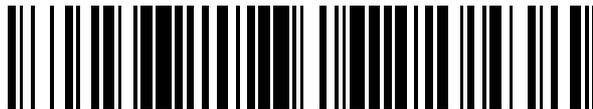


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 745**

51 Int. Cl.:

C23C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2010 PCT/EP2010/064136**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11036246**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2010 E 10763334 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2480699**

54 Título: **Procedimiento para la producción de capas de óxido de zirconio cúbicas**

30 Prioridad:

25.09.2009 US 245750 P

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

26.03.2018

73 Titular/es:

**OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon SZ, CH**

72 Inventor/es:

**RAMM, JÜRGEN y
WIDRIG, BENO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 660 745 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

Procedimiento para la producción de capas de óxido de zirconio cúbicas

5 La invención se refiere a procedimientos para la producción de capas de óxido de zirconio, así como a capas y/o a sistemas de capas que contienen óxido de zirconio. La invención se refiere también a productos con capas de óxido de zirconio y a sus aplicaciones.

10 Las capas que se basan en óxido de zirconio son interesantes sobre todo en su configuración cúbica y/o tetragonal, por ejemplo en el campo de la aplicación en pilas de combustible de electrolito sólido.

La conductividad iónica de las capas basadas en óxido de zirconio y su resistencia térmica permiten, no obstante, también el empleo en el campo de los sensores.

15 También en este caso se apuesta preferentemente por la estructura cristalina cúbica, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US_20040084309: el documento describe un sensor que se basa en una capa de Zr-O, que es tetragonal o cúbica y que contiene menos del 5 % en moles de adiciones de la fase monoclinica. La necesidad de la limitación de la fase monoclinica se justifica con que con ello se puede evitar la formación de fisuras durante el esfuerzo por temperatura cambiante, que se produce por los cambios de volumen durante la transición de fases. La fase monoclinica se evita mediante estabilizantes. En la sección 101 también se describe que es ventajoso un pequeño tamaño de grano medio (menor de 2,5 μm) en la capa, ya que se comporta de forma más estable frente a transformaciones de fase. En la sección 103 están indicadas relaciones preferentes de la fase cúbica a la tetragonal (400) para la fase cúbica y (004) y (220) para la fase tetragonal.

25 A causa de las buenas propiedades mecánicas junto con el buen comportamiento de barrera térmica se podrían emplear de forma ventajosa las capas no obstante también en el campo del revestimiento de herramientas, en particular del revestimiento de componentes. A este respecto, se encuentra en primer plano el diseño de sistemas tribológicos. La morfología ajustable junto con la dureza ajustable de las capas y la sencilla combinación con otras capas de óxido se pueden aprovechar para una optimización del desgaste de la pieza de trabajo/componente revestido y el desgaste del cuerpo contrario.

30 En el documento US_20070004589 se describe otra aplicación: allí se emplea una mezcla de Zr-O tetragonal y cúbico con adición de estabilizantes para la aplicación en catalizadores.

35 Las capas basadas en óxido de zirconio se pueden describir con respecto a su composición sobre todo como Zr-O, Zr-O-N, Zr-St-O, Zr- St O-N, refiriéndose St a elementos estabilizantes que contribuyen a la estabilización de la estructura cúbica o tetragonal del ZrO₂. Preferentemente se emplea Y como un estabilizante. En el estado de la técnica se conocen diferentes procedimientos para la producción de capas basadas en óxido de zirconio, que se abordarán brevemente a continuación.

40 a) Capas preparadas con sinterización:

En el documento US_05709786 o en el documento EP_00669901 se describe un proceso de sinterización para la producción de electrolitos sólidos de Zr-O.

45 A este respecto se discute la adición de estabilizantes para aumentar la conductividad iónica del Zr-O, al igual que la cosinterización con polvos metálicos y cerámicos para la producción de contactos junto con el electrolito sólido. De acuerdo con este estado de la técnica se describe como esencial que los polvos con tamaños de grano en el intervalo nanométrico reducen la dependencia de la temperatura de la conductividad iónica y que el pequeño tamaño de los polvos es ventajoso durante el proceso de sinterización y disminuye la temperatura necesaria para la sinterización. Esto se discute sobre todo en el contexto en el que algunos estabilizantes ventajosos para aumentar la conductividad iónica con los tamaños habituales de polvo se pueden sinterizar solo a temperaturas muy elevadas. El documento describe las dificultades de la producción de capas durante el proceso de sinterización y muestra un enfoque de solución por la reducción del tamaño del polvo. Las capas analíticamente no se caracterizan, pero se demuestra la necesidad de que para determinadas aplicaciones es ventajoso hacer adaptables la dureza de capa y otras propiedades mecánicas de la capa de Zr-O en el sistema tribológico.

60 Las capas de Zr-O del documento US 20040084309, que son adecuadas para el empleo en un sensor, se producen así mismo en un proceso de sinterización.

No obstante, en el proceso de sinterización, las elevadas temperaturas necesarias conducen a considerables desventajas. Para reducir las mismas se emplean polvos costosos en el intervalo nanométrico como materiales de partida. En el caso de materiales de alto punto de fusión, las temperaturas de sinterización habituales (alrededor de 1500 °C) se tienen que seguir aumentando para posibilitar el proceso de sinterización. Esto es el caso sobre todo cuando se deben añadir los elementos estabilizantes de alto punto de fusión, tal como se describe en el documento US_05709786. A partir de este documento también es evidente que es importante combinar la capa de electrolito

sólido con otras capas funcionales (por ejemplo, electrodos) o con capas de protección mecánicas y térmicas. Esto quiere decir que para la aplicación es necesario producir un paquete de capas completo con funciones ajustadas entre sí, debiendo estar ajustadas las temperaturas de producción entre sí para conseguir un buen paquete de capas (por ejemplo, problemática de interfaz, estabilidad de capas). A partir del documento también es evidente que las elevadas temperaturas de producción son ventajosas desde el punto de vista de los materiales para la inclusión de estabilizantes, pero que las mismas no son sencillas de realizar y aún son más difíciles de realizar para una combinación de capas.

A esto se añade que las capas producidas por el proceso de sinterización se han de considerar más bien materiales compactos. Con frecuencia aún se tienen que estabilizar (por ejemplo por redes) para que quede garantizada la unión mecánica. Depende de la temperatura de sinterización qué estructura del Zr-O se consiga y son necesarios estabilizantes para conseguir la estructura cúbica o tetragonal. Las fases que se producen en este procedimiento se corresponden en esencia a lo que se puede leer en el diagrama de fases, debido a que los procesos de hecho en esencia transcurren con equilibrio térmico. Existen estabilizantes que se pueden sinterizar solo a temperaturas muy elevadas y, por tanto, técnicamente son difíciles de realizar o no son realizables. Por ello se limita la posible diversidad de capas.

El "acoplamiento" de la capa sinterizada a otros materiales es difícil, debido a que son necesarias diferentes temperaturas para producir un compuesto y el material que se va a unir limita el intervalo de temperaturas. Las capas son frágiles como por ejemplo la porcelana y es prácticamente imposible producir estructuras multicapa. Los tamaños de grano de los materiales producidos están determinados por los de los polvos de partida y el proceso de sinterización. La sencilla aplicación de capas de protección térmicas o electrodos de metal apenas se puede realizar en un proceso.

Los materiales de partida durante la sinterización (tamaño de grano) son de importancia decisiva para producir capas de ZrO₂ cúbicas o tetragonales cualitativamente de alta calidad. En ambos casos se tiene que realizar un gran esfuerzo para garantizar la reproducibilidad en el material de partida. Por tanto, un método de producción mejorado debería garantizar tanto el proceso de producción del material de partida (blanco, *target*) como la constancia en el tiempo de la calidad del material durante el proceso de revestimiento.

b) Capas producidas con proyección de plasma:

En el documento US 20040022949 se desvela una capa de protección frente a desgaste para turbinas de gas de Zr-O cúbico o tetragonal, que se produce por proyección de plasma. Un tratamiento en vapor de agua transforma esta capa en la estructura monoclinica más blanda, que durante el funcionamiento en una turbina de gas se convierte de nuevo en una estructura cúbica o tetragonal. El sentido de este tratamiento adicional de capa es diseñar el comportamiento de rodaje del componente de tal modo que no se desgaste el cuerpo contrario y se adapte la capa blanda. Se usan de nuevo los estabilizantes habituales, indicándose óxido de itrio (Y-O) en el intervalo entre el 0,3 y el 20 % en moles.

En el documento US 20050170200 se describe una capa de protección de barrera térmica que se compone de una capa de adherencia, una capa de Zr-O parcialmente estabilizada y una capa de Zr-O adicional completamente estabilizada. Con ello se combinan las buenas propiedades mecánicas del Zr-O parcialmente estabilizado con las buenas propiedades de protección térmica del Zr-O completamente estabilizado. Las capas se producen mediante proyección de plasma.

La problemática de interfaz mencionada en relación con los procedimientos de sinterización existe también en los procedimientos de proyección térmica. También en este caso es difícil conseguir una buena adherencia entre la capa depositada y el sustrato que se va a revestir. Además es difícil realizar en este procedimiento transiciones graduales entre distintos materiales.

Como en la sinterización, también en la evaporación con haz de electrones (material de crisol con pretratamiento) los materiales de partida son de importancia decisiva para producir capas de ZrO₂ cúbicas o tetragonales cualitativamente de alta calidad. En ambos casos se tiene que realizar un gran esfuerzo para garantizar la reproducibilidad en el material de partida. Por tanto, un método de producción mejorado debería garantizar tanto el proceso de producción del material de partida (blanco, *target*) como la constancia en el tiempo de la calidad del material durante el proceso de revestimiento.

c) Capas producidas mediante evaporación con haz de electrones:

El documento US_20060171813 describe una aplicación de capas de Zr-O sobre álabes de turbina. Sobre una capa densa interna que contiene Zr-O cúbico o Hf-O se aplica otra capa de protección térmica, que se compone de una capa multiestrato, que se compone de Zr-O y un óxido de metal, por ejemplo Ta-O o Nb-O. Las capas se depositan mediante evaporación con haz de electrones.

En el documento US 20080090100 A1 se describe una capa de barrera térmica que se produce mediante evaporación con haz de electrones.

5 En el documento US 05418003 se describe un procedimiento de PVD (evaporación con haz de electrones) que sirve para la producción de capas de barrera térmica a base de Zr-O. Para reducir la salpicadura durante la evaporación se ofrece en el documento US 06042878 A un pretratamiento especial del material de crisol (*ingot*).

10 En el documento US 6586115 se mencionan, sin detallar los procesos, distintos métodos de PVD y CVD para aplicar capas de barrera térmica (TBC). A este respecto se menciona también la evaporación con haz de electrones de óxido estabilizado con itrio.

15 La evaporación con haz de electrones posibilita en principio una buena adherencia, ya que la misma transcurre al vacío y las superficies del sustrato se pueden limpiar y activar mediante el tratamiento con plasma. No obstante, el grado de ionización del material evaporado durante la evaporación con haz de electrones es pequeño, lo que permite la mayoría de las veces solo un crecimiento en forma de columna de las capas, que en caso de capas de protección térmica es deseado, pero que para otras aplicaciones y en cuanto al aspecto de la adherencia es desventajoso. Sería ventajoso el mayor grado de ionización del vapor también en cuanto al aspecto de que permitiría aportar a través de una polarización del sustrato mayor energía en la síntesis de capas y crear con ello mejores condiciones para que se pudiesen conseguir las estructuras tetragonales o cúbicas en el ZrO₂, incluso sin la incorporación de estabilizantes. Pero esto no se ha conseguido hasta ahora ni aquí ni en otros procedimientos de PVD. Otra desventaja importante en este procedimiento es el esfuerzo que se ha de efectuar para conseguir una evaporación en la medida de lo posible sin salpicaduras. Para poder oxidar las capas depositadas por completo, de hecho, se añaden al material de crisol óxidos o se emplean solo óxidos. Ya que los mismos son aislantes, la fusión o sublimación de los óxidos con el haz de electrones no carece de problemas con respecto a salpicaduras, pero también a una separación de la mezcla del material de crisol. Ambas cosas se plasman en una conducción complicada del proceso. Además se tiene que añadir al proceso también oxígeno adicional como gas reactivo para dotar a la capa de suficiente oxígeno.

20 Se ha de considerar otra problemática que en la evaporación con haz de electrones el material se funde bruscamente. Por ello se produce en el crisol un gran gradiente de temperatura que con frecuencia conduce a una rotura del crisol e inutiliza el mismo. Esta problemática se aborda en relación con zirconio en el documento US 06143437. El crisol usado en ese documento comprende ya polvo de óxido de zirconio en fase cúbica.

25 Así mismo, el documento US 20070237971 describe el uso de un blanco con una composición especial de un polvo cerámico, que se desvela para la evaporación con haz de electrones. El método complejo para la producción de este blanco se describe en el documento US 20080088067. Los costes asociados a esto se contraponen, no obstante, a un aprovechamiento rentable del proceso.

30 Se señala de nuevo que las capas que se producen con el procedimiento de haz de electrones permiten la mayoría de las veces solo una morfología en forma de columna de las capas, ya que el grado de ionización del vapor de metal es demasiado reducido para disminuir la movilidad en la superficie del sustrato. Naturalmente, esto limita también la influencia sobre la estructura de capas. El cuidado de la masa fundida es otro punto débil del procedimiento. Debe efectuarse de forma muy cuidadosa y compleja para que no se produzca ninguna separación de la mezcla que se encuentre entonces de nuevo en la composición de la capa. Apenas es posible una evaporación de aleaciones, es decir, se debe aprovechar la evaporación de óxido bastante más difícil en cuanto a la técnica del proceso con adición de oxígeno para conseguir capas medianamente estequiométricas.

d) Capas mediante Deposición Asistida por Haz de Iones, (*Ion Beam Assisted Deposition*, IBAD):

35 En el documento US 20020031686 se desvela, entre otros, un procedimiento de IBAD que permite la producción de YSZ (óxido de zirconio estabilizado con itrio) muy orientado (biaxialmente) sobre una capa de SiO₂. Las figuras muestran para el YSZ los reflejos (200) y (400) en el espectro de XRD. El YSZ sirve en esta aplicación como base de crecimiento para la siguiente capa, en esta aplicación Ce-O, Ru-O y/o LSCO (Óxido de Lantano, Estroncio y Cobalto). El fin es producir óxidos conductivos a partir de estos materiales, para lo que se necesita la base de YSZ. En este documento se indican ejemplos para la producción de capas de YSZ que se depositaron a temperatura de sustrato de 700 °C. Sin ninguna prueba adicional se afirma adicionalmente que el proceso se puede extender a temperaturas menores entre 450 °C y 600 °C. La baja temperatura del proceso es una propiedad o condición deseable en caso de que las capas se deban depositar sobre sustratos ya prefabricados, por ejemplo obleas de Si en el campo de la industria de los semiconductores. El documento US_20020031686 desvela en el espectro de XRD los reflejos (200) y (400) de YSZ en el intervalo 2θ entre 20° y 80°. El procedimiento de IBAD se describe en el documento US_05872080.

40 El procedimiento de IBAD se basa en el bombardeo de superficies, por un lado para la retirada de material, por otro lado para forzar una determinada dirección de crecimiento del material depositado al vacío. A este respecto es problemático que los índices de crecimiento en esta técnica son pequeños y no son adecuados para aplicaciones en las que se debe depositar mucho material en una gran superficie y de forma económica.

Es notable que los reflejos en el documento US_20020031686, para los que se espera la máxima intensidad en el ZrO₂ tetragonal o cúbico (a 28=30° y 50°), prácticamente no son detectables. Esto es un indicio de que en el procedimiento de IBAD por el bombardeo iónico se producen capas muy texturizadas y es cuestionable la magnitud real de las proporciones del YSZ cúbico. Pero también es un indicio de que en este proceso incluso temperaturas de sustrato de, al fin y al cabo, 700 °C no son suficientes para conseguir una clara fase cúbica en el YSZ. Esto es una sustancial limitación en los anteriores procedimientos de PVD: las temperaturas del sustrato en el intervalo entre 200 °C y 600 °C no son suficientes para conseguir la fase cúbica en el ZrO₂.

e) Capas en el procedimiento de PVD combinado (pulverización catódica de metales- evaporación de arco)

En J. Cyviene *et al.*, Surface and Coatings Technology, 180-181 (2004) 53-58 se describe una combinación de pulverización catódica de metales y evaporación de arco. A este respecto se emplea un blanco de Zr para el evaporador de arco y un blanco de Y para la fuente de pulverización catódica de metales. El proceso transcurre con una presión de proceso de 0,2 Pa, añadiéndose al argón oxígeno hasta una máxima presión parcial de 0,08 Pa.

No obstante, el procedimiento combinado descrito en Cyviene_Surf.Coat.Tech_180-181_2004 de pulverización catódica de metales- evaporación de arco aclara algunos problemas que afectan tanto al método de producción como a la capa depositada. El documento aborda la problemática del envenenamiento del blanco de pulverización catódica de metales, es decir describe que al operar el blanco de pulverización catódica de metales se ha de trabajar en el canto con el modo metálico, lo que causa un control complejo del proceso. Tanto el funcionamiento de pulverización catódica de metales como el funcionamiento de arco tienen lugar en el gas de trabajo argón y se añade únicamente oxígeno en pequeñas cantidades. El funcionamiento en oxígeno puro no se describe, pero sin medidas adicionales conduciría a inestabilidades totales en las condiciones descritas: apenas ningún índice durante la pulverización catódica de metales, evaporación de arco inestable debido a oxidación del blanco de arco y del ánodo de arco y, finalmente, interrupción de la descarga del arco de CC.

En Cyviene se describen los problemas en el lado de capa en el procedimiento combinado de pulverización catódica de metales-arco, que se evitan gracias a la presente invención. Se describe que la descarga de arco con el blanco de Zr en argón con adición de oxígeno en la capa sintetizada no conduce a la fase cúbica o tetragonal, sino que se consigue únicamente una estructura monoclinica. Solo gracias a la adición de Y como estabilizante a través del proceso de pulverización catódica de metales se puede detectar el YSZ en la fase cúbica o tetragonal. Esto coincide por lo demás también con las experiencias de los inventores de la presente invención, que, tal como se desvela en el documento US_20080090099_A1 (Tabla 3, V n.º 29), han conseguido producir así mismo ZrO₂ en un proceso de arco estable con atmósfera exclusiva de oxígeno y a presiones sustancialmente mayores, que no obstante tampoco ha podido detectar ninguna estructura cúbica o tetragonal del ZrO₂, muy en contraposición a las estructuras de corindón de "alta temperatura" en el sistema de materiales A1-Cr-O descrito allí.

A partir del Espectro de XRD de Cyviene_Surf.Coat.Tech_180-181_2004 es evidente aún otro hecho. Se observan los picos de Bragg de la fase hexagonal del Y-O y del Zr hexagonal. Estos son componentes de capa que pueden contribuir sustancialmente a inestabilidades de capa en caso de que se produzcan esfuerzos por cambio térmico, como habitualmente es el caso en las aplicaciones como electrolito sólido o capa de barrera térmica.

Estos problemas coinciden también parcialmente con los del IBAD: manifestaciones de envenenamiento del blanco, composiciones de capa que contienen todavía otros componentes de material y que tienen como consecuencia un difícil control de la estructura cristalina de la capa sintetizada a las bajas temperaturas de sustrato entre 200 °C y 600 °C.

Además, como ya se ha señalado anteriormente, los reflejos en el documento US 20020031686 para los que se espera la máxima intensidad en el ZrO₂ tetragonal o cúbico (a 28=30° y 50°) apenas son detectables. Pero con ello está presente muy probablemente solo una proporción muy pequeña de YSZ cúbico.

Además ya se conocen procedimientos para la producción de una capa basada en óxido de zirconio empleando la evaporación de arco reactiva, por ejemplo por:

CYVIENE J ET AL: "Deposition of nanocomposite Zr-ZrO₂ films by reactive cathodic vacuum arc evaporation", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Vol. 118, n.º 1-3, 25 de abril de 2005 (25-04-2005), páginas 238-241, XP025304712, ISSN: 0921-5107, DOI: D01:10.1016/J.MSEB.2004.12.036;

WEIFENG LI ET AL: "Structure and properties of zirconia (ZrO₂) films fabricated by plasma-assisted cathodic arc deposition; Structure and properties of zirconia (ZrO₂) films", JOURNAL OF PHYSICS D. APPLIED PHYSICS, IOP PUBLISHING, BRISTOL, GB, Vol. 40, n.º 8, 21 de abril de 2007 (21-04-2007), páginas 2293-2299, P0201 12358, ISSN: 0022-3727, DOI: D01:10.1088/0022-3727/40/8/S08; o el documento US 2008/090099 A1.

f) Otros procedimientos:

5 El documento US_20060009344 describe la producción de un sustrato de Zr-O que comprende componentes de estructura tanto monoclinica como cúbica del Zr-O y que por tanto es particularmente adecuado para producir una mejor adherencia con la capa de Zr-O cúbico en sí. El procedimiento es un procedimiento de "CVD" de aerosol. De nuevo se da importancia a que los granos tengan tamaños entre 5 nm y 1000 nm y de nuevo se estabiliza el Zr-O con Y-O entre el 4 % en moles y el 8 % en moles.

10 Todos los procedimientos descritos permiten la deducción de que existe una gran necesidad de capas de óxido de zirconio mejoradas con respecto al estado de la técnica así como de que existe una necesidad de un procedimiento económico y técnicamente dominable para la producción de tales capas.

15 Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de indicar procedimientos para la producción de capas de óxido de zirconio que no estén afectados, o que estén afectados en un alcance sustancialmente menor, por los problemas que se han expuesto anteriormente del estado de la técnica.

20 Con la presente invención se debe indicar también un procedimiento para la producción de capas de óxido de zirconio que posibilite controlar, en un amplio alcance y en esencia sin un gran cambio de la composición de capa, la morfología y, en particular, el tamaño de las cristalitas.

25 La presente invención se basa también en el objetivo de desvelar capas de óxido de zirconio que estén presentes en estructura en esencia cúbica y/o tetragonal y que comprendan en comparación con el estado de la técnica en un alcance sustancialmente menor constituyentes que no son óxido de zirconio cúbico u óxido de zirconio tetragonal. Esto se refiere a capas que presentan uno o varios estabilizantes clásicos.

30 Se denominan estabilizantes clásicos en el marco de la presente descripción estabilizantes que están presentes en forma pura a temperatura ambiente y a presión normal como cuerpos sólidos. Son ejemplos de tales estabilizantes clásicos itrio, magnesio, calcio, escandio y/o los metales de las tierras raras del grupo IIIA del sistema periódico. Aquí cabe mencionar también adicionalmente Sr, Ba, Ni, Fe, Co, La, Nd, Gd, Dy, Ce, Al, Bi, Ti, Tb, Eu, Sm. Estos estabilizantes mencionados se encuentran entonces de nuevo como óxidos u óxidos mixtos en la capa sintetizada. En la expresión de los estabilizantes clásicos deben incluirse también las mezclas de los materiales que se han mencionado a modo de ejemplo anteriormente.

35 El objetivo se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Ya se han descrito procedimientos genéricos para la producción de capas en las solicitudes US 20070000772 A1 y US 20080020138 A1 y en este caso se asume que son conocidos. En particular el documento US 20080090099 A1 describe también la producción correspondiente de capas de ZrO₂. El proceso está diseñado de forma tan estable que los blancos de arco se pueden operar con presiones de gas reactivo entre 0,1 Pa y 10 Pa.

40 Sin embargo, a diferencia de los procedimientos descritos allí se adoptan ahora de acuerdo con la invención medidas adicionales para depositar óxido de zirconio en estructura cristalina cúbica y/o tetragonal sobre sustratos.

45 En una primera forma de realización de la presente invención, el objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la producción de una capa basada en óxido de zirconio sobre un sustrato de deposición, con empleo de evaporación de arco reactiva, con corriente de arco pulsada y/o con aplicación de un campo magnético perpendicular al blanco de arco, empleándose un blanco mixto que comprende zirconio elemental y al menos un estabilizante.

