Hf	C	Ni	Ta	Mo	Zr	Re
PWA1422	9	10	12	1	2	5	0,015	1,6	0,14	Реш.	-	-	-	-
PWA1426	6,4	12,6	6,4	-	-	5,9	0,012	1,5	-	Реш.	3,0	1,7	0,08	0,3
PWA1480	10	5	4	-	1/5	5	-	-	-	Реш.	12	-	-	-
PWA1484	5	10	5,9	-	-	5,6	-	од	-	Реш.	8,7	1,9	-	3,0
PWA1487	5	10	5,9	-	-	5,6	-	0,35	-	Реш.	8,4	1,9	-	3,0
IN 792	12	9	3,8	-	4,1	3,5	0,015	0,5	0,12	Реш.	3,9	1,9	0,12	-

Як і в інших керамічних термобар'єрних покриттях, адгезія кераміки до основи з металевого сплаву є вирішальним фактором, незважаючи на те, чи має кераміка не пірохлорну (наприклад, флюоритну) або/та пірохлоровмісну кристалічну структуру.

Як відомо з рівня техніки для термобар'єрних покриттів на основі діоксиду цирконію, металеве зв'язувальне

покриття (інколи ще описується як покриття-оверлей), таке як MCrAlY, є кращим зв'язувальним покриттям для керамічних покриттів. Відомо також, що алюмінідні покриття також ефективні в якості зв'язувальних покриттів, хоча їхній термін служби в більшості випадків менш тривалий у порівнянні зі зв'язувальними покриттями з MCrAlY. Загальною рисою покриттів-оверлей та алюмінідних покриттів є те, що вони обидва утворюють поверхневу плівку зчеплення з оксиду алюмінію, або шар оксиду.

Матеріали MCrAlY мають широкий діапазон складів, а саме: 10-25% Cr, 5 - 15% Al, 0,1 - 1,0 Y, решта вибирається з Fe, Mi та Co, а також з сумішей Ni та Co. Також можна ввести добавки аж до 5% кожного з: Hf, Ta або Re, до 1% Si та до 3% кожного з: Os, Pt, Pd або Rh. Таблиця II показує типові сполуки MCrAlY, що можуть бути нанесені шляхом термонапилювання, конденсацією з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя та способом електроосадження.

Таблиця II						
(Зразки складів MCrAlY, вагові %)						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Hf
NiCrAlY	Реш.	-	19,5	12,5	0,45	-
CoCrAlY	-	Реш.	18	11	0,45	-
NiCoCrAlY	Реш.	23	18	12,5	0,3	-
NiCoCrAlY	Реш.	22	17	12,5	0,6	0,25

Альтернативним зв'язувальним покриттям є дифузійний алюмінід, утворений шляхом дифундування алюмінію в поверхню металевої основи. Дифузійні алюмініди добре відомі та можуть застосовуватися з використанням суміші (що називається "блок"), що містить джерело алюмінію, таке як сплав або сполука алюмінію, активатор (як правило, сполука галогеніду, така як NaF) та інертний матеріал, такий як оксид алюмінію. Деталь або частина, на яку необхідно нанести покриття, занурюють в блок і нагрівають до температури 815,6 - 1093,3°C (1500 - 2000°F), при цьому газ-носіє, такий як водень, пропускається через блок. Відомі також процеси, при яких деталь або частину не занурюють в блок. Відомі способи введення в алюмінідні покриття таких благородних металів, як Pt, Rh, Pd і Os. Опис способів нанесення алюмінідних покриттів представлений в патенті США № 5 514 482.

Можливими є також комбінації алюмінідних покриттів і покриттів-оверлей. Опис системи, що має внутрішнє покриття-оверлей з MCrAlY і зовнішнє алюмінідне покриття, представлено в патенті США сумісного володіння № 4 897 315. Опис зворотної комбінації, тобто внутрішнє алюмінідне покриття і зовнішнє покриття-оверлей, представлено в патенті США сумісного володіння № 4 005 989.

Загальною рисою цих зв'язувальних покриттів і комбінацій зв'язувальних покриттів є те, що вони утворюють прошарок зчеплення з оксиду алюмінію на своїй зовнішній поверхні. Термобар'єрне покриття, що є об'єктом цього винаходу, має обмежену розчинність в оксиді алюмінію, але при цьому тривко зв'язується з оксидом алюмінію.

В певних випадках суперсплави можуть утворювати достатньо досконалі шари зчеплення з оксиду алюмінію, з якими кераміка може з'єднуватися без окремого зв'язувального покриття. Дивися патенти США сумісного володіння №№ 4 209 348, 4 719 080, 4 895 201, 5 034 284, 5 262 245 та 5 346 563, дивися також № 5 538 796.

Зараз усі успішні випадки застосування керамічних покриттів для суперсплавів включали оксидний шар (як правило, оксид алюмінію, рідше діоксид кремнію) між зв'язувальним покриттям (або металевою основою) і керамічним покриттям.

Пірохлорна структура - це складна структура, яку можна охарактеризувати різноманітними способами як, наприклад, похідне структури флюориту, або як сіть октаєдрів, зв'язаних кут у кут з катіонами, що заповнюють міжвузля.

Оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію згідно з цим винаходом обговорюють далі нижче стосовно фіг. 8. Він включає кубічну (наприклад, флюоритну) і, звичайно, не пірохлорну кристалічну структуру.

