

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 501**

51 Int. Cl.:

C23C 4/10	(2006.01)	C04B 35/626	(2006.01)
B32B 18/00	(2006.01)	C04B 35/653	(2006.01)
C04B 35/50	(2006.01)	C04B 41/52	(2006.01)
C04B 35/16	(2006.01)	C04B 111/00	(2006.01)
C04B 35/488	(2006.01)	C04B 111/20	(2006.01)
C04B 35/80	(2006.01)	C04B 41/85	(2006.01)
C23C 4/11	(2006.01)	C23C 28/04	(2006.01)
C04B 35/565	(2006.01)	F01D 5/28	(2006.01)
C04B 41/50	(2006.01)	F23R 3/42	(2006.01)
C04B 41/89	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/JP2016/053786**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16129588**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16749232 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3243925**

54 Título: **Material de recubrimiento, elemento recubierto y procedimiento de producción de un elemento recubierto**

30 Prioridad:

09.02.2015 JP 2015023374

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2019

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES AERO
ENGINES, LTD. (100.0%)
1200, Higashi-Tanaka
Komaki-shi, Aichi 485-0826, JP**

72 Inventor/es:

**MATSUMOTO, MINEAKI;
KURIMURA, TAKAYUKI;
NISHIKAWA, KOSUKE y
HANADA, TADAYUKI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 732 501 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material de recubrimiento, elemento recubierto y procedimiento de producción de un elemento recubierto

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un elemento recubierto, a un procedimiento para producir el mismo y a un material de recubrimiento, y más particularmente, a un elemento que se usa en un entorno de alta temperatura y sobre el cual se forma una capa de recubrimiento de protección térmica.

10

Estado de la técnica

Dado que los materiales compuestos de matrices cerámicas a base de óxido reforzadas con fibras cerámicas (óxido CMC) a base de óxido, tales como materiales compuestos de matrices de Al_2O_3 reforzadas con fibras de Al_2O_3 , materiales compuestos de matrices de SiC (CMC) reforzadas con fibras de SiC, o cerámicas a base de silicio tales como SiC, Si_3N_4 , y similares, son ligeros y presentan excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura, son materiales prometedores como elementos de alta temperatura de motores de avión, turbinas de gas industriales y similares. En particular, dado que un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 resulta más económico que un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC, el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 es un material prometedor como elemento para los motores de avión.

Sin embargo, como el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 tiene una temperatura resistente al calor de aproximadamente 1000 °C, en el caso de la aplicación del material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 a los motores de avión, las turbinas de gas industriales o similares, existe la necesidad de formar una capa de recubrimiento de protección térmica sobre la superficie más exterior de los mismos.

En una capa de recubrimiento de protección térmica general, se ha usado zirconia estabilizada con itria ($Y_2O_3-ZrO_2$). La zirconia estabilizada con itria tiene una baja conductividad térmica, de 1,5 W/mK. Sin embargo, dado que la zirconia estabilizada con itria no tiene suficiente estabilidad de fase a altas temperaturas, puede darse una transformación de fase acompañada de un cambio de volumen después del uso de la zirconia estabilizada con itria durante un largo período de tiempo, de modo que la capa de recubrimiento de protección térmica puede verse dañada.

El documento de patente 1 propone el uso de una zirconia estabilizada con iterbio ($Yb_2O_3-ZrO_2$), que presenta una excelente estabilidad de fase a alta temperatura en comparación con la zirconia estabilizada con itria, en una capa de recubrimiento de protección térmica.

El documento de patente 2 divulga la formación de una capa de recubrimiento de protección térmica en la que las partículas de ZrO_2 se dispersan en una superficie de Y_2SiO_5 correspondiente a una fase de matriz en una superficie de un óxido CMC.

Por ejemplo, dado que, en un entorno de combustión de turbina de gas, se hace funcionar una turbina de gas en un entorno de oxidación de vapor a alta temperatura y alta presión, la cerámica a base de silicio o el material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas se corroen y se desgastan debido al vapor durante su oxidación, de manera que la durabilidad se deteriora notablemente.

Por consiguiente, el recubrimiento de protección ambiental se realiza en una superficie de cerámica a base de silicio o del material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas. El documento de patente 3 divulga un recubrimiento formado por silicato de itrio. El documento de patente 4 divulga un recubrimiento formado por $Lu_2Si_2O_7$.

El documento de patente 5 divulga un recubrimiento formado por un monosilicato de un elemento de tierras raras tal como Lu, Yb o Y (es decir, monosilicato de tierras raras), un disilicato de un elemento de tierras raras (es decir, disilicato de tierras raras) o una combinación de los mismos. En la tecnología del documento de patente 5, se forma una película de recubrimiento de un monosilicato de tierras raras sobre un sustrato y se somete a tratamiento térmico en un entorno que contiene oxígeno, convirtiendo así parcialmente el monosilicato de tierras raras en el disilicato de tierras raras. El documento US 2006/073361 A1 describe un sustrato de Si_3N_4 recubierto con múltiples capas que resisten altas temperaturas. El recubrimiento comprende una "capa atenuadora de tensiones" que comprende una mezcla de 70-85 % en peso de disilicato $RE_2Si_2O_7$ de elementos del grupo 3a (preferiblemente $Er_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7$; pero también se mencionan RE = Nd, Sm y Eu) y 15-30 % en peso de cristales de ZrO_2 estabilizados por 3-15 % en moles de un elemento del grupo 3a.

El documento US 2006/100086 A1 describe un material cerámico adecuado para el recubrimiento de protección térmica de componentes de turbinas de gas, por ejemplo, en CMC Al_2O_3/Al_2O_3 , y divulga un material compuesto que comprende 40-60 % en moles de silicato de Y y 40-60 % en moles de ZrO_2 estabilizado con Y, por ejemplo, 50 % en

moles de Y_2SiO_5 y 50 % en moles de ZrO_2 .

Lista de citas

Literatura de patentes

- 5 {LPT 1} Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2003-160852
 {LPT 2} Patente de Estados Unidos n.º 7348287
 {LPT 3} Publicación de patente japonesa n.º 3866002
 {LPT 4} Publicación de patente japonesa n.º 4690709
 10 {LPT 5} Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2006-28015

Sumario de la invención

Problema técnico

15 El coeficiente de expansión térmica de la zirconia estabilizada con iterbio es $10,3 \times 10^{-6}/K$ (cantidad de adición de Yb_2O_3 : 16 % en peso). Por otra parte, el coeficiente de expansión térmica de un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 es de $6 \times 10^{-6}/K$ a $8 \times 10^{-6}/K$ y el coeficiente de expansión térmica de un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC es de $3,5 \times 10^{-6}/K$ a $4,5 \times 10^{-6}/K$ aproximadamente, de modo que los coeficientes de expansión térmica de estos materiales son significativamente más pequeños que los de la zirconia estabilizada con iterbio. Por lo tanto, en el caso de utilizar el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 o el material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC como sustrato y formar directamente una capa de recubrimiento de protección térmica formada por zirconia estabilizada con iterbio en una superficie del sustrato para fabricar un elemento de alta temperatura, se puede producir el problema de que la capa de recubrimiento de protección térmica puede deslaminarse debido al uso repetido del elemento de alta temperatura.

20 El coeficiente de expansión térmica de un disilicato de tierras raras es próximo al del sustrato (por ejemplo, $Y_2Si_2O_7$ tiene un coeficiente de expansión térmica de $3,7 \times 10^{-6}/K$ a $1000^\circ C$). Por lo tanto, en el caso de laminar una capa de disilicato de tierras raras sobre el sustrato, es posible atenuar la tensión térmica durante el uso a altas temperaturas para evitar que el recubrimiento se deslamine. Sin embargo, dado que el disilicato de tierras raras tiene una alta actividad de SiO_2 , el disilicato de tierras raras puede reaccionar con el vapor en un entorno de oxidación de vapor a alta temperatura y alta presión, por lo que se erosiona fácilmente.

35 Dado que $Y_2Si_2O_7$ es un material relativamente barato entre los disilicatos de tierras raras, $Y_2Si_2O_7$ es ventajoso en lo que respecta a los costes de recubrimiento de sustratos de grandes superficies de motores de avión, turbinas de gas y similares. Sin embargo, puesto que puede darse una transformación de fase de $Y_2Si_2O_7$ ($\gamma \rightarrow \beta$) acompañada de un cambio de volumen cerca de los $1300^\circ C$, el recubrimiento puede verse dañado durante el uso a altas temperaturas.

40 El monosilicato de tierras raras tiene una excelente resistencia al vapor en comparación con el disilicato de tierras raras, pero en el momento de usar el monosilicato de tierras raras a alta temperatura durante un largo período de tiempo, el monosilicato de tierras raras reacciona con vapor, de tal manera que es imposible evitar la erosión del recubrimiento provocada por la volatilización de SiO_2 . Dado que el monosilicato de tierras raras tiene un alto coeficiente de expansión térmica, en el caso de formar una capa de monosilicato de tierras raras sobre el sustrato, puede producirse una deslaminación debido a la tensión térmica.

45 Además, existe el problema de que la resistencia a la erosión de los silicatos de tierras raras a alta temperatura no es suficiente.

50 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un elemento recubierto en el que se forme una capa de recubrimiento de protección térmica susceptible de tener buenas propiedades de protección térmica, que evite que una película de recubrimiento se dañe en un entorno de alta temperatura y que presente una excelente resistencia al vapor y a la erosión, así como un procedimiento de fabricación del mismo. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un material de recubrimiento que pueda usarse como materia prima de la capa de recubrimiento de protección térmica.