50 A este respecto, en una variante de esta forma de realización se produce la capa en estructura cristalina cúbica y/o tetragonal.

55 De acuerdo con la primera forma de realización de la presente invención, por tanto, una medida inventiva consiste en usar para la evaporación de arco un blanco mixto, que comprende zirconio elemental y uno o varios estabilizantes clásicos en la relación de concentración deseada en la capa. Como ha resultado sorprendentemente se puede operar un blanco mixto de este tipo de zirconio-estabilizante mediante una fuente de arco pulsada y/o mediante un campo magnético perpendicular reducido sin problemas a presiones de oxígeno que se encuentran también claramente por encima de 0,1 Pa y que pueden llegar incluso hasta 10 Pa y por encima.

60 En una variante de esta forma de realización, por tanto, se selecciona la presión parcial de oxígeno por encima de 0,1 Pa, preferentemente al menos en 10 Pa.

Las relaciones de concentración del blanco mixto se reproducen en esencia en las relaciones de concentración de las capas aplicadas sobre los sustratos y, de hecho, en esencia independientemente de la presión de oxígeno.

En una variante de esta forma de realización, por tanto, la relación de concentración de óxido de zirconio y estabilizante en la capa se predefine al menos en esencia por la relación de concentración de zirconio elemental y estabilizante en el blanco mixto.

5 Con una concentración de estabilizante suficientemente alta se consigue automáticamente la presencia de la estructura cristalina cúbica y/o tetragonal. En el caso de la presión de oxígeno se puede tratar de una presión parcial o de una presión total.

10 En una variante de esta forma de realización, por tanto, gracias a la selección de la concentración del estabilizante en el blanco mixto se consigue la estructura cristalina cúbica y/o tetragonal.

15 Con ello, en el procedimiento se puede considerar la presión de oxígeno como un parámetro libre con respecto a la composición de capa u se puede ajustar. Por el contrario, distintos experimentos han mostrado que la presión o el flujo de oxígeno se puede considerar, sorprendentemente, un factor influyente decisivo sobre la morfología de capa. Por tanto, los inventores han inventado un procedimiento que posibilita, gracias a la selección de las relaciones de concentración del blanco mixto, una selección de la composición de capa y que en esencia independientemente de esto permite a través de la selección de la presión parcial de oxígeno la selección de la morfología de capa, tal como, por ejemplo, el tamaño de las cristalitas o la cuestión del crecimiento en forma de columna. A este respecto adicionalmente es notable que esto puede tener lugar a temperaturas de sustrato relativamente moderadas.

20 En una variante de esta forma de realización se emplea la presión parcial de oxígeno, como parámetro de ajuste al menos en esencia libre con respecto a la consecución de una estructura cristalina cúbica y/o tetragonal, para la especificación de la morfología de capa.

25 En otra variante de esta forma de realización, que se ha de detallar adicionalmente más adelante, el gas reactivo, aparte de oxígeno, comprende nitrógeno.

30 Como se ha señalado anteriormente, de acuerdo con otra forma de realización de la presente invención se indica el uso de nitrógeno como gas reactivo adicional y la primera forma de realización de acuerdo con la invención, es decir, el uso de un blanco mixto de zirconio que contiene un estabilizante clásico en combinación. Esto posibilita la producción de capas de óxido de zirconio cúbicas y/o tetragonales con menos concentración de estabilizante de lo habitual. Gracias a la presencia de una reducida concentración en ciertas circunstancias de estabilizante clásico se puede ajustar en gran medida de forma dirigida el flujo de gas de oxígeno y, con ello, la morfología de la capa aplicada.

35 La invención se va a describir ahora con detalle y a modo de ejemplo mediante las siguientes ilustraciones, tablas y figuras.

40 Ahora se discute en primer lugar con más detalle una de las posibles aplicaciones para establecer qué requisitos debería cumplir preferentemente un procedimiento correspondiente y/o una capa correspondiente. A este respecto, la enumeración de los requisitos no se ha de entender en esencia acumulativa, pudiendo ser naturalmente ventajoso que se cumplan al mismo tiempo varias de estas propiedades o incluso todas.

45 A continuación se detalla brevemente una particularidad de la instalación de revestimiento usada para los ejemplos de procedimiento, que se debe realizar preferentemente y que conduce a procesos de revestimiento particularmente estables.

A continuación se enumeran a modo de ejemplo distintos procesos de revestimiento.

50 En primer lugar se caracterizan las capas producidas con ello.

Después de la caracterización sigue una discusión e interpretación de las características halladas.

55 Un tema en relación con el uso eventualmente también inventivo de la presente invención se refiere a la producción de un material en forma de capa, que presenta una elevada conductividad de iones oxígeno y es particularmente adecuado para pilas de combustible de electrolito sólido.

60 Una pila de combustible de electrolito sólido típica está descrita, por ejemplo, en S. C. Singhal, Recent Progress in Zirconia-Based Fuel Cells for Power Generation, Fifth International Conference on Science and Technology of Zirconia, 16-22 de agosto de 1992, Melbourne, Australia. A partir de esto se desprende que la capa de electrolito sólido en sí se tiene que dotar a ambos lados todavía de electrodos porosos (cátodo en el lado de aire, ánodo en el lado de combustible) y que entonces necesita aún interconexiones "densas" adicionales para fabricar una pila de combustible completa. Por lo tanto, el diseño de la pila de combustible se basa en un sistema de capas completo que está expuesto a un esfuerzo térmico cambiante intenso. El empleo de la pila en estas condiciones plantea exigencias enormes a la estabilidad de todo el paquete de capas en relación con la evitación de la difusión y la estabilidad de la estructura de capas. Son particularmente importantes la estabilidad química del electrolito sólido y

- 5 su estructura cristalina. Esta estabilidad térmica incluye en particular que no se produzcan o se produzcan menos transformaciones de fases debidas a temperatura en el electrolito sólido. También es importante el control o la evitación de procesos de difusión en el interior de la pila para contrarrestar "manifestaciones de envejecimiento" o pérdidas de rendimiento. Es de gran importancia para la estabilidad de la pila la adaptación de los coeficientes de dilatación térmica entre los distintos materiales de capa que componen la pila.
- 10 A partir de estas consideraciones generales, los inventores llegaron hasta las siguientes exigencias concretas a la capa de electrolito sólido y el paquete de capas total de la pila de combustible y por tanto resulta un uso de acuerdo con la invención de los procedimientos discutidos hasta entonces para la producción de una capa de electrolito sólido en una pila de combustible.
- 15 Si se emplea una capa de óxido de zirconio como capa de electrolito sólido, se debería componer preferentemente sobre todo de ZrO₂ cúbico y/o tetragonal para evitar la transformación de fase en una estructura monoclinica.
- 20 Con el uso de estabilizantes clásicos, su incorporación preferentemente no debería plantear problemas y la libre elección de los estabilizantes clásicos no se debería limitar por el método de producción.
- Por tanto, para una variante del uso de acuerdo con la invención de los procedimientos mencionados se aplica: el estabilizante se selecciona libremente.
- 25 También se deberían poder cambiar tanto la composición de capa como la composición de fase al igual que la morfología de capa preferentemente en esencia de forma independiente entre sí mediante parámetros sencillos de regular del método de producción.
- 30 Por tanto, para una variante del uso de acuerdo con la invención de los procedimientos mencionados se aplica: se ajustan la composición de capa, la composición de fase y la morfología de capa al menos en esencia de forma independiente entre sí mediante regulación de parámetros del proceso de evaporación.
- 35 La morfología de capa y la estructura cristalina de la capa se deberían poder producir preferentemente en un intervalo de temperatura de sustrato entre 200 °C y 700 °C, para que, por un lado, sean compatibles con los materiales de sustrato habituales y, por otro lado, se pueda seleccionar libremente la temperatura de sustrato, de tal modo que sea posible la adaptación a los distintos coeficientes de dilatación en el interior de todo el paquete de capas, es decir, preferentemente se debería poder seleccionar la temperatura de sustrato de tal modo que se compensasen al menos en parte la tensión de tracción y de compresión de las capas individuales, por ejemplo en el centro del intervalo operativo.
- 40 Para los procedimientos de acuerdo con la invención se produce, por tanto, en una variante, la deposición de la capa a una temperatura de sustrato entre 200 °C y 700 °C.
- En otra variante de los procedimientos de acuerdo con la invención se produce la capa como capa en un paquete de capas.
- 45 La morfología de capa de la capa de electrolito sólido se debería poder ajustar preferentemente de morfología densa (*glassy*, vítrea) hasta un crecimiento muy en forma de columna.
- Por tanto, para una variante del uso de acuerdo con la invención de los procedimientos mencionados se aplica: se puede ajustar la morfología de capa de vítrea a en forma de columna.
- 50 Preferentemente debería existir la posibilidad de sintetizar la fase cúbica o tetragonal del ZrO₂ también sin estabilizantes clásicos, bien para el uso como electrolito sólido o bien para el uso como base de crecimiento de la fase cúbica o tetragonal para un YSZ con proporción reducida de estabilizantes clásicos, por ejemplo por motivos de costes de los estabilizantes clásicos.
- 55 Por tanto, para una variante del uso de acuerdo con la invención de los procedimientos mencionados se aplica: la capa de electrolito sólido se produce sin estabilizante.
- Un uso de los procedimientos mencionados está dirigido a la producción de la capa como base de crecimiento para un YSZ.
- 60 Preferentemente deberían ser posibles capas de gradiente sencillas entre la capa de electrolito sólido y los electrodos por un lado así como las interconexiones por otro lado, sin que se tuviese que interrumpir el proceso de revestimiento. En particular, esto significa que se deberían poder realizar preferentemente gradientes entre metales y nitruros de metal, metales y óxidos de metal así como nitruros de metal y óxidos de metal.
- 65 Por tanto, se aplica para otra variante del uso de acuerdo con la invención de los procedimientos mencionados: la capa se produce por un gradiente de la composición de material de capa en dirección de su extensión de grosor,

preferentemente el gradiente es del siguiente modo: de Zr a ZrN, entonces a ZrO entonces a ZrO₂, con libre capacidad de elección de morfología y fase.

5 Las capas multiestrato, que se producen por variación del contenido de oxígeno-nitrógeno, son consideradas por los inventores como de importancia particular.

En una variante de los procedimientos de acuerdo con la invención se produce, por tanto, la capa mediante variación del contenido de oxígeno/nitrógeno como capa multiestrato.

10 A este respecto desempeñan un papel particular las transiciones entre el nitruro de metal y los distintos óxidos de metal, ya que por tanto en un sistema de material se pueden producir capas tanto conductoras como aislantes y se pueden elegir las fases, lo que es ventajoso para la estabilidad tanto mecánica como para la estructural del paquete de capas.

15 Preferentemente debería ser posible una capacidad de conformación libre de la interfaz/capa intermedia para prácticamente todos los materiales.

20 Preferentemente debería existir, tal como se ha mencionado, la posibilidad de conformar todas las capas en un sistema de material que como componente metálico comprende zirconio: Zr a ZrN a ZrO a ZrO₂ con libre capacidad de elección de morfología y fase.

Preferentemente, la conformación de la fase cúbica o tetragonal tiene lugar de forma distinta que en la sinterización a baja temperatura de sustrato muy alejada del estado de equilibrio térmico.

25 Por tanto, resulta la variante de los procedimientos de acuerdo con la invención, según la cual se efectúa la conformación de la fase cúbica o tetragonal alejada del estado de equilibrio térmico.

Puede ser ventajoso si es posible que el sistema de capas de Zr-O se combine con otros óxidos que estén, por ejemplo, adaptados al sustrato.

30 También puede ser ventajosa la posibilidad de la adición de otros óxidos de metal y mezclas para aumentar, por ejemplo, la conductividad iónica.

35 Por tanto, resulta la variante de los procedimientos de acuerdo con la invención, según la cual se incorporan óxidos de otros metales distintos del zirconio en el material de capas.

40 Preferentemente se puede ajustar el tamaño de cristalita de la capa, en particular en el intervalo nanométrico. Este reducido tamaño de cristalita aumenta el transporte iónico a lo largo de los límites de grano en comparación con materiales con tamaños de grano mayores y da como resultado una menor dependencia de la conductividad iónica de la temperatura.

45 Por tanto, se produce un uso de acuerdo con la invención de los procedimientos de acuerdo con la invención para el aumento del transporte iónico a lo largo de los límites de grano, ajustándose el tamaño de cristalita de la capa preferentemente en el intervalo nanométrico.

Preferentemente, los sistemas de capa de electrolito sólido se pueden combinar con, por ejemplo, capas de protección porosas sobre la capa de electrolito sólido.

50 Preferentemente existe la posibilidad del aumento de la estabilidad mecánica y de la consecución de una determinada microestructura mediante adición de Al-O, Cr-O, Al-Cr-O o de otros materiales mecánicamente estables.

En relación con el procedimiento de producción se cumplen preferentemente las siguientes exigencias en cada caso:

55 Preferentemente está disponible un procedimiento que sustituye las altas temperaturas de sinterización por un proceso, en el que son necesarias en el sustrato únicamente temperaturas entre 200 °C y 700 °C.

60 Preferentemente está disponible un procedimiento que permite un acoplamiento sin problemas de varias capas con diferente funcionalidad a la capa de electrolito sólido.

Preferentemente está disponible un procedimiento que condensa el material producido mediante pulvimetalurgia en un compuesto intermetálico y que evapora el mismo de forma reactiva y lo condensa como capa sobre el sustrato.

65 Preferentemente está disponible un procedimiento que conlleva en esencia la independencia del tamaño de los polvos de partida.

Preferentemente está disponible un procedimiento que se puede transferir fácilmente a otros sistemas de material.

Preferentemente está disponible un procedimiento que ofrece una mejor posibilidad de la conformación de interfaz que en la proyección de plasma.

5 Preferentemente está disponible un procedimiento en el que no se producen problemas de regulación como en la evaporación con haz de electrones.

10 Preferentemente está disponible un procedimiento que aplica una tecnología económica, que conduce a una reducción de las salpicaduras en comparación con la proyección de plasma y que permite la extensión sencilla del proceso a óxidos cuaternarios.

15 Preferentemente está disponible un procedimiento que emplea blancos que se pueden producir con métodos convencionales por ejemplo en el procedimiento de pulvimetalurgia o procedimientos de proyección de plasma en las composiciones deseadas para la capa.

Ahora se va a detallar una particularidad de la instalación de revestimiento usada para los siguientes ejemplos, que conduce a un proceso de revestimiento particularmente estable. A diferencia de los procesos que están descritos en los documentos que se han mencionado anteriormente y que afectan sobre todo al problema de la ocupación con óxido en el blanco (cátodo de la descarga de arco) en procesos en el flujo de oxígeno puro, en los ejemplos indicados más adelante se usa una instalación de revestimiento con un ánodo realizado de forma especial y por ello se resuelve otro problema de la evaporación de arco reactiva, que no está asociado directamente a la producción de capas de óxido de zirconio. El experto en la materia sabe que no solamente el blanco, sino también el ánodo de la descarga de arco en el gas reactivo de oxígeno puro se puede ocupar con una capa de óxido. En el documento WO 2009/056173 A1 se describió por tanto una realización especial del ánodo (ánodo hueco), que mantiene conductiva la superficie del ánodo incluso en la condición del funcionamiento de la descarga de arco en el gas reactivo de oxígeno puro. Esto conduce ya a procesos de revestimiento bastante estables. No obstante, con esta descripción se debe desvelar un diseño mejorado de ánodo que es más sencillo de realizar para muchas aplicaciones en la producción y que requiere bastante menos complejidad de mantenimiento. Una forma de realización de este ánodo 20 101 está representada en la Figura 19b. La Figura 19a muestra el ánodo 101 esquemáticamente como constituyente de una instalación de revestimiento con fuente de corriente de arco 107 de la instalación de revestimiento y cátodo de arco 111. El ánodo 101 comprende una hélice calentadora 103 calentable, eléctricamente separada de la masa, que se alimenta por una alimentación eléctrica 109 adicional. La hélice calentadora 103 del ánodo 101 está realizada de forma eléctricamente aislada de la cubierta 105, que se puede colocar en potencia de masa o se puede hacer funcionar de forma flotante y que sirve al menos en parte como superficie de ánodo para la descarga de arco. 25 30 35

Se propone un ánodo para una fuente de evaporación de arco, en particular para la realización de los procedimientos que se han mencionado anteriormente, en particular en sus usos de acuerdo con la invención, que comprende:

- 40 • un cuerpo de ánodo con una superficie de ánodo,
- a lo largo de la superficie de ánodo, una hélice calentadora que está eléctricamente aislada del cuerpo de ánodo,
- 45 • conexiones eléctricamente aisladas del cuerpo de ánodo para la hélice calentadora.

Como muestra la Figura 19b, el ánodo 101 está configurado de tal modo que se deforma durante el cambio de temperatura en tal medida que las capas de óxido que se generan de forma continua sobre la cubierta 105 que forma la superficie del ánodo durante el funcionamiento de revestimiento se desprenden con un cambio de temperatura. 50

En una variante del ánodo, el cuerpo de ánodo está conformado a partir de material de chapa.

Por ejemplo, una instalación de evaporación de arco con un ánodo de este tipo se hace funcionar de tal manera que se expone la superficie de ánodo, para la limpieza al menos parcial de un revestimiento alterante, a un cambio de temperatura causado mediante activación/desactivación de la hélice calentadora, de modo que se deforma la superficie de ánodo y se desprende el revestimiento alterante. 55

Mediante un cambio de temperatura inducido se puede garantizar de este modo una superficie de ánodo que queda siempre libre y conductiva. En la instalación de revestimiento se pueden distribuir algunos de estos ánodos autolimpiantes para garantizar el revestimiento uniforme. En una variante preferente, estos ánodos pueden estar diseñados de tal modo que se pueden emplear también al mismo tiempo como calefactor del sustrato. En otra variante preferente, estos ánodos se pueden proteger por pantallas del revestimiento directo por las fuentes de arco. 60

ES 2 660 745 T3

Los ejemplos de procedimiento que siguen a continuación, que se discuten más adelante, se han llevado a cabo con esta nueva disposición de ánodo, no siendo obligado su empleo para la producción de las capas de óxido de zirconio.

5 En primer lugar se indican ejemplos de la síntesis de capas de ZrO_2 que comprenden fases cúbicas o tetragonales, habiéndose trabajado con el funcionamiento de fuente de forma análoga al documento US 20080020138 A1. Como
10 fuentes de arco se usaron para las capas de adherencia (SL) al igual que para las capas funcionales (FL) las fuentes de arco de la empresa OC Oerlikon Balzers AG con blancos que presentan un diámetro de blanco de 160 mm y un espesor de 6 mm y con un sistema de imanes convencional, tal como se describe por ejemplo en el documento US_20070000772_A1:

Ejemplo 1:

Etapa (A)

15 En primer lugar se realiza una limpieza de los sustratos sobre los que se debe aplicar la capa o el sistema de capas, fuera del sistema de revestimiento. Esta depende del material de sustrato y de su método de producción. La mayoría de las veces se llevan a cabo tratamientos de química húmeda, caldeo en determinadas atmósferas de gas u otros procedimientos conocidos por el experto en la materia. En este caso se llevó a cabo un tratamiento de química
20 húmeda.

Etapa (B)

25 Después de la colocación de las piezas de trabajo en soportes previstos para ello e introducción de los soportes en la instalación de tratamiento con vacío se vacía con bomba la cámara de tratamiento hasta una presión de aproximadamente 0,01 Pa.

Etapa (C)

30 Después, en una primera etapa de pretratamiento con vacío se enciende un plasma de arco de baja tensión respaldado por el calefactor de radiación entre una cámara de cátodo separada por una pantalla con cátodo caliente y las piezas de trabajo con conexión anódica en una atmósfera de argón-hidrógeno, estando caracterizada la etapa de proceso por los siguientes parámetros:

Corriente del arco de baja tensión	150 A
Flujo de argón	50 sccm
Flujo de hidrógeno	300 sccm
Presión de proceso	1,4 Pa
Temperatura de sustrato	se estabiliza en aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	45 min

35 En esta etapa de proceso se conmutan los sustratos preferentemente como ánodo para el arco de baja tensión.

Etapa (D)

40 En esta etapa del proceso se produce el decapado de los sustratos para conseguir una adherencia mejorada de capa con el sustrato. Para esto se hace funcionar el arco de baja tensión entre el filamento y un ánodo auxiliar. Preferentemente se exponen las piezas de trabajo a una tensión de polarización negativa. Los parámetros típicos para esta etapa son:

Flujo de argón	60 sccm
Presión de proceso	2,4 Pa
Corriente del arco de baja tensión	150 A
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	30 min
Tensión de polarización	200 V (para efectos más intensos de decapado hasta 1200 V)

45 (E1)

A pesar de que el óxido se puede depositar directamente sobre el sustrato, en este caso se ha de exponer una secuencia de capas que es particularmente adecuada para unir los óxidos a bases metálicas y que en primer lugar

usa una capa intermedia o capa de apoyo (SL), antes de que se deposite la capa funcional (FL) en sí. Esto consiste en que se deposite una primera capa de ZrN sobre el sustrato.

5 Con ello resulta una variante de los procedimientos de acuerdo con la invención, teniendo el sustrato de deposición una superficie metálica, en el sentido de que se deposita una capa de apoyo sobre la superficie metálica, después la capa sobre la capa de apoyo, estando compuesta la capa de apoyo preferentemente de un metal a excepción de Zr, un nitruro o un óxido, preferentemente de ZrN.

Se usan los siguientes parámetros:

10 operación de 4 blancos de Zr elemental (naturalmente no limitados a este número, un cambio sustancial de la cantidad empleada de blancos naturalmente se debe reflejar en una adaptación de la presión o de los flujos de oxígeno) con, en cada caso, una corriente de arco de 200 A.

15 Se efectúa la regulación de presión total a 3,5 Pa, es decir, se deja entrar nitrógeno de forma regulada a través de los medidores de flujo de tal modo que siempre se ajusta una presión total de 3,5 Pa en la cámara de revestimiento.

20 La polarización de sustrato es de -60 V (siendo posibles intervalos entre -10 V y -1200 V), pulsado de forma bipolar preferentemente con una longitud de pulso negativo de 36 μ s y positivo de 4 μ s, lo que se corresponde con una frecuencia de 25 kHz.

Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	aproximadamente 5 min

(F1)

25 En otra etapa se produce la transición a la capa funcional en sí al añadirse oxígeno a través de los medidores de flujo con los siguientes parámetros de proceso:

Flujo de oxígeno	véase más adelante
Presión de proceso	3,5 Pa (también con regulación de presión total)
Corriente de arco	en cada caso 200 A para los 4 blancos de Zr elemental
Polarización de sustrato	-40 V (bipolar)
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	40 min

30 Si se añade tal como se ha descrito 300 sccm de oxígeno, se obtiene una capa cuya sección de rotura tomada en MEB se reproduce en la Figura 1a y b (véase la muestra 793).

Se produjeron para flujos de oxígeno entre 0 y 400 sccm capas de este modo, que están descritas en la Tabla 1. Las tomas de MEB de los cortes transversales de rotura se realizaron así mismo. Las figuras muestran las siguientes muestras:

- 35 Figura 2: muestra 777 (0 sccm O₂)
- Figura 3: muestra 778 (50 sccm O₂)
- 40 Figuras 4a y b: muestra 779 (200 sccm O₂)
- Figuras 5a y b: muestra 799 (250 sccm O₂)
- 45 Figuras 6a y b: muestra 780 (400 sccm O₂).

El proceso descrito en el ejemplo 1 se basa en el empleo de blancos de arco "puros", es decir, de Zr elemental sin estabilizante clásico, que se han operado en una atmósfera de gas reactivo puro, es decir, sin argón sino en cada caso con N₂ para la producción de Zr-N o con oxígeno para la producción de Zr-O. En las transiciones de capa se trabaja con una mezcla de gases de nitrógeno-oxígeno. El proceso tiene regulación de presión total, es decir, que la adición de oxígeno significa al mismo tiempo retirada de nitrógeno. En la realidad, esto significa que con flujos de oxígeno de hasta aproximadamente 1000 sccm siempre hay aún proporciones de atmósfera de nitrógeno en la

cámara de proceso. En el ejemplo se empleó nitrógeno como adición de gas reactivo decreciente. El uso exclusivamente de oxígeno conduce a partir de un cierto espesor de capa de forma comprobable a una indeseada fase monoclinica con aproximadamente 350 sccm de adición de oxígeno.

