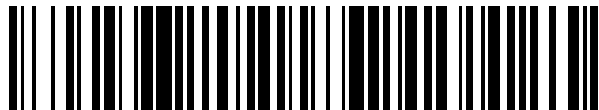


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 393**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C25D 11/04 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C22C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2014** **E 14192639 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017** **EP 3020847**

54 Título: **Capa protectora antioxidante para materiales de TiAl y procedimiento para su producción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2017

73 Titular/es:

MTU AERO ENGINES AG (100.0%)
Dachauer Strasse 665
80995 München, DE

72 Inventor/es:

SCHLOFFER, MARTIN y
ZHENG, NANXI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 393 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

Capa protectora antioxidante para materiales de TiAl y procedimiento para su producción

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención hace referencia a una capa protectora antioxidante para materiales de TiAl, para protegerlos contra la oxidación, y a un procedimiento para la producción de una capa protectora correspondiente.

Estado de la técnica

10 Los materiales de TiAl, que son conocidos como aleaciones metálicas con los componentes principales titanio y aluminio como p.ej. aleaciones de titanio-aluminio, representan unos materiales interesantes para máquinas de combustión o flujo-dinámicas, como turbinas de gas estacionarias o motores de aviones, ya que con un peso específico reducido pueden presentar unas elevadas resistencias y una alta estabilidad a altas temperaturas. De forma correspondiente, estos materiales ya se utilizan en las máquinas flujo-dinámicas. Sin embargo, la temperatura de funcionamiento está limitada, ya que los materiales de TiAl a temperaturas superiores a 750 °C presentan en su mayoría una insuficiente resistencia a la oxidación.

15 De forma correspondiente se ha intentado ya desarrollar capas protectoras antioxidante para materiales de TiAl, para poder aumentar las temperaturas de funcionamiento correspondientes. Un ejemplo se ofrece en la publicación para información de solicitud de patente alemana de la solicitud de patente DE 10 2007 060254 A1, la cual describe una capa protectora contra altas temperaturas con base de platino para aleaciones de titanio ricas en aluminio y aluminuros de titanio.

20 Sin embargo, los resultados que pueden obtenerse con unas capas protectoras correspondientes, en particular a temperaturas de funcionamiento de hasta 900 °C, siguen siendo insuficientes.

25 En particular en las capas protectoras antioxidantes conocidas puede producirse también la formación de diferentes productos de oxidación, que permiten impedir la formación de una capa de óxido bien adherida y de crecimiento lento, los cuales conformarían en sí una protección contra una oxidación ulterior y una barrera de difusión para el oxígeno. A causa de la difusión de oxígeno pueden producirse transiciones de fase en la zona del contorno del componente y un debilitamiento del material base, lo que puede perjudicar las características mecánicas del componente. La zona del contorno debilitada puede seguir creciendo continuamente durante su uso a altas temperaturas, de tal manera que avanza la disminución de la resistencia y, en particular, la resistencia a la fatiga, con la consecuencia de que ve limitada la vida útil de tales componentes. Además de esto, al aplicar la capa protectora antioxidante puede producirse también una oxidación perjudicial del material de TiAl y una difusión de oxígeno o de otros componentes del recubrimiento, lo que también puede conducir a un debilitamiento del contorno del componente de TiAl.

30 El documento WO 2010/094256 describe una pluralidad de posibilidades, p.ej. sustrato de TiAl (1)/ALO (2)/CrN (5)/meta l(6)/aleación de metal (7)/cerámica de metal (8)/CrN (9)/ALO (4). Todas las capas pueden estar configuradas como capas en gradiente.

Exposición de la invención

Objeto de la invención

40 Por ello el objeto de la presente invención consiste en proporcionar una capa protectora para materiales de TiAl para protegerlos contra la oxidación y la difusión de oxígeno, así como un procedimiento para su producción, la cual haga posible una protección fiable del material de TiAl contra la oxidación y el debilitamiento de su contorno a temperaturas superiores a 750 °C, en particular hasta 900 °C. Al mismo tiempo la capa debe poder aplicarse de forma fiable y sencilla y los componentes recubiertos de forma correspondiente deben ofrecer, durante el funcionamiento, una protección duradera y fiable.