На фіг. 1A показано кубічну пірохлорну структуру. Незалежно від опису структури пірохлорна структура має хімічний склад $A_2B_2O_7$ або, в деяких випадках, $A_2B_2O_6$ або AB_2O_6 , де останні два склади відносяться до дефектних пірохлорів. На фіг. 1A показано цирконат лантану, що має хімічний склад $A_2B_2O_7$ і пірохлорну кристалічну структуру. На фіг. 1B показано кубічну флюоритну структуру (тобто не пірохлорну) - структуру повністю стабілізованого діоксиду цирконію і, як описано далі, демонструється структура оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію з флюоритною структурою. В результаті порівняння фіг. 1A та фіг. 1B виявляються як схожість, так і відмінності між двома структурами. Як фіг. 1A, так і фіг. 1B являють собою вигляд вздовж по осі кристалу $\langle 100 \rangle$. Візуально пірохлорна структура виявляється менш регулярною у порівнянні з флюоритною структурою.

Для пірохлорів іони A та B можуть мати різноманітні валентності доти, доки сума їхніх валентностей не буде перевищувати 7-у випадку зі структурою $A_2B_2O_7$, або 6-у випадку зі структурою $A_2B_2O_6$. У той час, коли пірохлорні сполуки, які описано тут, усі мають структури $A_2B_2O_7$ або $A_2B_2O_6$, усі сполуки, що мають структури $A_2B_2O_7$ або $A_2B_2O_6$ (у тому числі описаний нижче оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію), не обов'язково є пірохлорами.

Пірохлорна структура формується тільки при певних співвідношеннях радіусів іонів A та B. Фіг. 2 ілюструє взаємозв'язок, вказуючи на загальну комбінацію радіусів іонів A та B, що утворюють кубічні пірохлори. Ми виявили деяку невизначеність на границях цієї діаграми, і ми вважаємо, ґрунтуючись на наших дослідженнях, що титанат лантану ($La_2Ti_2O_7$) має стабільну кубічну пірохлорну структуру.

Відомі також некубічні пірохлори, але для першого аспекту (пірохлори) цього винаходу ми віддаємо перевагу використанню кераміки, що має кубічну пірохлорну структуру.

Як показано на фіг. 2, утворення необхідної кубічної пірохлорної кристалічної структури визначається відповідними радіусами іонів складових А та В. Для отримання середнього іонного радіусу, результатом якого стане утворення кубічної пірохлорної структури, можливе також використання суміші елементів для складових А та/або В. За допомогою приклада, наведеного на фіг. 2, видно, що як $Gd_2Ti_2O_7$, так і $Y_2Zr_2O_7$ будуть мати кубічні пірохлорні структури. Як правило, сполуки, що мають формулу $(Gd_xY_y)(Ti_aZr_b)O_7$, де $x+y=2$ і $a+b=2$, також будуть мати кубічну пірохлорну структуру.

Більш того, таку сполуку, як $In_2Zr_2O_7$, яка не є кубічною, можна, певно, перетворити в кубічну шляхом часткового заміщення так, щоб усередненні радіуси іонів А та В вписалися в кубічну пірохлорну область, показану на фіг. 2, наприклад, Nd замість In та/або Ti замість Zr.

Оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію є слабким уворювачем пірохлору (ділянка Р, яку обмежено пунктирними лініями, на фіг. 12), на що вказує той факт, що радіуси іонів оксидів гадолінію та діоксидів цирконію є відносно великими біля краю ділянки створення пірохлору з фіг. 2. Нещодавні дослідження вказують на те, що оксиди гадолінію та діоксиди цирконію, які приготували у складі та за температурою, при яких очікується створення пірохлорної структури, у дійсності демонструють флюоритну структуру або комбінацію флюоритної та пірохлорної структур.

Ми проводили роботу з типом пірохлорів, що визначаються формулою A_2BaO_7 , і з них ми віддаємо перевагу гадолінію, лантану або ітрію для використання в якості іона А, і гафнію, титану або цирконію для використання в якості іона В. Цирконат лантану демонструє низьку питому теплопровідність, проте його нанесення шляхом КЕППФ може виявлятися складним через те, що лантан і цирконій мають суттєво різний тиск пара, що ускладнює осадження з парової фази. Ми використали тільки матеріали, що мають структуру $A_2B_2O_7$, і не робили спроб використати відомі пірохлори, в яких фтор або сірка заміщують частину кисню, але ми не вважаємо, що існують причини для виключення фтор- або сірко-заміщених сполук з цього винаходу. Ми також експериментально не провели кількісну оцінку структур $A_2B_2O_6$ і AB_2O_6 , але ми вважаємо, що вони також можуть знайти застосування в термобар'єрних покриттях. Щодо не пірохлорних структур, оксид гадолінію та діоксид цирконію мають аналогічний тиск пару, що з більшою імовірністю дозволяє здійснити осадження з парової фази.

Ti, Zr та Hf демонструють повну взаємну розчинність в твердому розчині, і ми вважаємо, що в якості іона В можна використати будь-яку комбінацію Ti+Zr+Hf. Аналогічно, Gd, La та Y демонструють істотну розчинність в твердому розчині (Gd і La демонструють повну розчинність). В якості іона А може використовуватися будь-яка комбінація Gd+La+Y, яка не утворить другу фазу. Ці сплави елементів А та В повинні задовольняти критеріям з фіг. 2 і мати пірохлорну структуру.

