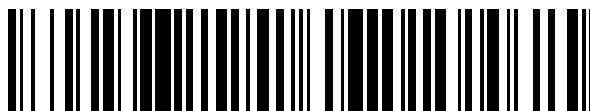


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 649**

51 Int. Cl.:

C23C 14/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2009** **PCT/EP2009/050820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009** **WO09092816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2009** **E 09704384 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019** **EP 2252720**

54 Título: **Aparato con capa de barrera de permeación**

30 Prioridad:

25.01.2008 US 23455

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

05.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RAMM, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 729 649 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

Aparato con capa de barrera de permeación

5 Campo de la invención

La invención generalmente se refiere al campo de las capas de barrera, que son capas capaces de reducir la permeabilidad de un material para determinadas sustancias cuando dicha capa se aplica al mismo. Más en particular, la invención se refiere a barreras de permeación de hidrógeno, que reducen fuertemente la permeabilidad al hidrógeno de un sustrato al que se aplica una barrera de permeación de hidrógeno de este tipo. Aún más en particular, la invención se refiere al almacenamiento y transporte de hidrógeno, en particular para aplicaciones en las que se produce, se convierte, se usa o se almacena energía.

15 Definición

El término "hidrógeno", como se usa en el presente documento, comprende cualquiera de los tres isótopos de hidrógeno: ^1H , ^2D (deuterio) y ^3T (tritio).

Una "capa de barrera de hidrógeno" o "capa de barrera de permeación de hidrógeno" es una capa que evita o impide fuertemente el transporte de hidrógeno a través de sí misma.

Antecedentes de la invención

La difusión de hidrógeno es un problema grave en todos los campos de aplicación potenciales relacionados con la producción y la utilización de hidrógeno. Existen condiciones particularmente exigentes en los reactores nucleares, debido a las temperaturas altas presentes y puesto que surgen problemas graves del contacto con sodio líquido u otro material corrosivo inevitable para el funcionamiento del reactor. Las temperaturas altas y la resistencia a la corrosión también deben tenerse en cuenta en los motores de combustión que usan hidrógeno. Y la resistencia química (inercia) es necesaria también en los procesos electroquímicos asociados a la producción y el almacenamiento de hidrógeno.

En un método conocido para crear una barrera de permeación de hidrógeno, el hidrógeno se une a un hidruro, como se analiza en el documento DE 03130906. Los hidruros se basan principalmente en tierras raras formadoras de hidruros (por ejemplo, itrio) o en metales alcalinotérreos tales como calcio y magnesio. Estos materiales forman aleaciones con los materiales de recipientes o de pared actuales.

La permeación de hidrógeno a través de las paredes de diversos componentes de los reactores nucleares es un problema potencial en el funcionamiento del reactor. En el documento US 4.314.880, se sugiere la formación de capas intermetálicas del material del reactor sumergiéndolo en aluminio fundido y calentando hasta 800 °C. Los compuestos intermetálicos conseguidos mediante este método forman una barrera de hidrógeno.

En el documento US 2007/0089764, se describe un tanque de almacenamiento y transporte hermético a los gases usando también un hidruro metálico que difiere para los diferentes intervalos de temperatura de la utilización.

En el documento US 2007/0089764, además, se desvela un polímero termoplástico que contiene hidruros como barrera de difusión para el hidrógeno.

El documento US 6787007 desvela una barrera de hidrógeno electroquímicamente activa que consiste en un sistema completo de capa de ánodo, capa de cátodo, capa electrolítica y una capa catalítica, activado por una fuente de voltaje.

El documento WO 04057051 describe una barrera de hidrógeno obtenida por nitruración con plasma de pulsos.

Además, y más estrechamente relacionada con la presente invención, se sugiere la aplicación de barreras de permeación en forma de películas delgadas, en particular de películas a base de óxidos cerámicos tales como la fase α del óxido de aluminio (α -alúmina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1-4]. Dichas películas tienen una alta eficiencia en la supresión del transporte de hidrógeno. Estas barreras pueden usarse en muchas áreas donde preocupan la difusión y retención de hidrógeno en los materiales. Dichas películas pueden ser multifuncionales, puesto que tienen el potencial de servir también como capas anticorrosivas que sobreviven a los ciclos térmicos, de resistir el alto calor y los flujos de neutrones y de permitir el contacto con medios agresivos [5]. El mayor potencial para cumplir con la mayoría de estos requisitos tiene α -alúmina debido a sus propiedades térmicas y mecánicas únicas a alta temperatura.

60 Problemas en la técnica

Todas las soluciones basadas en barreras de difusión de polímeros y plásticos se limitan a temperaturas relativamente bajas.

Los enfoques con hidruros metálicos muestran dos problemas inherentes. La formación de los hidruros por lo general se acopla a la formación de una aleación entre el material del sustrato y el material formador de hidruro. En muchos

casos, esto debe hacerse a temperaturas elevadas (por ejemplo, en el documento US 4.314.880, a 800 °C) y hacer esto para sustratos grandes es bastante complicado y, además, la libertad en la selección del material de sustrato, en el que debe hacerse la aleación, es limitada. La temperatura de formación de los hidruros puede verse influida por la selección del material formador de hidruro. Sin embargo, por lo general, la temperatura de formación más baja da como resultado hidruros menos estables a la temperatura.

Las capas nitruradas por plasma son un enfoque económicamente interesante para las barreras de permeación, pero no se ha demostrado que este enfoque se pueda usar para barreras de difusión a temperatura alta en reactores de fusión o motores de combustión y el comportamiento de barrera de permeación de esta capa es malo en comparación con el mejor conocido en el estado de la técnica.

Una barrera de difusión electroquímicamente activa es una solución elegante pero cara. Se basa en un diseño de capa relativamente complicado combinado con contactos eléctricos y no puede satisfacer las demandas de aplicaciones de alta temperatura. Y, si se utiliza en entornos corrosivos, se necesita protección adicional.

Una forma muy interesante y rentable de crear una barrera de hidrógeno se basa en la deposición de capas de película delgada sobre esos componentes (sustratos; por lo general hechos de metal o de cerámica) que están en contacto con hidrógeno. Como se ha analizado anteriormente, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la estructura de corindón de la alúmina, es un candidato muy prometedor debido a su alta estabilidad térmica y sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, para la síntesis de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a escala industrial, se requieren temperaturas altas de deposición (de aproximadamente 1000 °C) o los enfoques del proceso aún deben aumentarse a escala para recubrir superficies grandes y complejas [6-9]. Los resultados recientes conseguidos con la deposición de alúmina por DVQPP [10] y la pulverización catiónica por magnetrón [11] a temperaturas por debajo de 600 °C e incluso 500 °C, respectivamente, son prometedores. Sin embargo, estos estudios de laboratorio aún están lejos de su aplicación en la industria.

El documento US 2005/0277208 A1 desvela una capa formada por CrAl_xO_y , en la que la capa es impermeable al hidrógeno y se forma mediante un método de pulverización catódica.

Objetivos de la invención

Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar un aparato que comprenda una barrera de permeación de hidrógeno de acuerdo con la reivindicación 1.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno de película delgada que tenga una calidad de barrera de permeación de hidrógeno al menos comparable a la de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que tenga una temperatura de formación o temperatura de deposición o una temperatura de sustrato requerida por debajo de 1000 °C, preferentemente por debajo de 600 °C, más preferentemente por debajo de 500 °C y aún más preferentemente por debajo de 400 °C.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que tenga una dureza comparable a la dureza de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que pueda formarse comprendiendo una o más fases diferentes, en particular, fases de estructuras de tipo de amorfo a corindón.