Solución técnica

45 Este objeto es resuelto mediante una capa protectora con las características de la reivindicación 1, así como un procedimiento para producir una capa protectora correspondiente con las características de la reivindicación 14. Unas configuraciones ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes. La invención propone prever una capa protectora con varias capas parciales, una llamada capa multi-estrato (del inglés multilayer) que, comenzando en el lado interior en dirección hacia el material de TiAl en dirección hacia el exterior, presente una primera capa en gradiente interior con aluminio y un metal base con contenido de metal base creciente hacia el exterior con relación al lado superficial, una capa de metal base, una segunda capa en gradiente exterior con aluminio y un metal base con contenido de metal base creciente hacia el exterior con relación al lado superficial y una capa de óxido de aluminio exterior.

Por metal base debe entenderse, conforme a la presente invención, un metal que como un componente de la capa en gradiente interior y de la exterior se ha añadido a la aleación de aluminio y conforma la capa intermedia dispuesta entre las capas en gradiente. El término metal base sólo se ha elegido para expresar esto y en la presente descripción sólo debe entenderse en este sentido sin más limitaciones. Este término no expresa en particular que el metal base deba representar un determinado porcentaje mínimo en una capa.

El metal base puede ser el mismo para todas las capas parciales.

Las capas parciales correspondientes de la capa protectora pueden depositarse mediante deposición física en fase vapor (PVD physical vapour deposition) y/o deposición química en fase vapor (CVD chemical vapour deposition), en donde las temperaturas de deposición pueden elegirse tan bajas que, durante la deposición de las capas, no tiene lugar ninguna transición de fase o proceso de difusión con difusión de oxígeno u otros componentes de capa en el material de TiAl. Además de esto la estructura de capas elegida con su capa de óxido de aluminio interior impide un daño al material de TiAl y una difusión de metales o átomos de metal desde la capa multiestratificada situada por encima durante su uso ulterior.

Mediante la estructura de capas con la primera capa en gradiente y la segunda capa en gradiente así como la capa de metal base introducida entremedio se proporciona asimismo un reservorio de aluminio, de tal manera que puede trasladarse posteriormente el aluminio a la capa de óxido de aluminio exterior para el crecimiento lento de la capa de óxido de aluminio, sin que se produzca un empobrecimiento de aluminio. Adicionalmente la estructura de capas elegida es responsable de que no pueda difundirse nada de oxígeno, ya que en la capa protectora reacciona con el óxido de aluminio. La capa de metal base es responsable de que puedan reducirse tensiones mecánicas. Además de esto, a través de la estructura de capas con la capa de óxido de aluminio interior, la capa en gradiente interior, la capa de metal base, la capa en gradiente exterior y la capa de óxido de aluminio exterior así como una capa de aislamiento térmico aplicada encima y/o una capa protectora contra la abrasión y/o la erosión puede configurarse un gradiente de temperatura, de tal manera que las zonas internas estén expuestas a una temperatura menor.

Una capa protectora de este tipo es particularmente apropiada para materiales de TiAl, en donde por materiales de TiAl se entienden todas las aleaciones de metal cuyos componentes principales son titanio y aluminio, es decir, cuyos componentes mayores en cuanto a cantidad en relación a los porcentajes en peso son titanio y aluminio. En particular por materiales de TiAl deben entenderse aleaciones de aluminio de titanio intermetálicas con diferentes elementos de aleación como niobio, wolframio, cromo, circonio o molibdeno.

La transición entre las capas parciales individuales de la capa protectora puede realizarse en su totalidad de forma continua o en transiciones bruscas o escalonadas, es decir con transiciones en gradación, es decir transiciones en las que los componentes individuales en su proporción disminuyen o aumentan a lo largo de la dirección en grosor de la capa. De este modo la transición entre la capa de óxido de aluminio interior y la primera capa en gradiente puede estar configurada gradualmente en cuanto a la relación entre óxido de aluminio y aluminio, de tal manera que desde dentro hacia fuera la capa de óxido de aluminio disminuye continuamente, mientras que el porcentaje de aluminio aumenta continuamente, en donde después en la primera capa en gradiente interior a su vez disminuye el porcentaje de aluminio a favor del porcentaje de metal base hasta que se obtiene una capa puramente de metal base. De forma correspondiente, la transición entre la segunda capa en gradiente exterior y la capa de óxido de aluminio exterior puede estar realizada de forma correspondientemente gradual, de tal manera que el porcentaje de aluminio disminuye continuamente en dirección hacia el exterior, a favor de un mayor porcentaje de óxido de aluminio.