Низьку питому теплопровідність оксидних пірохлорних сполук можна раціонально пояснити шляхом розгляду кристалографічних і хімічних впливів на теплопровідність. Питома теплопровідність діелектричних твердих тіл при високих температурах визначається фононним розсіюванням від кристалічних дефектів і іншими фонами. Оксидні пірохлорні сполуки демонструють багато властивостей, притаманних матеріалам з низькою питомою теплопровідністю. Пірохлорна кристалічна структура має високу концентрацію внутрішніх дефектів. Було експериментально встановлено, що при збільшенні різниці в атомних масах складників сполук, питома теплопровідність такої сполуки має тенденцію до пониження. Незважаючи на те, що пірохлорна та флюоритна структури тісно взаємозв'язані, заміщення високої концентрації атомів із високою атомною масою (лантан, гадоліній та ітрій) в флюоритній структурі стає способом зниження питомої теплопровідності, що не спостерігається у стабілізованих сполуках діоксиду цирконію, які використовували раніше. Слід відзначити, що при застосуванні термобар'єрних покриттів, переваги, отримані внаслідок зниження питомої теплопровідності, яке є результатом використання елементів з високою атомною масою, повинні перевищити недоліки, що полягають в більш високій щільності.

Зниження питомої теплопровідності асоціюється також із збільшеною складністю кристалографічної структури. Як показано на фіг. 1А, пірохлорна структура демонструє більш високий ступень складності в порівнянні з флюоритною структурою, показаною на фіг. 1В. Кубічна пірохлорна структура аналогічна кубічній флюоритній структурі, але вона має велику кількість заміщених атомів кисню (кожний восьмий з яких буде відсутній).

Термобар'єрне покриття звичайно наносяться за допомогою процесів термонапилювання, таких як плазмове напилювання у повітрі при нормальному тиску (APS) або плазмове напилювання при низькому тиску (LPPS), за допомогою високошвидкісних киснево-паливних способів (HVOF) або за допомогою детонаційних пістолетів (D Gun). Іншими способами нанесення також є конденсація з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, та розпилювання. Перевага віддається конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя. В залежності від області застосування та інших обставин кожний процес має свої переваги. Всі ці процеси можна успішно застосовувати для нанесення оксидних пірохлорних термобар'єрних покриттів, а також не пірохлорів, таких як оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію. Як обговорювалося вище, конденсація з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, має свої переваги, бо вона утворює структуру, придатну для застосування при екстремальних температурах, і тому більше всього підходить для покриття деталей турбіни, які знаходяться в гарячих дільницях. Процес термонапилювання має свої переваги при покритті великих деталей складної форми і тому більше всього підходить для покриття таких частин, як камери згорання.

Фіг. 3А, 3В і 3С ілюструють варіанти термобар'єрних покриттів згідно з одним аспектом цього винаходу. На фіг. 3А показано виріб з покриттям, що містить основу 10 із суперсплаву, яка має пірохлорне верхнє покриття

20 на своїй зовнішній поверхні 21. При застосуванні в газовій турбіні зворотна сторона 11 основи 10 із суперсплаву буде охолоджуватися повітрям (не показано), а зовнішня передня поверхня 21 з пірохлору буде підлягати впливу підвищених температур. Між зовнішньою поверхнею і зворотною стороною можуть бути також отвори, що дозволяють повітрю, що охолоджує, проходити від зворотної сторони до зовнішньої поверхні. Охолоджуючі отвори, що розміщені під кутом або мають іншу певну форму, в поєднанні з гарячими газами, що протікають по зовнішній поверхні, можуть призвести до утворення охолоджуючої плівки, в якій шар холодного повітря відділяє поверхню зовнішньої сторони від гарячих газів, завдяки чому ще більше зменшується тепловий потік. Тепловий потік буде проходити від передньої поверхні 21 до охолодженої поверхні 11, і об'єм теплового потоку істотно зменшиться завдяки шару 20. Як згадувалося раніше, пірохлор можна наносити різноманітними способами, а макроструктура пірохлорного шару буде в значній мірі залежати від способу нанесення. Самим основним варіантом здійснення даного винаходу є пірохлорний шар, зв'язаний з металевою основою, що зменшує потік тепла при наявності температурного градієнту.

На фіг. 3В показано переважну конструкцію, що використовує зв'язувальне покриття 15 між основою 10 і пірохлором 20. Зв'язувальне покриття 15 покращує ступень зв'язку та захищає від окислення металеву основу. Фіг. 3С - це збільшене зображення проміжного шару 16 між зв'язувальним покриттям 15 і шаром пірохлору 20. В цьому проміжному шарі є оксидний шар 22, виготовлений істотно з оксиду алюмінію. Ми вважаємо, що, головним чином, від цього шару залежить якість зв'язування пірохлору.

Відомо, що у випадку з термобар'єрними покриттями з діоксиду цирконію, на зв'язувальному покритті відбувається природне збільшення шару оксиду алюмінію після напилювання оксиду алюмінію на поверхню зв'язувального покриття, і ще одним варіантом здійснення цього винаходу є також використання окремо нанесеного шару оксиду алюмінію (замість оксидного шару, збільшеного під впливом температури).

Ще одним варіантом здійснення винаходу може бути нанесення іншого керамічного шару на вільну поверхню термобар'єрного покриття. Цей додатковий шар може використовуватися для зменшення кисневої дифузії для забезпечення стійкості до ерозії та абразивного спрацювання або для забезпечення необхідної характеристики термальної емісійної спроможності, або для отримання деякої комбінації цих характеристик.

Приклад I

Буде продемонстровано використання пірохлорної оксидної сполуки $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (цирконату лантану) в якості термобар'єрного покриття, нанесеного шляхом конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя. Поліпшеними властивостями пірохлорного оксиду $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ відносно стабілізованого діоксиду цирконію для термобар'єрного покриття є питома теплопровідність, теплове розширення, щільність і фазова стабільність та низька вартість порівняно з YSZ. На фіг. 4 показано фазову діаграму $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, де поле пірохлорної фази позначено "Р". На діаграмі видно, що структура пірохлору (при приблизно 35 мол. % La_2O_3) залишається стабільною до точки плавлення 2300°C (4172°F).