Las estructuras de tipo corindón muestran un comportamiento de barrera de permeación al hidrógeno muy prometedor. Un experto en la materia de películas delgadas y/o cristalografía sabe bien cómo determinar la presencia o no de una estructura de tipo corindón.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que comprenda al menos una fase de temperatura alta, es decir, al menos una fase que esté en equilibrio térmico solo por encima de 1000 °C.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno cuyas propiedades puedan adaptarse de una manera bastante sencilla. En particular, en el que la dureza del sistema de capas pueda adaptarse.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que se pueda adaptar para diversas aplicaciones, en particular aplicaciones de usos múltiples, es decir, para aplicaciones que requieran una combinación de diversas propiedades diferentes.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que, por un lado, sea capaz de impedir en gran medida una pérdida de hidrógeno y, por otro lado, sea capaz de almacenar hidrógeno.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que se pueda producir a escala industrial, es decir, con buena reproducibilidad y homogeneidad (con respecto a las propiedades sobre una superficie recubierta con la barrera de permeación de hidrógeno), a esfuerzos moderados/costes moderados y en general cantidades, en

particular una barrera de permeación de hidrógeno que puede depositarse de dicha manera sobre al menos 100 cm², en lugar de al menos 1000 cm² o al menos 5000 cm².

5 Otro aspecto es formar una combinación de al menos una capa de barrera de permeación de hidrógeno y al menos una capa de un material capaz de formar un hidruro.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que sea en particular resistente al desgaste.

10 Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que sea en particular resistente al calor.

Otro aspecto es proporcionar una barrera de permeación de hidrógeno que sea en particular químicamente inerte.

15 Otro aspecto es proporcionar una manera de proporcionar sustratos con una barrera de permeación de hidrógeno que de otro modo no se podría proporcionar con una barrera de permeación de hidrógeno o al menos no con una barrera de permeación de hidrógeno de propiedades comparables.

Sumario de la invención

20 El método para fabricar una barrera de permeación de hidrógeno comprende la etapa de

- a) depositar sobre un sustrato un sistema de capas que comprende al menos una capa;
y se caracteriza porque la etapa a) comprende la etapa de
- b) depositar al menos una capa de barrera de hidrógeno que comprende al menos un óxido ternario.

25 Considerado bajo un punto de vista ligeramente diferente, el método es un método para disminuir la permeabilidad al hidrógeno de un sustrato que comprende las etapas a) y b) mencionados anteriormente.

30 El aparato comprende un volumen sellable y una pared que forma al menos una parte de un límite que limita dicho volumen. Dicha pared comprende una barrera de permeación de hidrógeno que comprende un sistema de capas que comprende al menos una capa. Dicho sistema de capas comprende al menos una capa de barrera de hidrógeno que comprende al menos un óxido ternario. Vista desde un punto de vista particular, la invención comprende un sistema que comprende un primer y un segundo volumen y una barrera de permeación de hidrógeno que separa dicho primer volumen de dicho segundo volumen. Una densidad de hidrógeno en dicho primer volumen es diferente, en particular sustancialmente diferente de una densidad de hidrógeno en dicho segundo volumen. Dicha barrera de permeación de hidrógeno comprende un sistema de capas que comprende al menos una capa y dicho sistema de capas comprende al menos una capa de barrera de hidrógeno que comprende un óxido al menos ternario. Dicho sistema puede considerarse un sistema que comprende hidrógeno.

40 La divulgación comprende adicionalmente un método para fabricar un aparato de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho método la etapa de

- B) depositar dicha capa de barrera de hidrógeno en dicha pared.

45 El uso de acuerdo con la divulgación es un uso de un sistema de capas que comprende al menos una capa que comprende al menos un óxido ternario como barrera de permeación de hidrógeno, en particular como capa o recubrimiento de barrera de permeación de hidrógeno.

50 Visto desde un ángulo ligeramente diferente, el uso es un uso de un sistema de capas que comprende al menos una capa que comprende al menos un óxido ternario para disminuir, en particular, disminuir sustancialmente, la permeabilidad al hidrógeno de un sustrato.

55 La barrera de permeación de hidrógeno comprende un sistema de capas que comprende al menos una capa, en la que dicho sistema de capas comprende al menos una capa de barrera de hidrógeno que comprende un óxido al menos ternario.

A lo largo de la divulgación, puede proporcionarse una alternativa, en particular, una barrera de permeación de hidrógeno mejorada, así como métodos de fabricación de barreras de permeación de hidrógeno mejorados. La divulgación permite proporcionar muchos tipos de sustratos con una barrera de permeación de hidrógeno, en particular, con una barrera de permeación de hidrógeno de alta calidad y con excelentes propiedades.

60 La capa de barrera de hidrógeno es una capa que evita o impide fuertemente el transporte de hidrógeno a través de sí misma. En consecuencia, cuando se deposita sobre un sustrato, la capa de barrera de hidrógeno reducirá, al menos en gran medida, la permeabilidad del sustrato por el hidrógeno. Téngase en cuenta que un sustrato todavía se considera el sustrato incluso después de complementarse con un recubrimiento.

65 Un sustrato sobre el que se deposita una capa de barrera de hidrógeno puede, por ejemplo,

- estar protegido él mismo (en gran medida) de entrar en contacto con hidrógeno (presente en ese lado del sustrato sobre el que se deposita la capa de barrera de hidrógeno);
- evitar (en gran medida) que el hidrógeno presente en un volumen encerrado (al menos parcialmente) por el sustrato deje dicho volumen, es decir, proteger el exterior de dicho volumen del hidrógeno presente en dicho volumen;
- evitar (en gran medida) que el hidrógeno presente fuera de un volumen encerrado (al menos parcialmente) por el sustrato entre en dicho volumen, es decir, proteger el interior de dicho volumen del hidrógeno presente fuera de dicho volumen.

Un óxido al menos ternario es un óxido ternario, es decir, un óxido que comprende, además de O (oxígeno), al menos dos elementos químicos más, o un óxido cuaternario, es decir, un óxido que comprende, además de O (oxígeno), al menos tres elementos químicos más, o un óxido que comprende, además de O (oxígeno), cuatro o más elementos químicos.

En una realización, dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno está compuesta de dicho óxido al menos ternario en un grado de al menos el 50 % atómico, más en particular, en un grado de al menos el 70 % atómico, más en particular, en un grado de al menos el 80 % atómico.

En una realización, dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno está compuesta sustancialmente de dicho óxido al menos ternario, en particular, dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno está compuesta de dicho óxido al menos ternario en un grado de al menos el 90 % atómico, más en particular, en un grado de al menos el 95 % atómico.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la barrera de permeación de hidrógeno consiste sustancialmente en dicho sistema de capas.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la barrera de permeación de hidrógeno tiene un espesor de al menos 5 nm, en particular, de al menos 10 nm o de al menos 1 μ m.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la barrera de permeación de hidrógeno tiene un espesor de como máximo 50 μ m, en particular, de como máximo 10 μ m o de como máximo 1 μ m.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario comprende al menos un elemento químico metálico. A ese respecto, metálico incluye metales, semimetales y metales de transición.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario es un óxido ternario.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, excepto la última mencionada, dicho óxido al menos ternario es un óxido cuaternario.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario tiene sustancialmente una estructura de tipo corindón.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario comprende una solución sólida o es sustancialmente una solución sólida. Una solución sólida es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un disolvente, en la que, tras la adición del soluto o solutos al disolvente, la estructura cristalina del disolvente permanece sin cambios (en la que la red cristalina puede distorsionarse) y en la que la mezcla permanece al menos sustancialmente en una sola fase homogénea.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario comprende aluminio.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario comprende cromo.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario está compuesto sustancialmente por Al, Cr y O, en particular, con del 16 al 34 % atómico de Al, del 6 al 24 % atómico de Cr y del 50 al 70 % atómico de O.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, con la excepción de las tres últimas mencionadas, dicho óxido al menos ternario está compuesto sustancialmente por Al y O y al menos uno del grupo que consiste en