El material base de la primera y de la segunda capa en gradiente y de la capa de metal base puede ser de hierro, cobalto, níquel, cromo o un metal noble en el sentido clásico, es decir oro o plata o un metal de platino, es decir por ejemplo iridio, paladio, osmio, rodio, rutenio o el mismo platino. Además de esto dentro del término metal base en la presente invención debe entenderse también un metal, que a temperaturas de hasta 900 °C sea resistente a la oxidación, es decir, presente para el fin aplicativo una velocidad de oxidación suficientemente baja. De este modo entran en cuestión metales que o bien prácticamente no se oxidan, como los metales nobles antes citados, o se oxidan muy poco, como el hierro, níquel, cobalto o cromo.

La capa protectora puede presentar sobre su superficie adicionalmente una capa de aislamiento térmico y/o una capa protectora contra la abrasión o capa protectora contra la erosión.

La capa de aislamiento térmico o capa protectora contra la abrasión puede estar formada por óxido de circonio o por óxido de circonio parcialmente estabilizado como óxido de itrio.

Una capa protectora contra la abrasión correspondiente puede presentar un grosor en un margen de entre 5 µm y 50 µm, en particular de 10 µm, mientras que la capa de aislamiento térmico puede presentar un mayor grosor en un margen \geq 150 µm.

La capa protectora puede presentar asimismo entre el material de TiAl y la capa de óxido de aluminio interior una capa a modo de barrera de difusión, que represente en particular una barrera contra la difusión del metal base u otros componentes de la capa protectora en los materiales base.

La capa a modo de barrera de difusión puede estar formada por óxido de aluminio cristalino de grano grueso, en donde el tamaño de grano puede estar en un margen de entre 10 nm y 1 µm.

Asimismo puede estar prevista entre el material de TiAl y la capa de óxido de aluminio interior una capa de agente adherente, que puede estar formada por óxido de aluminio amorfo.

- 5 En presencia de una capa a modo de barrera de difusión la capa de agente adherente puede estar dispuesta interiormente, en dirección hacia el material base de TiAl.

10 La capa a modo de barrera de difusión y la capa de agente adherente pueden estar configuradas como capas en gradación, que pueden presentar desde dentro hacia fuera un porcentaje creciente de óxido de aluminio cristalino, de tal manera que puede estar configurada una transición continua entre la capa de agente adherente y la capa a modo de barrera de difusión.

15 Asimismo puede estar configurada directamente sobre el material base de TiAl una capa de pre-oxidación, que puede estar formada mediante oxidación del material de TiAl a bajas temperaturas o en un proceso electrolítico, de tal manera que el material base no esté expuesto a ningún daño causado por difusión de oxígeno y/o transiciones de fase y/o reacciones con los elementos del recubrimiento. El grosor de la capa de pre-oxidación puede estar en un margen de hasta 500 nm y en particular de hasta 200 nm y de forma preferida de hasta 50 nm. Mediante la capa de pre-oxidación puede impedirse adicionalmente que, durante la siguiente aplicación de capas parciales individuales, se produzca una difusión de oxígeno en el material de TiAl o que otros procesos de difusión puedan perjudicar la estructura de contorno del material de TiAl.

20 La capa de óxido de aluminio interior, la primera capa en gradiente, la capa de metal base, la segunda capa en gradiente y la capa de óxido de aluminio exterior así como la capa de agente adherente y la capa a modo de barrera de difusión pueden depositarse mediante deposición física en fase vapor (PVD) o deposición química en fase vapor (CVD), o bien otros procedimientos apropiados.

Las capas aisladas pueden depositarse en particular mediante pulverización catódica (pulverización iónica).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 25 El dibujo adjunto muestra de forma puramente esquemática una exposición de la estructura de una capa conforme a la invención en sección transversal.

EJEMPLO DE REALIZACIÓN

El dibujo adjunto muestra un ejemplo de realización de la presente invención, en donde la invención no está limitada a este ejemplo de realización.

- 30 En la figura se muestra una sección transversal a través de un ejemplo de realización de una capa protectora según la presente invención, en donde partiendo del material de TiAl 1 se han representado una capa de pre-oxidación 2, una capa de agente adherente 3, una capa a modo de barrera de difusión 4, una capa de óxido de aluminio interior 5, una primera capa en gradiente interior 6, una capa de metal base 7, una segunda capa en gradiente exterior 8, una capa de óxido de aluminio exterior 9 y una capa de aislamiento térmico 10.