На фіг. 5 показана питома теплопровідність $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в порівнянні з питомою теплопровідністю кубічного діоксиду цирконію в залежності від температури. При температурах, що використовуються для звичайних термобар'єрних покриттів, пірохлорна сполука демонструє питому теплопровідність, що становить близько 50% від питомої теплопровідності стабілізованого діоксиду цирконію. Щільність сполуки пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ приблизно дорівнює щільності стабілізованого діоксиду цирконію (приблизно 6г/см^3), тому при правильно підібраній вазі основи, виграш в питомій теплопровідності становить також біля 50%. Через різницю у тиску пару її складових, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ слід переважно наносити шляхом плазмового напилювання.

Для того, щоб продемонструвати перевагу, вкажемо, що зменшення питомої теплопровідності на 50% дозволяє зменшити на 50% товщину покриття для того ж ступеня теплозахисту. Зменшення маси покриття на 50% на лопатці звичайної турбіни дозволить при звичайних експлуатаційних умовах зменшити зусилля на хвостовик лопатки приблизно на 680кг (1500 фунтів), що, в свою чергу, дозволить значно збільшити термін служби лопатки та зменшити масу диску, до якого кріпляться лопатки. Якщо б товщина термобар'єрного покриття залишалася незмінною, а потік охолоджуючого повітря залишався б постійним, то температура основи понизилася би приблизно на 55°C (100°F), що збільшило б втомну довговічність при повзучості. Незмінна товщина покриття та зменшення повітряного потоку збільшило би коефіцієнт корисної дії двигуна. Можливими також можуть бути комбінації цих переваг, наприклад, збільшення маси покриття та деяке зниження об'єму охолоджувального повітря.

На фіг. 6 показано середнє значення коефіцієнта теплового розширення $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ у порівнянні з коефіцієнтом теплового розширення кубічного стабілізованого діоксиду цирконію в залежності від температури. Можна бачити, що теплове розширення термобар'єрного покриття з $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ аналогічно тепловому розширенню термобар'єрного покриття з кубічного діоксиду цирконію. Це означає, що при термоциклюванні $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ буде вести себе так, як і діоксид цирконію.

Приклад II

Цирконат лантану наносився на металеву основу шляхом конденсації з парової фази, отриманої за допомогою електронного променя, в камері з регульованою атмосферою. Покриття наносилося на монокристалічну основу (стандартний склад PWA 1480 (дивися таблицю II)). Процес покриття здійснювався у вакуумі при $0,043\text{Па}$ ($3,2 \times 10^{-4}$ Торр) та при витрачанні кисневого потоку 50ссм^3 . Кисень додавали для забезпечення кисневої стехіометрії пірохлору, дивися патент США сумісного володіння № 5 087 477. Під час осадження температура основи була 1004°C (1840°F), при цьому основа знаходилася на відстані 133,4мм (5,25 дюймів) від джерела осадження. Пірохлорна кераміка з джерела випарювалася електронним променем в режимі 0,8 А і 10000 В. В якості оксиду в джерелі використовувався порошок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Покриття демонструвало сприятливу колончасту зернисту структуру, типову для термобар'єрних покриттів з кубічного діоксиду цирконію,

нанесеного шляхом конденсації парової фази, отриманої за допомогою електронного променю, що дозволяє зменшити деформацію та збільшити термін служби в порівнянні з покриттями, нанесеними плазмовим напилюванням.

На фіг. 7 показано діаграму дифракції, отриману шляхом рентгенівського опромінювання поверхні покриття. На пірохлорній кристалічній структурі були отримані дифракційні пики, що свідчить про те, що пірохлорна структура утворилася в термобар'єрному покритті, отриманому шляхом осадження.

Нещодавні випробування вказують на те, що цирконат оксиду гадолінію, що має кубічну, флюоритну, кристалічну структуру $(\text{Gd}, \text{Zr})\text{O}_2$, яка може включати деякий матеріал (до 8 - 10% об'єму) з пірохлорною структурою, також демонструє низьку питому теплопровідність. Згідно з іншим аспектом цього винаходу, цирконат оксиду гадолінію буде переважно містити до 100% об'єму матеріалу, що має кубічну кристалічну структуру, і він може включати деяку пірохлорну структуру. У цій роботі таку структуру називають "флюоритною", на відміну від вищезазначеної "кубічної пірохлорної структури", яку називають пірохлором. Флюоритна структура - це по суті структура, яку зображено на фіг. 1В. Я не виключаю матеріал, що має інші структури.

Фіг. 8 демонструє зразок $(\text{Gd}, \text{Zr})\text{O}_2$, який нанесено шляхом КЕППФ на основу 22 з оксиду алюмінію. Керамічне покриття 24 має колончасту зернисту структуру. Матеріал, що містив близько 2 вагових % оксиду ітрію як 7YSZ (а не чистий діоксид цирконію), об'єднали з оксидом гадолінію і, таким чином, застосували $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Zr})\text{O}_2$ на фіг. 10.

Фіг. 9 демонструє інший зразок матеріалу, що є аналогічним до зразка з фіг. 8, після теплової обробки при 1371°C (2500°F) протягом приблизно 125 годин. Зразок містив основу з оксиду алюмінію і покриття, товщина якого становила "L" (вказано білою лінією 26 ліворуч на фіг. 9, і дорівнювала близько 49 мікрон). Виявили, що більш світла смуга 28, яка знаходиться на поверхні розподілу колончастого зерна та основи, є ділянкою, у якій матеріали основи та покриття взаємно дифундували під час теплової обробки. Випробування щодо ерозії вказували на те, що покриття, які складаються з флюоритного оксиду з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію, демонструють прийнятну стійкість до ерозії. Крім того, подальші випробування вказували на те, що оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію є суттєво стійким до спікання.