- Au (en particular, del 20 al 30 % atómico)
- B (en particular, menos del 3 % atómico)

- Be (en particular, del 20 al 30 % atómico)
- C (en particular, menos del 3 % atómico)
- Cr (en particular, más del 10 o más del 25 % atómico)
- Fe (en particular, del 2 al 15 % atómico)
- 5 - Hf (en particular, del 5 al 10 % atómico)
- Ir (en particular, del 10 al 15 % atómico)
- La (en particular, del 10 al 15 % atómico)
- Mo (en particular, del 2 al 5 % atómico)
- Nb (en particular, del 1 al 3 % atómico)
- 10 - Ta (en particular, del 1 al 3 % atómico)
- Ti (en particular, del 2 al 6 % atómico)
- V (en particular, del 3 al 8 % atómico)
- W (en particular, del 5 al 8 % atómico)
- Y (en particular, del 12 al 16 % atómico)
- 15 - Zr (en particular, del 2 al 4 % atómico);

o en el que dicho óxido al menos ternario está compuesto sustancialmente por

- Fe, Va y O;
- 20 - Fe, Cr y O; o
- Va y Cr y O.

25 En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho óxido al menos ternario es ligeramente menos estequiométrico con respecto al oxígeno, en particular, hasta en un 20 %, más en particular, hasta en un 5 % del contenido de oxígeno estequiométrico.

30 En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la etapa b) se realiza a una temperatura del sustrato por debajo de 800 °C, en particular, por debajo de 600 °C, más en particular, por debajo de 500 °C. Esto permite proporcionar sustratos con una barrera de permeación de hidrógeno que no puede calentarse por encima de 600 °C, como se requeriría para algunas otras barreras de permeación de hidrógeno conocidas.

35 En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho depósito de dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno se realiza usando un método de deposición física de vapor.

40 En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho depósito de dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno se realiza mediante un método de evaporación por arco catódico, en particular, un método de evaporación por arco catódico sin filtrar.

45 En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, al menos dos capas de dicho sistema de capas se depositan sin mover dicho sustrato fuera de la cámara de tratamiento de vacío entre el depósito de una primera de dichas dos capas y el depósito de la segunda de dichas dos capas. Esto simplifica y acelera fuertemente la creación de la barrera de permeación de hidrógeno.

50 En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la etapa a) se realiza dentro de una cámara de tratamiento de vacío sin mover dicho sustrato fuera de dicha cámara de tratamiento de vacío. Esto simplifica y acelera fuertemente la creación de la barrera de permeación de hidrógeno.

En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la etapa a) comprende, antes de la etapa b), la etapa de

55 c) depositar sobre dicho sustrato una capa de adhesión para aumentar la adhesión de dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno sobre dicho sustrato.

En particular, dicha capa de adhesión se deposita antes de depositar otra capa, es decir, directamente sobre el sustrato "desnudo".

60 En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, se deposita una capa de adhesión y dicha capa de adhesión comprende al menos uno del grupo que consiste en

- un metal;
- 65 - un metal formador de hidruro;

- una aleación;
- una aleación que comprende al menos un metal formador de hidruro;
- un nitruro;
- un nitruro de metal;
- en particular, una combinación de un metal y un nitruro de metal.

Aparentemente, los metales formadores de hidruro o aleaciones pueden potenciar el comportamiento de la barrera de permeación de hidrógeno, por tanto, puede conseguirse un doble efecto positivo.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, se deposita una capa de adhesión y dicho depósito de dicha capa de adhesión se realiza usando un método de deposición física de vapor.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, se deposita una capa de adhesión y dicho depósito de dicha capa de adhesión se realiza usando un método de evaporación por arco catódico.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, se deposita una capa de adhesión y dicho depósito de dicha capa de adhesión se realiza usando el mismo tipo de método utilizado para depositar dicha capa de barrera de hidrógeno. Esto simplifica el proceso de deposición.

En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, se deposita una capa de adhesión y dicha capa de adhesión comprende al menos un elemento químico que también está comprendido en dicho sustrato y/o también está comprendido en dicha capa de barrera de hidrógeno. Esto puede potenciar la adhesión de la barrera de permeación de hidrógeno al sustrato subyacente.

En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la etapa a) comprende la etapa de

- e) depositar sobre dicho sustrato una capa de almacenamiento de hidrógeno capaz de almacenar y liberar hidrógeno.

En particular, dicha capa de almacenamiento de hidrógeno comprende o consiste sustancialmente en un material capaz de formar un hidruro.

En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, la etapa a) comprende la etapa de

- d) depositar sobre dicho sustrato una capa protectora para proteger al menos una capa de dicho sistema de capas, en particular, todas las demás capas de dicho sistema de capas o una o más capas de dicho sistema de capas dispuestas entre dicho sustrato y dicha capa protectora, frente a influencias externas.

Téngase en cuenta que dichas influencias externas pueden ser influencias de cualquier lugar fuera de la capa protegida abordada. En muchos casos, serán influencias de fuera del sistema de capas, en particular, de fuera del sustrato recubierto, más preferentemente del lado recubierto del sustrato, pero también pueden ser influencias de otra capa del sistema de capas o del sustrato. En muchos casos, dicha capa protectora forma la capa más externa del sistema de capas (más alejada del sustrato).

En una realización de la realización mencionada anteriormente, dicha capa protectora es al menos una del grupo que consiste en

- una capa de barrera térmica para proteger dicha al menos una capa que se ha de proteger de influencias térmicas, teniendo dicha capa de barrera térmica una conductividad térmica menor, en particular, sustancialmente menor o menor en un factor de al menos 1,3 o de al menos 2, que una conductividad térmica de al menos otra capa de dicho sistema de capas;
- una capa de barrera de difusión para reducir el transporte de material en el interior, dentro o fuera de dicho sistema de capas, proporcionando dicha capa de barrera de difusión un impedimento más fuerte, en particular, sustancialmente más fuerte o más fuerte en un factor de al menos 1,3 o de al menos 2, para el transporte de material a través de sí misma que al menos otra capa del sistema de capas;