Solución al problema

60 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un elemento recubierto que incluye: una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, en el que la capa de recubrimiento de protección térmica es una capa formada por un silicato dispersado de zirconia en la cual la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es uno cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, siendo el disilicato de tierras raras una cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es

uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Sc, y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Yb o Lu), Sc₂Si₂O₇, Yb₂Si₂O₇ y Lu₂Si₂O₇, siendo el monosilicato de tierras raras Y₂SiO₅, [Ln₁']₂SiO₅, o una solución sólida de (Y_{1-b}[Ln₁']_b)₂SiO₅ (aquí, Ln₁' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y 0 < b ≤ 0,5), y conteniendo la zirconia estabilizada con iterbio en un contenido de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos, y siendo una cantidad de adición de zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un material de recubrimiento que incluye un silicato dispersado de zirconia en el que la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es una cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, en el que el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de (Y_{1-a}[Ln₁]_a)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₁ es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Sc, y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Yb o Lu), Sc₂Si₂O₇, Yb₂Si₂O₇ y Lu₂Si₂O₇, el monosilicato de tierras raras es Y₂SiO₅, [Ln₁']₂SiO₅, o una solución sólida de (Y_{1-b}[Ln₁']_b)₂SiO₅ (aquí, Ln₁' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y 0 < b ≤ 0,5), la zirconia estabilizada con iterbio contiene iterbio en un contenido de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un elemento recubierto que incluye: una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, en el que la capa de recubrimiento de protección térmica es una capa formada por un silicato dispersado de zirconia en la cual la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es una cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, en el que el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de (Y_{1-c}[Ln₂]_c)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₂ es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Nd, Sm o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Gd), Nd₂Si₂O₇, Sm₂Si₂O₇, Eu₂Si₂O₇ y Gd₂Si₂O₇, el monosilicato de la tierra rara es Y₂SiO₅ o una solución sólida de Y_{1-d}[Ln₂']_dSiO₅ (aquí, Ln₂' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y 0 < d ≤ 0,5), la zirconia estabilizada con iterbio contiene iterbio en un contenido de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un material de recubrimiento que incluye un silicato dispersado de zirconia en el que la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es una cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras, y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, en el que el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de (Y_{1-c}[Ln₂]_c)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₂ es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Nd, Sm o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Gd), NdSi₂O₇, Sm₂Si₂O₇, Eu₂Si₂O₇ y Gd₂Si₂O₇, el monosilicato de tierras raras es Y₂SiO₅, [Ln₂']₂SiO₅, o una solución sólida de (Y_{1-d}[Ln₂']_d)₂SiO₅ (aquí, Ln₂' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y 0 < d ≤ 0,5), la zirconia estabilizada con iterbio contiene iterbio en un contenido de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

En el primer y tercer aspecto, es preferible que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la capa de recubrimiento de protección térmica sea inferior a $3 \times 10^{-6}/K$.

Los coeficientes de expansión térmica de un disilicato de tierras raras y un monosilicato de tierras raras son más pequeños que los de la zirconia estabilizada con iterbio. Por lo tanto, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre un sustrato y una capa de recubrimiento de protección térmica disminuye y la tensión térmica se puede atenuar suficientemente usando una fase mixta de silicatos de tierras raras y zirconia estabilizada con iterbio en la capa de recubrimiento de protección térmica, pudiendo, de este modo, evitarse la deslaminación de la capa de recubrimiento de protección térmica. En particular, el daño de la capa de recubrimiento de protección térmica se puede evitar de manera fiable cambiando la proporción de mezcla de los componentes respectivos, de tal modo que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la capa de recubrimiento de protección térmica sea inferior a $3 \times 10^{-6}/K$.

En general, el coeficiente de expansión térmica del disilicato de tierras raras es más pequeño que el de la zirconia estabilizada con iterbio y el monosilicato de tierras raras, y es próximo al de una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas utilizado en el sustrato. Por lo tanto, en el caso de aplicar el disilicato de tierras raras solo, o una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras a una fase de matriz, se puede mejorar el efecto de atenuación de la tensión térmica para evitar el daño por deslaminación.

- 5 Dado que la región estable de una fase β se expande sustituyendo parcialmente Y en $Y_2Si_2O_7$ con Sc, Yb o Lu en una proporción, la transformación de fase no se produce ni siquiera a una temperatura alta de aproximadamente 1300 °C a 1400 °C. Se puede garantizar la estabilidad de fase en un entorno de uso a alta temperatura mediante el uso de un disilicato de tierras raras, que es uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Sc, y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Yb o Lu), $Sc_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7$, en la fase de matriz.
- 10 Dado que una región estable de una fase α se expande sustituyendo parcialmente Y en $Y_2Si_2O_7$ con Nd, Sm, Eu o Gd en una proporción, la transformación de fase no se produce a una temperatura alta. Se puede garantizar la estabilidad de fase en un entorno de uso a alta temperatura mediante el uso de un disilicato de tierras raras, que es uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_2 es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Nd, Sm o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Gd), $Nd_2Si_2O_7$, $Sm_2Si_2O_7$, $Eu_2Si_2O_7$ y $Gd_2Si_2O_7$, en el fase de matriz.
- 15 Dado que el monosilicato de tierras raras tiene una buena resistencia al vapor, la resistencia al vapor de la capa de recubrimiento de protección térmica puede mejorarse aplicando el monosilicato de tierras raras solo o una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras a una fase de matriz.
- 20 En la presente invención, dado que la zirconia estabilizada con iterbio se usa como una fase dispersa, incluso en el caso de usar el elemento recubierto a una temperatura alta de aproximadamente 1300 °C a 1400 °C durante un largo período de tiempo, la fase la transformación no se produce, y es posible evitar que la capa de recubrimiento de protección térmica se vea dañada. La capa de recubrimiento de protección térmica incluye la zirconia estabilizada con iterbio y la resistencia a la erosión de la capa de recubrimiento de protección térmica puede mejorarse.
- 25 De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un elemento recubierto, incluyendo el procedimiento: formar una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato pulverizando partículas sobre un sustrato formado por cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, obteniéndose las partículas mediante la mezcla de uno cualquiera de un polvo de disilicato de tierras raras, un polvo de monosilicato de tierras raras y un polvo mixto del polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras con polvo de zirconia estabilizada con iterbio con un contenido de iterbio de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos y tratar térmicamente el polvo mixto obtenido a una temperatura de 100 °C o más y de 1700 °C o menos, en el que el polvo de disilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Sc, y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Yb o Lu), $Sc_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$, y $Lu_2Si_2O_7$, el polvo de monosilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de Y_2SiO_5 , $[Ln_1]_2SiO_5$, y una solución sólida de $(Y_{1-b}[Ln_1']_b)_2SiO_5$ (aquí, Ln_1' es uno cualquiera de Sc, Yb, y Lu, y $0 < b \leq 0,5$) y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.
- 30 De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un elemento recubierto, incluyendo el procedimiento: formar una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato pulverizando partículas sobre un sustrato formado por cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, obteniéndose las partículas mediante la mezcla de uno cualquiera de un polvo de disilicato de tierras raras, un polvo de monosilicato de tierras raras y un polvo mixmo del polvo de disilicato de tierras raras y polvo de monosilicato de tierras raras con polvo de zirconia estabilizada con iterbio con un contenido de iterbio de 8 % en peso o más y 27 % en peso o menos y tratar térmicamente el polvo mixto obtenido a una temperatura de 100 °C o más y de 1700 °C o menos, en el que el polvo de disilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_2 es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Nd, Sm, o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Gd), $Nd_2Si_2O_7$, $Sm_2Si_2O_7$, $Eu_2Si_2O_7$ y $Gd_2Si_2O_7$, el polvo de monosilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de Y_2SiO_5 y una solución sólida de $(Y_{1-d}[Ln_2']_d)_2SiO_5$ (aquí, Ln_2' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y $0 < d \leq 0,5$) y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.
- 35 En el presente aspecto, dado que las partículas de silicato dispersado de zirconia que tienen la composición mencionada anteriormente se preparan de antemano, y estas partículas se usan como partículas de pulverización, pudiendo formarse una capa de recubrimiento de protección térmica que tiene una composición uniforme.
- 40 En los aspectos quinto y sexto, es preferible que el polvo de disilicato de tierras raras, el polvo de monosilicato de tierras raras o el polvo mixto de los mismos se mezcle con polvo de zirconia estabilizada con iterbio en una proporción en la cual la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la capa de recubrimiento de protección térmica sea inferior a $3 \times 10^{-6}/K$.
- 45 De este modo, se puede evitar de forma fiable el daño de la capa de recubrimiento de protección térmica formada.
- 50 En el primer, tercer, quinto y sexto aspectos, es preferible que el sustrato esté formado por un material compuesto

de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido o un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras cerámicas a base de óxido. En este caso, es preferible que el material compuesto de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido sea un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 .

Estos materiales materiales compuestos de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas son ligeros y presentan una excelente estabilidad mecánica a alta temperatura. En particular, dado que un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 es más barato que un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC, el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 es ventajoso toda vez que permite disminuir los costes de fabricación.