Випробування також вказують на те, що зразки мають відповідні склади у різних точках скрізь в усьому покритті, що підтверджує те, що оксид гадолінію та діоксид цирконію мають однаковий тиск пару. Отже, цирконат оксиду гадолінію можна наносити з використанням традиційних способів, таких як звичайна КЕППФ, під час якої випаровується матеріал мішені єдиного джерела, наприклад, сплавленого зливка, або з використанням будь-якого з вищезазначених способів для осадження ТБП.

Звернемося до фіг. 10. Здійснили випробування декількох зразків монолітного оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, що мають флюоритну структуру, в умовах між близько кімнатної температури та 1371°C (2500°F), як це здійснювали для монолітного стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію (YSZ). Видно, що питома теплопровідність монолітного оксиду гадолінію-діоксиду цирконію становить близько 1,1 - 1,4Вт/(м К), що відповідає половині питомої теплопровідності, яку вимірили для YSZ. Матеріал, який випробовували, містив близько 2 вагових % оксиду ітрію, коли 7YSZ (а не чистий діоксид цирконію) об'єднали з оксидом гадолінію. Можна очікувати, що матеріал оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, який складається лише із оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, демонструватиме питому теплопровідність, що є подібною до питомої теплопровідності зразків з фіг. 10.

Як вказує фіг. 11, покриття, що складаються з тонких шарів оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, демонструють таку саму тенденцію, що і масивний матеріал, стосовно YSZ, тобто питома теплопровідність таких покриттів становить нижче 1,5Вт/(м $^\circ\text{C}$). Більш конкретно, питома теплопровідність оксидних покриттів з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію становить біля 1,0Вт/(м $^\circ\text{C}$) в температурному діапазоні від приблизно кімнатної температури до, принаймні, приблизно 1260°C (2300°F). Як вказують випробування із зразками згідно з фіг. 11, питома теплопровідність покриттів, що включають оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію та які наносяться шляхом КЕППФ, становить половину від питомої теплопровідності зразків з 7YSZ, який наносили шляхом КЕППФ. Важливо відмітити, що зниження питомої теплопровідності оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію відносно 7YSZ підсилюється із зростанням температури.

Вага оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію є приблизно на 10% більшою, ніж вага 7YSZ. Отже, на основі встановлення відповідності щодо щільності, питома теплопровідність оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію залишається приблизно на 50% нижчою, ніж питома теплопровідність 7YSZ.

Фіг. 12 - частина фазової діаграми для оксиду гадолінію та діоксиду цирконію. Флюоритний оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію є фазостабільним до, принаймні, приблизно 1650°C (3000°F). Пунктирними лініями (навколо ділянки "P") показано, що оксид гадолінію та діоксид цирконію можуть утворювати пірохлорну структуру, проте їх не вважають сильним утворювачем пірохлору. Отже, вважають, що навіть у ділянці (P) фазової діаграми, де, як очікують, цирконат оксиду гадолінію буде уворювачем пірохлору у формі $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, цей матеріал є схильним містити в собі, принаймні, деякий матеріал, що має більш звичайну флюоритну структуру. Як вказує фіг. 12, незважаючи на те, що пірохлорний оксид з оксиду гадолінію-діоксиду цирконію може бути утвореним у межах широкого діапазону складів і є фазостабільним до приблизно 982°C (1800°F), будь-яке-перетворення повинно призводити до флюоритної структури, яка, як вже визначалося, є стабільною до більш високих температур. Випробування зразків вказує на те, що у зразків оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, які, як очікували, повинні бути пірохлором, кристалічна структура матеріалу була первісне флюоритною. Цей факт відображається пунктирними лініями, що вказують на ділянку пірохлору, на фіг. 12.

Незважаючи на те, що переважні склади згідно з винаходом включають діоксид цирконію з приблизно від 5 до 60 молярних % оксиду гадолінію, я не виключаю можливість використання інших складів. Крім того, діоксид цирконію або оксид гадолінію можна частково замінити оксидом ітрію, до приблизно 25 молярних % та переважно лише до приблизно 20 молярних %.

Як зазначалося вище, експериментальне встановили та прийняли, що із зростанням різниці між атомними вагами складових у сполуці питома теплопровідність такої сполуки має тенденцію знижуватися. Внаслідок цього очікується, що оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію має більш низьку питому теплопровідність ніж YSZ через те, що існує більш значна різниця між атомними вагами Gd (біля 157) та Zr (біля 91) у порівнянні з різницею між Y (біля 89) та Zr. Проте, те, що ступень зниження питомої теплопровідності сягає приблизно 50%, є дуже несподіваним.

Як також зазначалося вище, взагалі визнали, що підвищена складність кристалічної структури матеріалу, такої як пірохлорна структура з фіг. 1A, супроводжується зниженою питомою теплопровідністю. Отже, є дуже несподіваним, що флюоритний оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію з його відносно простою кристалічною структурою, порівняно з пірохлором $Gd_2Zr_2O_7$, має низьку питому теплопровідність. Теплопровідність оксиду з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію можна порівнювати з теплопровідністю пірохлору $La_2Zr_2O_7$, питома теплопровідність обох їх становить приблизно половину питомої теплопровідності звичайного YSZ. Вважають, що зниження питомої теплопровідності є наслідком додавання оксиду гадолінію, внаслідок чого збільшується різниця між атомними вагами (у порівнянні з діоксидом цирконію) і також значно зростає кількість вакансій.