- una capa de barrera frente a la oxidación para proteger dicha al menos una capa que se ha de proteger del oxígeno, proporcionando dicha capa de barrera frente a la oxidación un impedimento más fuerte, en particular, sustancialmente más fuerte o más fuerte en un factor de al menos 1,3 o de al menos 2, para el transporte de oxígeno a través de sí misma que al menos otra capa de dicho sistema de capas;
- una capa de barrera química para proteger dicha al menos una capa que se ha de proteger de la reacción química, teniendo dicha capa de barrera química una inercia química, con respecto a al menos una sustancia reactiva, más alta que una inercia química de al menos otra capa de dicha capa sistema de capas;
- una capa de resistencia al desgaste para aumentar la resistencia al desgaste de dicha al menos una capa que se ha de proteger, teniendo dicha capa de resistencia al desgaste una mayor resistencia al desgaste, en particular, una resistencia al desgaste sustancialmente mayor o una resistencia al desgaste mayor en un factor de al menos 1,3 o de al menos 2, que al menos otra capa de dicho sistema de capas;
- Dicha capa de barrera térmica reduce, en particular, reduce fuertemente, la transferencia de calor a través de sí misma.
- Dicha capa de barrera de difusión previene o reduce, en particular, reduce fuertemente, el transporte de material a través de sí misma.
- Dicha capa de barrera frente a la oxidación previene o reduce, en particular, reduce fuertemente el transporte de oxígeno a través de sí misma, protegiendo de este modo el material debajo de sí misma de la oxidación (al menos desde su lado).
- Dicha capa de barrera química previene o reduce, en particular, reduce fuertemente las reacciones químicas del material (en particular, del entorno) frente a esta capa con material (tal como al menos una capa del sistema de capas) debajo de esta capa.
- Dicha capa de resistencia al desgaste previene o reduce, en particular, reduce fuertemente el desgaste mecánico y/o la degradación del sistema de capas.
- En una realización, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, dicho sustrato comprende o es sustancialmente al menos uno del grupo que consiste en
 - un metal;
 - una aleación;
 - cerámica.
- En una realización del método, que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, el método comprende la etapa de formar un límite entre un primer y un segundo volumen por medio de dicha barrera de permeación de hidrógeno, en el que una densidad de hidrógeno en dicho primer volumen es diferente de una densidad de hidrógeno en dicho segundo volumen.
- En una realización que puede combinarse con una o más de las realizaciones abordadas anteriormente, el aparato es o comprende al menos uno del grupo que consiste en
 - un recipiente de almacenamiento de hidrógeno;
 - un recipiente de transporte de hidrógeno;
 - un reactor de fusión;
 - una célula de combustible;
 - una batería;
 - un motor de combustión;
 - una red eléctrica superconductora;
 - un cable de transmisión eléctrica;
 - un tanque de combustible.
- Con respecto a la aplicación de barreras de permeación de hidrógeno en redes eléctricas superconductoras y cables de transmisión eléctrica, ha de tenerse en cuenta que el hidrógeno y/o los compuestos de hidrógeno específicos (en

particular, los compuestos con Si; silanos específicos) han demostrado ser potencialmente de baja resistencia o conductores superconductores, a temperaturas suficientemente bajas y presiones suficientemente altas. Véase, por ejemplo, el artículo " *Superconductivity in Hydrogen Dominant Materials: Silane*" de M. I. Erements, I. A. Trojan, S. A. Medvedev, J. S. Tse, Y. Yao. En los correspondientes conductores que contienen hidrógeno, el escape de hidrógeno puede reducirse o evitarse por medio de barreras de permeación de hidrógeno de acuerdo con la invención y la densidad de hidrógeno en dicho conductor puede aumentarse.

Otras realizaciones y ventajas surgen de las reivindicaciones dependientes y de las figuras.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describe con más detalle por medio de ejemplos y de los dibujos incluidos. Las figuras muestran:

- Fig. 1a una micrografía de microscopía electrónica de barrido de sección transversal que muestra la morfología del recubrimiento para una capa de Al-Cr-O depositada con 1000 sccm de oxígeno; en la parte inferior de la Fig. 1a, la micrografía de microscopía electrónica de barrido se reproduce con sombreado vertical donde hay presentes gotitas y con sombreado horizontal donde hay presentes estructuras columnares;
- Fig. 1b una micrografía de microscopía electrónica de barrido de sección transversal que muestra la morfología del recubrimiento para una capa de Al-Cr-O depositada con un flujo de oxígeno de 300 sccm;
- Fig. 2a un espectro de ERR (espectrometría de retrodispersión de Rutherford) de la muestra depositada con un flujo de oxígeno de 1000 sccm (véase la Figura 1a);
- Fig. 2b un espectro de ERR (espectrometría de retrodispersión de Rutherford) de la muestra depositada con un flujo de oxígeno de 300 sccm (véase Figura 1b).
- Fig. 3a una medida de DRX (difracción de rayos X) para una muestra depositada con un flujo de oxígeno de 1000 sccm;
- Fig. 3b una medida de DRX (difracción de rayos X) para una muestra depositada con un flujo de oxígeno de 300 sccm;
- Fig. 4 una arquitectura de recubrimiento de una barrera de permeación de hidrógeno que realiza un sistema de capas multifuncional, esquemáticamente;
- Fig. 5 un aparato que comprende un volumen sellable y una barrera de permeación de hidrógeno en forma de un sistema de capas, esquemáticamente.

Los símbolos de referencia utilizados en las figuras y sus significados se resumen en la lista de símbolos de referencia. Las realizaciones descritas se entienden como ejemplos y no limitan la invención.

Descripción detallada de la invención

A continuación, se presentará una barrera de permeación de hidrógeno que comprende o, más en particular es, un sistema de capas (una capa única o una pila de capas de al menos dos capas) depositado por deposición física de vapor (DFV), más en particular, por evaporación por arco catódico, sobre un sustrato de acero. El sistema de capas comprende una capa de Al-Cr-O, es decir, una capa que consiste en los elementos químicos Al, Cr y O, que se depositó sobre el sustrato de acero usando una capa de adhesión (interfaz) que consiste en dos subcapas: una de Cr metálico y una de una aleación Al/Cr metálicos. La elección del material de sustrato, sin embargo, no se limita al acero; pueden usarse muchos otros materiales para el sustrato, tales como metales, aleaciones, cerámicas y otros. Sorprendentemente, esta pila de capas es una barrera de permeación sobresaliente para el hidrógeno, es decir, inhibe fuertemente la permeabilidad del sustrato recubierto con respecto al hidrógeno. Y además, combina esta propiedad con un excelente comportamiento de barrera frente a la oxidación, es decir, evita la oxidación del sustrato subyacente.

Se sabe por la bibliografía [11] que Al-Cr-O puede formar estructuras de tipo corindón y que estas estructuras son bastante estables a temperaturas altas. Sin embargo, la morfología de las capas evaporadas por arco generalmente muestra gotitas de diferentes tamaños distribuidas en la capa y fue completamente inesperado que se pudiera formar, por medio de evaporación por arco catódico, una barrera de permeación de hidrógeno tan eficiente como resultó ser la capa de Al-Cr-O. Esto también fue inesperado debido a que la búsqueda de métodos de deposición sin gotitas es un gran esfuerzo en la síntesis de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que se refleja, por ejemplo, en la utilización de la evaporación por arco filtrado con el fin de conseguir recubrimientos lisos y sin gotitas [9].

Sorprendentemente, el sistema de capas también fue estable a la temperatura hasta al menos 800 °C (que simplemente fue la temperatura más alta disponible en el experimento), tanto para una estructura claramente de tipo corindón de la capa de Al-Cr-O como para la estructura amorfa por DRX de la capa de Al-Cr-O. En consecuencia, ha de suponerse que también para la coexistencia de varias fases del material de Al-Cr-O, existe el comportamiento de barrera de permeación de hidrógeno sorprendentemente grande.

A continuación, se proporcionará una breve descripción del proceso de deposición y de la preparación de la muestra. Puede encontrarse una descripción más detallada del proceso de evaporación por arco en la referencia [12]. Por tanto, la referencia [12] se incorpora en el presente documento por referencia en la presente solicitud de patente.

La deposición de las capas de Al-Cr-O (películas) se realizó en un sistema OC Oerlikon Balzers Innova que combina capacidades de producción típicas para recubrimientos de nitruro de DFV convencional y nuevas características adicionales para la deposición de capas de óxido. Las capas de óxido se sintetizaron mediante un nuevo método de evaporación por arco catódico denominado Impulso de Emisión Electrónica Potenciada (P3e™). Este enfoque permite el funcionamiento continuo de las fuentes de arco catódico en un entorno de oxígeno puro [12].