En los aspectos primero a sexto, la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en las partículas de silicato dispersado de zirconia es de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

Con el fin de garantizar las propiedades de protección térmica, es preferible que la cantidad de adición de zirconia estabilizada con iterbio sea grande. Por otra parte, como se describe anteriormente, dado que la zirconia estabilizada con iterbio tiene un alto coeficiente de expansión térmica, el coeficiente de expansión térmica del silicato dispersado de zirconia aumenta cuando la cantidad de adición de la misma es grande.

Dado la diferencia que existe en el coeficiente de expansión térmica entre una capa de recubrimiento de protección térmica formada por silicato dispersado de zirconia en el rango de cantidad de adición mencionado anteriormente y un sustrato formado por cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas es pequeña, es posible evitar que la capa de recubrimiento de protección térmica sea dañada.

25 Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede obtenerse una capa de recubrimiento de protección térmica, en la que las propiedades de protección térmica y la resistencia a la erosión son excelentes y se elimina la tensión térmica. En el caso en el que una fase de matriz de silicato dispersado de zirconia incluya un monosilicato de tierras raras, la resistencia al vapor de la capa de recubrimiento de protección térmica se puede mejorar aún más.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una vista esquemática en sección transversal de un elemento recubierto de acuerdo con una primera realización.

La FIGURA 2 es un gráfico que ilustra una relación entre una temperatura y una estructura cristalina de un disilicato de tierras raras.

La FIGURA 3 es una vista que ilustra un cambio en la estructura cristalina por tratamiento térmico de una película de recubrimiento por pulverización de $Y_2Si_2O_7$.

La FIGURA 4 es una vista que ilustra un cambio en la estructura cristalina por tratamiento térmico de una película de recubrimiento por pulverización de una solución sólida de $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$.

La FIGURA 5 es una vista que ilustra un cambio en la estructura cristalina por tratamiento térmico de una película de recubrimiento por pulverización de una solución sólida de $(Y_{0,8}Gd_{0,2})_2Si_2O_7$.

La FIGURA 6 es una vista en sección transversal esquemática de un elemento recubierto de acuerdo con una segunda realización.

Descripción de realizaciones

<Primera realización>

La FIGURA1 es una vista esquemática en sección transversal de un elemento recubierto de acuerdo con una primera realización. Un elemento recubierto 100 incluye una capa de recubrimiento de protección térmica 102 sobre un sustrato 101.

El sustrato 101 es un elemento de turbina de un motor de avión o un elemento de turbina de gas para la generación de polvo, tal como una cubierta, un forro de combustión, o similar. En detalle, el sustrato 101 está formado por una cerámica a base de silicio (Si) o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas. La cerámica a base de silicio significa una cerámica que contiene silicio tal como SiC, Si_3N_4 o similares. El material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas es un material compuesto de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras de cerámica ejemplificado por un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC o un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 .

En la presente realización, la capa de recubrimiento de protección térmica 102 es una capa formada por un silicato dispersado de zirconia en la cual la zirconia estabilizada con iterbio (YbSZ) se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es uno cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras, y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras. El grosor de la capa de recubrimiento de

protección térmica 102 o es de 50 μm o más y de 500 μm o menos.

5 En la presente realización, YbSZ es zirconia (ZrO₂), a la que se añade el iterbio (Yb₂O₃) como un estabilizador en un contenido de 8 % en peso o más y de 27 % en peso o menos. YbSZ tiene una excelente estabilidad a altas temperaturas (por ejemplo, de entre aproximadamente 1300 °C y 1400 °C) e imparte resistencia a la erosión a la capa de recubrimiento de protección térmica 102. Cuando la cantidad de adición de iterbio es inferior al 8 % en peso, la estabilidad de la fase se deteriora. Cuando la cantidad de adición de iterbio es superior al 27 % en peso, las propiedades mecánicas se deterioran.

10 El disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de (Y_{1-a}[Ln₁]_a)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₁ es al menos uno de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Sc, y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₁ es Yb o Lu), Sc₂Si₂O₇, Yb₂Si₂O₇ y Lu₂Si₂O₇.

15 De manera alternativa, el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de (Y_{1-c}[Ln₂]_c)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₂ es al menos uno de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Nd, Sm o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln₂ es Gd), Nd₂Si₂O₇, Sm₂Si₂O₇, Eu₂Si₂O₇ y Gd₂Si₂O₇.

20 La FIGURA 2 es un gráfico que ilustra una relación entre una temperatura y una estructura cristalina de un disilicato de tierras raras (Referencia del gráfico: AJF Carrion y col., "Structural and Kinetic Study of Phase Transitions in LaYSi₂O₇", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 32 (2012) Págs. 2477-2486, habiendo añadido la línea límite de la estructura cristalina el presente inventor). En la FIGURA 2, el eje horizontal indica un radio iónico de un elemento de tierras raras y el eje vertical indica una temperatura.

25 Un radio iónico de Y³⁺ es 0,90 Å, y en referencia a la FIGURA 2, la transición de fase (fase γ → fase β) se produce a aproximadamente 1280 °C. Es decir, cuando el elemento recubierto se utiliza en un entorno de temperatura superior a 1300 °C, la transformación de fase acompañada de un cambio de volumen se genera por enfriamiento y calentamiento repetitivos.

30 Con referencia a la FIGURA 2, un radio iónico en una línea límite entre la fase β y la fase γ a 1300 °C es 0,897 Å. Es decir, cuando el radio iónico del elemento de tierras raras es 0,897 Å o menos, la estabilidad cristalina del disilicato de tierras raras se puede asegurar hasta 1300 °C. Un radio iónico en una línea límite entre la fase β y la fase γ a 1400 °C es 0,885 Å. Es decir, cuando el radio iónico del elemento de tierras raras es 0,885 Å o menos, la estabilidad cristalina del disilicato de tierras raras se puede asegurar hasta 1400 °C.

35 En la solución sólida de (Y_{1-a}[Ln₁]_a)₂Si₂O₇, en la que Y está sustituido con un elemento de tierras raras separado, se cambia un radio iónico promedio de elementos de tierras raras (Y y Ln₁) dependiendo de la cantidad de sustitución. Con el fin de permitir que el radio iónico promedio sea menor que el de Y, Y está sustituido con un elemento de tierras raras que tiene un radio iónico más pequeño que el de Y. Con referencia a la FIGURA 2, los elementos que tienen un radio iónico más pequeño que el de Y son Sc, Yb, Lu, Tm y Er. En particular, en los casos de Sc, Yb y Lu, el radio iónico es pequeño en comparación con Y, y una fase β de disilicato está presente de manera estable hasta una temperatura alta.

45 La Tabla 1 ilustra una cantidad de sustitución de un elemento de sustitución (Sc, Yb o Lu) en la solución sólida (Y_{1-a}[Ln_{1-a}]_a)₂Si₂O₇ y un radio iónico promedio de los elementos de tierras raras.

{Tabla 1}

a	Elemento de sustitución		
	Sc	Yb	Lu
0	0,9	0,9	0,9
0,05	0,892	0,898	0,898
0,1	0,885	0,897	0,897
0,2	0,869	0,894	0,894
0,3	0,854	0,89	0,89
0,4	0,838	0,887	0,887
0,5	0,823	0,884	0,884

50 Con referencia a la Tabla 1, el radio iónico promedio debe ser de 0,897 Å o menos si a es 0,05 o más para Sc, y 0,1 o más para Yb o Lu. Es decir, cuando a es igual o superior al rango mencionado anteriormente, el elemento recubierto puede soportar una temperatura de funcionamiento de 1300 °C.

Además, con referencia a la Tabla 1, el radio iónico promedio debe ser de 0,885 Å o menos si a es 0,1 o más para

Sc, y 0,5 o más para Yb o Lu. Es decir, cuando a es igual o superior al rango mencionado anteriormente, el elemento recubierto puede soportar una temperatura de funcionamiento de 1400 °C o más.

5 En el caso en el que un elemento de tierras raras tenga un radio iónico más grande que el de Y, hay un límite entre una fase α y una fase γ , tal como se ilustra en la FIGURA 2. Haciendo referencia a la FIGURA 2, el radio iónico en una línea límite entre la fase α y la fase γ a 1300 °C es de 0,905 Å. Es decir, cuando el radio iónico del elemento de tierras raras es de 0,905 Å o más, se puede asegurar la estabilidad cristalina del disilicato de tierras raras hasta 1300 °C. El radio iónico en una línea límite entre la fase α y la fase γ a 1400 °C es de 0,91Å. Es decir, cuando el radio iónico del elemento de tierras raras es de 0,91 Å o más, se puede asegurar la estabilidad cristalina del disilicato de tierras raras hasta 1400 °C.

15 Para permitir que el radio iónico promedio sea mayor que el de Y, Y está sustituido con un elemento de tierras raras que tiene un radio iónico mayor que el de Y. Como la diferencia en el radio iónico entre un elemento de tierras raras e Y aumenta, aumenta el efecto de cambiar un radio iónico promedio de los elementos de tierras raras. Por lo tanto, es ventajoso seleccionar un elemento que tenga un radio iónico mayor que el de Gd en la FIGURA 2. Por otro lado, Pr, Ce y La tienen una alta reactividad con el vapor, de modo que la resistencia al vapor de la película de recubrimiento se deteriora. Por lo tanto, Gd, Eu, Sm y Nd son adecuados como elemento de sustitución de Y.

20 La tabla 2 ilustra la cantidad de sustitución de un elemento de sustitución (Gd, Eu, Sm o Nd) en $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ y un radio iónico promedio de los elementos de tierras raras.