- 35 En el caso del material de TiAl 1 puede tratarse de cualquier aleación de metal, cuyos componentes principales sean titanio y aluminio, es decir, cuyos componentes mayores en cuanto a cantidad en relación a los porcentajes en peso sean titanio y aluminio, por ejemplo aleaciones de titanio-aluminio intermetálicas.

40 La capa de pre-oxidación 2, que presenta un grosor de aprox. hasta 200 nm en el presente ejemplo de realización, se forma mediante un proceso electrolítico a temperaturas bajas en un margen de 10 °C hasta un máximo de 500 °C sobre el material de TiAl 1.

Sobre la capa de pre-oxidación 2 se aplica conforme al ejemplo de realización una capa de agente adherente de óxido de aluminio amorfo (Al_2O_3) mediante deposición física en fase vapor o deposición química en fase vapor.

- 45 A continuación de la capa de agente adherente 3 está prevista una capa a modo de barrera de difusión 4, que se usa como barrera de difusión para los componentes previstos en la siguiente estructura de capas, en particular un metal base. La capa a modo de barrera de difusión 4 está formada por aluminio cristalino (Al_2O_3), que está configurado en grano grueso con tamaños de grano en un margen de entre 10 nm y 1 µm.

50 La capa de agente adherente 3 y la capa a modo de barrera de difusión 4 están configuradas en el ejemplo de realización mostrado como capas en gradación, que presentan juntas un grosor de capa de aprox. 2 µm, en donde está configurado un gradiente sobre el grosor de capa, a lo largo del cual disminuye hacia fuera el porcentaje de óxido de aluminio amorfo a favor del óxido de aluminio cristalino.

Del mismo modo la capa de óxido de aluminio interior 5 está aplicada de tal manera, que existe una transición continua hacia la primera capa en gradiente 6 con relación a la relación óxido de aluminio/aluminio. De forma

- correspondiente en la transición entre la capa de óxido de aluminio interior 5 y la primera capa en gradiente 6 de aluminio y platino, disminuye el porcentaje de óxido de aluminio a favor de un porcentaje de aluminio creciente, hasta que en la zona interior de la capa en gradiente 6 existe predominantemente aluminio, en donde el porcentaje de aluminio de la primera capa en gradiente 6 dentro de la primera capa en gradiente disminuye de nuevo hacia fuera a favor de un porcentaje de platino creciente. En la primera capa en gradiente interior 6 la capa se reduce de este modo en aluminio desde dentro hacia fuera y se enriquece en platino, de tal manera que sobre la capa de metal base 7, que en el presente ejemplo de realización está configurada como capa de platino pura, existe predominantemente platino o la capa en gradiente interior 6 se transforma continuamente en la capa de metal base 7.
- 10 En la siguiente segunda capa en gradiente exterior 8 se reduce de nuevo el porcentaje de platino a favor del aluminio, de tal manera que la segunda capa en gradiente 8 con platino y aluminio presenta sobre su contorno exterior un porcentaje predominantemente de aluminio, que a su vez se transforma continuamente conforme aumenta el porcentaje de aluminio en la capa de óxido de aluminio exterior 9, de tal manera que el aluminio se reduce paulatinamente a favor del óxido de aluminio, hasta que se obtiene una capa de óxido de aluminio pura 9.
- 15 El grosor de capa de la capa de óxido de aluminio interior 5 y de la primera capa en gradiente es conjuntamente de aprox. 3 μm , mientras que la capa de platino 7 presenta un grosor de aprox. 1 μm y la segunda capa en gradiente exterior 8 y la capa de óxido de aluminio exterior 9 poseen juntas aprox. un grosor de aprox. 7 μm .
- La capa de aislamiento térmico 10 de la presente forma de realización, que finaliza hacia el exterior, está formada por óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio y presenta un grosor $\geq 150 \mu\text{m}$. La capa de aislamiento térmico 10 puede aplicarse mediante vaporización por haces de electrones o inyección de plasma.
- 20 En otra forma de realización, en lugar de una capa de aislamiento térmico puede estar prevista una capa protectora contra la abrasión 10', que también puede estar formada por óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio, en donde el grosor de capa es sin embargo menor y puede moverse por ejemplo en un margen de aprox. 10 μm .
- 25 Mediante la estructura de capas descrita se obtiene una capa protectora antioxidante para materiales de TiAl que, a altas temperaturas superiores a 750 °C, no sólo impide una oxidación progresiva, sino que también evita que el material base de TiAl, al aplicar la capa protectora o a causa de la carga térmica durante la fase de funcionamiento, sufra transiciones de fase y con ello un debilitamiento del material base. De este modo puede garantizarse que el material base ni se oxide excesivamente ni se debilite en la zona del contorno, lo que podría influir negativamente en las características mecánicas del componente.
- 30 Si bien la presente invención se ha descrito en detalle en base al ejemplo de realización, la invención no está limitada a este ejemplo de realización, sino que son posibles variaciones de tal manera, que se prescindan de características aisladas o se realicen combinaciones de características de otro tipo, siempre que no se abandone el ámbito de protección de las reivindicaciones adjuntas. La presente descripción incluye todas las combinaciones de las características individuales presentadas.
- 35