Antes de cargarlas en el sistema de deposición, las muestras se limpiaron químicamente en húmedo. El material de muestra era el denominado acero martensítico ferrítico de activación reducida EUROFER97 desarrollado para aplicaciones de fusión. Este acero contiene un 9 % atómico de Cr y se espera que se utilice como material estructural en futuros reactores de fusión [13].

Después de la evacuación del sistema (cámara de deposición), se realizó un tratamiento previo convencional de calentamiento-grabado y se estableció una temperatura del sustrato de 550 °C. Después de esto, se depositó una interfaz que consistía en Cr-Al/Cr con un espesor total de aproximadamente 200 nm (en primer lugar, 100 nm de Cr, después 100 nm de Cr y Al). A ese respecto, se usó una corriente de arco de 140 A para la fuente de arco de Cr, seguido del funcionamiento del objetivo de aleación de Al/Cr con una corriente de arco de 200 A. La selección de esta interfaz inicialmente no tenía otra motivación más que conseguir una adhesión razonable de la capa de Al-Cr-O al sustrato y utilizar los mismos objetivos para la interfaz (capa de adhesión) y la capa de Al-Cr-O (capa de barrera de hidrógeno). Sin embargo, se cree, y además, se demuestra en el presente documento, que, en particular, las capas metálicas de metales formadores de hidruro y/o aleaciones que comprenden o que consisten en metales formadores de hidruro pueden soportar las propiedades de barrera de permeación del sistema de capas completo. Solo por el motivo de conseguir una buena adherencia, también podrían haberse utilizado muchos otros materiales, tales como nitruros u óxidos, (como capa de adhesión); dichas capas de nitruro u óxido son conocidas por la tecnología de DFV.

Se consiguió una transición abrupta entre la capa de adhesión (Cr-Al/Cr) y el óxido (Al-Cr-O) iniciando el flujo de oxígeno gaseoso. A diferencia de la deposición de las capas de adhesión metálicas, las capas de Al-Cr-O se depositaron en oxígeno gaseoso puro y sin argón. Para la fuente de Al/Cr, se usó una corriente de arco de 200 A durante la deposición de la capa de barrera de hidrógeno de Al-Cr-O. En este experimento, se eligieron flujos de oxígeno de 300 sccm y 1000 sccm, respectivamente, para las capas de Al-Cr-O. Para la evaporación por arco se usaron objetivos aleados de aluminio-cromo con una composición nominal del 70 % atómico de Al y del 30 % atómico de Cr. Sin embargo, también pueden elegirse otras composiciones de aleación que se reflejarán en la composición de metal de la capa en aproximadamente la misma composición que en los objetivos. En ambos casos, el contenido de Al y Cr puede ascender a cualquier cantidad entre el 1 y el 99 % atómico, más en particular, entre el 5 y el 95 % atómico o entre el 10 y el 90 % atómico o incluso entre el 15 y el 85 % atómico.

Solo por motivos de comparación, se sometió al menos una muestra a un tratamiento con plasma de oxígeno adicional después de la deposición para verificar si este tratamiento mejoraría el comportamiento de barrera.

Los recubrimientos con flujos de oxígeno de 300 sccm y 1000 sccm, respectivamente, se caracterizaron mediante diferentes métodos de análisis:

Se investigaron la morfología y la microestructura de la capa de los recubrimientos mediante un microscopio electrónico de barrido LEO 1530 (MEB). Se tomaron micrografías de MEB de sección transversal (X-MEB) de las capas depositadas sobre los sustratos de EUROFER97. Debido al alto grado de flexibilidad de los sustratos de EUROFER97 a temperatura ambiente, hubo que enfriar las muestras a una temperatura de nitrógeno líquido para permitir su ruptura.

La composición de las capas producidas se analizó mediante espectrometría de retrodispersión de Rutherford (ERR). Las mediciones se realizaron usando un haz de 2 MeV⁴He y un detector de barrera de superficie de silicio a 165 °. Los datos recogidos se evaluaron usando un programa conocido como el programa RUMP [14].

La dureza de la capa a temperatura ambiente se determinó mediante mediciones de dureza de Martens (Fisher-scope H100c) siguiendo las directrices ISO14577-1 [15]. Además de la dureza de indentación medida (HIT), también se midió la dureza plástica universal específica (HUpl), y se convirtió en dureza de Vickers plástica (HVpl).

La cristalinidad de los recubrimientos sintetizados se investigó mediante difracción de rayos X (DRX). Las mediciones se realizaron en un difractómetro Bruker-AXS D8 con Göbel-Mirror y un detector de dispersión de energía que usa radiación Cu K α en modo θ -2 θ .

Se realizaron ensayos de permeación de hidrógeno utilizando una configuración experimental típica para ensayos de muestras para aplicaciones de fusión. Sin embargo, debe mencionarse que esta investigación no plantea ninguna limitación con respecto a los campos de aplicación de las barreras de permeación de hidrógeno abordadas y la aplicación de las barreras de permeación de hidrógeno abordadas ni siquiera se limita a las aplicaciones mencionadas en la presente solicitud de patente.

Una muestra delgada y redonda de 20 mm de diámetro, sellada con dos anillos tóricos de oro, divide la cámara de medición en dos partes: el volumen corriente arriba y el volumen corriente abajo. La muestra puede calentarse hasta

800 °C por medio de un horno eléctrico. El gas de trabajo es deuterio que se introduce en el volumen corriente arriba a través de una trampa de nitrógeno líquido para reducir la contaminación del agua. La presión en este volumen se controla usando manómetros. El registro del deuterio permeado se realiza usando un espectrómetro de masas de cuadrupolo cuando el volumen corriente abajo se bombea continuamente. Durante los experimentos, se aumenta la presión de deuterio en la parte corriente arriba de manera gradual. La siguiente porción se añade cuando se ha alcanzado un nivel de estado estacionario de la tasa de permeación. Después de cada ejecución experimental, la muestra se recuece para liberar el deuterio acumulado en el volumen. Las muestras (recubiertas sobre un lado) se instalan de manera que el recubrimiento se dirija hacia la presión de deuterio aplicada.

Debido a la inesperada alta eficiencia de las capas como barrera de permeación de hidrógeno y debido a las largas ejecuciones experimentales con las muestras sometidas a ensayo, el intervalo de temperatura de trabajo se ha limitado a una ventana estrecha de 600 a 700 °C. Las temperaturas más bajas habrían dado como resultado flujos de hidrógeno permeado tan bajos que no habrían sido suficientes para la detección y, a 800 °C, la duración de los experimentos fue tan larga que el ensayo alcanzó el límite de la capacidad de temperatura de la configuración experimental.

A continuación, se analizan el análisis de la capa y los resultados de los experimentos de permeación de hidrógeno:

Comúnmente se espera que la morfología de las capas desempeñe un papel decisivo si se prevé una utilización como barrera de difusión, en particular, como barrera de permeación de hidrógeno. En capas delgadas de unos pocos micrómetros de espesor, el crecimiento columnar y las gotitas pueden reducir drásticamente la eficacia de la barrera. Esto es particularmente importante para una formación de capa utilizando evaporación por arco catódico, porque es bien sabido que, en esta técnica de deposición, es más probable que se produzca la formación de gotitas que en la pulverización catódica o la evaporación térmica convencional. Este es también el motivo por el cual, para las aplicaciones críticas del estado de la técnica para las que es deseable el alto grado de ionización en la evaporación por arco, pero debe evitarse la generación de gotitas, se elige la deposición por arco filtrado [16,17].