5 Ejemplo 2:

10 En una variante del proceso de acuerdo con la invención ahora se van a producir capas en las que se empelan blancos de aleación producidas con pulvimetalurgia (en el ejemplo en cada caso 2 piezas) con una composición del 85 % en átomos de Zr y del 15 % en átomos de itrio (Y) como estabilizante clásico para la síntesis de la capa funcional (véase también la Tabla 2). Para la producción de la capa intermedia o de apoyo se emplearon no obstante además 2 blancos de Zr elementales:

En primer lugar se realizaron de nuevo las subetapas (A) a (D) como se han descrito en el ejemplo 1.

15 Con fines comparativos en primer lugar se debía crear de nuevo una capa sin estabilizante (etapas E1 y F1). Para esto, los dos blancos de Zr(85 % en átomos)/Y(15 % en átomos) se sustituyeron de nuevo por dos blancos de Zr elemental, es decir, se operaron 4 blancos de Zr para producir la capa intermedia.

20 Etapa (E2a)

Esto se realizó con los siguientes parámetros:

Presión total (N2) regulada	3,5 Pa
Corriente de arco	200 A por blanco
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	aproximadamente 5 min

25 Etapa (F2a)

Después se depositó como capa una capa pura de Zr-O (sin Y), para la cual por tanto no se emplearon blancos de Zr-Y, es decir, se siguieron operando los 4 blancos de Zr y como en el ejemplo 1 se añadió únicamente oxígeno con un flujo de 350 sccm, es decir, se trabajó con los siguientes parámetros de proceso:

Flujo de oxígeno	350 sccm
Presión total (N2) regulada	3,5 Pa
Corriente de arco de blanco de Zr elemental	en cada caso 200 A para los 4
Polarización de sustrato	-40 V (bipolar)
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	40 min

30 La sección transversal de rotura de la capa (muestra 909) obtenida de este modo está representada en las Figuras 7a y b.

35 Ahora se deben crear en otros ensayos sistemas de capas con estabilizantes de itrio. Para las capas (910 a 912) producidas adicionalmente se modificaron por tanto las etapas (E1) y (F1) del siguiente modo:

Etapa (E2b1)

40 Para esta etapa se dejaron y operaron solo 2 blancos de Zr en la instalación de revestimiento para producir la capa intermedia. Esto se realizó con los siguientes parámetros:

Presión total (N2) regulada	3,5 Pa
Corriente de arco	200 A por blanco
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C
Tiempo de proceso	aproximadamente 7 min

Etapa (E2b2)

45 En esta etapa se produjo una transición a Zr-O-N:

Presión total (N2) regulada	3,5 Pa
Corriente de arco	200 A por blanco
Temperatura de sustrato	aproximadamente 500 °C

ES 2 660 745 T3

Tiempo de proceso aproximadamente 3 min

Rampa de oxígeno de 50 sccm a flujo nominal (200 sccm, 300 sccm o 350 sccm según muestra, véase la tabla 2).

Etapa (E2b3)

5 Conexión de los dos blancos de Zr(85 % en átomos)/Y(15 % en átomos) durante 2 min con una corriente de arco de 200 A. Después desconexión inmediata del blanco de Zr elemental

Etapa (F2)

10 Desconexión de los dos blancos de Zr elementales y realización del revestimiento con los dos blancos de Zr(85 % en átomos)/Y(15 % en átomos) durante otros 80 min y el flujo de oxígeno nominal según la Tabla 2.

15 Para las capas producidas con los flujos de oxígeno entre 200 sccm y 350 sccm según la Tabla 2 se analizaron a su vez las secciones de rotura de capa en MEB. Las figuras muestran las siguientes muestras:

Figuras 8a y b: muestra 911 (200 sccm 02)

20 Figuras 9a y b: muestra 912 (300 sccm 02)

Figuras 10a y b: muestra 910 (350 sccm 02)

25 En otros experimentos, que se han de denominar ejemplo 3, se examinó cómo se puede producir una capa intermedia con buena adherencia con los sistemas de capa que se depositaron ya antes del revestimiento sobre el sustrato con capas de ZrO₂ cúbico o tetragonal. A este respecto, estos sistemas de capas se pueden haber producido tanto fuera del sistema de revestimiento, por ejemplo en otro proceso de revestimiento, o incluso anteriormente en el mismo sistema de revestimiento.

30 En este contexto se examinó una pluralidad de capas que son típicas de aplicaciones como electrodos de metal, como capas de termoprotección, como capas de protección frente a desgaste y para aplicaciones de sensor. A modo de ejemplo, aquí se van a mencionar solo algunas: Al, Cr, Ti, Ta, Zr, TiN, ZrN, TiCN, TiAlN, los óxidos de Al, Cr, Ti, Ta, Zr, óxidos ternarios y cuaternarios.

35 En este ejemplo 3 se debe detallar adicionalmente, pero sin limitación, la formación de capa intermedia sobre una capa de TiCN con posterior deposición de capa funcional de Zr-O.

40 En los ensayos, esta vez se emplearon para la capa funcional de Zr-O dos blancos de aleación con la composición de Zr(92 % en átomos)/Y(8 % en átomos). La capa de TiCN es una capa conocida por el experto en la materia en el campo del revestimiento de herramientas y componentes y se puede presuponer como conocida su producción para el experto en la materia.

45 El acoplamiento a la capa de Zr-Y-O se realiza de tal manera que justo antes del final de la capa de TiCN, es decir en la fase de la evaporación de arco de Ti en la mezcla de gas reactivo de nitrógeno e hidrocarburo (por ejemplo C₂H₂) que transcurre con regulación de presión total se conectan los dos blancos de Zr(92 % en átomos)/Y(8 % en átomos). Después de unos pocos minutos entonces se disminuye en rampa e gas de hidrocarburo y a continuación se desconectan los blancos de Ti para el revestimiento de TiCN. Finalmente se añade, de nuevo después de algunos minutos, oxígeno y se realiza la rampa hasta el flujo necesario de oxígeno.

50 En la Tabla 4 están descritas las capas producidas de este modo. Se produjeron capas con flujos de oxígeno entre 200 sccm y 400 sccm. También de estas muestras se produjeron de nuevo secciones de rotura y se examinaron en el MEB.

Las figuras muestran las siguientes muestras:

55 Figuras 11a y b: muestra 916 (200 sccm 02)

Figuras 12a y b: muestra 913 (250 sccm 02)

60 Figuras 13a y b: muestra 914 (350 sccm 02)

Figuras 14a y b: muestra 915 (400 sccm 02)

65 Ahora se van a indicar todavía algunos ejemplos adicionales de capas que se produjeron basándose en los ejemplos que se han explicado anteriormente, sin que, no obstante, se detallan los parámetros de proceso detallados en cada capa. Los ejemplos de capa únicamente deben documentar que con el procedimiento de producción las capas de Zr-

O se pueden acoplar sin problemas a otros materiales de capa y que demuestran adicionalmente que se puede influir en la morfología y en la estructura de capa o su composición de fase fácilmente con el procedimiento de producción indicado.

5 Las siguientes ilustraciones muestran de estas capas las secciones de rotura que se analizaron en el MEB:

las Figuras 15a y 15b muestran una gruesa capa de Zr-O (muestra 493), que se aplicó sobre una capa intermedia de cromo-óxido de cromo.

10 Las Figuras 16a y 16b muestran la microestructura de una capa de Zr-O producida con dianas de Zr elemental y con un elevado flujo de oxígeno de 600 sccm. Como interfaz se eligió un TiCN delgado de aproximadamente 500 nm.

15 Las Figuras 17a y b muestran la comparación de capas de Zr-O depositadas sobre una capa de TiCN más gruesa de aproximadamente 3,5 μm , operándose 17a (muestra 767) según el documento US_20080020138_A1, 17b (muestra 769) sin embargo pulsada como se describe en el documento US_20070000772_A1.

20 Las Figuras 18a y b (muestra 995) muestran otro análisis de MEB de una rotura en una muestra, en la que se depositó sobre una gruesa capa de CrN una capa funcional de Zr-Y-O mediante blancos de Zr(92 % en átomos)/Y(8 % en átomos).

Las capas producidas con los procedimientos ilustrativos que se han descrito anteriormente se analizaron y se van a describir ahora con más detalle.

25 En primer lugar se discuten las capas del ejemplo 1, que se describen en la Tabla 1. Por un lado, la evaluación se basa en mediciones de XRD con incidencia de haz rasante de 1, lo que prácticamente descarta o reprime mucho con un espesor de capa total de las capas examinadas de aproximadamente 5 μm la influencia de la zona de capa próxima al sustrato y, por tanto, del SL.

30 Para establecer la composición de la capa se llevaron a cabo por otro lado adicionalmente análisis de RBS y ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*, análisis de detección de retrocesos elásticos). También estos resultados se registraron en la Tabla 1.

35 Para la muestra 799 se representó en la Figura 26a a modo de ejemplo un espectro de RBS, que después del análisis indica una composición de capa de $\text{Zr}_1\text{O}_1\text{N}_{0,6}$. Se estableció la relación de nitrógeno y oxígeno para esta muestra con más detalle mediante ERDA. La correspondiente medición está representada en la Figura 26b.

40 Para la muestra 777 (Figura 2) se operaron los 4 blancos de Zr en nitrógeno puro. El espectro de XRD (Figura 20) muestra los picos de Bragg de ZrN con estructura cúbica ($a=4,575 \text{ \AA}$). El análisis de la capa mediante RBS dio una composición que se puede describir con $\text{Zr}_1\text{N}_{1,1}$ y que no indica ningún otro constituyente de capa. La "sobrestoquiometría" del 10 % de nitrógeno se encuentra en el intervalo de error de los elementos ligeros del método de RBS. Este intervalo de error también fue el motivo por el cual para una determinación más exacta de la relación de oxígeno y de nitrógeno (O/N) o (N/O) (resultados así mismo en la Tabla 1) se llevara a cabo un análisis de ERDA para O y N en las muestras.

45 Con la adición de oxígeno de 50 sccm (muestra 778) y 200 sccm (muestra 779) se conserva en esencia la estructura cúbica según el XRD. Para la composición de capa se obtiene una relación de O/Zr de 0,12 con 50 sccm (muestra 778), que aumenta a 0,74 con 200 sccm (muestra 779), es decir, en ambos casos se incorpora oxígeno en la capa adicionalmente al nitrógeno. A pesar de la conservación de la estructura cúbica, no obstante, se produce para ambas muestras un ensanchamiento de los picos de Bragg, que es un indicio de la formación de ZrO cúbico ($a=4,62$) o $\text{Zr}(\text{O},\text{N})$ o $\text{ZrO}_2\text{-x}$ o de mezclas de estas fases. Con 200 sccm existen picos que señalan a pequeñas proporciones de fase ortorrómbica del ZrO_2 aparte de la existencia de la fase cúbica del monóxido de ZrO.

50 A partir de 250 sccm (muestra 799) se produce una formación de la fase cúbica o tetragonal, probablemente una mezcla de fases, lo que aclaran los picos (111) y (200), representados de forma aumentada en el espectro de XRD en la Figura 21. Estas dos fases con tamaños más pequeños de cristalita apenas se pueden separar a base del espectro de XRD.

60 Con 300 sccm aumenta la cristalinidad de esta fase o de esta mezcla de fases, pero que entonces con 400 sccm cambia claramente a la fase monoclinica con proporciones de fases cúbicas o tetragonales. Con el aumento del flujo de oxígeno se produce el aumento de la relación de O/Zr o la reducción de la relación de N/Zr (Tabla 1).

65 Como resultado de estas mediciones se puede decir, en resumen, que con el proceso de revestimiento que se ha descrito anteriormente de la evaporación de arco reactiva empleando blancos de ZrN elemental se puede realizar una transición de ZrN cúbico a mezcla de ZrN cúbico/ZrO cúbico (monóxido) y finalmente a la fase cúbica o

tetragonal o de la mezcla de fases del ZrO₂ cúbico, es decir, que el nitrógeno o el ZrN cúbico actúan como una especie de nuevos "estabilizantes" para conseguir la fase cúbica o tetragonal del ZrO₂.

5 Es particularmente ventajoso el hecho de que se puede conseguir toda la transición únicamente gracias al cambio del flujo de gas de oxígeno con regulación simultánea hasta la presión total, es decir, que se ha desarrollado un proceso muy sencillo para poder producir sin los estabilizantes conocidos hasta ahora en la bibliografía ZrO₂ cúbico o tetragonal.

10 Como otro resultado se puede señalar lo siguiente: por un lado, gracias a la introducción periódica de reducidos flujos de oxígeno se puede generar un sistema multiestrato de ZrN/Zr(O,N) (de forma análoga a la muestra 777/779), que presenta por completo fase cúbica, es decir, que cambia siempre entre ZrN cúbico y Zr(O,N) cúbico.

15 Por otro lado se pueden sintetizar estos sistemas multiestrato también en la zona del flujo de oxígeno donde se encuentra en ese momento la transición entre estabilización de oxígeno y la formación de la fase monoclinica y así se puede generar una estructura multiestrato entre fase cúbica o tetragonal del ZrO₂ (con proporciones de Zr(O,N) cúbico) con o sin proporción de oxígeno. Para ello es una condición, no obstante, que las capas sin nitrógeno se mantengan tan delgadas que aún no se produzca un cambio a la fase monoclinica. La Figura 6a (muestra 780) muestra, a pesar de que se produjo toda la capa con un flujo de oxígeno de 400 sccm, un cambio de morfología después de aproximadamente 1,7 μm de la FL de una estructura densa a una estructura de columna. Este cambio conlleva un cambio de fase de la estructura cúbica o tetragonal a la estructura monoclinica. Es decir, que a lo largo de un tiempo prolongado se puede conseguir un crecimiento cúbico o tetragonal de capa, sin incorporar nitrógeno en la capa (Tabla 1, muestra 780). O dicho en otras palabras: la estabilización de N conduce a que la capa se establezca un tiempo aún por la capa subyacente con contenido de nitrógeno, sin presentar ella misma nitrógeno.

25 Y un aspecto adicional de este enfoque de proceso puede ser importante para la aplicación: La posibilidad de unir bien en cuanto a gradiente a través de una capa de ZrN las capas de Zr-O al sustrato o el sistema de capas subyacente, debido a que con ello se puede conseguir una buena adherencia a sustratos o capas metálicos y se puede realizar un crecimiento de capa basándose en solo un sistema de material.

30 Las figuras de las secciones de rotura de los exámenes de MEB demuestran esto. Por ejemplo, 1b, 4b y 6b muestran la íntima unión de la capa intermedia de ZrN de aproximadamente 500 nm de espesor (SL) a la capa funcional (FL), mientras que 18b señala una adherencia claramente peor, ya que la rampa al alto contenido de oxígeno del ZrO₂ se mantuvo solo durante poco tiempo.

35 El análisis en las capas del ejemplo 1 muestra también un resultado sorprendente: la morfología de capa cambia con el flujo de oxígeno. Mientras que el ZrN (Figura 2) es muy compacto, la capa al principio con la adición de oxígeno pasa a ser de grano muy fino o amorfa (Figuras 3 y 4). El aumento adicional del flujo de oxígeno conduce cada vez más a estructuras verticales más marcadas en el crecimiento de capa (Figuras 5 y 1), que finalmente se convierte en una estructura de columna (Figura 6). Estos resultados permiten por ejemplo aplicaciones, en las que por ejemplo se cubre la fase cúbica más dura con una fase monoclinica más blanda (de forma análoga a la Figura 6) del ZrO₂, para optimizar por ejemplo sistemas tribológicos, tales como procesos de rodaje en álabes de turbinas o en otros componentes en el campo de los motores de combustión con el fin de la reducción del desgaste del cuerpo contrario.

45 Por otro lado, con frecuencia también sería deseable que se pudiera modificar la morfología de capa, sin cambiar a este respecto las fases. Es una condición para esto que se generen fases estables que no son dependientes, o que son al menos en gran medida independientes, del flujo de oxígeno.

50 Esto fue una motivación para los desarrollos de proceso de acuerdo con la invención, que se llevaron a cabo según el ejemplo 2 y cuyos resultados están resumidos en la Tabla 2. En la muestra 909 se trabajó de nuevo con 4 blancos de Zr elementales y se depositó sobre una capa intermedia de nuevo de ZrN de aproximadamente 500 nm una capa de Zr-O-N con un flujo de oxígeno de 350 sccm. El espectro de XRD de esta capa en la Figura 22 muestra claramente los picos de Bragg de la fase monoclinica del ZrO₂. Esto concuerda con los resultados de las capas que se produjeron según el ejemplo 1 y en las que entre un flujo de oxígeno de 300 sccm y 400 sccm se produjo el "cambio" de la fase cúbica o tetragonal a la fase monoclinica. La capa no mostró a pesar de la presión de fondo de nitrógeno (regulación de presión total) ninguna proporción de nitrógeno en la capa según ERDA, es decir, el contenido de N es menor del 1 % en átomos. También esto es coherente con las muestras del ejemplo 1, en las que con 400 sccm ya no se halló N en la capa. La morfología de la capa (Figura 7) es así mismo comparable con la de la muestra 780, al menos en la zona próxima a la superficie, y muestra estructura de columna.

60 Las demás capas en la Tabla 2 se produjeron ahora de modo que se sintetizó la capa intermedia por 2 blancos de Zr puros, mientras que para la capa funcional (FL) se emplearon 2 blancos de Zr(85 % en átomos)Y(15 % en átomos). Ahora se varió el flujo de oxígeno con el fin de cambiar la morfología de capa.

65 Para la muestra 911 (200 sccm) se observa en la Figura 8 una morfología de capa relativamente compacta. Con un aumento adicional del flujo de oxígeno, las capas muestran un crecimiento de columna cada vez más claro

(muestras 912 y 910 en las Figuras 9 y 10). Los espectros de XRD de las muestras con las que se produjo la FL con los blancos de Zr/Y están representados en la Figura 23.

Para todas las capas, independientemente del flujo de oxígeno, se observan los picos de Bragg de la estructura cúbica del ZrO₂. Pocos picos de Bragg con intensidad reducida proceden probablemente de la capa intermedia de ZrN (fase cúbica y hexagonal). Un análisis más detallado de los picos que proceden de la fase cúbica con $2\theta \approx 30^\circ$ y $2\theta \approx 50^\circ$ está indicado en la Tabla 3. A partir de la misma se lee que con un flujo creciente de oxígeno se produce una mayor cristalinidad (cristalitas de mayor tamaño), ya que disminuye la FWHM (FWHM - *Full Width at Half Maximum*, anchura a media altura). Ya que en los espectros no se puede reconocer en ningún lugar la indicación de un pico a $2\theta \approx 43^\circ$ y esto sería típico de la fase tetragonal de ZrO₂ y que se tendría que observar con esta mayor cristalinidad, se puede deducir que en esencia en todas estas muestras están presentes solo fases cúbicas del ZrO₂ y ninguna tetragonal. Aquí también se menciona que a causa del estabilizante clásico incluso con flujos de oxígeno sustancialmente mayores (por ejemplo con 1500 sccm de flujo de oxígeno) se conserva la fase cúbica y no cambia a la fase monoclinica.

Con ello se producen los siguientes resultados importantes a partir de los exámenes. La incorporación de un estabilizante clásico tal como se conoce por procedimientos de sinterización y otros en el blanco que se emplea para la evaporación de arco conduce a la estabilización de la fase tetragonal y cúbica del ZrO₂. Si se emplea Y como estabilizante, esta fase cúbica se consigue con constituyentes de blanco Y de más del 8 % en átomos de forma claramente visible en el XRD. Por debajo de esta concentración se encuentra en la capa una mezcla de fases de fase cúbica y tetragonal (véase los exámenes más adelante). La fase cúbica tampoco cambia con un aumento del flujo de oxígeno, como sería el caso para las muestras según el ejemplo 1. En las capas, a diferencia de las capas según el ejemplo 1, incluso con 200 sccm de flujo de oxígeno ya no se incorpora nitrógeno, a pesar de que se haya regulado a la presión total de 3,5 Pa. En estas condiciones se tiene que asumir por ejemplo para un flujo de oxígeno de 300 sccm un flujo de nitrógeno de aproximadamente 800 sccm para conseguir la presión total de 3,5 Pa, es decir, en esencia se tiene más nitrógeno en la instalación, pero no se incorpora el mismo en el ZrO₂.

En el ejemplo 3 se produjeron ahora de acuerdo con la invención capas de Zr-Y-O-(N) que están descritas en la Tabla 4. Para estos ejemplos se seleccionó una capa "de material extraño", en concreto TiCN como capa intermedia (SL). La transición a la capa de Zr-Y-O-N se realizó de nuevo a través de la regulación de presión total. Pero esta vez se emplearon blancos de Zr(92 % en átomos)-Y(8 % en átomos).

Los resultados de las mediciones de XRD están representados en la Figura 24. Todas las capas indican una fase tetragonal dominante, ya que los picos de Bragg son visibles a $2\theta = 43^\circ$ y la división del pico en aproximadamente $2\theta = 60^\circ$, que no aparece en la fase puramente cúbica. No obstante, no se pueden descartar proporciones de la fase cúbica en estas capas. En la Tabla 5 están indicadas las FWHM de los picos de Bragg con $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 50^\circ$ para los distintos flujos de oxígeno. Por tanto, también para estos exámenes se observa una mayor cristalinidad con un flujo creciente de oxígeno. También con solo el 8 % en átomos de Y en los blancos se estabilizó la capa de modo que incluso con mayores flujos de oxígeno no se generó una fase monoclinica, sino que permaneció estable la fase tetragonal (con eventuales proporciones cúbicas).

Para la muestra 917, cuyo espectro de XRD está mostrado en la Figura 25, y sus parámetros de proceso y análisis que están indicados en parte en la Tabla 4 se aplicó una capa de nitruro de zirconio cúbica marcado, es decir, más gruesa. Esto condujo a una fase predominantemente cúbica de ZrO₂ como muestran los picos marcados en el espectro de XRD de la Figura 25. Se señala que no está presente la división del pico a 60° típica de la fase tetragonal.

Finalmente se van a discutir todavía otros ejemplos de capa que se produjeron según los anteriores procedimientos.

La Figura 15 muestra la sección de rotura de MEB de una capa gruesa de Zr(Y8 % en átomos)O₂ (muestra 493) con estructura tetragonal aplicada sobre una capa intermedia de cromo-óxido de cromo. Para el revestimiento se emplearon blancos de Zr(92 % en átomos)/Y (8 % en átomos) y se revistió con un flujo de oxígeno muy elevado de 1500 sccm. En este proceso no se empleó ninguna regulación de presión total, sino que se trabajó durante la evaporación de los blancos de Zr(92 % en átomos)/Y(8 % en átomos) con un flujo constante de oxígeno.

Esto ilustra que como capa intermedia se puede emplear también un óxido, en este caso el óxido de cromo, para unir entre sí materiales "relacionados". Esto puede ser razonable en el caso en el que se deban adaptar entre sí por ejemplo los coeficientes de dilatación térmica, de los cuales muchos son similares en los óxidos.

En la figura se ve que el elevado flujo de oxígeno lleva la estructura de la columna a una morfología aún menos densa con elevada porosidad y superficie correspondientemente grande. Una superficie de este tipo es particularmente adecuada para aplicaciones en el campo de los sensores, ya que contribuye a la difusión rápida de las especies que se van a detectar y también aumenta la sensibilidad. El espectro de XRD (no representado) muestra los picos de Bragg de la estructura tetragonal con proporciones de la fase cúbica y muestra que incluso sin la regulación de presión total en el nitrógeno se puede producir la fase tetragonal o cúbica.