Lista de símbolos de referencia

- | | |
|-----|-------------------------------------|
| 1 | Material base de TiAl |
| 2 | Capa de pre-oxidación |
| 3 | Capa de agente adherente |
| 4 | Capa a modo de barrera de difusión |
| 5 | Capa de óxido de aluminio interior |
| 6 | Primera capa en gradiente, interior |
| 7 | Capa de metal base |
| 8 | Segunda capa en gradiente, exterior |
| 9 | Capa de óxido de aluminio exterior |
| 10 | Capa de aislamiento térmico |
| 10' | Capa protectora contra la abrasión |

REIVINDICACIONES

1. Capa protectora para materiales de TiAl para protegerlos contra la oxidación con una secuencia de capas que comenzando en el lado interior en dirección hacia el material de TiAl (1), presenta una capa de óxido de aluminio interior (5), una primera capa en gradiente (6) con aluminio y un metal base con contenido de metal base creciente hacia el exterior con relación al lado superficial, una capa de metal base (7), una segunda capa en gradiente (8) con aluminio y un metal base con contenido de aluminio creciente hacia el exterior con relación al lado superficial y una capa de óxido de aluminio exterior (9).
2. Capa protectora según la reivindicación 1, caracterizada por que la transición entre la capa de óxido de aluminio interior (5) y la primera capa en gradiente (6) está configurada continuamente con un contenido de óxido de aluminio que disminuye desde el lado interior hacia el exterior y un contenido de aluminio creciente, y/o la transición entre la segunda capa en gradiente (8) y la capa de óxido de aluminio exterior (9) está configurada de forma continua con un contenido de óxido de aluminio que aumenta desde el lado interior hacia el exterior y un contenido de aluminio decreciente.
3. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el metal base de la primera y de la segunda capa en gradiente (6, 8) y el metal base de la capa de metal base (7) es un metal que es resistente a la oxidación a temperaturas de hasta 900 °C.
4. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el material base de la primera y de la segunda capa en gradiente (6, 8) y el metal base de la capa de metal base (7) es un metal base que comprende uno o varios elementos, de forma preferida exactamente un elemento del grupo que comprende hierro, cobalto, níquel, cromo, oro, platino, iridio, paladio, osmio, plata, rodio y rutenio.
5. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa protectora presenta sobre la superficie adicionalmente una capa de aislamiento térmico (10) y/o una capa protectora contra la abrasión (10')
6. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa de aislamiento térmico (10) o la capa protectora contra la abrasión (10') comprende óxido de circonio u óxido de circonio parcialmente estabilizado con óxido de itrio.
7. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa protectora contra la abrasión (10') presenta un grosor de entre 5 μm y 50 μm , en particular de 10 μm .
8. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa de aislamiento térmico (10) presenta un grosor superior o igual a 150 μm .
9. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa protectora presenta entre el material de TiAl (1) y la capa de óxido de aluminio interior (5) una capa a modo de barrera de difusión (4), con respecto al metal base u otros componentes de la capa.
10. Capa protectora según la reivindicación 9, caracterizada por que la capa a modo de barrera de difusión (4) está formada por óxido de aluminio de grano grueso, en donde el tamaño de grano está en un margen de entre 10 nm y 1 μm .
11. Capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa protectora entre el material de TiAl (1) y la capa de óxido de aluminio interior (5) comprende asimismo una capa de agente adherente (3), que está formada inicialmente por óxido de aluminio amorfo, que cristaliza durante un subsiguiente tratamiento térmico y/o a una temperaturas elevadas superiores a 400 °C.
12. Capa protectora según la reivindicación 11, caracterizada por que la capa de agente adherente (3) está dispuesta interiormente, en dirección hacia el material de TiAl (1), y la capa a modo de barrera de difusión (4) entre la capa de agente adherente (3) y la capa de óxido de aluminio interior (5), en donde en particular la capa de agente adherente (3) y la capa a modo de barrera de difusión (4) están configuradas como capas en gradación, con un porcentaje creciente de óxido de aluminio cristalino desde dentro hacia fuera.
13. Procedimiento para la producción de una capa protectora sobre un material de TiAl, en particular una capa protectora según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comenzando en el lado interior en dirección hacia el material de TiAl (1), presenta una capa de óxido de aluminio interior (5), una primera capa en gradiente (6) con aluminio y un metal base con contenido de metal base creciente hacia el exterior con relación al lado superficial, una capa de metal base (7), una segunda capa en gradiente (8) con aluminio y un metal base con contenido de aluminio creciente hacia el exterior con relación al lado superficial y una capa de óxido de aluminio exterior (9), mediante deposición física en fase vapor (PVD) o deposición química en fase vapor (CVD).
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que adicionalmente una capa de aislamiento térmico (10) o capa protectora contra la abrasión (10') puede depositarse mediante vaporización por haz de electrones o