En todos los experimentos analizados en el presente documento, sin embargo, las capas se produjeron sin un filtro de este tipo. En otras palabras, las condiciones de deposición no se optimizaron para la reducción de gotitas. Se hizo mayor hincapié en utilizar un proceso con la capacidad de deposición a gran escala y en someter a ensayo las capas obtenidas para determinar su idoneidad para actuar como barreras de permeación a pesar de la formación de gotitas. Todas las micrografías de sección transversal de MEB (Fig. 1a y 1b) muestran, por tanto, las gotitas bien conocidas típicas de los procesos de evaporación por arco catódico sin filtrar.

La micrografía de X-MEB que se muestra en las Figuras 1a y 1b permite una comparación de la morfología del recubrimiento para una capa de Al-Cr-O (representada como CBPH para "capa de barrera de permeación de hidrógeno") depositada con 1000 sccm de oxígeno (Figura 1a) y a flujo de oxígeno de 300 sccm (Figura 1b), respectivamente. Todas las demás condiciones del proceso se mantuvieron idénticas para estas muestras. Ambas capas muestran gotitas en la X-MEB. Sin embargo, la morfología de la capa es bastante diferente. En la parte inferior de la Fig. 1a, la X-MEB se reproduce con sombreado vertical donde hay presentes gotitas y con sombreado horizontal donde hay presentes estructuras columnares. Se puede observar una diferencia significativa en la morfología. El mayor flujo de oxígeno (de 1000 sccm; Fig. 1a) da como resultado un crecimiento más bien columnar (sombreado horizontal) con límites de grano pronunciados y una serie de gotitas (eclosión vertical) repartidas por toda la capa. En la Fig. 1b (flujo de oxígeno inferior de 300 sccm) se suprimen los límites de grano en la capa y es visible una densificación de la capa. El flujo de oxígeno inferior (Fig. 1 b) muestra una fuerte tendencia a "densificar" la morfología, y el crecimiento columnar se reduce, y hay menos gotitas visibles en la sección transversal.

Se depositaron capas adicionales con un espesor de capa de Al-Cr-O reducido de solo 1 µm que mostró una morfología mejorada para flujos de oxígeno de 300 sccm, así como para flujos de oxígeno de 1000 sccm y, finalmente, el espesor del óxido se redujo a 100 nm solamente. Para todas estas capas, se midió el comportamiento excepcionalmente bueno de la barrera de permeación de hidrógeno. Por tanto, se concluyó que el espesor de la capa de Al-Cr-O no es esencial para el comportamiento de la barrera de permeación de hidrógeno. En consecuencia, el espesor de la capa de Al-Cr-O puede ajustarse más bien para optimizar/ajustar propiedades adicionales tales como la resistencia a la oxidación, la resistencia a la corrosión y/o propiedades mecánicas y/o eléctricas y/o ópticas.

En las Fig. 2a y 2b, se muestran espectros de ERR (espectrometría de retrodispersión de Rutherford) de las muestras con 1000 sccm (Fig. 2a) y 300 sccm (Fig. 2b), respectivamente. La medición sugiere una composición de $\text{Al}_{1.42}\text{Cr}_{0.58}\text{O}_{2.95}$ (Fig. 2a) y de $\text{Al}_{1.42}\text{Cr}_{0.58}\text{O}_{2.90}$ (Fig. 2b), respectivamente, lo cual está de acuerdo con la relación de los metales en los objetivos de aleación utilizados (70 % atómico de Al y 30 % atómico de Cr). La ligera deficiencia en el contenido de oxígeno (2,90 y 2,95, respectivamente, en lugar de 3) podría atribuirse, al menos parcialmente, a la existencia de gotitas metálicas en la capa. Dentro de los errores de medición, no existe diferencia significativa en el contenido de oxígeno de las capas de las Fig. 2a y 2b, respectivamente. El postratamiento adicional con plasma de oxígeno mencionado anteriormente que se realizó al menos en una muestra no dio como resultado una modificación del espectro de ERR (es decir, sin cambio de la composición) ni una modificación del comportamiento como barrera de permeación.

La estabilidad a temperatura alta del recubrimiento de barrera de permeación de hidrógeno se requiere en particular, para aplicaciones relacionadas con la fusión. Este es también el motivo por el que hay tanto interés en el corindón (α - Al_2O_3) como recubrimiento de barrera.

- 5 La capacidad de la tecnología P3e[™] utilizada en el presente documento para sintetizar soluciones sólidas de estructuras de tipo corindón a temperaturas de sustrato típicas de DFV de 550 °C, es decir, lejos del equilibrio térmico para esa estructura (por encima de 1000 °C), se investigó en otra parte [11,12].

10 En las Fig. 3a y 3b, respectivamente, se presentan mediciones de DRX (difracción de rayos X) que se realizaron en muestras depositadas con un flujo de oxígeno de 1000 sccm (Fig. 3a) y con un flujo de oxígeno de 300 sccm (Fig. 3b), respectivamente. Para estas mediciones, se recubrieron sustratos de carburo cementados en los mismos lotes y con la misma capa (capa de adhesión metálica de aproximadamente Cr de 100 nm y aproximadamente AlCr de 100 nm, seguida de la capa de Al-Cr-O de aproximadamente 3 μm de espesor) como se ha descrito anteriormente.

15 Se asumió el crecimiento de tipo corindón de la solución sólida si al menos cinco picos de Bragg de la capa de solución sólida se colocaron entre el pico de cromita escolita (posición 2-Theta marcada con una estrella) y el pico de alúmina corindón (posición 2-Theta marcada con un punto). El patrón de DRX de la muestra depositada usando un flujo de oxígeno de 1000 sccm (Fig. 3a) puede compararse con el patrón de la muestra depositada usando un flujo de oxígeno de 300 sccm (Fig. 3b). Las líneas marcadas con flechas son picos de Bragg que se originan a partir del sustrato. Para
20 la muestra con flujo de oxígeno de 1000 sccm (Fig. 3a), las posiciones de los picos se encuentran entre escolita (PDF N.º 38-1479 de la base de datos de ICDD) y α -alúmina (PDF-N.º 46-1212 de la base de datos de ICDD) lo que es una indicación de la estructura de tipo corindón del recubrimiento. La muestra recubierta con oxígeno 300 sccm no muestra los picos de Bragg en las posiciones que indican estructura de corindón. Pero esto podría deberse a un tamaño de cristalito más pequeño que no puede resolverse por DRX y que ya está indicado por la morfología más densa de la
25 capa. Sin embargo, aparecen dos picos adicionales más claramente en el espectro (marcados con líneas discontinuas), lo que podría ser una indicación de otras fases en la capa.

Se midió la dureza HVpl de la capa de las muestras y se descubrió que estaba en el intervalo de 2000 a 2400, que es similar a la dureza de α - Al_2O_3 y se ajusta bien a los valores proporcionados en [12] para las soluciones sólidas de tipo
30 corindón.