La Figura 16 muestra la microestructura de una capa de ZrO₂ producida por blancos de Zr elemental y con un flujo de oxígeno así mismo alto de 600 sccm. Como interfaz se eligió un TiCN delgado de aproximadamente 500 nm. De nuevo se reguló únicamente en cuanto al flujo de oxígeno y no a la presión total con presión de fondo de nitrógeno. La capa presenta la fase monoclinica. A pesar de que no tiene la estructura tetragonal o cúbica preferente, es adecuada para la protección de sustratos sobre todo en relación como capa de rodaje a mayores temperaturas para no desgastar el cuerpo contrario.

Las Figuras 17a y b muestran la comparación de capas de ZrO₂ depositadas sobre una capa de TiCN más gruesa de aproximadamente 3,5 µm, haciéndose funcionar 17a (muestra 767) según el documento US 20080020138 A1, sin embargo 17b (muestra 769) de forma pulsada como se describe en el documento US 20070000772 A1. Se usaron blancos de Zr elementales. La microestructura de las capas muestra una clara diferencia. Existe un crecimiento cristalino más intenso en 17b. Para ambas capas, los espectros de XRD (no mostrados) señalan la fase monoclinica.

Las Figuras 18a y b (muestra 995) muestran otro análisis de MEB de una rotura en una muestra, en la que se depositó sobre una gruesa capa de CrN una capa funcional de Zr-Y-O mediante blancos de Zr(92 % en átomos)/Y(8 % en átomos). De nuevo se seleccionó una transición de Cr-N-Zr-Y y entonces durante la regulación de presión total de nitrógeno a 3,5 Pa se añadieron 600 sccm de oxígeno. La morfología de la capa es muy porosa y, por tanto, presenta mucha superficie de capa. La fase tetragonal domina en el espectro de XRD, no pudiendo descartarse proporciones cúbicas.

El procedimiento de acuerdo con la invención se diferencia de forma particularmente clara de otros métodos de la preparación de ZrO₂ (cúbico y/o tetragonal) por el sencillo material de partida y por la posibilidad de influir a través de este material de partida en las propiedades de capa, sobre todo en la composición de fases de la capa o de producirla de forma dirigida.

Es evidente la diferencia con el proceso de sinterización en el que están presentes los materiales en forma de polvo y que se unen a altas temperaturas. Las altas temperaturas son necesarias para producir el material deseado del proceso de sinterización y dependen mucho de las adiciones de materiales extraños, por ejemplo de los materiales de estabilizante y de su concentración. Algunos materiales no se pueden producir o solo en pequeñas cantidades, ya que son necesarias temperaturas de sinterización muy altas. Esto limita la diversidad de material y al mismo tiempo restringe la rentabilidad.

También es evidente la diferencia del procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a la evaporación con haz de electrones, que se confronta tanto con los cambios en la composición de la masa fundida o el material que contiene óxido que se debe sublimar en el crisol, como con la compleja regulación del gas reactivo oxígeno.

El comportamiento es similar al procedimiento de pulverización catódica de metales, que ciertamente es menos problemática que la evaporación con haz de electrones, en lo que se refiere a la evaporación de aleaciones, pero que requiere una complicada regulación del gas reactivo oxígeno para evitar un envenenamiento del blanco. Los procedimientos que combinan evaporación de arco con pulverización catódica de metales y que emplean blancos elementales resuelven este problema así mismo de forma no satisfactoria. No pueden operarse con gas reactivo de oxígeno puro, ya que entonces se envenena, por un lado, el blanco de pulverización catódica de metales y, por otro lado, el blanco de arco y el ánodo de la descarga de arco se cubre con una capa de óxido e interrumpe la descarga. Es cierto que esta problemática no es abordada en la publicación, pero se desprende de la conducción del proceso que no se trabaja en una atmósfera pura de oxígeno, sino que se añade solo oxígeno al gas de trabajo argón.

De acuerdo con la invención, a diferencia del procedimiento combinado descrito en la bibliografía, se emplean blancos mixtos para la producción de las capas de Zr-Y-O₂. Estos blancos se pueden producir en una tecnología conocida, por ejemplo en pulvimetalurgia en el procedimiento de HIP. Con este procedimiento es posible compactar materiales con puntos de fusión muy diferentes entre sí, sin que se requiera una fusión como en la sinterización. Los materiales están presentes todavía como materiales separados en el blanco después del procedimiento.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con una forma de realización es que estos materiales presentes de forma separada durante el funcionamiento en el oxígeno o en la mezcla de nitrógeno-oxígeno bajo la acción del arco en movimiento sobre el blanco se alean unos con otros. Ya que las temperaturas en el pie del arco pueden ser tan altas como algunos 1000 °C, con ello se pueden fundir tanto materiales de alto punto de fusión como Zr con distintas concentraciones de estabilizantes, por ejemplo con Y entre el 1 % en átomos y el 25 % en átomos sobre la superficie del blanco directamente antes de la transición a la fase vapor.

Llevar a cabo este proceso en gas argón conduciría a una pluralidad de salpicaduras. En oxígeno o en la mezcla de nitrógeno-oxígeno como gas reactivo, no obstante, se pueden unir bien entre sí esos materiales diferentes en cuanto al punto de fusión. El proceso de aleación en la superficie del blanco crea una gran libertad en la selección del material de partida para la producción del blanco, ya que se pueden usar polvos con tamaños de grano medios entre 1 µm o menos y 100 µm y más. Con ello se obtiene una variante de los procedimientos de acuerdo con la invención al no emplearse ningún gas de trabajo, tal como argón.

El pulsado de las fuentes de arco de acuerdo con el documento US 20070000772 A1 acelera este proceso de aleación o proceso de acondicionado en la superficie del blanco. Los tamaños de grano del blanco no se encuentran de nuevo en la capa depositada, ya que en primer lugar se produce el acondicionado sobre la superficie del blanco y solo después tiene lugar la evaporación.

5 Como se ha discutido anteriormente, se puede controlar el tamaño de cristalita a través de parámetros de proceso fácilmente accesibles tales como flujo de oxígeno, temperatura de sustrato y gracias a la selección de capas intermedias.

10 Los blancos que se van a usar para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir también mediante proyección de plasma al emplear gases organometálicos como precursor para la deposición de los componentes de capa metálicos sobre una base de blanco. La ventaja de este procedimiento de producción de blanco es que a través de la concentración del precursor se deposita solo en cada caso una aleación. A este respecto es desventajosa la mayor porosidad del blanco proyectado con plasma frente a los producidos en el
15 procedimiento de HIP, que no obstante en principio en el procedimiento de acuerdo con la invención se domina en una atmósfera de oxígeno pura.

En resumen se puede decir que a diferencia del anterior estado de la técnica, los blancos de arco aleados proporcionan una reproducibilidad insuperada el material de partida y la combinación del funcionamiento de los blancos en atmósfera de oxígeno en la condición límite de una capacidad de elección prácticamente libre de la mezcla de gas reactivo nitrógeno-oxígeno permite tanto la adaptación de la morfología de capa como la predefinición de las fases de capa.

20 A continuación se van a enumerar de nuevo las ventajas más importantes de la presente invención, ordenadas por procedimiento y capas.

Procedimiento

30 El procedimiento de la evaporación de arco reactiva de blancos mixtos de Zr con adición de otros materiales, tales como por ejemplo estabilizantes St, por ejemplo Y, es adecuado para una síntesis sencilla y económica de óxido de Zr-St cúbico o tetragonal.

35 El procedimiento permite el uso de blancos con una relación de concentración correspondiente a la composición deseada de capa. Tales blancos se pueden producir de forma económica por ejemplo mediante prensado isostático en caliente (HIP) o proyección de plasma. En la proyección de plasma se puede depositar ya la aleación metálica deseada para el blanco, es decir, por ejemplo en la relación Zr96/Y4 Zr92/Y8, Zr90/Y10, Zr85/Y15.

40 El procedimiento permite la combinación con la síntesis de diferentes materiales de capa en el mismo sistema de revestimiento y en la misma etapa del proceso.

El procedimiento permite transiciones graduadas entre distintos materiales con el fin de la adherencia mejorada entre sí, la adaptación de las propiedades de capa y la adaptación dirigida de las propiedades de capa tales como morfología, tamaño de cristalita, estructura de cristalita o composición de fases.

45 El empleo de un ánodo de arco, que se mantiene conductor por ciclos de cambio de temperatura (conexión y desconexión) junto con las deformaciones mecánicas causadas por ello, que conducen al desprendimiento de las capas oxidicas, contribuye ventajosamente a la estabilización de la evaporación de arco en atmósfera de oxígeno.

50 Con regulación de presión total al nitrógeno, gracias al ajuste de los flujos de oxígeno se pueden sintetizar las distintas fases del ZrO₂. El nitrógeno parece posibilitar en cierto sentido una estabilización de la fase tetragonal o cúbica.

55 La adición de estabilizantes al blanco en una concentración determinada conduce en esencia a una capa sintetizada con la misma concentración, es decir, no es necesaria una complejidad de regulación como es el caso de la evaporación de los materiales de blancos elementales independientes. La concentración de los estabilizantes determina en esencia las fases de la capa sintetizada o de su composición en fases.

60 En caso de que se usen estabilizantes clásicos, con conservación de la fase o de la mezcla de fases se puede controlar el tamaño de cristalita y la morfología de la capa a través del flujo de oxígeno y la temperatura de sustrato, es decir, que las fases a lo largo de un amplio intervalo son independientes del flujo de oxígeno.

65 La combinación en el uso de blancos de Zr elemental y blancos de aleación, que adicionalmente al Zr contienen estabilizantes sólidos, también posibilita transiciones graduadas entre capas de Zr-O y capas de Zr-Y-O, en las que el contenido de Y de la capa se puede variar entre 0 y el contenido de Y del blanco de aleación o, naturalmente, también en sentido inverso. Es un ejemplo la síntesis de una capa de ZrO₂ cúbica que contiene estabilizantes y en la que entonces tiene lugar una transición graduada al óxido de zirconio sin estabilizantes, es decir, a partir de un

cierto espesor sin estabilizantes, la estructura cúbica dura se une con la estructura monoclinica blanda, que entonces puede servir por ejemplo como capa de rodaje.

El procedimiento permite la incorporación de materiales estabilizantes a través de la fase gas, por ejemplo el ejemplo discutido exhaustivamente del nitrógeno. La incorporación de estos materiales, no obstante, también se puede ampliar al dejarse entrar gases reactivos adicionales (a nitrógeno y/o oxígeno), que entonces se incorporan del mismo modo en la capa. Son ejemplos de ello: hidrocarburos, silanos, hidrógeno, boranos, compuestos ciano. La adición de tales gases adicionales se puede realizar también al gas reactivo de oxígeno puro, en caso de que no tenga lugar ninguna regulación de presión total del fondo de nitrógeno.

La posibilidad de producir con este procedimiento transiciones graduadas entre distintos materiales de capas es de particular importancia en la adaptación de los materiales de capa con respecto a los coeficientes de dilatación térmica (transiciones graduadas entre metales, nitruros de metal, carbonitruros de metal, óxidos de metal). Esta posibilidad de graduación permite resolver el problema hasta ahora no resuelto de la buena adherencia de capa sobre bases metálicas.

La posibilidad de la graduación permite además también la adaptación de las conductividades térmicas de las capas. Las mediciones han dado para una capa de Zr-Y-O estabilizada de forma cúbica conductividades térmicas de 1,8 a 2,5 W/(mK) (dependiendo de la morfología). Esta conductividad térmica es menor que la de otras capas de óxido, por ejemplo de Al-Cr-O (3,2...), que se produjeron así mismo con evaporación de arco reactiva. Esto permite la adaptación de transiciones térmicas en sistemas de capas.

Las posibilidades de influencia de acuerdo con la invención sobre la morfología de capa y la composición de fase permite también el ajuste de propiedades mecánicas tales como dureza y tenacidad de capa.

El uso de blancos de aleación no conduce a diferencia del estado de la técnica en esencia a ninguna separación de la mezcla de los componentes de blanco en la capa, es decir, la composición del blanco se vuelve a encontrar también en esencia en la capa y proporciona tamaños de cristalita en la capa que son independientes del tamaño de cristalita en el material del blanco.

El procedimiento reduce considerablemente la salpicadura del material del blanco como aparece en otros procedimientos al transformar en polvo en el material de partida (blanco) en esencia hasta dar compuestos intermetálicos en la superficie del blanco.

El procedimiento simplifica y posibilita la introducción de prácticamente todos los estabilizantes y dopajes, que contribuyen a un aumento de la conductividad iónica, por ejemplo de los estabilizantes que se desvelan en el documento US_05709786. Esto puede tener lugar de forma sencilla y prácticamente sin limitación de material.

El tamaño de cristalita de la capa se puede ajustar de forma independiente del tamaño de grano usado del polvo usado en el blanco.

El procedimiento de vacío junto con el uso de los blancos producidos a partir de polvos puros reducen las impurezas de la capa por otras sustancias a por debajo del 1 % en átomos.

El proceso de aleación sobre el blanco habitualmente transcurre de forma rápida y por norma general no perjudica la calidad de la capa intermedia. Pero también se puede separar, en caso necesario, de la deposición de capa sobre los sustratos por el empleo de pantallas delante del blanco.

Ventajas de las capas de óxido de zirconio (denominadas en lo sucesivo capas):

Las capas pueden presentar fases cúbicas o tetragonales, a pesar de que no tengan proporciones de "estabilizantes clásicos", por ejemplo Y, en la capa.

La fase cúbica o tetragonal de la capa se puede hacer crecer sobre una capa de base cúbica. Es particularmente ventajoso el crecimiento sobre capas de base de fase cúbica que contienen en esencia Zr como constituyente metálico, por ejemplo ZrN cúbico, ZrO cúbico o ZrO₂ cúbico o tetragonal.

Las capas de distinta fase o composición de fases pueden presentar una transición graduada a la capa de base, que se refleja en un gradiente de N-O y cuyo perfil de profundidad se puede comprobar en el interior de la capa por ejemplo mediante SIMS.

La fase de la capa o su composición de fase se conserva en esencia en el intervalo de temperatura de sustrato entre 200 °C y 700 °C. Cambia únicamente el tamaño de cristalita, es decir, a temperatura más baja la capa se convierte en cristalina fina o amorfa y obtiene cristalitas de mayor tamaño con una mayor temperatura de sustrato. De este modo se pueden producir capas con tamaños de cristalita en el intervalo nanométrico, pero también tamaños de cristalita hasta 100 nm y superior.

- 5 Las capas de ZrO₂ sintetizadas son subestequiométricas con respecto al oxígeno, detectable por un análisis de RBS. Aquí se señala que en este análisis de RBS también se tiene en cuenta que los elementos Zr e Y en el espectro no se pueden separar sin más, pero que esto se ha tenido en cuenta en la estimación, al igual que la distinta valencia de Zr (ZrO₂) e Y(Y₂O₃) durante la formación de óxido, de tal forma que incluso al tener en cuenta estos efectos está presente todavía una subestequiometría del oxígeno con respecto al Zr.
- Las capas presentan las salpicaduras metálicas típicas de la evaporación de arco que se componen sobre todo del Zr de alto punto de fusión y que no están oxidadas por completo.
- 10 Con las propiedades que se han descrito anteriormente, las capas producidas con el procedimiento de acuerdo con la invención son muy adecuadas para las más diversas aplicaciones.
- De acuerdo con la presente invención se usan tales capas producidas mediante evaporación de arco preferentemente como electrolitos sólidos en pilas de combustible.
- 15 A causa de las buenas propiedades de conducción iónica, las capas se pueden emplear muy bien en sensores.
- Como se ha discutido anteriormente, las capas producidas de acuerdo con la invención forman capas de termobarrera muy buenas y se pueden emplear así para la protección de herramientas y componentes, tales como por ejemplo álabes de turbinas y turbocargadores. Además, las capas de óxido de zirconio de acuerdo con la invención se pueden emplear ventajosamente como capa de protección frente a soldadura a alta temperatura para herramientas y en particular para herramientas de corte, tales como por ejemplo placas de corte rotatorias y perforadoras.
- 20 En el marco de la presente solicitud se ha presentado un procedimiento para la producción de capas de óxido de zirconio con el que, cuando se emplean las capas de óxido de zirconio como capa de electrolito sólido, esta capa de electrolito sólido se puede unir sin problemas con otras bases y/o capas mediante transiciones graduadas.
- Por el procedimiento presentado son posibles cambios específicos de la morfología de capa sin cambios de fase de forma sencilla.
- 30 Por otro lado, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención mediante un simple cambio del flujo de oxígeno se puede cambiar la fase de la capa, por ejemplo de cúbica a monoclinica.
- 35 Se ha mostrado que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular cuando se usa un estabilizante clásico, se puede cambiar de forma dirigida el tamaño de cristalita mediante cambio del flujo de oxígeno y/o de la temperatura de sustrato.
- En el marco del procedimiento inventivo presentado es posible incorporar estabilizantes clásicos, que incluso poseen un alto punto de fusión, en la capa a temperaturas de sustrato sustancialmente reducidas.
- 40 Se ha mostrado que en el marco del procedimiento inventivo se pueden generar estructuras multistrato con bicapas en el intervalo nanométrico. Son ejemplos de tales bicapas transiciones de ZrN/ZrO_x, transiciones de ZrO/ZrO₂, transiciones de ZrO₂ (trigonal o cúbico) /ZrO₂ (monoclinico).
- 45 Se ha mostrado que los materiales de partida necesarios para el procedimiento son sencillos de fabricar y son de manejo sencillo.
- Además, se ha mostrado que con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden realizar capas en esencia sin constituyentes indeseados.
- 50 Además, se ha mostrado que en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se puede trabajar con presiones parciales de oxígeno que son mayores de 0,1 Pa.
- 55 Finalmente se señala también la posibilidad de producir con ayuda del procedimiento no solo capas de óxido de zirconio cúbico, sino también tales polvos. Para esto se puede seleccionar por ejemplo la presión total en la instalación de evaporación de arco tan alta que, a causa de la longitud de recorrido libre media muy reducida, una gran parte del material no alcanza el sustrato que se va a revestir, sino que permanece como polvo en la cámara.
- 60 Otra posibilidad sería ocupar los sustratos antes del revestimiento con una capa sacrificial fácil de retirar, de tal modo que la misma se pueda retirar junto con la capa de óxido de zirconio aplicada posteriormente. Como capa sacrificial es adecuada, por ejemplo, una delgada capa de grafito, que se puede aplicar fácilmente mediante pulverización.

9. Tablas

Tabla 1:

Muestra	Sistema de capas	Flujo de oxígeno [sccm]	Blancos	Fases cristalinas en FL	Composición del FL $Zr_xO_yN_z$
777	ZrN	0	SL: 4xZr	ZrN (F cúbico)	x = 0 y = 1,1
778	SL: ZrN FL: Zr-O-N	50	SL: 4xZr FL: 4xZr	ZrN (F cúbico) o ZrO (F cúbico)	x = 0,12 y = 1,12 (N/O = 9,3)
779	SL: ZrN FL: Zr-O-N	200	SL: 4xZr FL: 4xZr	ZrN (F cúbico) o ZrO (F cúbico)	x = 0,74 y = 1,26 (N/O = 1,7)
799	SL: ZrN FL: Zr-O-N	250	SL: 4xZr FL: 4xZr	ZrO ₂ /Zr-O- N (F cúbico)	x = 1 y = 0,61 (N/O = 0,6)
793	SL: ZrN FL: Zr-O-N	300	SL: 4xZr FL: 4xZr	ZrO ₂ /Zr-O-N (F cúbico)	x = 1,19 y = 0,52 (N/O = 0,4)
780	SL: ZrN FL: Zr-O-N	400	SL: 4xZr FL: 4xZr	ZrO ₂ (monoclínico) Zr-O-N (cúbico)	x = 2,05 y = 0 (N/O = 0)

5 Leyenda:

FL ... capa funcional

SL ... capa intermedia, capa de base

10

Tabla 2:

Muestra	Sistema de capas	Flujo de oxígeno [sccm]	Blancos	Fases cristalinas en FL	Composición del FL Zr_xO_y
909	SL: ZrN FL: Zr-O-(N)	350	SL: 4xZr	Zr-O (monoclínico)	x = 1,9
911	SL: ZrN FL: Zr-Y-O- (N)	200	SL: 2xZr FL: 2xZr (85 % en átomos) /Y (15 % en átomos)	Zr-Y-O (cúbico)	x = 1,85
912	SL: ZrN FL: Zr-Y-O- (N)	300	SL: 2xZr FL: 2xZr (85 % en átomos) /Y (15 % en átomos)	Zr-Y-O (cúbico)	x = 1,80
910	SL: ZrN FL: Zr-O-(N)	350	SL: 2xZr FL: 2xZr (85 % en átomos) /Y (15 % en átomos)	Zr-Y-O (cúbico)	x = 1,80

Tabla 3:

Muestra	Sistema de capas	Flujo de oxígeno [sccm]	FWHM (2θ = 30°)	FWHM (2θ = 50°)	Estimación del tamaño de cristalita [nm]
909	SL: ZrN FL: Zr-O-(N)	350	0,34	0,37	60
911	SL: ZrN FL: Zr-Y-O- (N)	200	0,42	0,60	32
912	SL: ZrN FL: Zr-Y-O- (N)	300	0,40	0,49	40
910	SL: ZrN FL: Zr-O-(N)	350	0,36	0,44	50

Tabla 4:

Muestra	Sistema de capas	Flujo de oxígeno [sccm]	Blancos	Fase cristalina en FL	Composición del FL $Zr_xO_yN_z$
916	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	200	SL: 4xTi FL: 2xZr (92 % en átomos) / Y (8 % en átomos)	ZrO2 (tetragonal, eventualmente también fase cúbica)	x = 1,1 y = 0,4 (N/O = 0,39)
913	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	250	SL: 4xTi FL: 2xZr (92 % en átomos) / Y (8 % en átomos)	ZrO2 (tetragonal, eventualmente también fase cúbica)	x = 1,80 y = 0,07 (N/O = 0,04)
914	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	350	SL: 4xTi FL: 2xZr (92 % en átomos) / Y (8 % en átomos)	ZrO2 (tetragonal, eventualmente también fase cúbica)	x = 1,95 y = 0 (N/O = 0)
915	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	400	SL: 4xTi FL: 2xZr (92 % en átomos) / Y (8 % en átomos)	ZrO2 (tetragonal, eventualmente también fase cúbica)	x = 1,80 y = 0 (N/O = 0)
917	SL: ZrN FL: Zr-Y-O-(N) con transición marcada de ZrN		250SL: 4xTi FL: 2xZr (92 % en átomos) / Y (8 % en átomos)	ZrO2 (sobre todo fase cúbica, eventualmente proporciones de fase tetragonal)	x = 1,80 y = 0,1 (N/O = 0,06)

Tabla 5:

Muestra	Sistema de capas	Flujo de oxígeno [sccm]	FWHM ($2\theta = 30^\circ$)	FWHM ($2\theta = 50^\circ$)	Estimación del tamaño de cristalita [nm]
916	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	200	2,09	2,30	5
913	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	250	0,90	1,09	11
914	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	350	0,44	0,63	30
915	SL: TiCN FL: Zr-Y-O- (N)	400	0,46	0,70	25
917	SL: ZrN FL: Zr-Y-O-(N) con transición marcada de ZrN	250	1,03	1,21	10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de una capa basada en óxido de zirconio sobre un sustrato de deposición, con empleo de evaporación de arco reactiva, con corriente de arco pulsada y/o con aplicación de un campo magnético perpendicular al blanco de arco, caracterizado por que se emplea un blanco mixto que comprende un zirconio elemental y al menos un estabilizante.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la capa se produce en estructura cristalina cúbica y/o tetragonal.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la presión parcial de oxígeno se selecciona por encima de 0,1 Pa, preferentemente al menos en 10 Pa.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se preddefine la relación de concentración de óxido de zirconio y estabilizante en la capa al menos en esencia por la relación de concentración de zirconio elemental y estabilizante en el blanco mixto.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que mediante selección de la concentración del estabilizante en el blanco mixto se consigue la estructura cristalina cúbica y/o tetragonal.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la presión parcial de oxígeno, como parámetro de ajuste al menos en esencia libre con respecto a la consecución de la estructura cristalina cúbica y/o tetragonal, se emplea para la predefinición de la morfología de capa.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el gas reactivo, aparte de oxígeno, comprende nitrógeno.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la producción de la capa como capa en un paquete de capas.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la capa se produce mediante variación del contenido de oxígeno/nitrógeno como capa multiestrato.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la deposición de la capa se realiza a una temperatura de sustrato entre 200 °C y 700 °C.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la conformación de la fase cúbica o tetragonal se realiza alejada del estado de equilibrio térmico.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se incorporan óxidos de metales distintos de zirconio en el material de capa.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, teniendo el sustrato de deposición una superficie metálica, caracterizado por que se deposita una capa de apoyo sobre la superficie metálica, después la capa sobre la capa de apoyo, estando compuesta la capa de apoyo preferentemente de un metal a excepción de Zr, un nitruro o un óxido, preferentemente de ZrN.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que no se emplea ningún gas de trabajo, tal como argón.
15. Uso del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 para al menos uno de los siguientes fines:
- la producción de la capa como base de crecimiento para un YSZ;
 - para el aumento del transporte iónico a lo largo de los límites de grano, ajustándose el tamaño de cristalita de la capa preferentemente en el intervalo nanométrico;
 - la producción de una capa de electrolito sólido en una pila de combustible, en la que se aplica preferentemente al menos una de las siguientes características:
- el estabilizante se selecciona libremente;
 - se ajustan la composición de capa, la composición de fase y la morfología de capa al menos en esencia independientemente entre sí mediante regulación de parámetros del proceso de evaporación;

ES 2 660 745 T3

- se puede ajustar la morfología de capa de vítrea a en forma de columna;
- se produce la capa de electrolito sólido sin estabilizante;
- la capa se produce con un gradiente de la composición de material de capa en dirección de su extensión de grosor, se prefiere el gradiente de Zr a ZrN, a ZrO a ZrO₂, con libre capacidad de elección de morfología y fase.