{Tabla 2}

c	Elemento de sustitución			
	Nd	Sm	Eu	Gd
0	0,9	0,9	0,9	0,9
0,1	0,908	0,906	0,905	0,9038
0,2	0,917	0,912	0,909	0,9076
0,3	0,925	0,917	0,914	0,9114
0,4	0,933	0,923	0,919	0,9152
0,5	0,942	0,929	0,924	0,919

25 Con referencia a la Tabla 2, el radio iónico promedio debe ser de 0,905 Å o más si c es 0,1 o más para Nd, Sm o Eu, y 0,2 o más para Cd. Es decir, cuando c es igual o superior al rango mencionado anteriormente, el elemento recubierto puede soportar una temperatura de funcionamiento de hasta 1300 °C.

30 Además, con referencia a la Tabla 2, el radio iónico promedio debe ser de 0,91 Å o más si c es 0,2 o más para Nd o Sm, y 0,3 o más para Eu o Gd. Es decir, cuando c es igual o superior al rango mencionado anteriormente, el elemento recubierto puede soportar una temperatura de funcionamiento de hasta 1400 °C.

35 En el caso en el que el disilicato de tierras raras sea $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es al menos uno de Sc, Yb y Lu), el monosilicato de tierras raras es Y_2SiO_5 , $[Ln_1']_2SiO_5$, o una solución sólida de $(Y_{1-b}[Ln_1']_b)_2SiO_5$ (aquí, Ln_1' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y $0 < b \leq 0,5$).

40 En el caso en el que el disilicato de tierras raras sea $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_2 es al menos uno de Nd, Sm, Eu y Gd), el monosilicato de tierras raras es Y_2SiO_5 o una solución sólida de $(Y_{1-d}[Ln_2']_d)_2SiO_5$ (aquí, Ln_2' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y $0 < d \leq 0,5$).

45 Dado que el monosilicato de tierras raras tiene una actividad baja de SiO_2 en comparación con el disilicato de tierras raras, el monosilicato de tierras raras tiene una alta resistencia al vapor. Entre los monosilicatos de tierras raras, Y_2SiO_5 resulta económico. Sc_2SiO_5 , Yb_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , Nd_2SiO_5 , Sm_2SiO_5 , Eu_2SiO_5 y Gd_2SiO_5 tienen propiedades casi similares a las de Y_2SiO_5 . Por lo tanto, como monosilicato de tierras raras, uno de estos materiales compuestos se puede usar solo o Y en Y_2SiO_5 se puede sustituir con al menos uno de Sc, Yb y Lu, o al menos uno de Nd, Sm, Eu y Gd.

50 Como monosilicato de tierras raras, se puede usar Y_2SiO_5 (cantidades de sustitución $b = 0$, y $d = 0$), pero para evitar que las concentraciones de los elementos de tierras raras se modifiquen por interdifusión con el disilicato de tierras raras, $(Y_{1-a}Ln_{1a})_2Si_2O_7$ y $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$, que coexisten en la fase mixta, es preferible que las cantidades de sustitución b y d sean las mismas que las cantidades de sustitución a y c del disilicato de tierras raras. Cuando las cantidades de sustitución b y d son grandes, el coste aumenta, de modo que los límites superiores de b y d son 0,5.

En un elemento recubierto 100 correspondiente a un laminado, cuando la diferencia en el coeficiente de expansión

térmica entre el sustrato 101 y la capa de recubrimiento de protección térmica 102 es grande, se genera una tensión térmica en la capa de recubrimiento de protección térmica 102. Grietas o similares, se producen en la capa de recubrimiento de protección térmica 102 debido a la tensión térmica generada en la capa de recubrimiento de protección térmica 102 por la repetición de la operación y parada del equipo (motor de avión o turbina de gas). Con el fin de aliviar la tensión térmica generada en la capa de recubrimiento de protección térmica 102, la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de la capa de recubrimiento de protección térmica 102 y el coeficiente de expansión térmica del sustrato 101 debe ser inferior a $3 \times 10^{-6}/K$, y preferiblemente, inferior a $2 \times 10^{-6}/K$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C).

El coeficiente de expansión térmica de una mezcla se cambia según la proporción de mezcla de cada componente. Para permitir que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica sea superior al rango mencionado, una proporción de mezcla entre los silicatos de tierras raras y YbSZ, los tipos de disilicato de tierras raras y monosilicato de tierras raras, una cantidad de sustitución del elemento de tierras raras, y proporción de mezcla entre el monosilicato de tierras raras y el disilicato de tierras raras en el caso en que la fase mixta del monosilicato de tierras raras y el disilicato de tierras raras se utilicen como fase de matriz se determinan según el tipo de sustrato 101.

Por ejemplo, el coeficiente de expansión térmica del sustrato 101 es de $6 \times 10^{-6}/K$ a $8 \times 10^{-6}/K$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C) si el sustrato 101 está formado por el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 , el coeficiente de expansión térmica del sustrato 101 es de $3,5 \times 10^{-6}/K$ a $4,5 \times 10^{-6}/K$ si el sustrato 101 está formado por un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC, el coeficiente de expansión térmica del sustrato 101 es de $4,5 \times 10^{-6}/K$ si el sustrato está formado por SiC, y el coeficiente de expansión térmica del sustrato 101 es de $3,3 \times 10^{-6}/K$ si el sustrato está formado por Si_3N_4 .

Un coeficiente de expansión térmica de YbSZ (8 a 27 % en peso de $Yb_2O_3-ZrO_2$) es de $10,3 \times 10^{-6}/K$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C). El coeficiente de expansión térmica del monosilicato de tierras raras es de $7,1 \times 10^{-6}/K$ a $10,1 \times 10^{-6}/K$ (por ejemplo, el coeficiente de expansión térmica de Y_2SiO_5 es de $7,4 \times 10^{-6}/K$) (temperatura ambiente hasta 1200 °C) y el coeficiente de expansión térmica del disilicato de tierras raras es de $3,7 \times 10^{-6}/K$ a $4,2 \times 10^{-6}/K$ (por ejemplo, el coeficiente de expansión térmica de $Y_2Si_2O_7$ es $3,7 \times 10^{-6}/K$) (temperatura ambiente hasta 1200 °C).

YbSZ tiene un gran coeficiente de expansión térmica en comparación con el sustrato. En el caso en el que la cantidad de adición de YbSZ sea grande, se genera una tensión térmica en la capa de recubrimiento de protección térmica 102. Por otro lado, en el caso de que la cantidad de adición de YbSZ sea pequeña, no se puede obtener suficiente resistencia a la erosión. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de adición de YbSZ sea de 50 % en volumen o más y 90 % en volumen o menos.

En el caso en el que el sustrato 101 se fabrique con el material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 , a pesar de que la fase de matriz se componga del monosilicato de tierras raras, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato 101 y la capa de recubrimiento de protección térmica 102 será pequeña, suprimiendo así la tensión térmica en la capa de recubrimiento de protección térmica 102. Esta combinación es ventajosa porque se puede obtener una capa de recubrimiento de protección térmica 102 que tiene una excelente resistencia al vapor.

Por otro lado, en el caso en el que el sustrato 101 esté formado por un material cuyo coeficiente de expansión térmica sea significativamente diferente del de YbSZ, tal como el material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC o el material cerámico a base de silicio, la tensión en la capa de recubrimiento de protección térmica 102 se puede suprimir seleccionando el disilicato de tierras raras, que es un material que tiene un pequeño coeficiente de expansión térmica, como fase de matriz. Además, en el caso de utilizar la fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras como fase de matriz, es posible impartir una excelente resistencia al vapor a la capa de recubrimiento de protección térmica 102 al tiempo que se disminuye el coeficiente de expansión térmica de la capa de recubrimiento de protección térmica 102.

La capa de recubrimiento de protección térmica 102 de acuerdo con la presente realización está formada por un procedimiento de pulverización. Las partículas de pulverización se preparan mediante el procedimiento que se describe a continuación.

El disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras correspondientes a la fase de matriz se preparan mediante el procedimiento descrito a continuación.

Como materia prima en polvo del disilicato de tierras raras, polvo de SiO_2 , polvo de Y_2O_3 , $[Ln_1]_2O_3$ (aquí, Ln_1 es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu), y polvo de $[Ln_2]_2O_3$ (aquí, Ln_2 es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd) se pesan y se mezclan entre sí para que tengan una composición predeterminada.

Como materia prima en polvo del monosilicato de tierras raras, polvo de SiO_2 , polvo de Y_2O_3 , $[Ln_1']_2O_3$ (aquí, Ln_1' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu), y polvo de $[Ln_2']_2O_3$ (aquí, Ln_2' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd) se pesan y se mezclan entre sí para que tengan una composición predeterminada.

El polvo mixto se trata térmicamente, obteniendo de este modo polvo de disilicato de tierras raras y polvo de monosilicato de tierras raras. Como procedimiento para realizar un tratamiento térmico, existe un procedimiento para realizar un tratamiento térmico a 1300 °C o más utilizando un horno eléctrico, un procedimiento para realizar un tratamiento térmico con plasma, un procedimiento para fundir el polvo de la materia prima y moler el fundido obtenido, o similares.

Puesto que la reacción por tratamiento térmico puede promoverse utilizando un polvo fino con un tamaño de partícula de 1 µm o menos como polvo de materia prima, es posible disminuir el tiempo de tratamiento térmico mientras se eliminan las partículas que no han reaccionado.

El polvo después del tratamiento térmico fue pulverizado y clasificado de 1 µm a 50 µm o similares.