Las mediciones de permeación de las muestras recubiertas han mostrado un factor de reducción de la permeación (FRP; la relación de permeabilidades a través de muestras recubiertas y sin recubrir) en el intervalo de 2000 a 4000, lo que es una mejora notable en comparación con los mejores valores de la bibliografía [4] para corindón y para el
35 óxido de erbio. Además, la tecnología de deposición propuesta en la presente solicitud de Patente es, a diferencia de la tecnología de deposición del estado de la técnica (que se utiliza en la bibliografía para la deposición de α - Al_2O_3), una tecnología de producción para recubrir sustratos grandes a temperaturas moderadas. Además, las películas de Al-Cr-O depositadas sobre las capas de adhesión abordadas anteriormente, y también aquellas que se aplicaron directamente a un sustrato "desnudo", mostraron una muy buena adhesión al acero y otros sustratos metálicos, y no
40 se produjo deslaminación si los sustratos se doblaron. La alta dureza de la capa da como resultado, además, una mejora de las propiedades de desgaste de las superficies de sustrato recubiertas. La versatilidad de la tecnología de deposición de DFV permite la formación de sistemas de capas multifuncionales (pilas de capas) que combinan diferentes propiedades del material en un recubrimiento que consiste en una serie de capas diferentes, pero depositadas en un solo proceso de deposición, es decir, sin tener que mover la muestra fuera de la cámara de
45 deposición durante la deposición del sistema de capas.

La invención se explica adicionalmente con referencia a la Fig. 4. La Fig. 4 muestra un ejemplo de una arquitectura de recubrimiento (secuencia de capas) de un sistema de capas SC que representa una barrera de permeación de hidrógeno. La combinación de capas ofrece diversas posibilidades para realizar una pila de recubrimiento
50 multifuncional. Debido a la asignación de diferentes tipos posibles de capas indicadas en la Fig. 4, son posibles muchas combinaciones de capas diferentes. Solo algunas de éstas se analizarán ahora más de cerca. Por lo general, qué sistema de capas se realizará, dependerá de la aplicación deseada.

La capa C1, depositada en primer lugar sobre el sustrato SUB, generalmente es una capa de adhesión CADh dispuesta entre el sustrato o componente SUB y una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH. Esta capa de adhesión CADh garantiza una buena adhesión de la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH al sustrato SUB, por ejemplo, ajustando los diferentes coeficientes de expansión térmica entre el sustrato SUB y la CBPH. En consecuencia, la capa de adhesión CADh puede considerarse una capa de gradiente; en la que además es posible que la composición de la capa de adhesión CADh cambie gradualmente (más o menos suavemente o en etapas más finas o más grandes) perpendicularmente a la superficie del sustrato; esto proporciona a la expresión "capa de gradiente" otro significado. Se puede considerar que la capa de adhesión descrita anteriormente de dos subcapas Cr-Al/Al muestra un cambio gradual de este tipo. O bien, por ejemplo, la capa de adhesión CADh es un material de alta tenacidad y, por tanto, garantiza una buena adhesión de la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH al sustrato SUB.

65 La capa de adhesión CADh puede ser una capa de nitruro bien conocida en el estado de la técnica de deposición de DFV. Se prefiere especialmente como material para una capa de adhesión CADh un metal o aleación metálica que

consista en, o que comprenda, al menos formador de hidruro o un metal o aleación de metal que esté dopada con metales formadores de hidruro, como se describe con más detalle en la presente invención para Cr-Al/Cr. Esta capa soportará el comportamiento de la barrera de permeación de hidrógeno de la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH que por lo general se deposita como la segunda capa C2 sobre la capa de adhesión C1. La tercera

5 capa C3 puede tener funcionalidad de protección (capa de protección CProt). Puede ser, en particular, por ejemplo, una capa resistente a la corrosión CRC con respecto a la oxidación (capa de barrera frente a la oxidación CBOx), una capa de barrera térmica CBT, una capa de barrera química CBQ o una capa resistente al desgaste CRD o una capa de formación de hidruro CfHi para funciones de almacenamiento de hidrógeno.

10 En el enfoque más simple, se deposita solo la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH que consiste, por ejemplo, en un óxido ternario o cuaternario como se ha descrito anteriormente, en la superficie del sustrato (solo la capa C1).

15 Para aplicaciones más exigentes, se forma una capa de adhesión como capa C1 entre el sustrato SUB y la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH (capa C2).

En versiones más elaboradas, la capa de adhesión CAdh (como capa C1) se podría combinar con una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH (como capa C2) y una capa adicional 3 C3 encima de todo, que pueden actuar, por ejemplo, como una capa resistente a la corrosión CRC, como una capa resistente al desgaste CRD o como una

20 capa de barrera térmica CBT. Como ya se ha mencionado, una de estas capas C1, C2, C3 también puede tener una funcionalidad de almacenamiento de hidrógeno (capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH). Por ejemplo, es posible depositar como capas C1 y C2 o como C2 y C3 o como C1 y C3 una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH y una capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH, respectivamente. De esta manera, debería ser posible almacenar hidrógeno mientras se evita en gran medida que el hidrógeno salga a través o hacia el sustrato SUB. Para

25 otras aplicaciones, puede, no obstante, intercambiar exactamente las posiciones mencionadas anteriormente de la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH y la capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH, por ejemplo, si el hidrógeno entrara o saliera de la capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH a través del sustrato.

30 En un ejemplo, se dispone una capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH entre dicha capa de adhesión CAdh y dicha capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH.

En otro ejemplo, se dispone una capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH, como alternativa o adicionalmente, entre la capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH y la capa protectora CProt.

35 En otro ejemplo, se dispone una capa de almacenamiento de hidrógeno, como alternativa o adicionalmente, encima de dicha capa protectora CProt.

En otro ejemplo, el sistema de capas comprende al menos una secuencia de una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH y una capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH.

40 En otro ejemplo, el sistema de capas comprende al menos una secuencia de una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH, una capa de almacenamiento de hidrógeno CAIH y una capa protectora CProt.

45 Se debe tener en cuenta que una capa (física) (tal como C1, C2, C3) puede tener más de una funcionalidad, por ejemplo, puede ser, al mismo tiempo, una capa de barrera de permeación de hidrógeno CBPH, una capa de barrera térmica CBT y una capa de barrera química CBQ.

La Fig. 5 muestra esquemáticamente un aparato que comprende un volumen sellable V y una pared P que forma al menos una porción del límite que limita dicho volumen V. Dicha pared P comprende una barrera de permeación de hidrógeno en forma de un sistema de capas SC; en consecuencia, la pared P corresponde sustancialmente a un

50 sustrato SUB mencionado anteriormente (más el sistema de capas SC). El sistema de capas SC es uno de los tipos descritos anteriormente. Se indica un sello S; en su lugar, se podría proporcionar una válvula. Fuera del volumen V, hay otro volumen V', en el que los dos volúmenes V y V' están separados entre sí por la pared W. La densidad de hidrógeno de los dos volúmenes V y V' por lo general será diferente. Por ejemplo, el volumen V contiene hidrógeno

55 líquido o hidrógeno a alta presión en el aparato A, mientras que el volumen exterior V' contiene solamente trazas de hidrógeno y debe minimizarse el escape de hidrógeno del aparato A al volumen V' mediante el sistema de capas SC. Se han proporcionado diversos ejemplos de lo que puede ser el aparato A anteriormente en la presente solicitud de patente. Téngase en cuenta que la invención es relevante para aplicaciones con respecto a cualquier aspecto del hidrógeno, en particular, a cualquier aspecto de la producción y la utilización de hidrógeno.

60 En resumen, la invención puede tener al menos una de las siguientes ventajas:

- Permite formar barreras de permeación de hidrógeno delgadas en casi cualquier sustrato metálico y cerámico.
- El sistema de capas puede combinar capas con propiedades de barrera de permeación, propiedades de resistencia

65 al desgaste mecánico, propiedades eléctricas y capas con la capacidad de almacenar y liberar hidrógeno o con otras propiedades (véase anteriormente).