5

Figura 1a

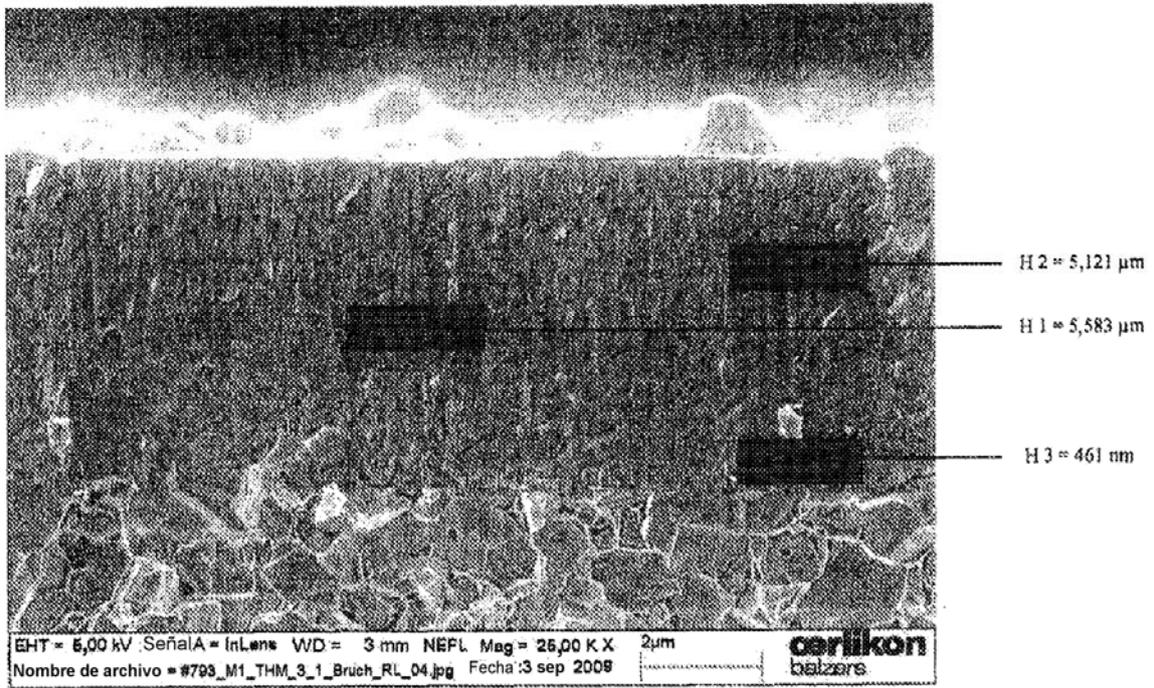


Figura 1b

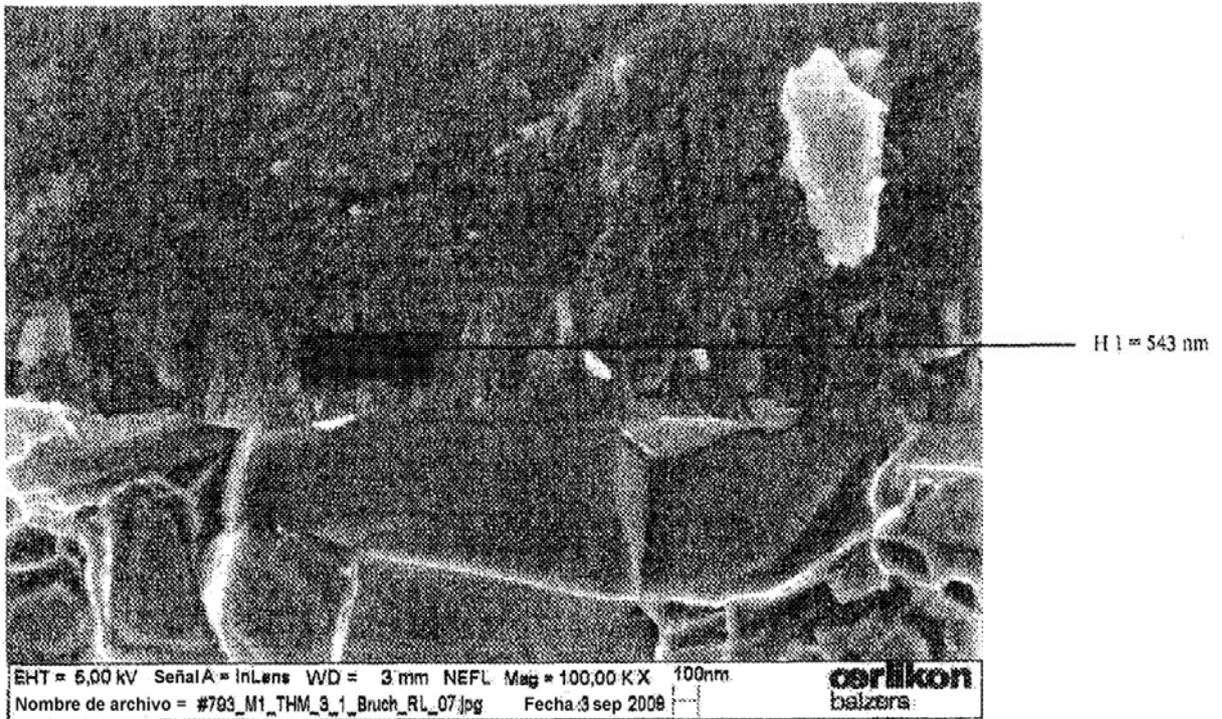


Figura 2

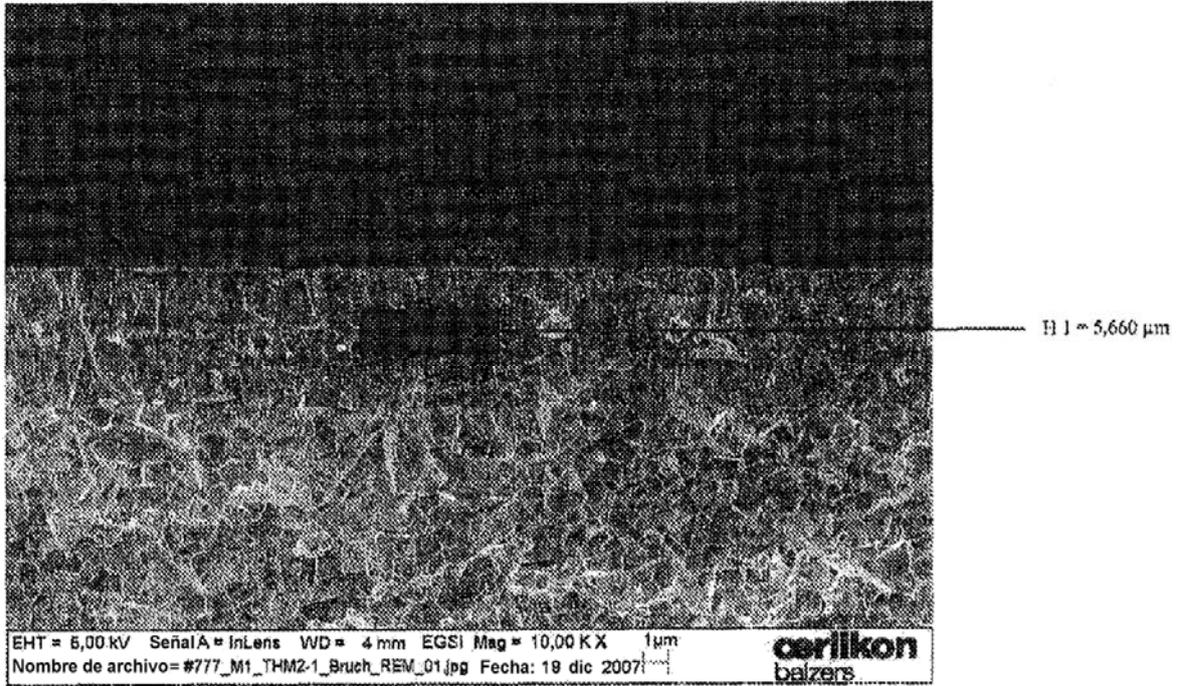


Figura 3

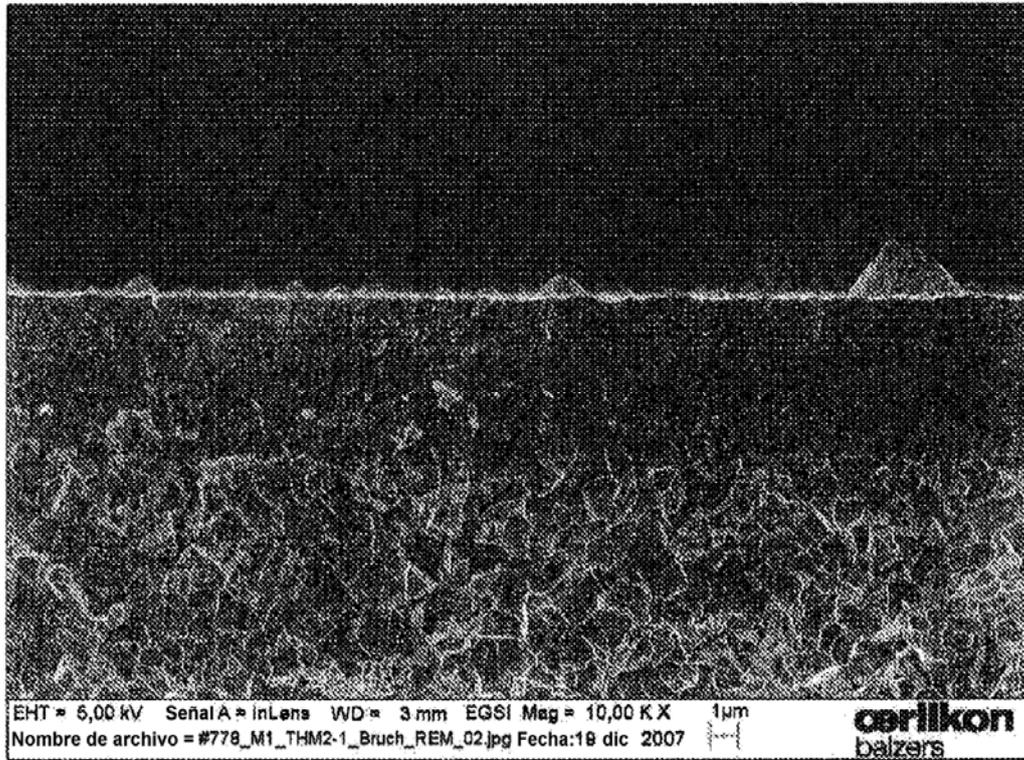


Figura 4a

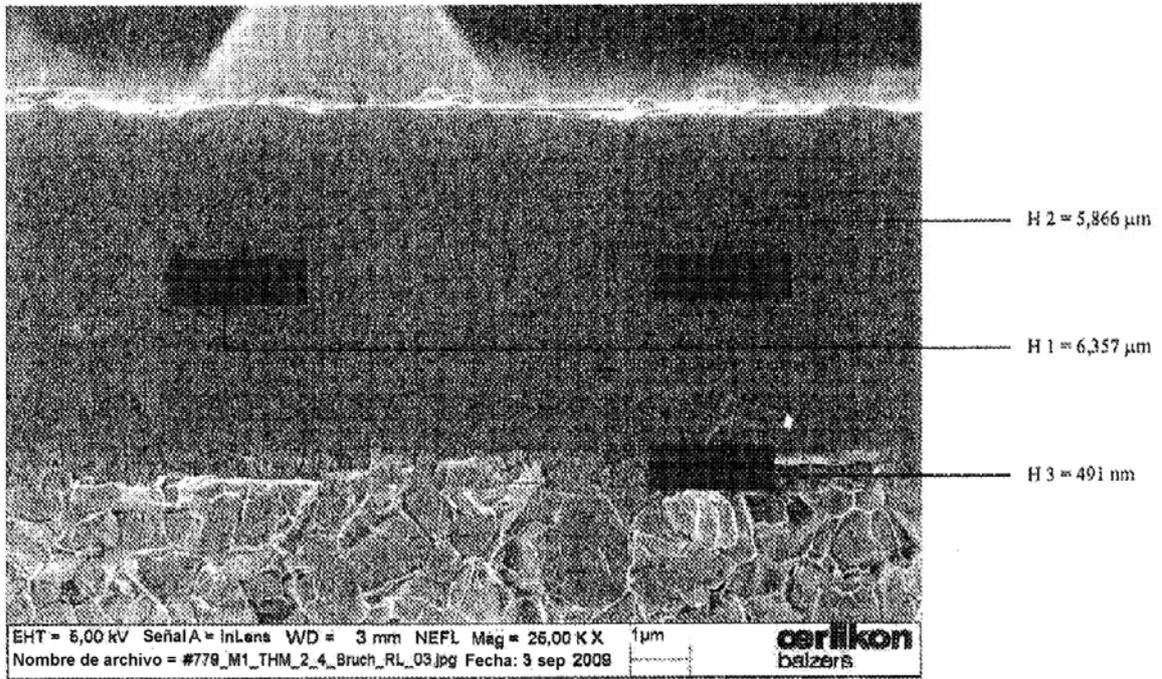


Figura 4b



Figura 5a

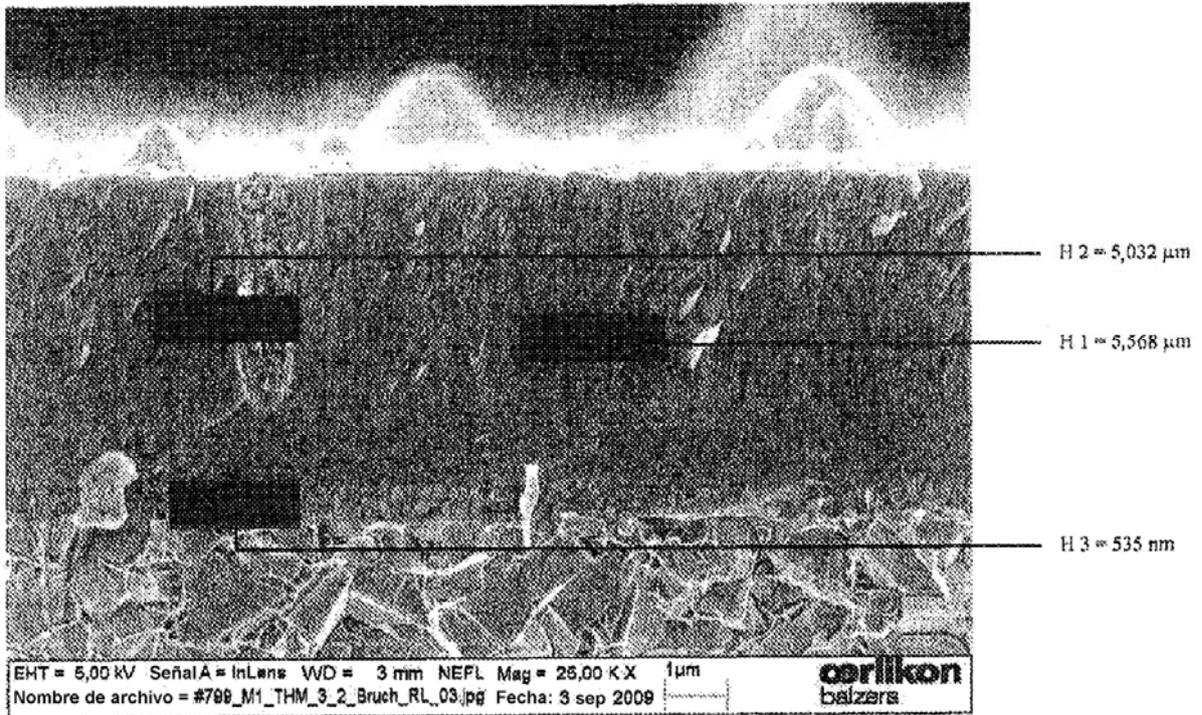


Figura 5b



Figura 6a

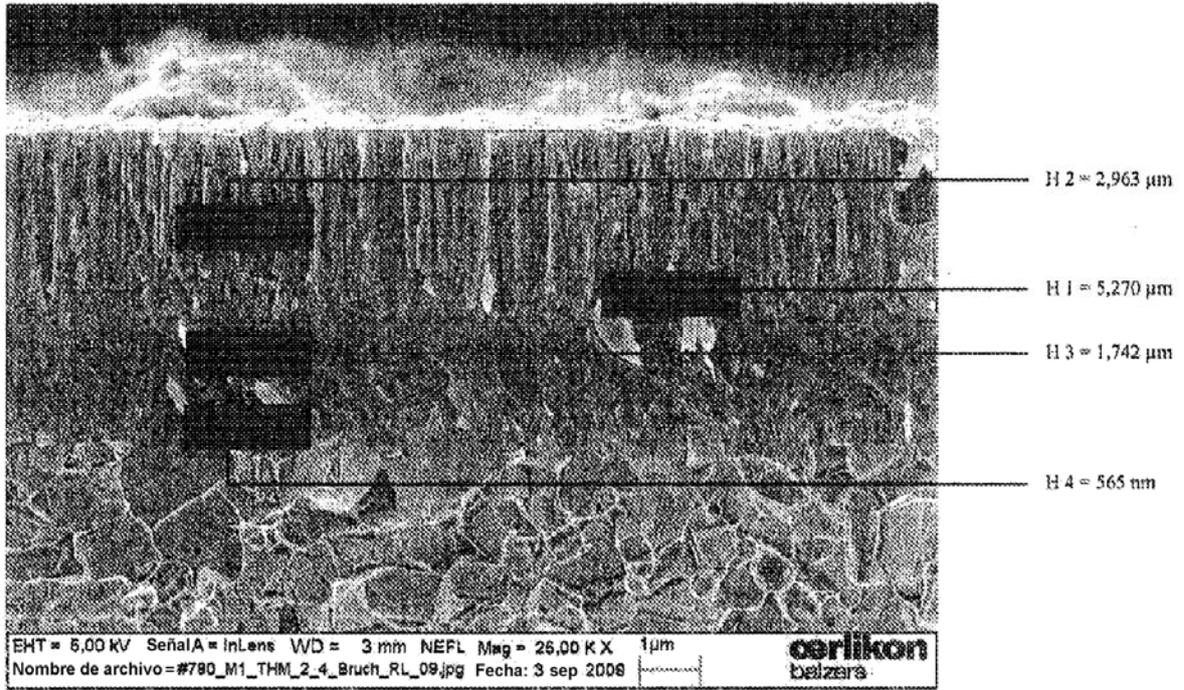


Figura 6b

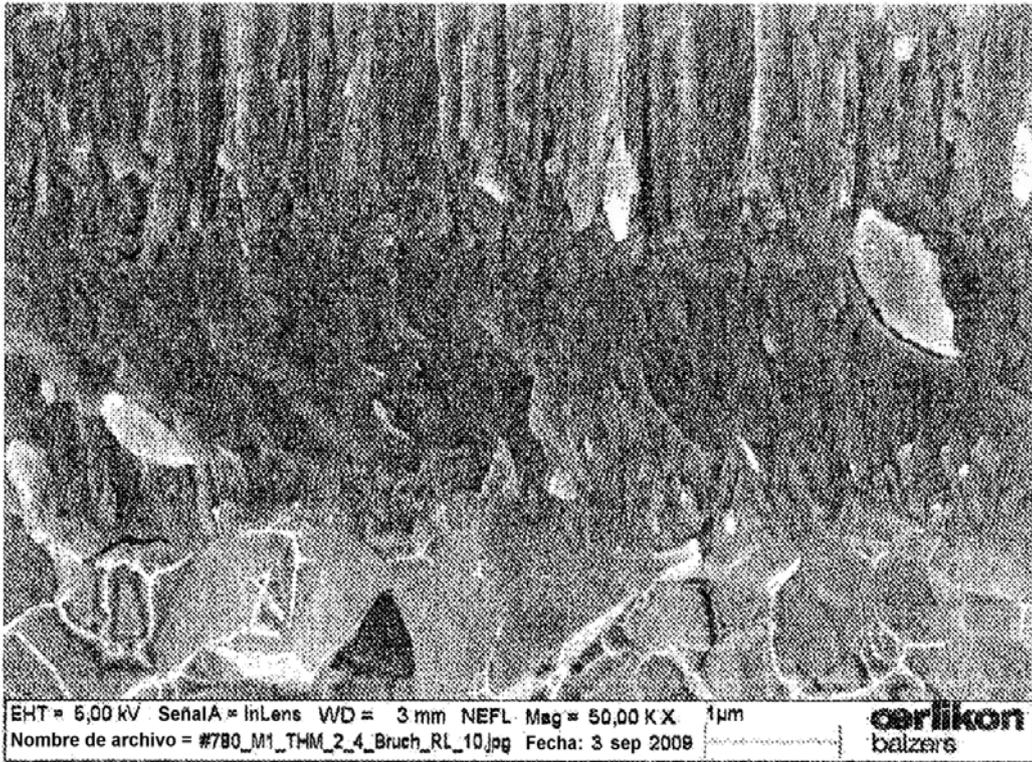


Figura 7b

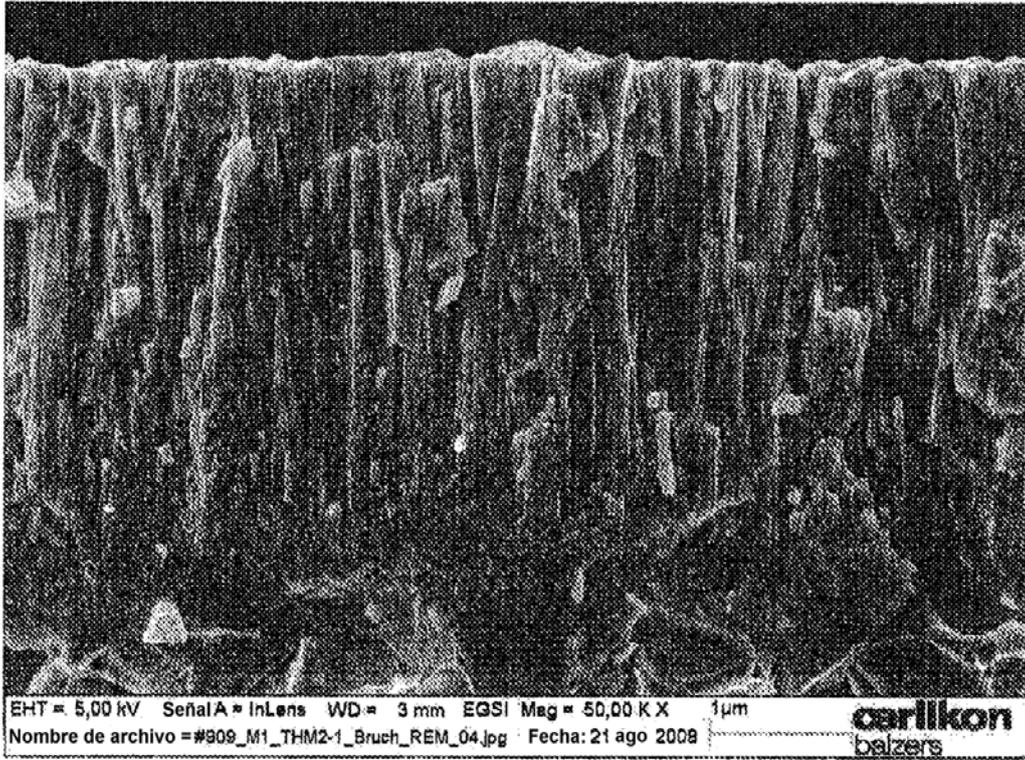


Figura 8a

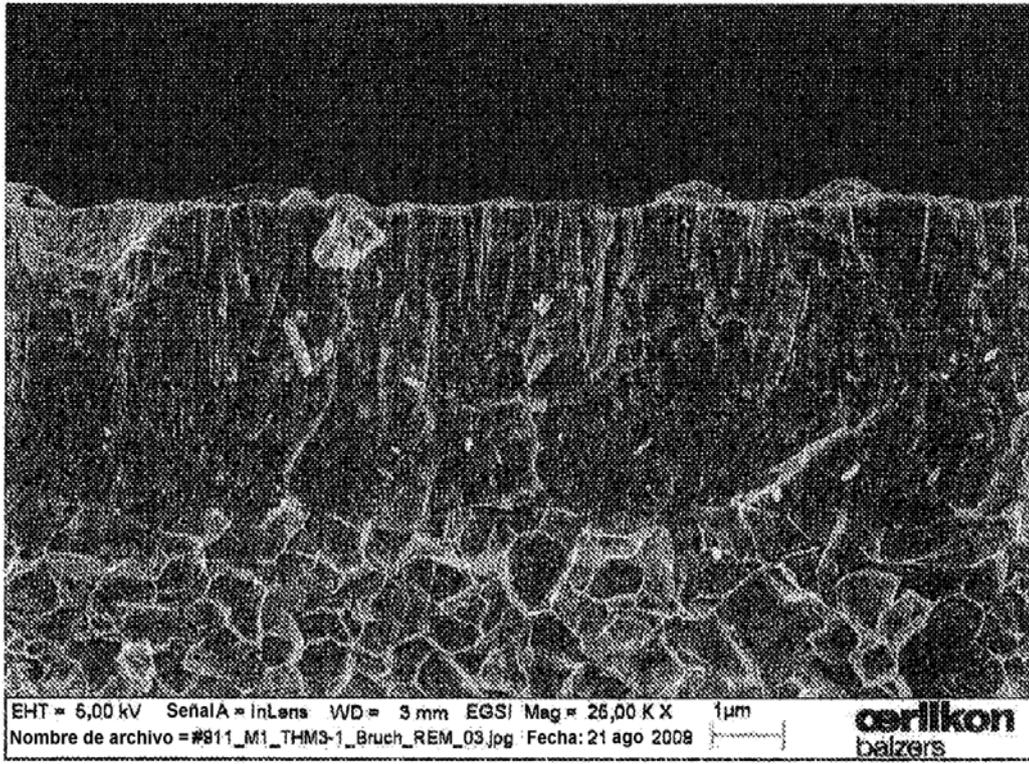


Figura 8b

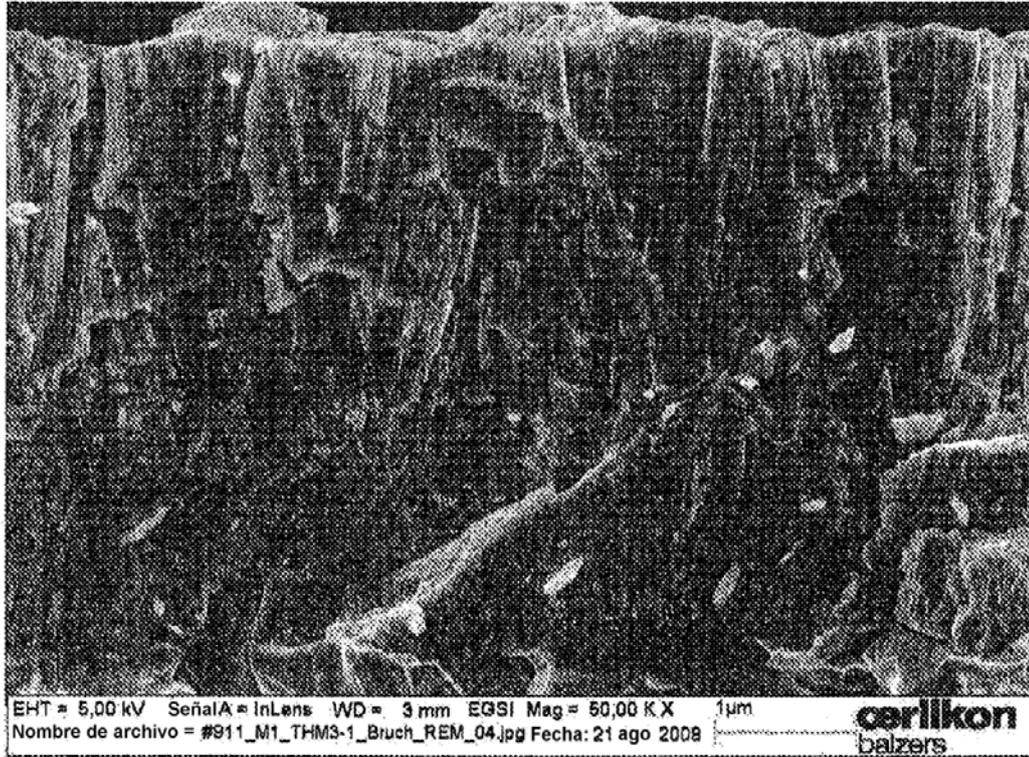