De manera alternativa, el polvo comercial de $Y_2Si_2O_7$, el polvo de $[Ln_1]_2Si_2O_7$, el polvo de $[Ln_2]_2Si_2O_7$, el polvo de $[Ln_1]_2SiO_5$ y el polvo de $[Ln_2]_2Si_2O_5$ se pueden usar como polvos de materia prima.

En el caso en el que el polvo mixto del polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras se utilice como fase de matriz, el polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras preparados tal como se describe anteriormente se pesan y se mezclan entre sí para que tengan una proporción de composición predeterminada.

Para obtener YbSZ, el polvo de ZrO_2 y el polvo de Yb_2O_3 en una proporción predeterminada (8 % en peso o más y 27 % en peso o menos) se mezclan entre sí con un aglutinante adecuado y un dispersante adecuado en un molino de bolas, preparando así la suspensión. Esta suspensión se granula y se seca con un secador por pulverización, y se somete a un tratamiento térmico por difusión a una temperatura de 100 °C a 1700 °C, de modo que Yb_2O_3 y ZrO_2 se solubilizan con sólidos, obteniendo así el polvo de YbSZ.

El polvo de YbSZ después del tratamiento térmico se pulveriza y se clasifica de 1 µm a 50 µm o similares.

El polvo de disilicato de tierras raras, el polvo de monosilicato de tierras raras, o un polvo mixto del polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras se mezcla con el polvo YbSZ en una proporción predeterminada.

El polvo de silicato dispersado de zirconia se obtiene realizando un tratamiento térmico sobre el polvo mezclado. Como procedimiento para realizar un tratamiento térmico, existe un procedimiento para realizar un tratamiento térmico a 100 °C o más utilizando un horno eléctrico, un procedimiento para realizar un tratamiento térmico con plasma, un procedimiento para fundir el polvo de materia prima y moler el fundido obtenido, o similares.

El polvo mezclado se prepara utilizando un polvo fino que tiene un tamaño de partícula de 1 µm o menos, de manera que se puede promover una reacción mediante tratamiento térmico, y es posible disminuir el tiempo de tratamiento térmico al tiempo que se eliminan las partículas que no han reaccionado.

Las partículas después del tratamiento térmico se pulverizan y clasifican, y las partículas que tienen un tamaño de 10 µm a 200 µm se usan para su pulverización como material de recubrimiento.

Con el fin de verificar la estabilidad de fase del disilicato de tierras raras, el polvo de pulverización de $Y_2Si_2O_7$, una solución sólida de $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ y una solución sólida de $(Y_{0,8}Gd_{0,2})_2Si_2O_7$ se prepararon mediante el procedimiento según se ha descrito anteriormente. Además, se fabricaron películas de recubrimiento por pulverización usando estos polvos.

La película de recubrimiento por pulverización fabricada se trató térmicamente a 1300 °C durante 100 horas y a 1400 °C durante 100 horas, y se determinó un cambio en la fase cristalina por difracción de rayos X (XRD). Tal como se ilustra en la FIGURA 3, en el caso de $Y_2Si_2O_7$, la película de recubrimiento resultó amorfa en el estado de pulverización, y después del tratamiento térmico a 1300 °C durante 100 horas, la película de recubrimiento se componía de una fase β - $Y_2Si_2O_7$ y una fase X_2 - Y_2SiO_5 . Después del tratamiento térmico a 1400 °C durante 100 horas, la película de recubrimiento se componía de dos fases, es decir, una fase γ - $Y_2Si_2O_7$ y la fase X_2 - Y_2SiO_5 . Por lo tanto, se puede apreciar que a 1300 °C o más, se produjo una transformación de fase de β - $Y_2Si_2O_7$ a γ - $Y_2Si_2O_7$.

Por otro lado, la FIGURA 4 ilustra los resultados obtenidos por tratamiento térmico de una película de recubrimiento de pulverización de una solución sólida de $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ en la que Y se sustituyó parcialmente con Yb a 1300 °C durante 100 horas y a 1400 °C durante 100 horas. Puede apreciarse que en los casos de tratamiento térmico a 1300 °C durante 100 horas y a 1400 °C durante 100 horas, casi no hubo cambios en el pico de difracción y, por lo tanto, se suprimió la transformación de fase.

Por otro lado, la FIGURA 5 ilustra los resultados obtenidos por el tratamiento térmico de una película de recubrimiento por pulverización de una solución sólida de $(Y_{0,8}Gd_{0,2})_2Si_2O_7$ en la que Y fue parcialmente sustituido por Gd a 1300 °C durante 100 horas y a 1400 °C durante 100 horas. Puede apreciarse que en los casos de

tratamiento térmico a 1300 °C durante 100 horas y a 1400 °C durante 100 horas, casi no hubo cambios en el pico de difracción y, por lo tanto, se suprimió la transformación de fase.

<Segunda realización>

5 La FIGURA 6 es una vista en sección transversal esquemática de un elemento recubierto de acuerdo con una segunda realización. En un elemento recubierto 200, una capa de unión 202 y una capa superior 203 se laminan secuencialmente sobre un sustrato 201. La capa superior 203 se compone de tres capas. La capa más externa de la capa superior 203 es una capa de recubrimiento de protección térmica 206.

10 El sustrato 201 está formado por el mismo material que en la primera realización.

15 La capa de unión 202 es para asegurar una buena adhesión entre el sustrato 201 y la capa superior 203. La capa de unión 202 está formada por Si, siliciuro como MoSi₂, LuSi o similares, mullita (3Al₂O₃-2SiO₂), aluminosilicato de bario y estroncio (BSAS, (Ba_{1-x}Sr_x) O-Al₂O₃-SiO₂), o similares. El recubrimiento de unión 202 puede estar formado por uno de los materiales mencionados anteriormente o formarse mediante el laminado de una pluralidad de materiales. La capa de unión 202 tiene un grosor de 20 μm o más y 200 μm o menos.

20 La capa de unión 202 se forma mediante un procedimiento de pulverización, un procedimiento de sinterización, o similares.

Una primera capa 204 de la capa superior está compuesta por una fase mixta de un disilicato de tierras raras y un monosilicato de tierras raras. El grosor de la primera capa 204 es de 20 μm o más y de 400 μm o menos.

25 En detalle, la primera capa 204 está compuesta de una fase mixta de un disilicato de tierras raras representado por una solución sólida de (Y_{1-e}[Ln₃]_e)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₃ es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, e es 0,05 o más y 0,5 o menos cuando Ln₃ es Sc, y e es 0,2 o más y 0,5 o menos cuando Ln₃ es Yb o Lu) y un monosilicato de tierras raras representado por un Y₂SiO₅ o una solución sólida de (Y_{1-f}[Ln₃']_f)₂SiO₅ (aquí, Ln₃' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y f es de más de 0 a 0,5 o menos).

30 De manera alternativa, la primera capa 204 está compuesta de una fase mixta de un disilicato de tierras raras representado por una solución sólida de (Y_{1-g}[Ln₄]_g)₂Si₂O₇ (aquí, Ln₄ es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu, y Gd, g es 0,1 o más y 0,5 o menos cuando Ln₄ es Nd, Sm o Eu, y g es 0,2 o más y 0,5 o menos cuando Ln₄ es Gd) y un monosilicato de tierras raras representado por un Y₂SiO₅ o una solución sólida de (Y_{1-h}[Ln₄']_h)₂SiO₅ (aquí, Ln₄' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y h es de más de 0 a 0,5 o menos).

35 Cuando e y g del disilicato de tierras raras en la primera capa 204 están dentro de los rangos mencionados anteriormente, el elemento recubierto puede soportar una temperatura de funcionamiento de 1400 °C o más. Si e y g son grandes, se incrementa la cantidad del elemento de sustitución. Por lo tanto, teniendo en cuenta el coste de la materia prima, el coste de la sustitución aumenta al usar Sc, Yb y Lu, o Nd, Sm, Eu y Gd, que son elementos costosos. Por lo tanto, hay un límite superior en las cantidades de sustitución de Sc, Yb y Lu, o Nd, Sm, Eu y Gd. En detalle, es preferible que los límites superiores de e y g sean 0,5.

40 Como monosilicato de tierras raras, se puede usar Y₂SiO₅ (cantidad de sustitución f = 0, y h = 0). Sin embargo, para evitar que las concentraciones de elementos de tierras raras se modifiquen por interdifusión con el disilicato de tierras raras, que coexiste en la fase mixta, es preferible que las cantidades de sustitución f y h sean las mismas que las cantidades de sustitución e y g del disilicato de tierras raras. Por otro lado, cuando las cantidades de sustitución f y h superan los rangos mencionados anteriormente, el coste de la materia prima aumenta, lo que no es deseable.

45 Para aliviar la tensión térmica en la capa superior 203, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la primera capa 204 y una base (sustrato 201 que incluye la capa de unión 202) es inferior a 3 x 10⁻⁶/K, y preferiblemente inferior a 2 x 10⁻⁶/K (temperatura ambiente hasta 1200 °C). Para permitir que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica esté en el rango mencionado anteriormente, una composición del disilicato de tierras raras, una composición del monosilicato de tierras raras y una proporción de mezcla entre el disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras se determinan en función de los tipos de sustrato 201 y la capa de unión 202.