Вищезазначені варіанти здійснення цього винаходу включають використання покриття у вигляді єдиного практично однорідного шару. Проте, покриття цього винаходу можна застосовувати у системі, що включає численні, окремі шари, як це було описано у патенті США сумісного володіння № 5 687 679, який спеціально включено в цей опис шляхом посилання.

Ми визначили, що внаслідок нанесення тонкого шару кераміки, такої як YSZ, на шар оксиду алюмінію до початку нанесення ТБП, утворюється відповідний шар зчеплення або керамічне зв'язувальне покриття для шару ТБП, який наноситься після цього.

На фіг. 13 деталь включає основу 10, металеве зв'язувальне покриття 15 (або, принаймні, шар оксиду алюмінію) та (керамічне) термобар'єрне покриття 20. Керамічний шар 17 зв'язувального покриття знаходиться між металевим зв'язувальним покриттям та термобар'єрним покриттям. Керамічне зв'язувальне покриття повинно бути достатньо товстим, щоб забезпечити покриття шару оксиду алюмінію, проте, якщо керамічне зв'язувальне покриття застосовують на обертовій деталі, такій як турбінна лопатка, шар повинен бути не більш товстим, ніж це необхідно для виконання своєї функції, тому що цей додатковий шар збільшує вагу деталі й значно збільшує відцентрову силу лопатки.

В одному експерименті керамічний шар зв'язувального покриття складався із 7YSZ, який наносили шляхом КЕППФ, його товщина становила приблизно 12,7мкм (0,5мілів), але шар може мати іншу товщину, наприклад, до декількох мілів. Вважають, що розпилюванням також можна отримати задовільний шар керамічного зв'язувального покриття із YSZ. Мікроскопічне обстеження зразків, у тому числі шару із YSZ, вказує, що епітаксiale зростання виникає крізь границі зерен між YSZ та нанесеним наступним шаром ТБП. Крім того, шар YSZ надає додаткової термостійкості у випадку, коли руйнується зовнішнє ТБП.

Незважаючи на те, що цей винахід розробили для застосування, перш за все, як термобар'єрного покриття, його також можна використовувати для нанесення матеріалу з необхідною пористістю для застосування як ущільнення. Дивись, наприклад, патент США сумісного володіння № 4 936 745, який спеціально включено в цей опис шляхом посилання. Прикладом може бути включення полімерного матеріалу в оксид з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію з наступним нанесенням шляхом термонапилювання і термообробкою, внаслідок чого у кераміці утворюються пори. У такому випадку пористість покриття становить приблизно від 30 до 60% об'єму.

Хоча цей винахід було докладно продемонстровано і описано згідно з варіантами його здійснення, фахівцям в цій галузі буде зрозуміло, що не відступаючи від духу та обсягу заявленого винаходу, його можна доповнити або внести деякі зміни.

Формула винаходу

1. Металевий виріб, який містить металеву основу (10), що має на своїй поверхні керамічне покриття (20), у якому керамічне покриття складається із оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, і має кубічну кристалічну структуру.

2. Виріб за п. 1, в якому керамічне покриття (20) має кристалічну структуру, переважно флюориту.

3. Виріб за п. 2, в якому керамічне покриття (20) містить не більше ніж 10 об'ємних % матеріалу, що має пірохлорну кристалічну структуру.

4. Виріб за пп. 1 або 2, або 3, у якому керамічне покриття (20) складається з оксиду із оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, у якому оксид гадолінію становить приблизно від 5 до 60 молярних %, а решта - це діоксид цирконію.

5. Виріб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому питома теплопровідність керамічного покриття (20) становить менш ніж приблизно 1 Вт/(м°C) .

6. Виріб за будь-яким із попередніх пунктів, в якому керамічне покриття (20) має колончасту мікроструктуру.

7. Виріб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому металева основа (10) на своїй зовнішній поверхні має

шар оксиду (22), при цьому істотна частина шару оксиду складається з оксиду алюмінію, та в якому керамічне покриття зв'язано з шаром оксиду.

8. Металевий виріб, що містить металеву основу (10), при цьому основа на своїй поверхні має утворююче оксид алюмінію покриття (15) і керамічне покриття (20), що зв'язано з утворюючим оксид алюмінію покриттям, при цьому керамічне покриття складається із оксиду гадолінію та діоксиду цирконію і має кубічну кристалічну структуру.

9. Виріб за п. 8, в якому утворююче оксид алюмінію покриття (15) включає покриття-оверлей.

10. Виріб за п. 8, в якому утворююче оксид алюмінію покриття (15) включає дифузне алюмінідне покриття.

11. Виріб за будь-яким з пп. 1 - 6, що далі включає: керамічне зв'язувальне покриття (17) між керамічним покриттям (20) та металевою основою (10).

12. Виріб за п. 11, у якому керамічне зв'язувальне покриття (17) складається із стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію.

13. Виріб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому металева основа (10) вибирається з групи, що складається з сталі, суперсплавів, сплавів титану та сплавів міді.

14. Виріб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому виріб, що має покриття, адаптовано до використання в умовах, коли вільна поверхня (21) керамічного покриття (20) буде нагріватися, а вільна поверхня (11) основи (10) буде охолоджуватися, при цьому керамічне покриття знизить тепловий потік.

15. Виріб за будь-яким із попередніх пунктів, у якому пористість керамічного покриття становить приблизно від 30 до 60 об'ємних %.

16. Спосіб теплоізоляції металевої основи (10) виробу, який включає нанесення керамічного покриття (20), що складається з оксиду гадолінію та діоксиду цирконію, на, принаймні, частину основи, так що покриття містить в собі кубічну структуру.