Figura 9a

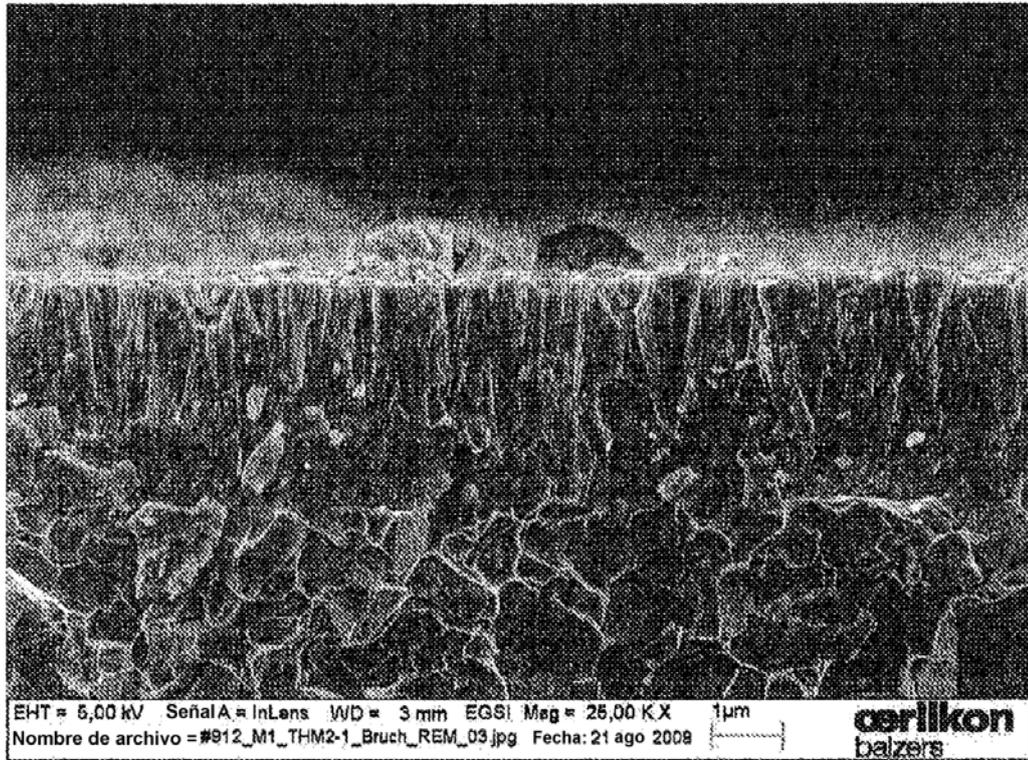


Figura 9b

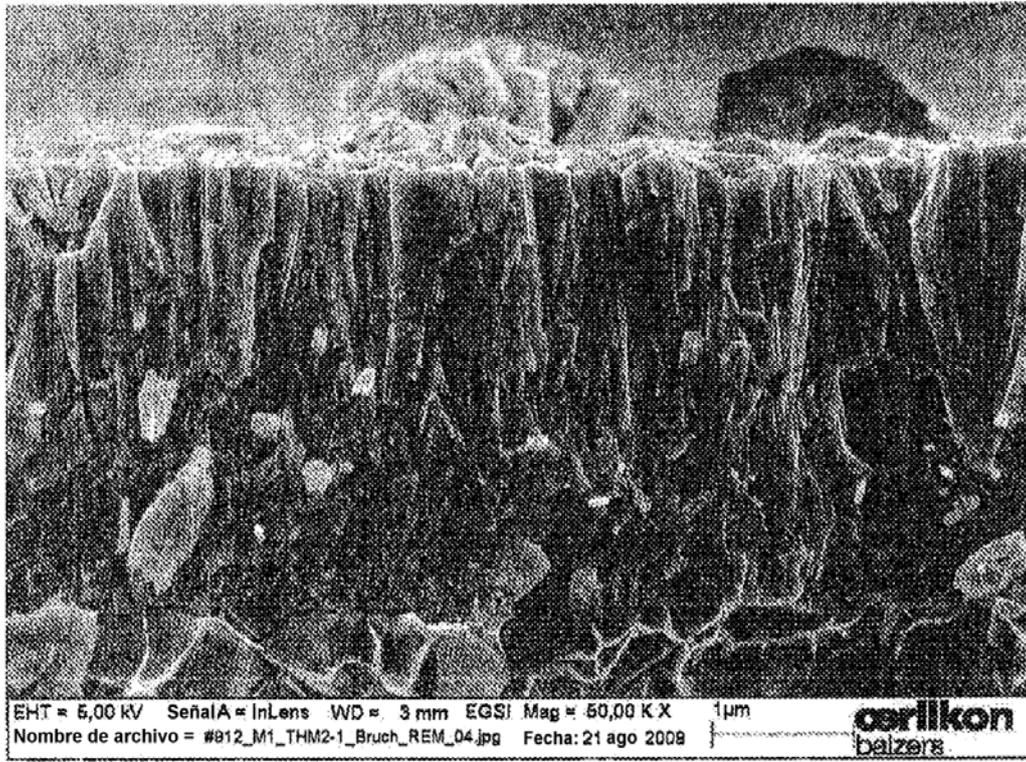


Figura 10a

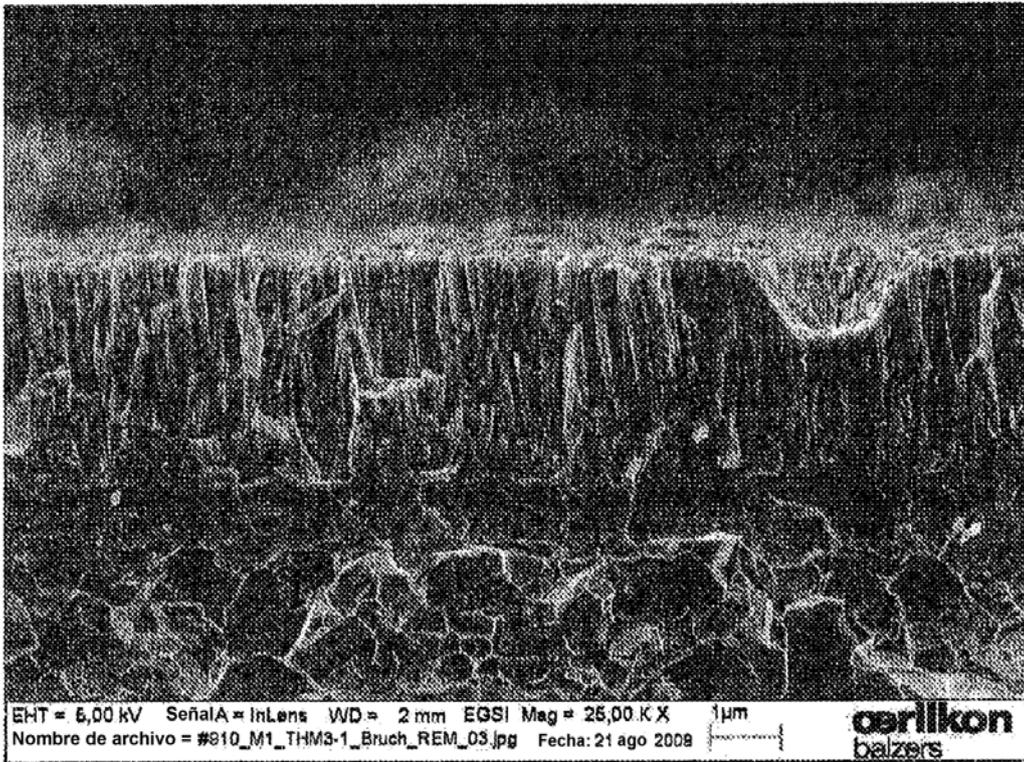


Figura 10b

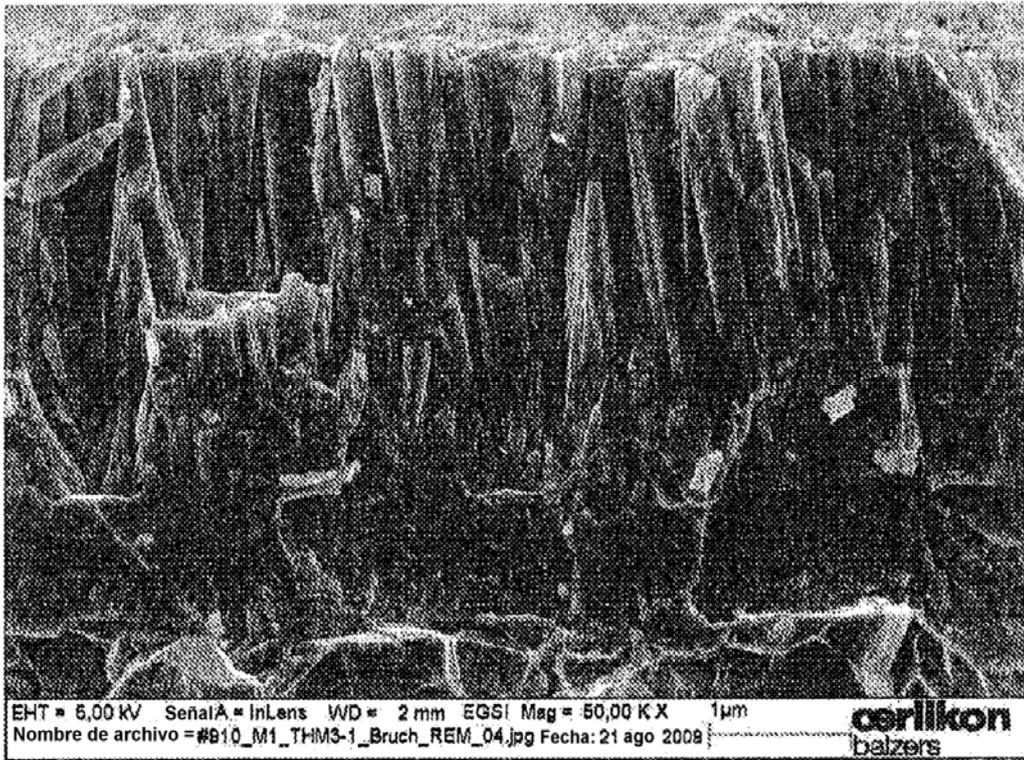


Figura 11a

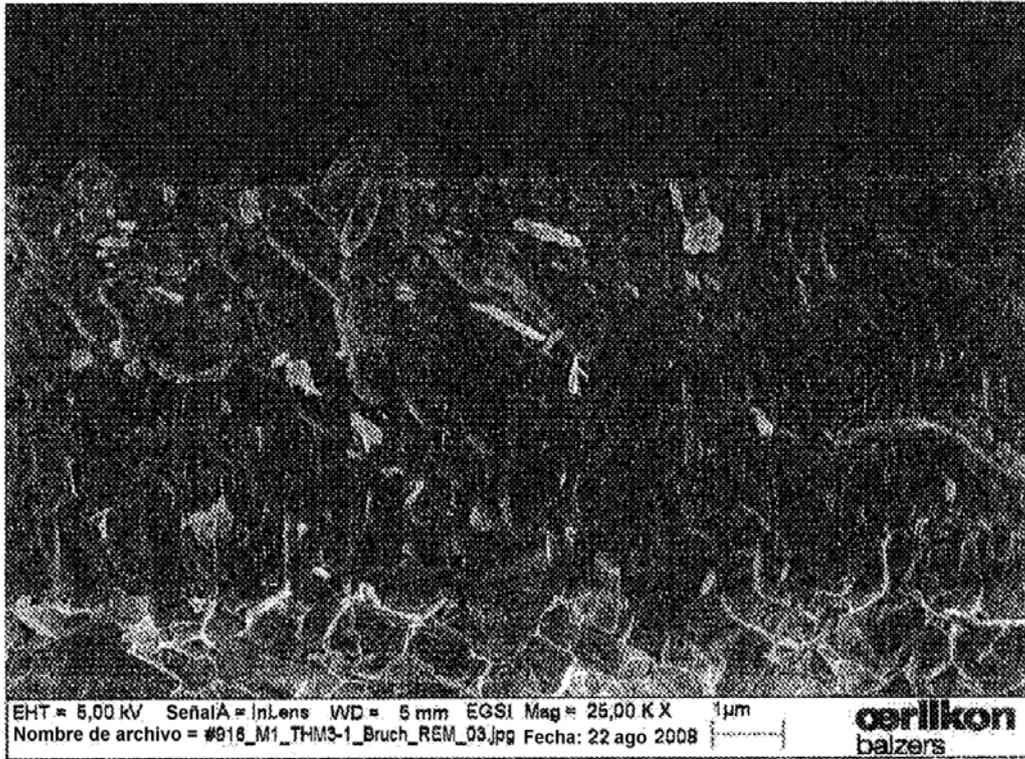


Figura 11b



Figura 12a

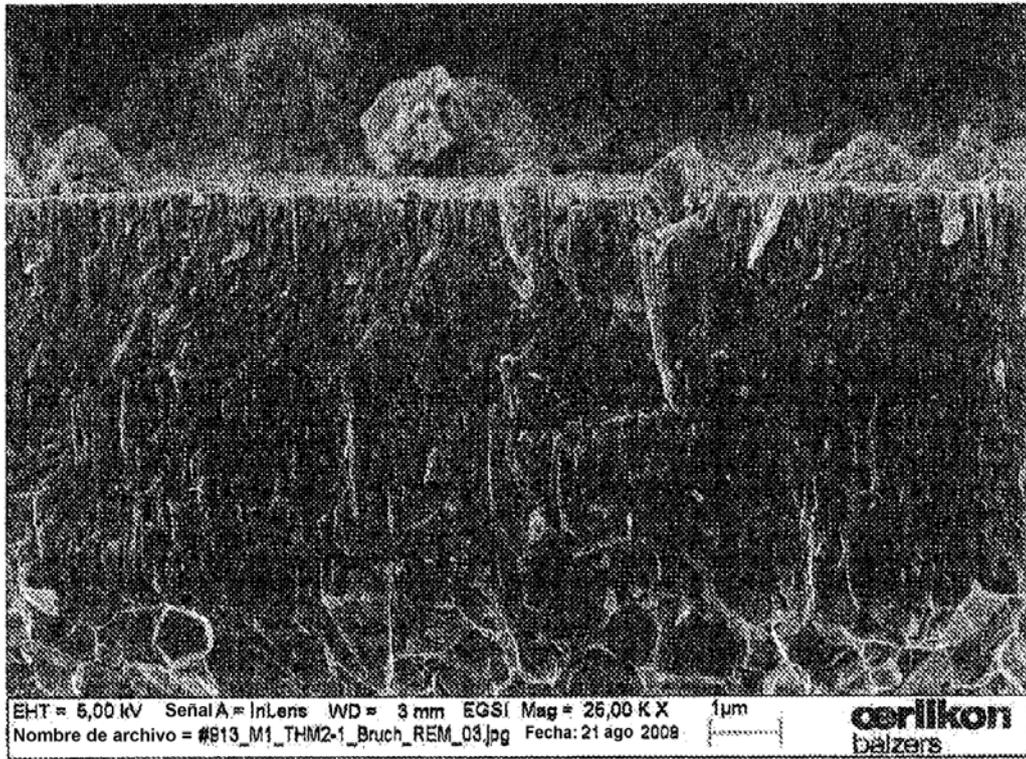


Figura 12b

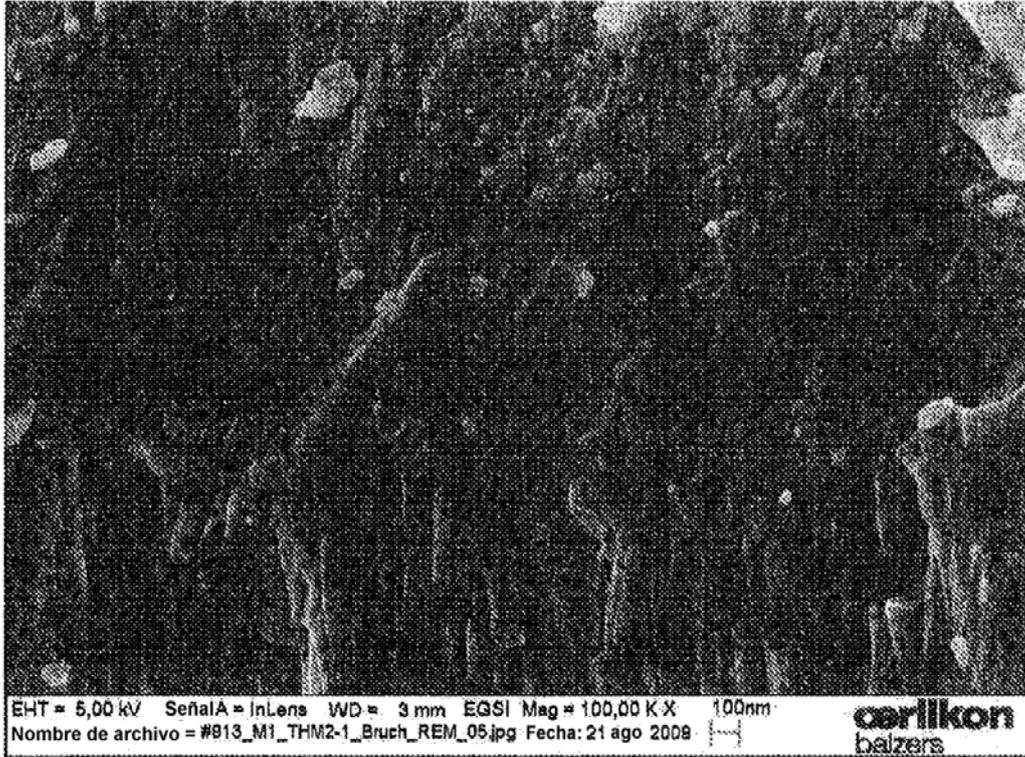


Figura 13a

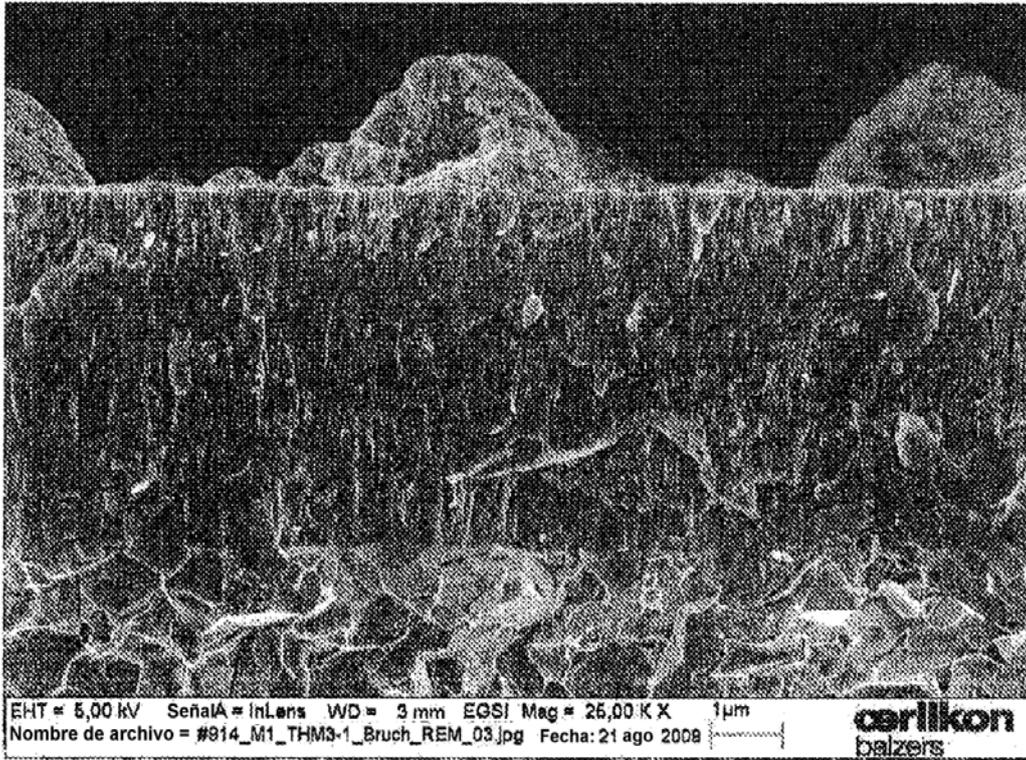


Figura 13b



Figura 14a

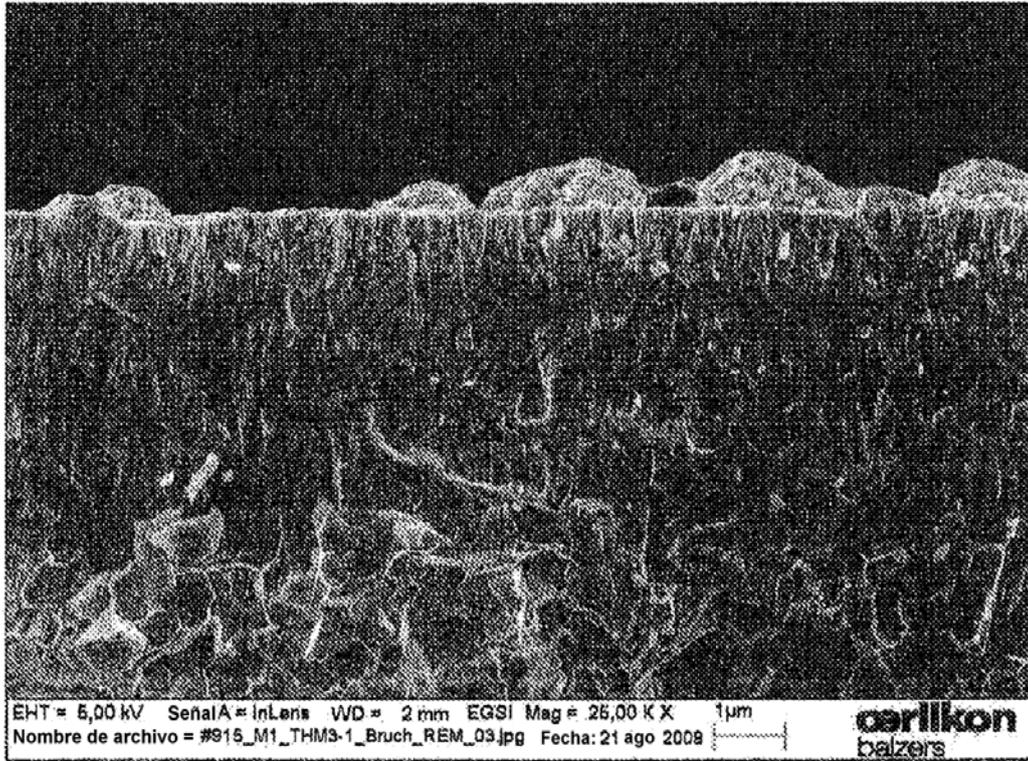


Figura 14b

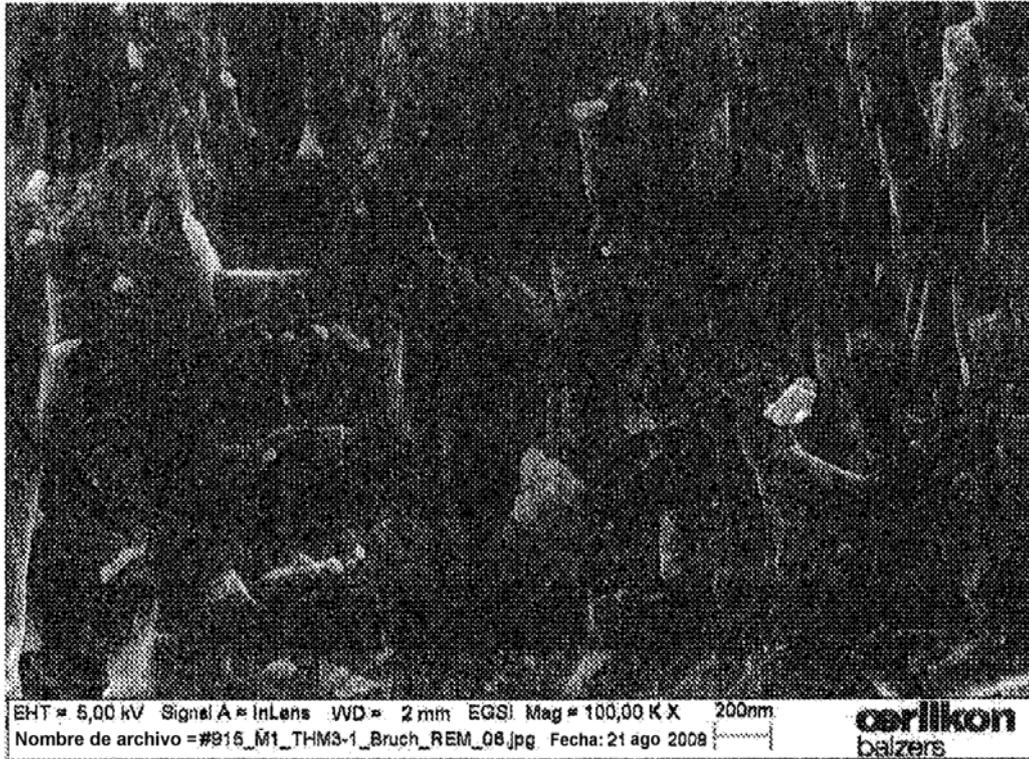


Figura 15a