50 La primera capa 204 está formada por un procedimiento de pulverización. Las partículas de pulverización para formar la primera capa 204 se preparan mediante el mismo procedimiento que en la primera realización descrita anteriormente. Es decir, se preparan por adelantado polvo de disilicato de tierras raras y polvo de monosilicato de tierras raras que tienen composiciones predeterminadas. El polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras se mezclan entre sí en una proporción predeterminada y se someten a un tratamiento térmico utilizando el procedimiento descrito en la primera realización. El polvo después del tratamiento térmico es pulverizado y clasificado de 1 μm a 50 μm o similares.

55 Una segunda capa 205 de la capa superior 203 está formada por un monosilicato de tierras raras representado por

- 5 Re_2SiO_5 . Aquí, Re puede ser uno de los elementos de tierras raras o se puede seleccionar una pluralidad de elementos de tierras raras. En detalle, la segunda capa 205 está formada por Y_2SiO_5 , Yb_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 , $(\text{Y}, \text{Yb})_2\text{SiO}_5$, $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{SiO}_5$, o similares. Considerando el coste de la materia prima, es preferible que la segunda capa 205 esté formada por Y_2SiO_5 o un monosilicato de tierras raras, $(\text{Y}, \text{Re}')_2\text{SiO}_5$ (aquí, Re' es otro elemento de tierras raras excepto Y) en el que Y está parcialmente sustituido por otro elemento de tierras raras. Considerando la interdifusión con el disilicato de tierras raras, es preferible que un elemento de sustitución Re' sea Sc, Yb, Lu, Nd, Sm, Eu o Gd. Es particularmente preferible que el elemento de sustitución Re' sea el mismo material que el elemento de tierras raras contenido en la primera capa 204. Considerando el coste de la materia prima, es preferible que la cantidad de sustitución de Re' sea de 0,5 o menos.
- 10 La segunda capa 205 está formada por un procedimiento de pulverización. El grosor de la segunda capa 205 es de 50 μm o más y de 300 μm o menos.
- 15 En el caso de aplicar el óxido material compuesto que contiene un elemento de tierras raras seleccionado de la pluralidad de elementos de tierras raras a la segunda capa 205, las partículas sólidas solubilizadas por tratamiento térmico después de pesar y mezclar el polvo de materia prima para tener una proporción de sustitución predeterminada se pueden usar como partículas de pulverización. De esta manera, se asegura la uniformidad de la composición en la segunda capa 205.
- 20 La diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la primera capa 204 y la segunda capa 205 es inferior a $3 \times 10^{-6}/\text{K}$, preferiblemente, inferior a $2 \times 10^{-6}/\text{K}$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C). El material de la segunda capa 205 se selecciona de manera que se asegure la diferencia en el coeficiente de expansión térmica descrito anteriormente.
- 25 La tercera capa 206 de la capa superior 203 es la capa de recubrimiento de protección térmica y el mismo material que el de la primera realización se usa en la misma. Es posible evitar que el sustrato 201 sea erosionado por el vapor en un entorno de alta temperatura formando la tercera capa 206 a partir de YbSZ y monosilicato de tierras raras que tienen una excelente resistencia al vapor.
- 30 Considerando la tensión térmica de la capa superior 203 en un entorno de uso, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la segunda capa 205 y la tercera capa 206 es inferior a $3 \times 10^{-6}/\text{K}$, preferiblemente, inferior a $2 \times 10^{-6}/\text{K}$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C). El material de la tercera capa 206, es decir, la composición de una fase de matriz y la cantidad de adición de YbSZ, se seleccionan de manera que se asegure la diferencia en el coeficiente de expansión térmica descrito anteriormente.
- 35 Ejemplo
- 40 La Tabla 3 ilustra la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre un sustrato y una capa de recubrimiento de protección térmica (temperatura ambiente hasta 1200 °C) en el caso de formar un elemento recubierto que tiene la configuración ilustrada en la FIGURA 1. Como sustrato, un material compuesto de Al_2O_3 reforzado con fibras de Al_2O_3 (AS-N610, COI Ceramics, coeficiente de expansión térmica: $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C) o AS-N720, COI Ceramics, se utilizó el coeficiente de expansión térmica: $6,3 \times 10^{-6}/\text{K}$ (temperatura ambiente hasta 1200 °C).
- 45 En la Tabla 3, "YbSZ" es zirconia estabilizada a la que se añadió 16 % en peso de Yb_2O_3 .

{Tabla 3}

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Capa de recubrimiento de protección térmica	YbSZ +10 % vol. Yb ₂ SiO ₅	YbSZ +50 % vol. Yb ₂ SiO ₅	YbSZ +25 % vol. Yb ₂ SiO ₅ +25 % vol. Yb ₂ SiO ₇	YbSZ +25 % vol. Yb ₂ SiO ₅ +25 % vol. Yb ₂ SiO ₇	YbSZ +25 % vol. (Y _{0,8} Yb _{0,2}) ₂ Si ₂ O ₅ +25 vol% (Y _{0,8} Yb _{0,2}) ₂ Si ₂ O ₇	YbSZ	YbSZ
Sustrato	AS-N610	AS-N610	AS-N610	AS-N720	AS-N720	AS-N610	AS-N720
Diferencia en el coeficiente de expansión térmica (X10 ⁻⁶ /K)	2	0,85	0,1	1,7	1,7	2,3	4

Como se ilustra en la Tabla 3, ya que en los Ejemplos 1 a 5, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la capa de recubrimiento de protección térmica y el sustrato era de $3 \times 10^{-6}/K$ o menos, la tensión térmica en el recubrimiento superior se atenuó. En particular, en los Ejemplos 2 a 5, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica fue inferior a $2 \times 10^{-6}/K$, y la durabilidad del ciclo térmico se mejoró en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

La Tabla 4 ilustra la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre un sustrato y una capa de recubrimiento de protección térmica (temperatura ambiente hasta $1200\text{ }^{\circ}C$) en el caso de formar un elemento recubierto que tiene la configuración ilustrada en la FIGURA 6. Como sustrato, se utilizó un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC (Tyrannohex, Ube Industries, Ltd., coeficiente de expansión térmica: $4 \times 10^{-6}/K$ (temperatura ambiente hasta $1200\text{ }^{\circ}C$)).

En la Tabla 4, "YbSZ" es zirconia estabilizada a la que se añadió 16 % en peso de Yb_2O_3 .

{Tabla 4}

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 3
Tercera capa	Yb_2SiO_5 +50 % vol. YbSZ	15 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ +15 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_5$ +70 % vol. YbSZ	Yb_2SiO_5 +50 % vol. YbSZ	Yb_2SiO_5 +50 % vol. YbSZ	YbSZ
Segunda capa	Yb_2SiO_5	Yb_2SiO_5	Yb_2SiO_5	Y_2SiO_5	Y_2SiO_5
Primera capa	50 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ 50 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_5$	50 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ +50 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_5$	50 % vol. $(Y_{0,8}Gd_{0,2})_2Si_2O_7$ +50 % vol. $(Y_{0,8}Gd_{0,2})_2Si_2O_5$	50 % vol. $(Y_{0,8}Yb_{0,2})_2Si_2O_7$ +50 % vol. Y_2SiO_5	50 % vol. $Y_2Si_2O_7$ +50 % vol. Y_2SiO_5
Capa de unión	Si	Si	Si	Si	Si
Diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre las capas tercera y segunda ($\times 10^{-6}/K$)	1,5	1,5	1,5	1,5	2,9
Diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre las capas segunda y primera ($\times 10^{-6}/K$)	1,9	1,9	1,8	1,9	1,9
Diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la primera capa y la base ($\times 10^{-6}/K$)	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5

Tal como se ilustra en la Tabla 4, ya que en los Ejemplos 6 a 9, las diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre la primera capa y la base, entre las capas primera y segunda, y entre las capas segunda y tercera fueron $3 \times 10^{-6}/K$ o menos, se atenuó la tensión térmica en la capa superior. En particular, en los Ejemplos 6 a 9, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica fue inferior a $2 \times 10^{-6}/K$, y la durabilidad del ciclo térmico se mejoró en comparación con el Ejemplo comparativo 3.

Lista de signos de referencia

- 100, 200 Elemento recubierto
- 101, 201 Sustrato
- 102 Capa de recubrimiento de protección térmica
- 202 Capa de unión
- 203 Capa superior
- 204 Primera capa
- 15 205 Segunda capa
- 206 Tercera capa