17. Спосіб за п. 16, який далі включає етап нанесення керамічного зв'язувального покриття (15) до початку етапу нанесення керамічного покриття (20), причому керамічне зв'язувальне покриття розташовують між металевою основою (10) та керамічним покриттям, при цьому керамічне зв'язувальне покриття складається із стабілізованого оксидом ітрію діоксиду цирконію.

18. Спосіб за пп. 16 або 17, у якому керамічне покриття (20) наносять способом, що вибирається із групи, яка складається із термонапилювання, розпилювання та осадження із парової фази.

Fig. 1A

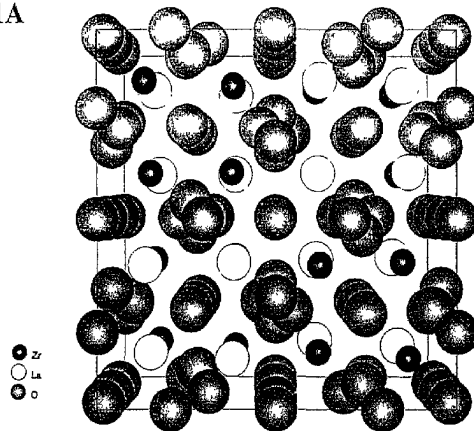


Fig. 1B

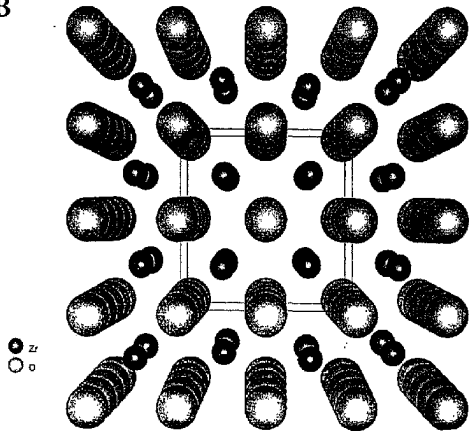


Fig. 2

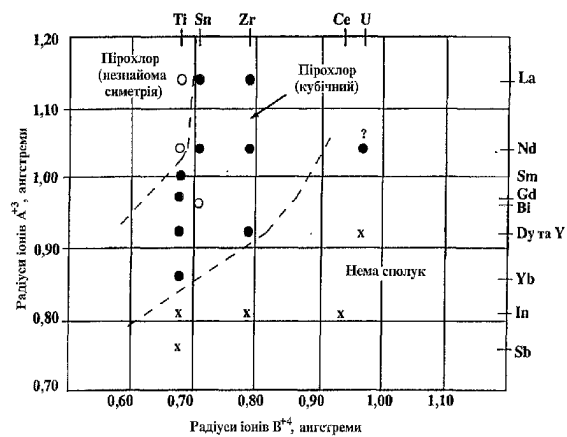


Fig. 3A

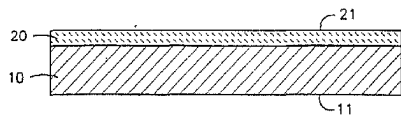
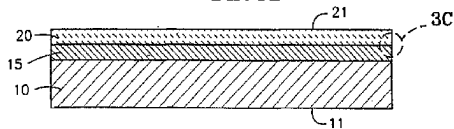


Fig. 3B



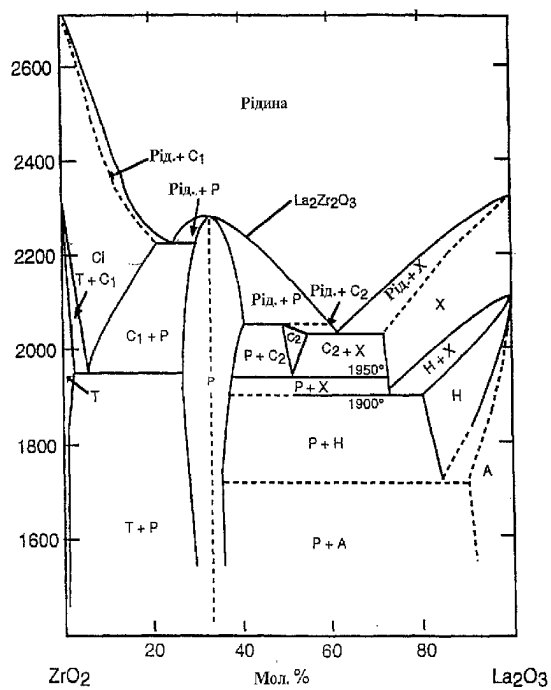
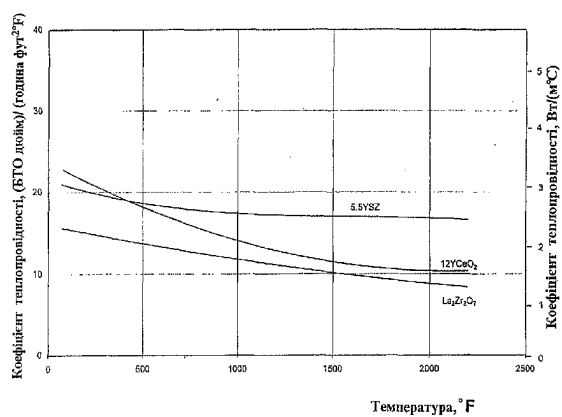
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 