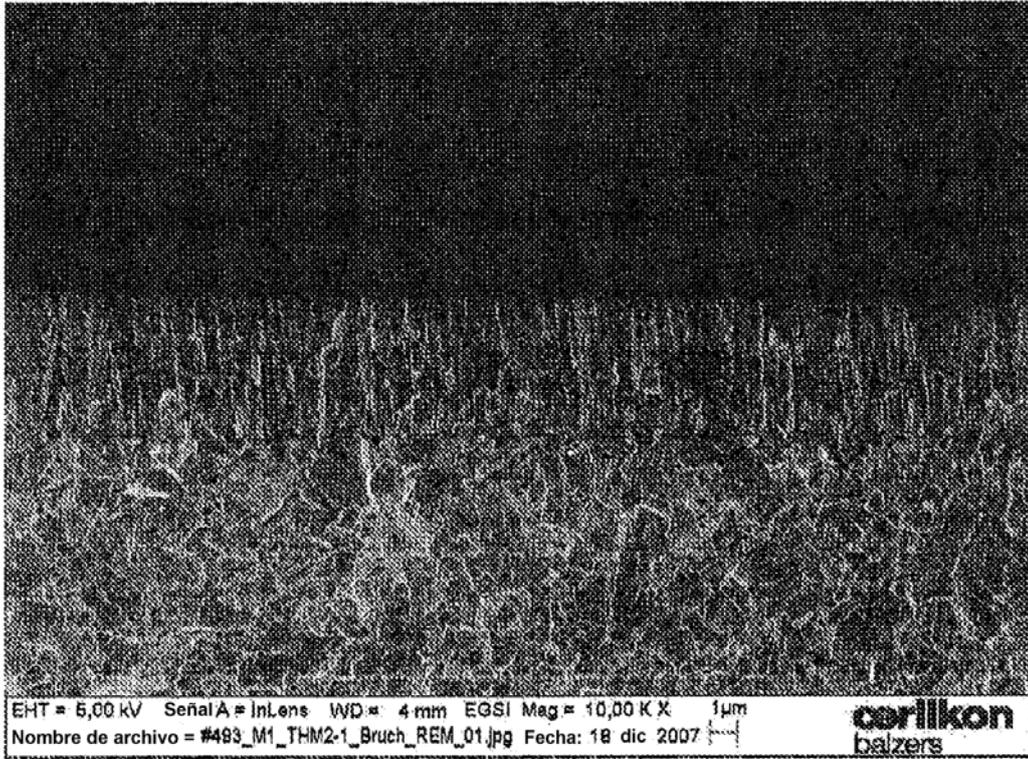


Figura 15b

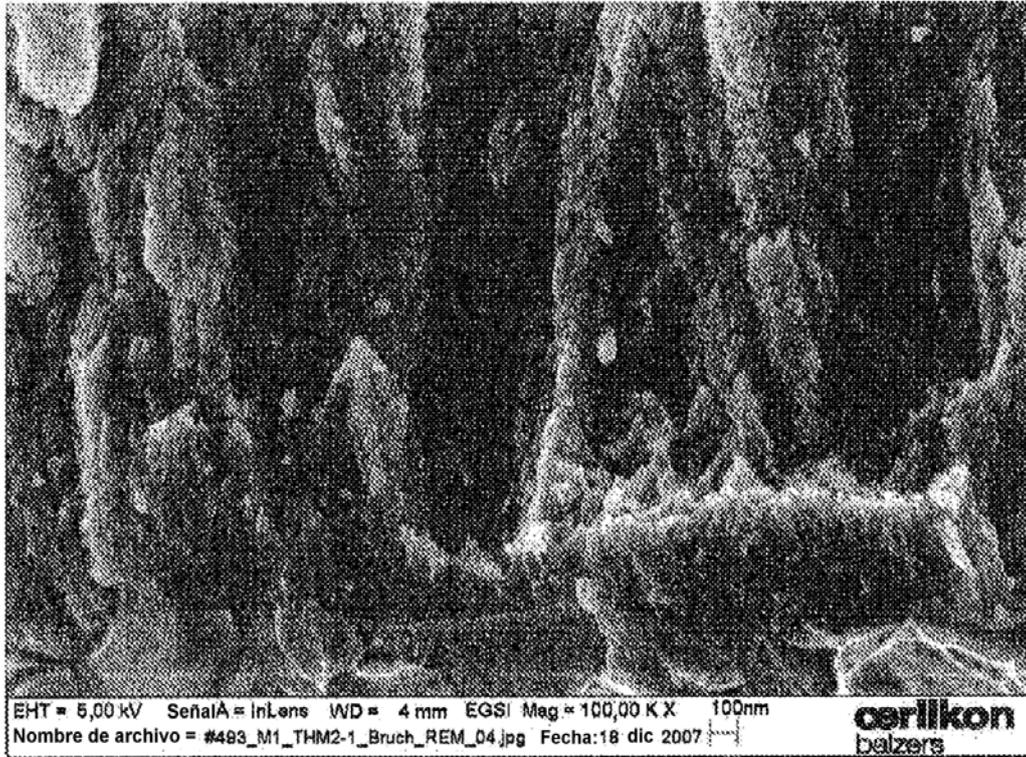


Figura 16a

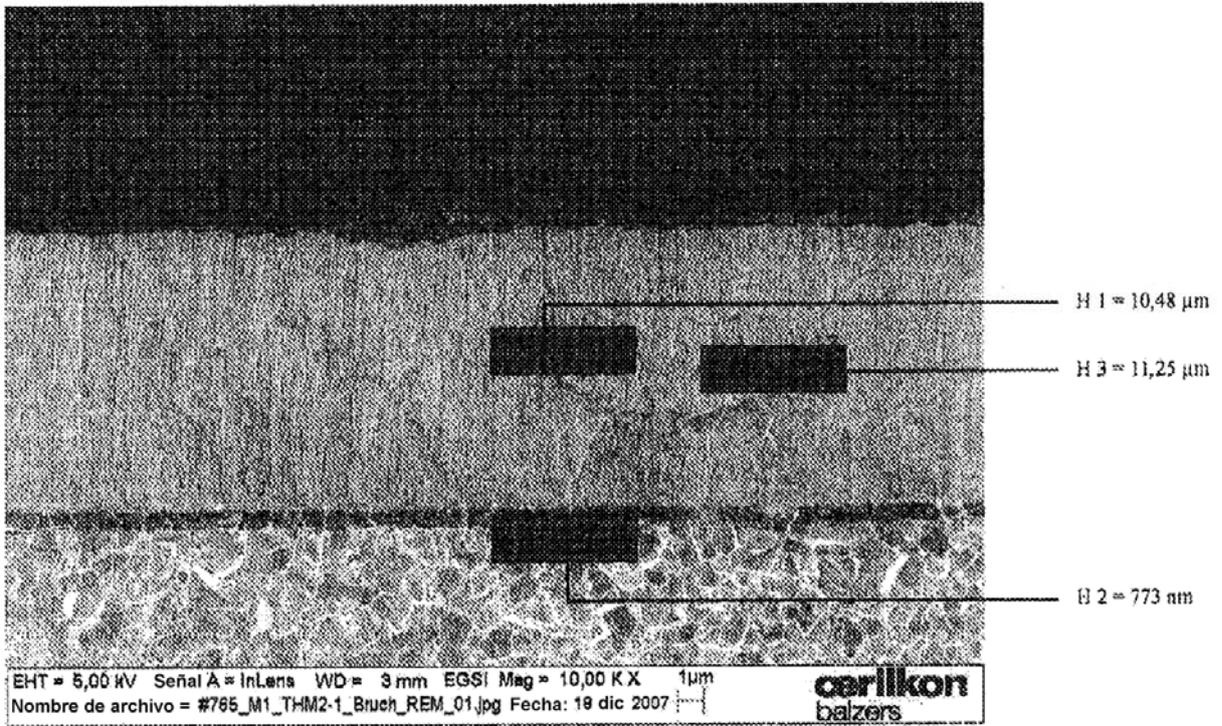


Figura 16b



Figura 17a

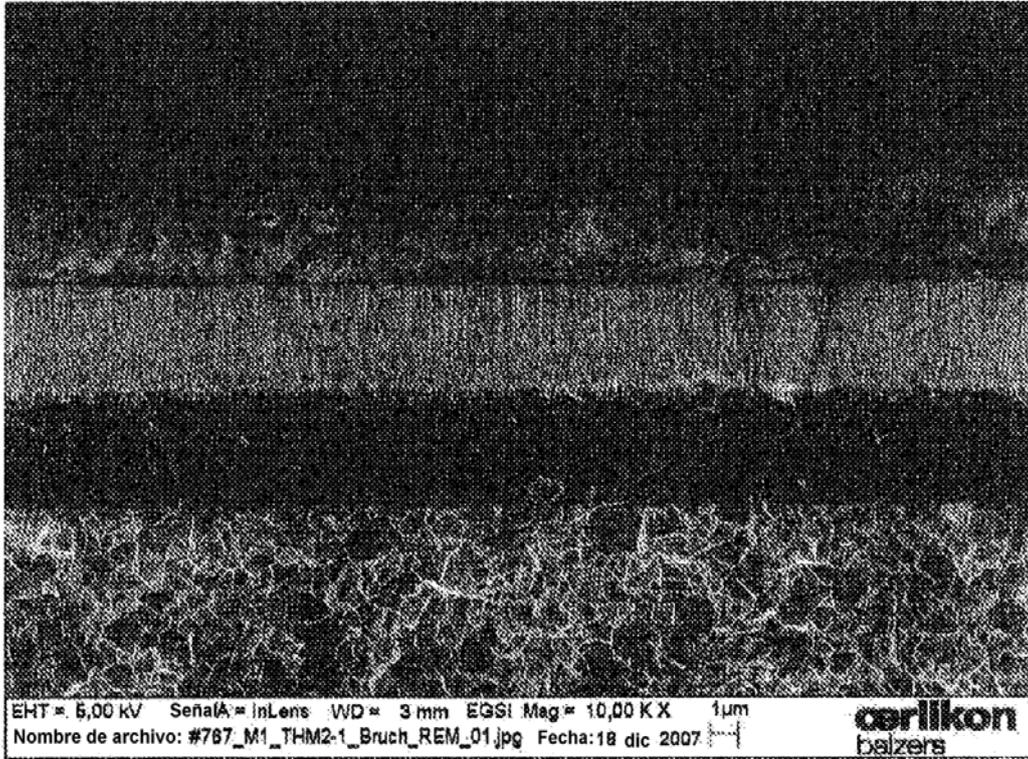


Figura 17b

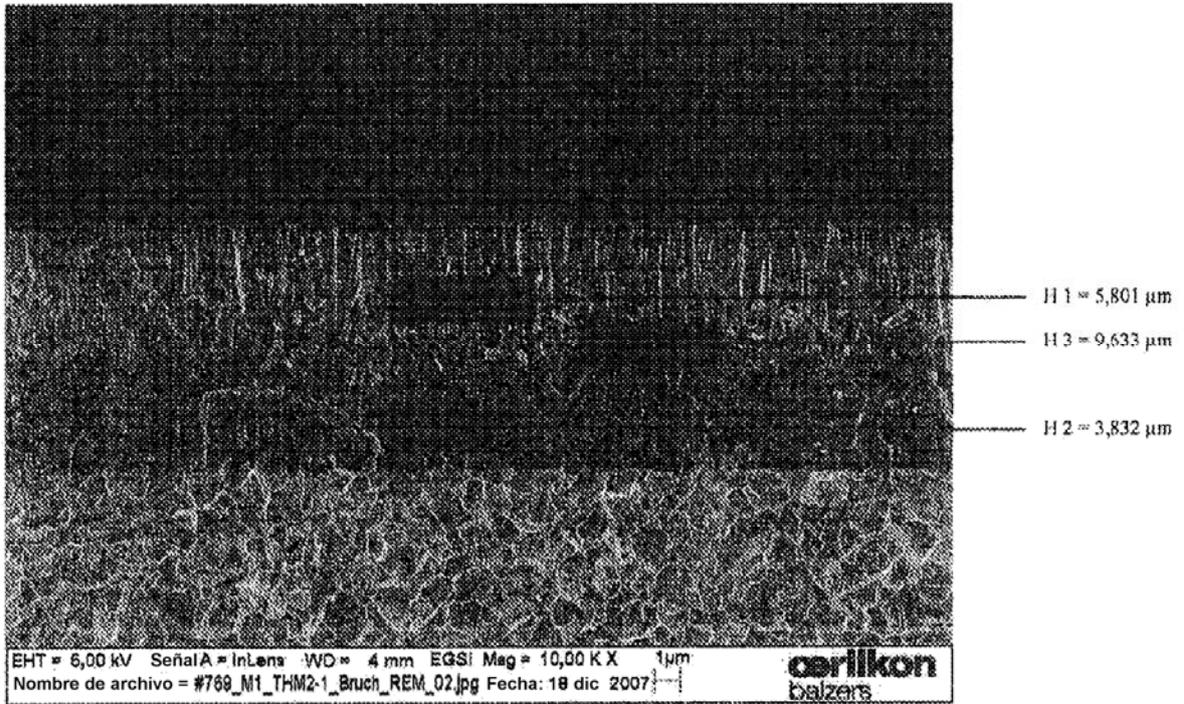


Figura 18a

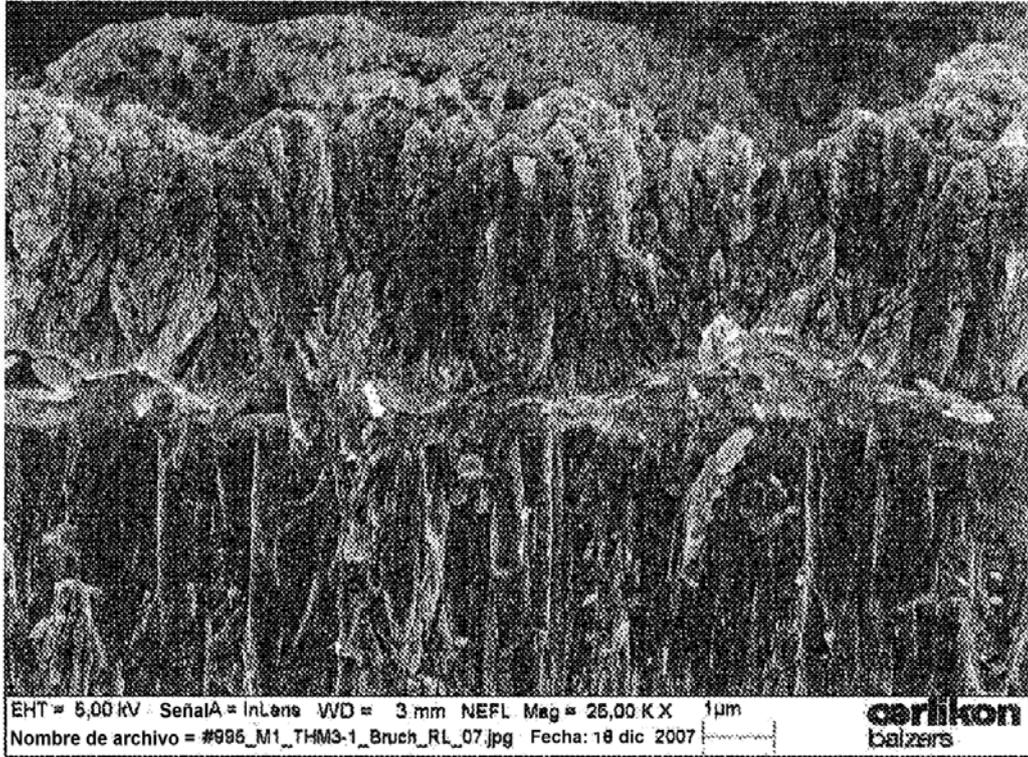


Figura 18b

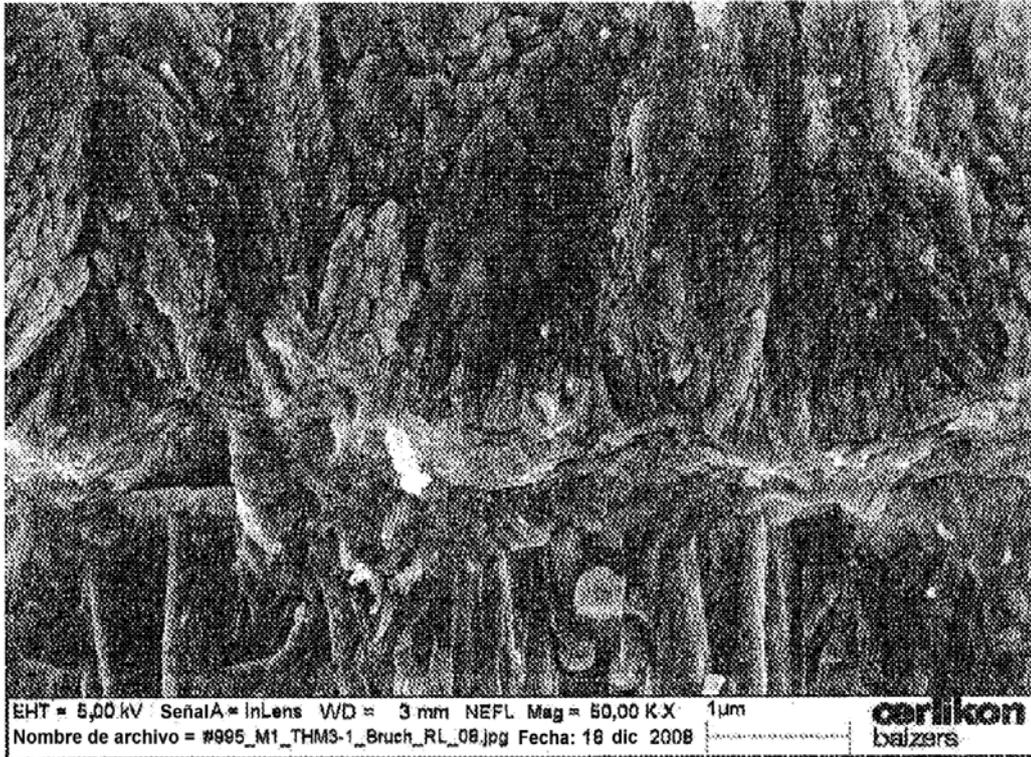


Figura 19a

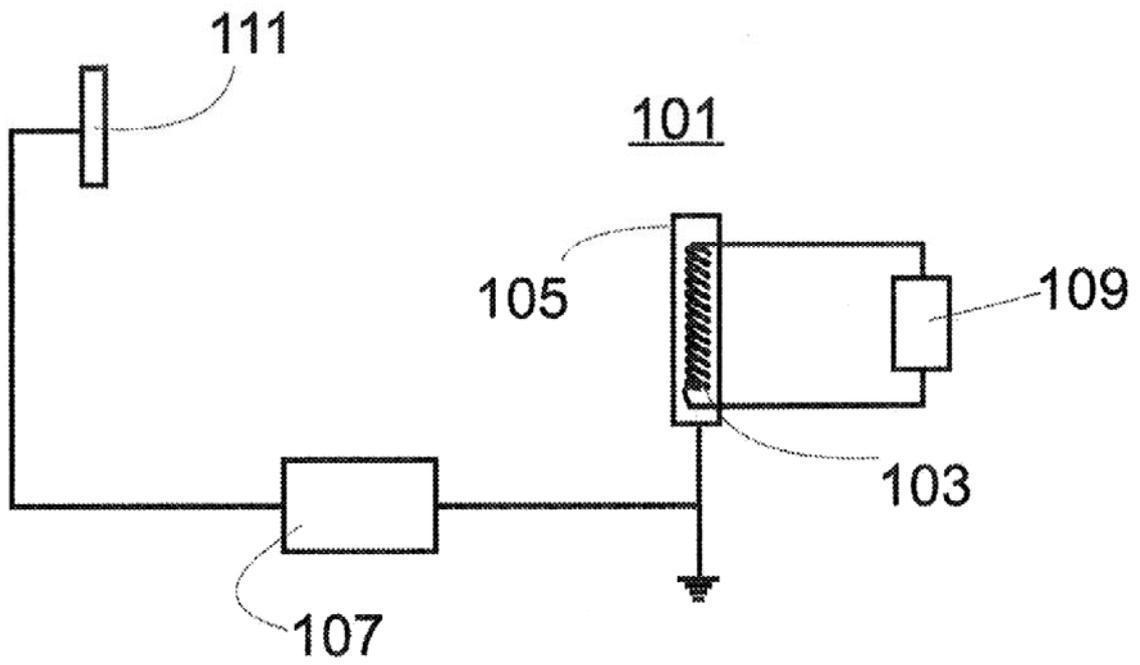


Figura 19b

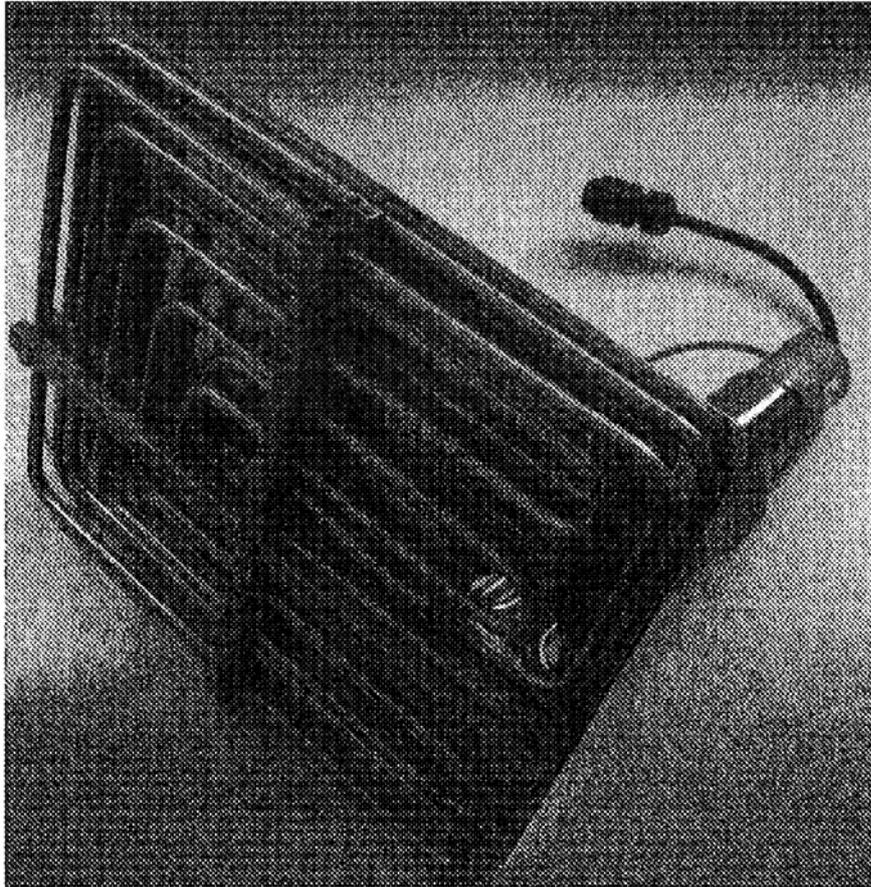
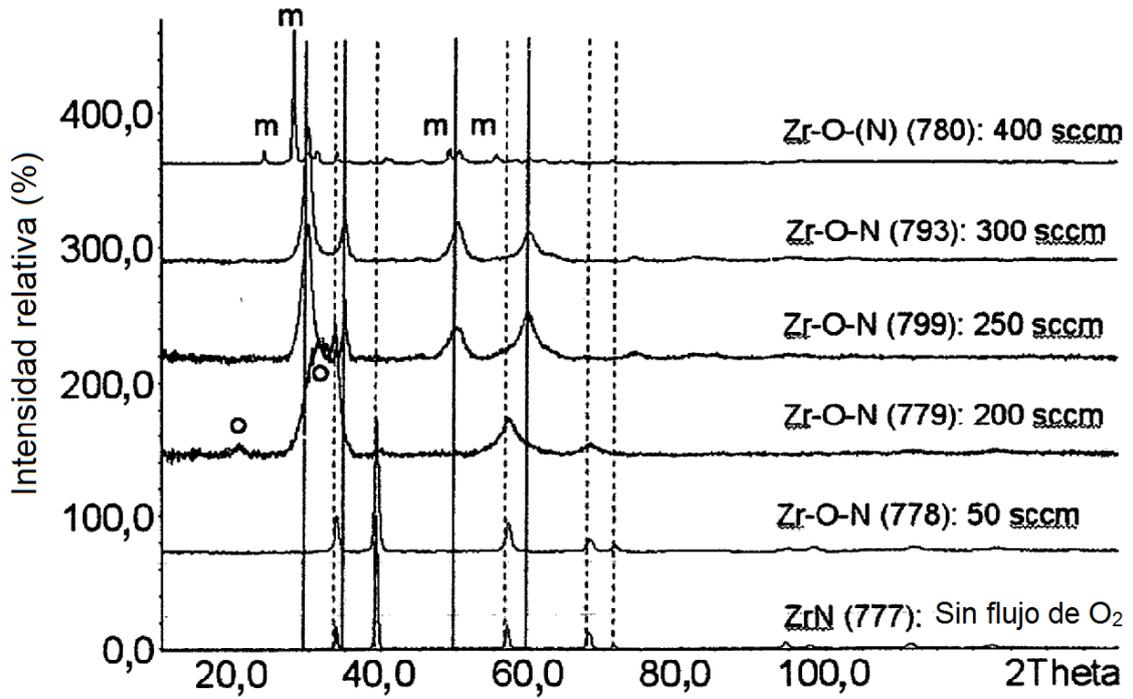


Figura 20



Leyenda de la Figura 20:

- ZrN o ZrO, fase cúbica