inyección por encima, y/o una capa a modo de barrera de difusión (4) y/o una capa de agente adherente (3) se depositan mediante deposición física en fase vapor (PVD) o deposición química en fase vapor (CVD).

- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado por que se aplica una capa de pre-oxidación (2) mediante oxidación específica a una temperatura (T) inferior a 600 °C y con una duración (t) inferior a 15 minutos sobre el material de TiAl, o se configura mediante un proceso electrolítico, con un grosor inferior a 500 nm.

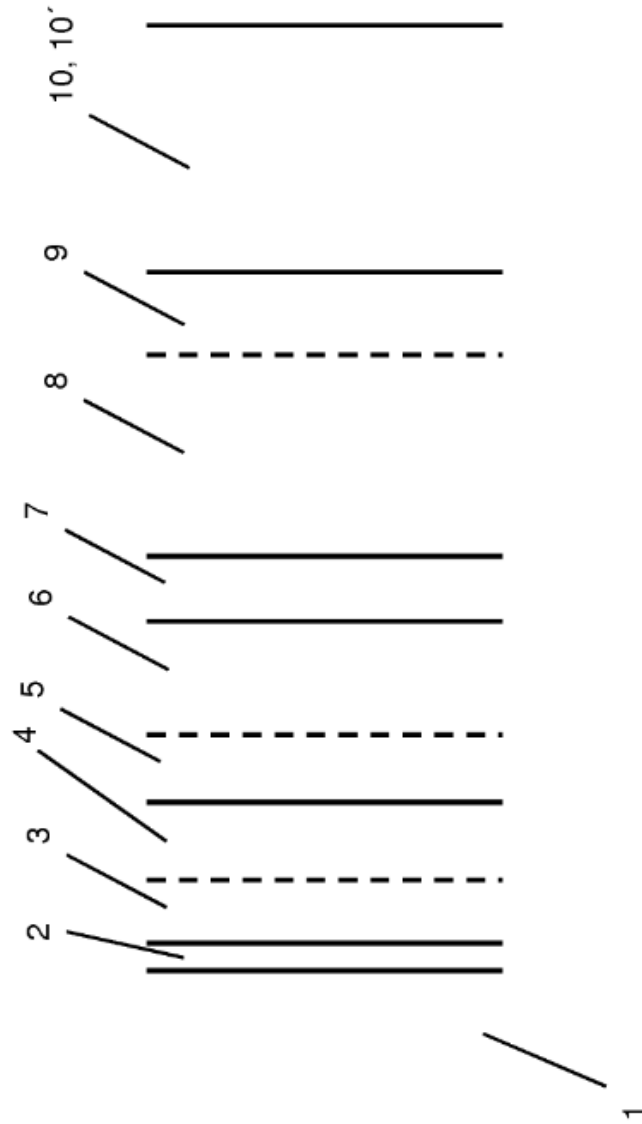


Fig.