REIVINDICACIONES

1. Material de recubrimiento que comprende un silicato dispersado de zirconia en el que la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es una cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, en donde el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Sc y a es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Yb o Lu), $Sc_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7$, el monosilicato de tierras raras es Y_2SiO_5 , $[Ln_1']_2SiO_5$ o una solución sólida de $(Y_{1-b}[Ln_1']_b)_2SiO_5$ (aquí Ln_1' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y $0 < b \leq 0,5$), la zirconia estabilizada con iterbio contiene iterbio en un contenido del 8 % en peso o más y del 27 % en peso o menos, y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es del 50 % en volumen o más y del 90 % en volumen o menos.
2. Material de recubrimiento que comprende un silicato dispersado de zirconia en el cual la zirconia estabilizada con iterbio se precipita como una fase dispersa en una fase de matriz que es una cualquiera de un disilicato de tierras raras, un monosilicato de tierras raras y una fase mixta del disilicato de tierras raras y el monosilicato de tierras raras, en donde el disilicato de tierras raras es uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_2 es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Nd, Sm o Eu y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Gd), $Nd_2Si_2O_7$, $Sm_2Si_2O_7$, $Eu_2Si_2O_7$ y $Gd_2Si_2O_7$, el monosilicato de tierras raras es Y_2SiO_5 , $[Ln_2']_2SiO_5$, o una solución sólida de $(Y_{1-d}[Ln_2']_d)_2SiO_5$ (aquí, Ln_2' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y $0 < d \leq 0,5$), la zirconia estabilizada con iterbio contiene iterbio en un contenido del 8 % en peso o más y del 27 % en peso o menos, y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es del 50 % en volumen o más y del 90 % en volumen o menos.
3. Elemento recubierto que comprende:
una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, en donde la capa de recubrimiento de protección térmica es una capa formada por el silicato dispersado de zirconia de acuerdo con la reivindicación 1, y la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es del 50 % en volumen o más y del 90 % en volumen o menos.
4. Elemento recubierto que comprende:
una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas, en donde la capa de recubrimiento de protección térmica es una capa formada por un silicato dispersado de zirconia de acuerdo con la reivindicación 2, y la cantidad de adición de zirconia estabilizada con iterbio en el silicato dispersado de zirconia es del 50 % en volumen o más y del 90 % en volumen o menos.
5. El elemento recubierto de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que el sustrato está formado por un material compuesto de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido o un material compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC.
6. El elemento recubierto de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material compuesto de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido es un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con fibras de Al_2O_3 .
7. El elemento recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y la capa de recubrimiento de protección térmica es inferior a $3 \times 10^{-6}/K$.
8. Procedimiento de fabricación de un elemento recubierto, comprendiendo el procedimiento los pasos de:
mezclar uno cualquiera de un polvo de disilicato de tierras raras, un polvo de monosilicato de tierras raras y un polvo mixto del polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras con polvo de zirconia estabilizada con iterbio que contiene iterbio en un contenido del 8 % en peso o más y del 27 % en peso o menos, tratar térmicamente el polvo mixto obtenido mediante la mezcla a una temperatura de 100 °C o más y de 1700 °C o menos, y

formar una capa de recubrimiento de protección térmica sobre un sustrato por pulverización de partículas obtenidas mediante el tratamiento térmico sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas,

5 en el que el polvo de disilicato de tierras raras está formado por una cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-a}[Ln_1]_a)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_1 es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, a es 0,05 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Sc, y a 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_1 es Yb o Lu), $Sc_2Si_2O_7$, $Yb_2Si_2O_7$ y $Lu_2Si_2O_7$,
 el polvo de monosilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de Y_2SiO_5 , $[Ln_1']_2SiO_5$ y una solución
 10 sólida de $(Y_{1-b}[Ln_1']_b)_2SiO_5$ (aquí, Ln_1' es uno cualquiera de Sc, Yb y Lu, y $0 < b \leq 0,5$), y
 la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en las partículas es del 50 % en volumen o más y del
 90 % en volumen o menos.

9. Procedimiento de fabricación de un elemento recubierto, comprendiendo el procedimiento los pasos de:

15 mezclar uno cualquiera de un polvo de disilicato de tierras raras, un polvo de monosilicato de tierras raras y un
 polvo mixto del polvo de disilicato de tierras raras y el polvo de monosilicato de tierras raras con polvo de zirconia
 estabilizada con iterbio que contiene iterbio en un contenido del 8 % en peso o más y del 27 % en peso o menos,
 tratar térmicamente el polvo mixto obtenido mediante la mezcla a una temperatura de 100 °C o más y de 1700 °C
 o menos, y

20 formar una capa de protección térmica sobre un sustrato por pulverización de partículas obtenidas mediante el
 tratamiento térmico sobre un sustrato formado por una cerámica a base de silicio o un material compuesto de
 matriz cerámica reforzada con fibras cerámicas,

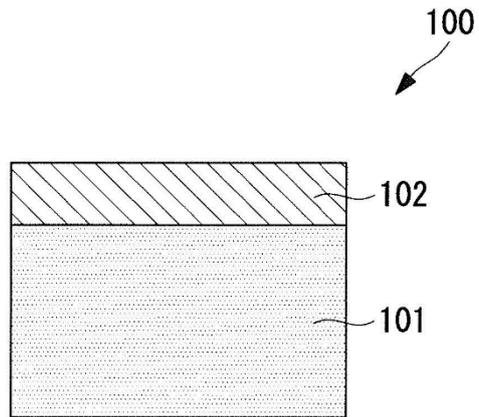
25 en donde el polvo de disilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de una solución sólida de $(Y_{1-c}[Ln_2]_c)_2Si_2O_7$ (aquí, Ln_2 es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, c es 0,1 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Nd,
 Sm o Eu, y c es 0,2 o más y menos de 1 cuando Ln_2 es Gd), $Nd_2Si_2O_7$, $Sm_2Si_2O_7$, $Eu_2Si_2O_7$ y $Gd_2Si_2O_7$,
 el polvo de monosilicato de tierras raras está formado por uno cualquiera de Y_2SiO_5 y una solución sólida de $(Y_{1-d}$
 30 $[Ln_2']_d)_2SiO_5$ (aquí, Ln_2' es uno cualquiera de Nd, Sm, Eu y Gd, y $0 < d \leq 0,5$), y
 la cantidad de adición de la zirconia estabilizada con iterbio en las partículas es del 50 % en volumen o más y del
 90 % en volumen o menos.

30 10. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que el sustrato está formado por un material
 compuesto de matriz cerámica a base de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido o por un material
 compuesto de matriz de SiC reforzada con fibras de SiC.

35 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el material compuesto de matriz cerámica a base
 de óxido reforzada con fibras cerámicas a base de óxido es un material compuesto de matriz de Al_2O_3 reforzada con
 fibras de Al_2O_3 .

40 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que uno cualquiera del
 polvo de disilicato de tierras raras, el polvo de monosilicato de tierras raras y el polvo mixto de los mismos se mezcla
 con la zirconia estabilizada con iterbio en una proporción de mezcla en la cual el coeficiente de expansión térmica
 entre el sustrato y la capa de recubrimiento de protección térmica es inferior a $3 \times 10^{-6}/K$.