Fig. 5



UA 61942 C2

UA 61942 C2

Fig. 6

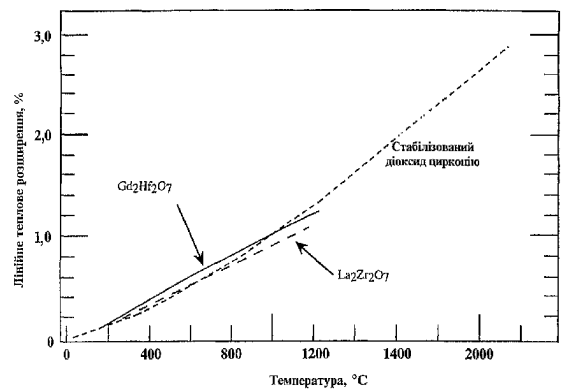


Fig. 7

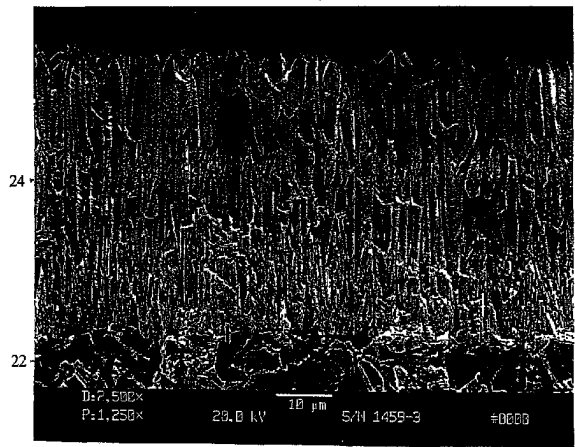
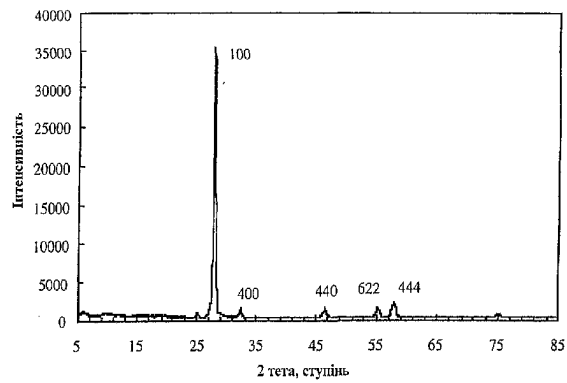
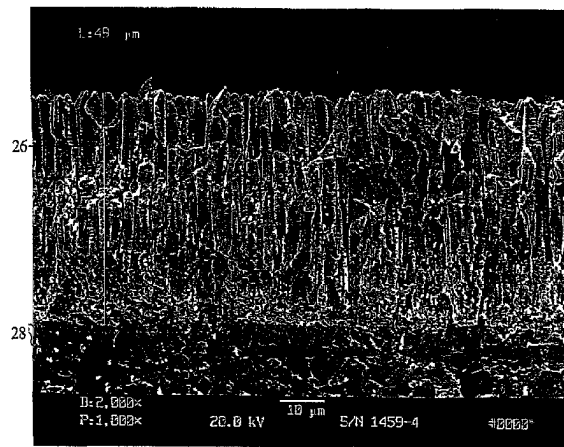
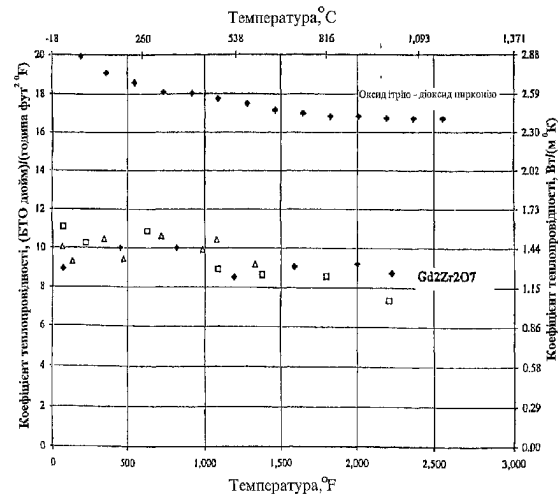


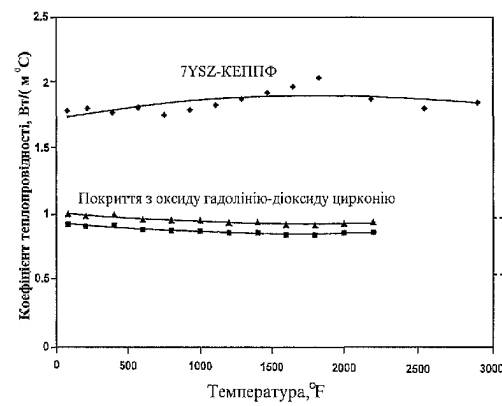
Fig. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

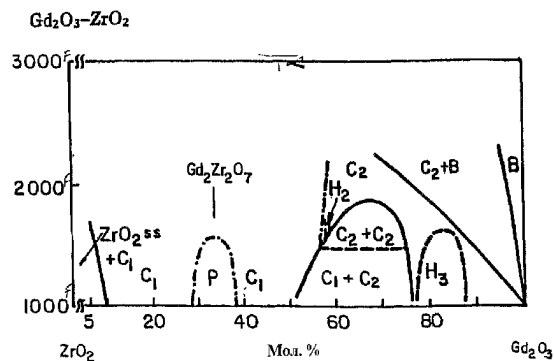


Fig. 12

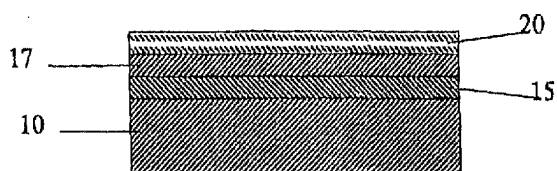


Fig. 13

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 12, 15.12.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.