- ZrO₂ / Zr(N,O)₂, fase cúbica
- m** ZrO₂, fase monoclinica
- o** ZrO₂, fase ortorrómbica

Figura 21

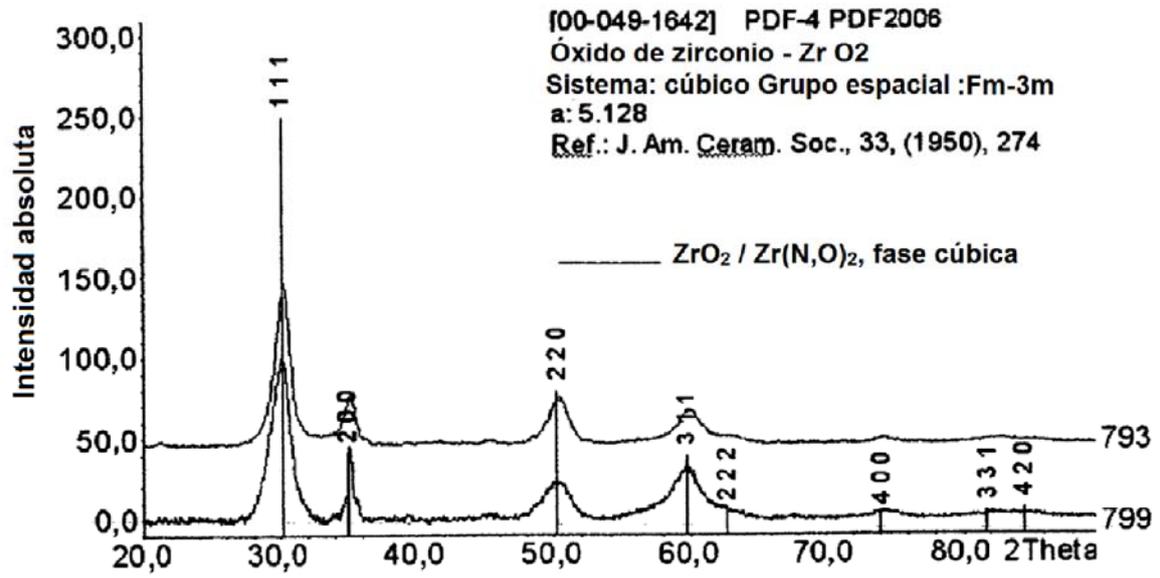


Figura 22

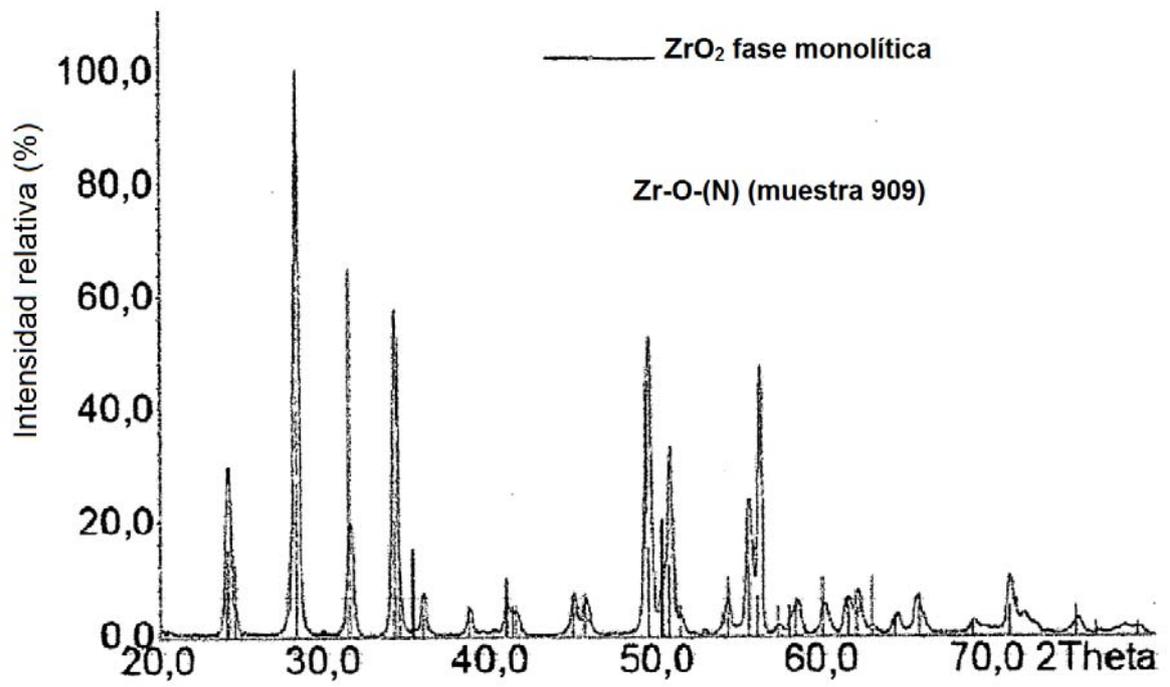
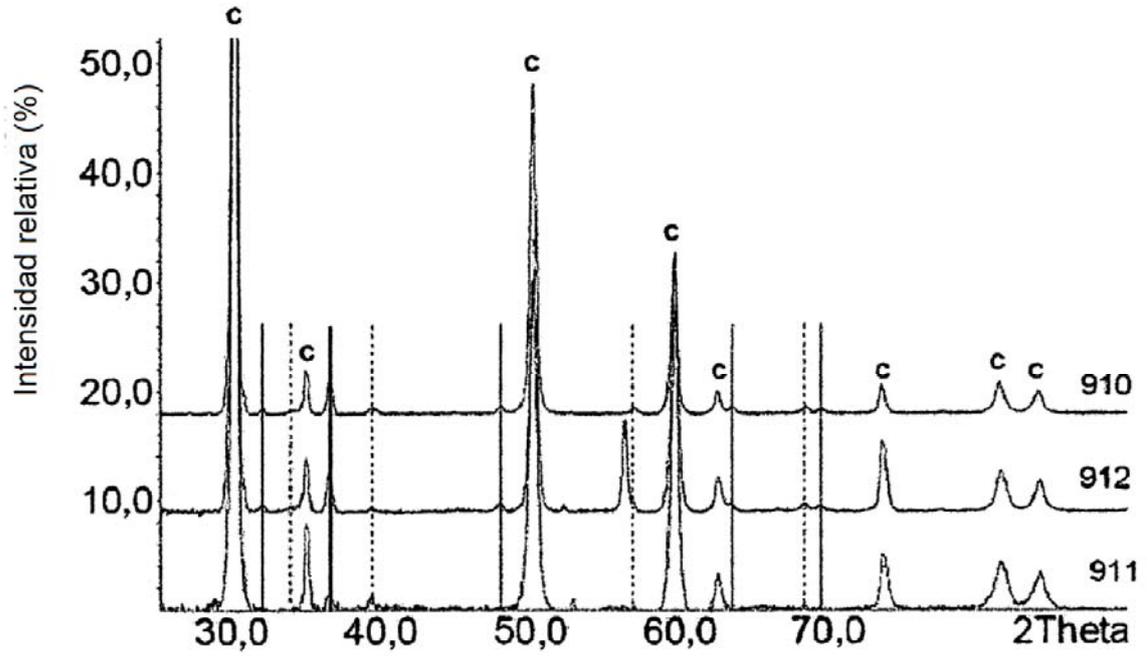


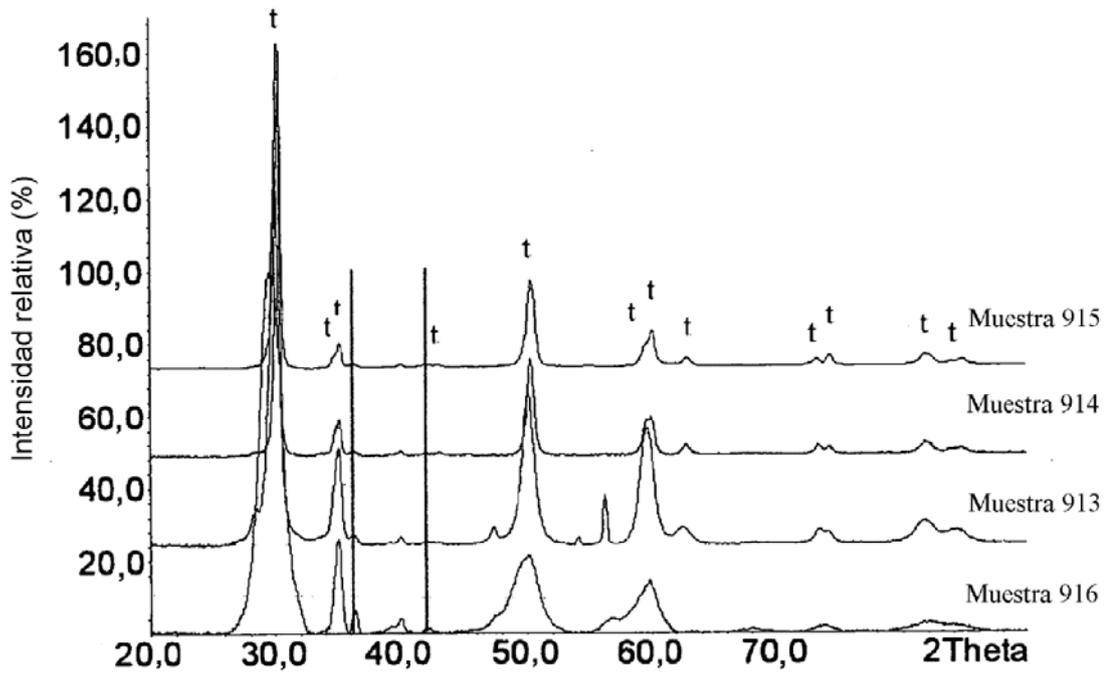
Figura 23



Leyenda de la Figura 23:

- c* {ZrYO}, fase cúbica
- SL, ZrN, fase hexagonal
- SL, ZrN, fase cúbica

Figura 24



Leyenda de la Figura 24:

t {ZrYO}, fase tetragonal
 — SL, TiCN, fase cúbica

Figura 25

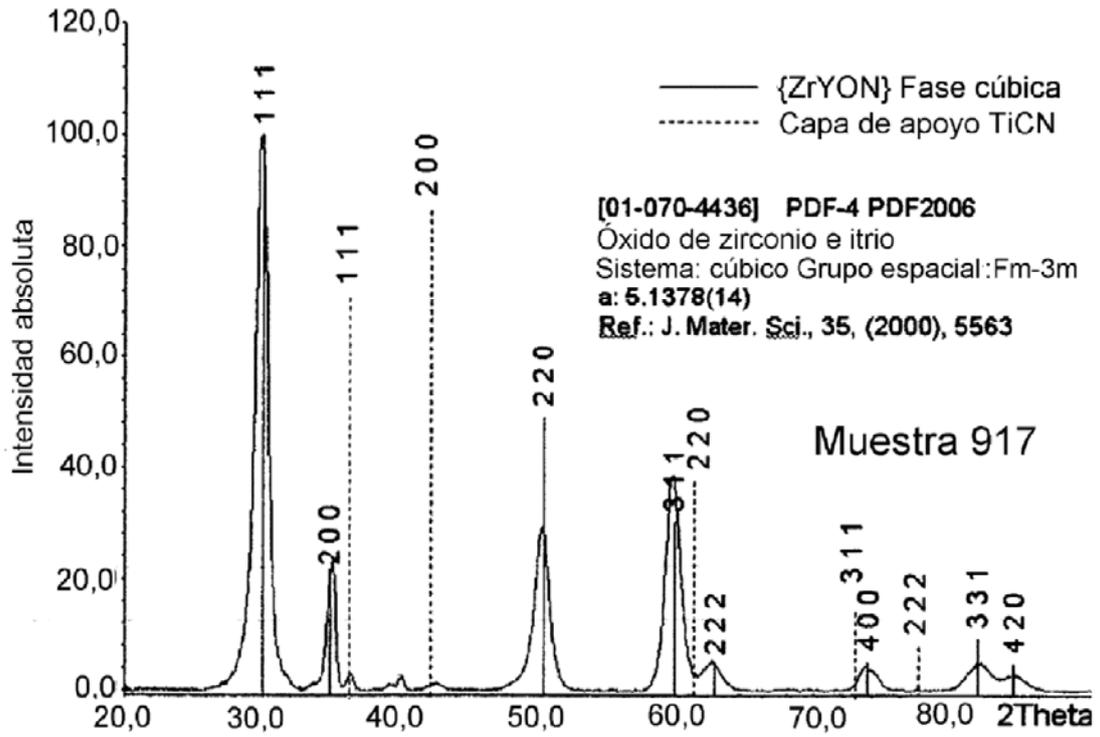


Figura 26 a

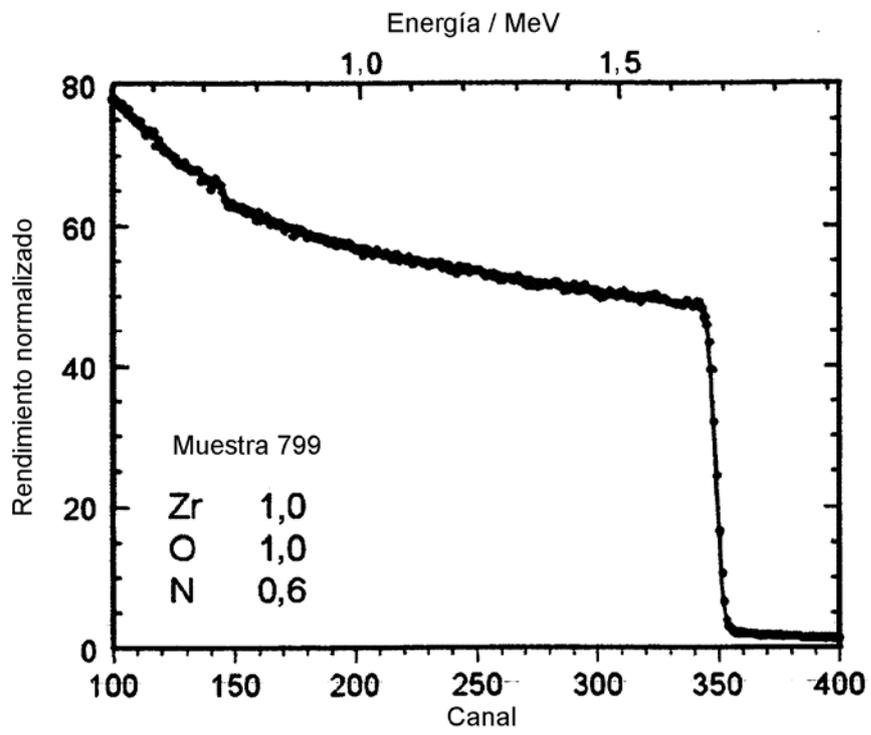


Figura 26 b