FIG. 1



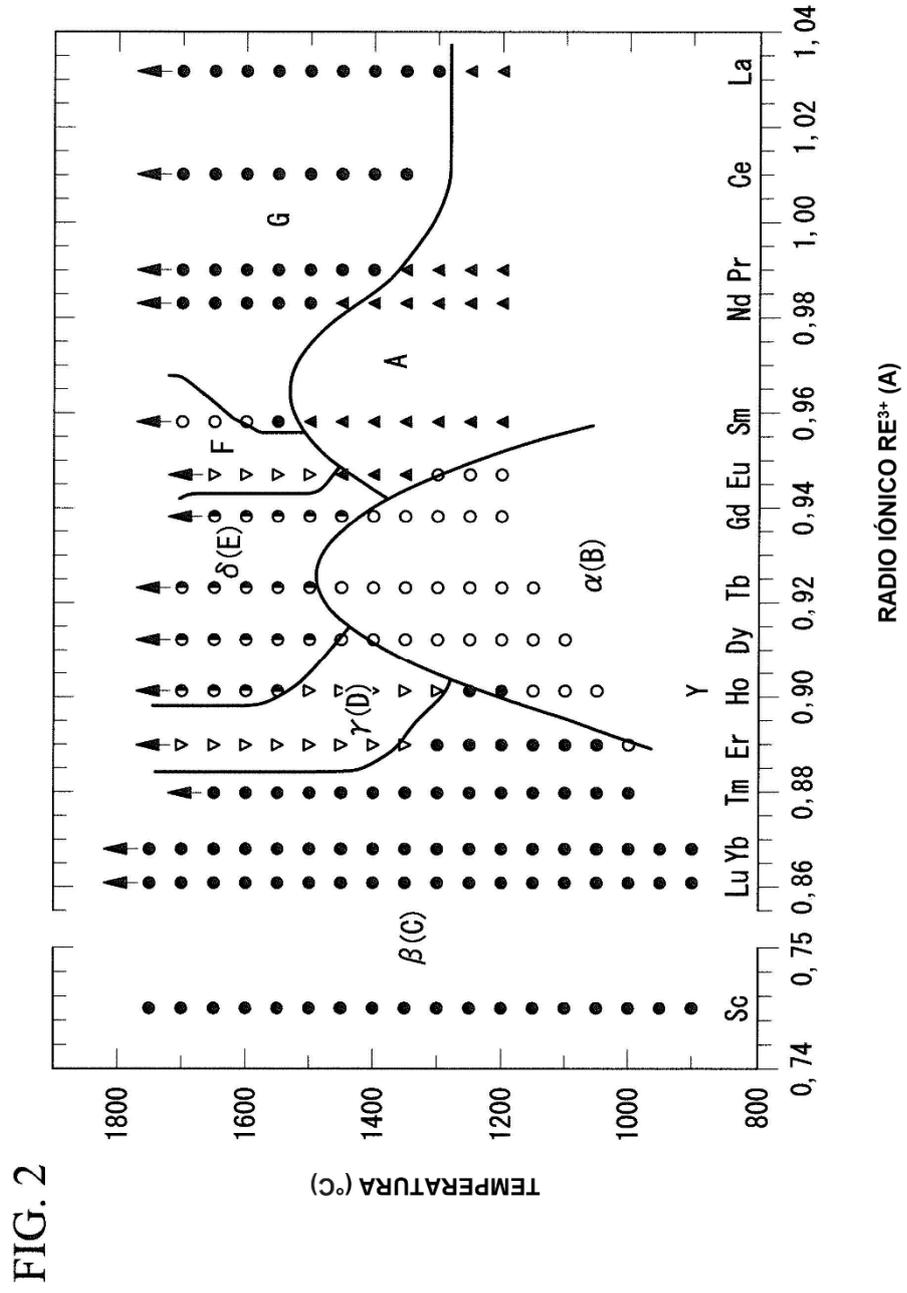


FIG. 3

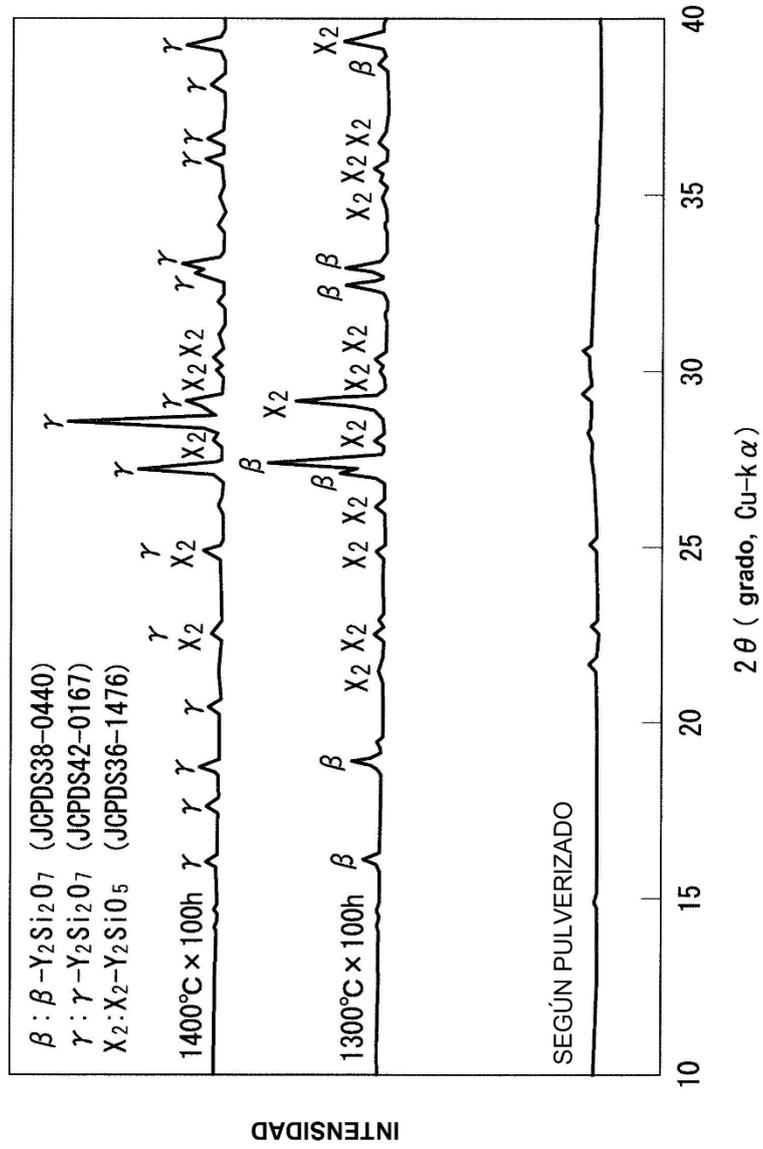


FIG. 4

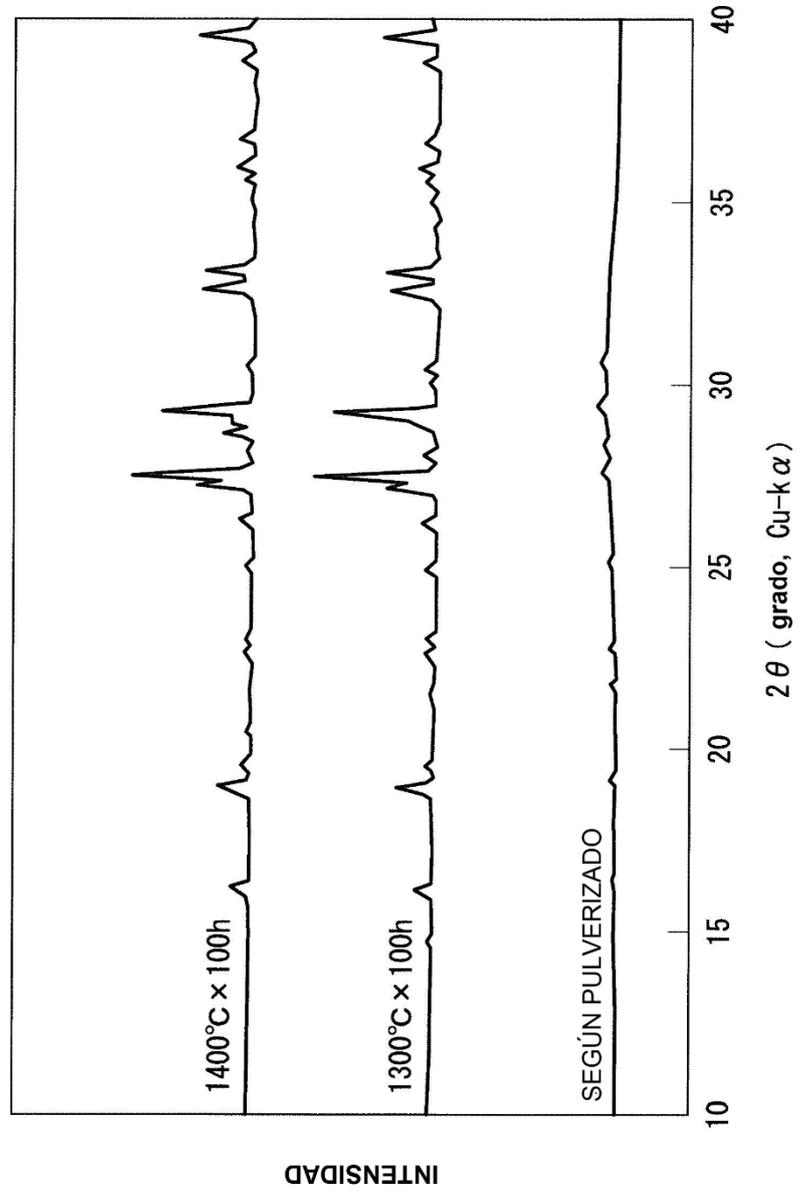


FIG. 5

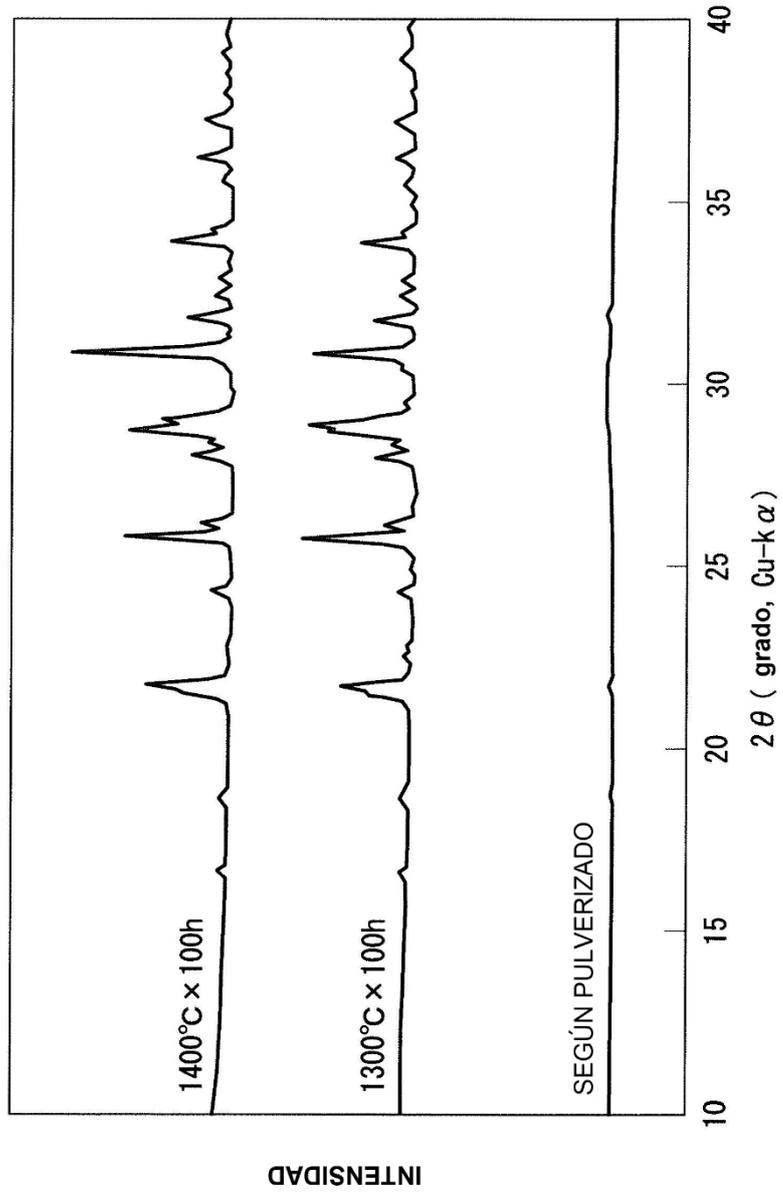


FIG. 6