- El sistema de capas puede depositarse en un solo proceso de deposición que implica una gran diversidad de tamaños y materiales de sustrato.
- El sistema de capas puede depositarse sobre sustratos grandes, por ejemplo, de más de 500 cm².
- El sistema de capas puede depositarse con alta reproducibilidad y homogeneidad (de espesor).
- 5 - se consiguen fácilmente FRP de más de 1000.
- Se han demostrado barreras de permeación de hidrógeno eficientes para espesores de recubrimiento de óxidos al menos ternarios entre 10 nm y 10 µm.
- La barrera de permeación de hidrógeno es térmicamente estable por encima de 200 °C, preferentemente por encima de 400 °C, preferentemente por encima de 600 °C.
- 10 - Las propiedades mecánicas de la barrera de permeación de la invención pueden adaptarse en dureza.
- La morfología de la barrera de permeación de hidrógeno puede adaptarse mediante parámetros del proceso de deposición, en particular, mediante el flujo de oxígeno.
- Todas las fases (del tipo amorfo por DRX al tipo corindón) del sistema de materiales Al-Cr-O muestran propiedades de barrera de permeación excelentes.
- 15 - La flexibilidad de la técnica de deposición de DFV, especialmente de la evaporación por arco, permite una aplicación del sistema de capas delgadas no solo para los reactores de fusión sino también para las otras aplicaciones mencionadas anteriormente.
- El sistema de capas puede ser adecuado, en particular, para su aplicación en ambientes severos, es decir, a temperaturas altas y/o en entornos químicos agresivos. En dichos entornos, el sistema de capas puede funcionar eficazmente como barrera de permeación de hidrógeno, como barrera química, como barrera frente a la oxidación y como barrera de difusión.
- 20 - El sistema de capas puede aplicarse bien en tecnología de fusión, donde las propiedades de barrera con respecto a los materiales tóxicos, en particular, con respecto al tritio, son de interés particular.
- 25 En comparación con el estado de la técnica conocido, la invención puede tener uno o más de los siguientes beneficios:
 - Estabilidad a una temperatura mucho más alta que cualquier enfoque a base de polímeros.
 - Aleación de los sustratos con dopantes formadores de hidruro y no es necesario el procedimiento complicado del proceso de formación de aleación (a alta temperatura, por encima de 1000 °C).
 - 30 - Evitar el enfoque electroquímico complicado que tiene un diseño de capa complicado.
 - Evitar la temperatura alta del sustrato y la tecnología complicada para la deposición de α -Al₂O₃.
 - Síntesis no complicada de pilas de capas de usos múltiples (barrera de permeación, almacenamiento de hidrógeno, la resistencia al desgaste, barrera frente a la oxidación, barrera de difusión, barrera térmica,...) mediante una tecnología de producción de DFV industrial
 - 35 - Propiedades de barrera de permeación de hidrógeno mucho mejores en comparación con la nitruración por plasma.

REFERENCIAS

- 1. K. Verghese, L.R. Zumwalt, C.P. Feng, T.S. Elleman, *J. Nucl. Mater.* 85&86 (1979) 1161.
- 40 2. K.S. Forcey, D.K. Ross, *J. Nucl. Mater.* 182 (1991) 36.
- 3. G.W. Hollenberg, E.P. Simonen, G. Kalinin, A. Terlain, *Fusion Eng. Des.* 28 (1995) 190.
- 4. D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, *J. Nucl. Mater.* 328 (2004) 103.
- 5. D. Levchuk, S. Levchuk, H. Maier, H. Bolt, A. Suzuki, *J. Nucl. Mater.* 367-370 (2007) 1033.
- 6. M. Fink, C. Locker, J. Laimer, C. Mitterer, H. Störi, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 281.
- 45 7. J. Laimer, M. Fink, C. Mitterer, H. Störi, *Vacuum* 80 (2005) 141.
- 8. S. Ruppi, A. Larrson, *Thin Solid Films* 388 (2001) 50.
- 9. R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 606.
- 10. O. Kyrlov, D. Kurapov, J.M. Schneider, *Appl. Phys. A80* (2005) 1657.
- 50 11. J. Ramm, M. Ante, H. Brandle, A. Neels, A. Dommann, M. Dobeli, *Advanced Engineering Materials* 9 (2007) 604.
- 12. J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brandle, M. Dobeli, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 876.
- 13. B. van der Schaaf, D.S. Gelles, S. Jitsukawa, A. Kimura, R.L. Klueh, A. Moslang, G.R. Odette, *J. Nucl. Mater.* 283-287 (2000) 52.
- 55 14. L.R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth.* B15 (1986) 227.
- 15. *International Standard ISO 14577-1, Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, Part 1: Test methods*, 2002.
- 16. P.J. Martin, A. Bendavid, *Thin Solid Films* 394 (2001) 1.
- 17. R.L. Boxman y V.N. Zhitomirsky, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 021101.

Lista de símbolos de referencia

A	aparato
CAdh	capa de adhesión
CBQ	capa de barrera química

CRC	capa resistente a la corrosión
CBPH	capa de barrera de permeación de hidrógeno, capa de barrera de hidrógeno
CfHi	capa formadora de hidruro
CAIH	capa de almacenamiento de hidrógeno
C1, C2, C3	capa
SC	sistema de capas
CBOx	capa de barrera frente a la oxidación
CProt	capa protectora
S	sello
SUB	sustrato, pared, pieza de reactor, de motor de combustión, de célula de combustible
CBT	capa de barrera térmica
V, V'	volumen
P	pared
CRD	capa de resistencia al desgaste

REIVINDICACIONES

1. Un aparato (A) que comprende un volumen (V) sellable y una pared (P) que forma al menos una porción de un límite que limita dicho volumen (V), en el que dicha pared (P) comprende una barrera de permeación de hidrógeno, que comprende un sistema de capas (SC-Fig. 4) que comprende al menos una capa (C1; C2; C3-Fig. 4), en el que dicho sistema de capas (SC) comprende al menos una capa de barrera de hidrógeno (CBPH) que comprende un óxido al menos ternario, en el que dicho óxido al menos ternario se compone de Al, Cr y O, caracterizado porque dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno (CBPH) se produce mediante el uso de un método de evaporación por arco catódico sin filtrar con formación de gotitas.
2. El aparato (A) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema de capas (SC) comprende al menos uno del grupo que consiste en
 - una capa de adhesión (CAdh-Fig. 4) para aumentar la adhesión de dicha al menos una capa de barrera de hidrógeno (CBPH) sobre dicho sustrato (SUB-Fig. 4);
 - una capa de almacenamiento de hidrógeno (CAIH-Fig. 4) capaz de almacenar y liberar hidrógeno;
 - una capa protectora (CProt-Fig. 4) para proteger al menos una capa (C1; C2; C3) de dicho sistema de capas (SC) de influencias externas.
3. El aparato (A) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato es al menos uno del grupo que consiste en un metal, una aleación o cerámica.
4. El aparato (A) de acuerdo con la reivindicación 3, en el que una capa de adhesión se deposita directamente sobre el sustrato antes de depositar otra capa, en el que la capa compuesta de Al, Cr y O se deposita sobre la capa de adhesión, que consiste en dos subcapas: una de Cr metálico y otra de Al/Cr metálicos.
5. El aparato (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho aparato (A) es o comprende al menos uno del grupo que consiste en
 - un recipiente de almacenamiento de hidrógeno;
 - un recipiente de transporte de hidrógeno;
 - un reactor de fusión;
 - una célula de combustible;
 - una batería;
 - un motor de combustión;
 - una red eléctrica superconductora;
 - un cable de transmisión eléctrica;
 - un tanque de combustible.

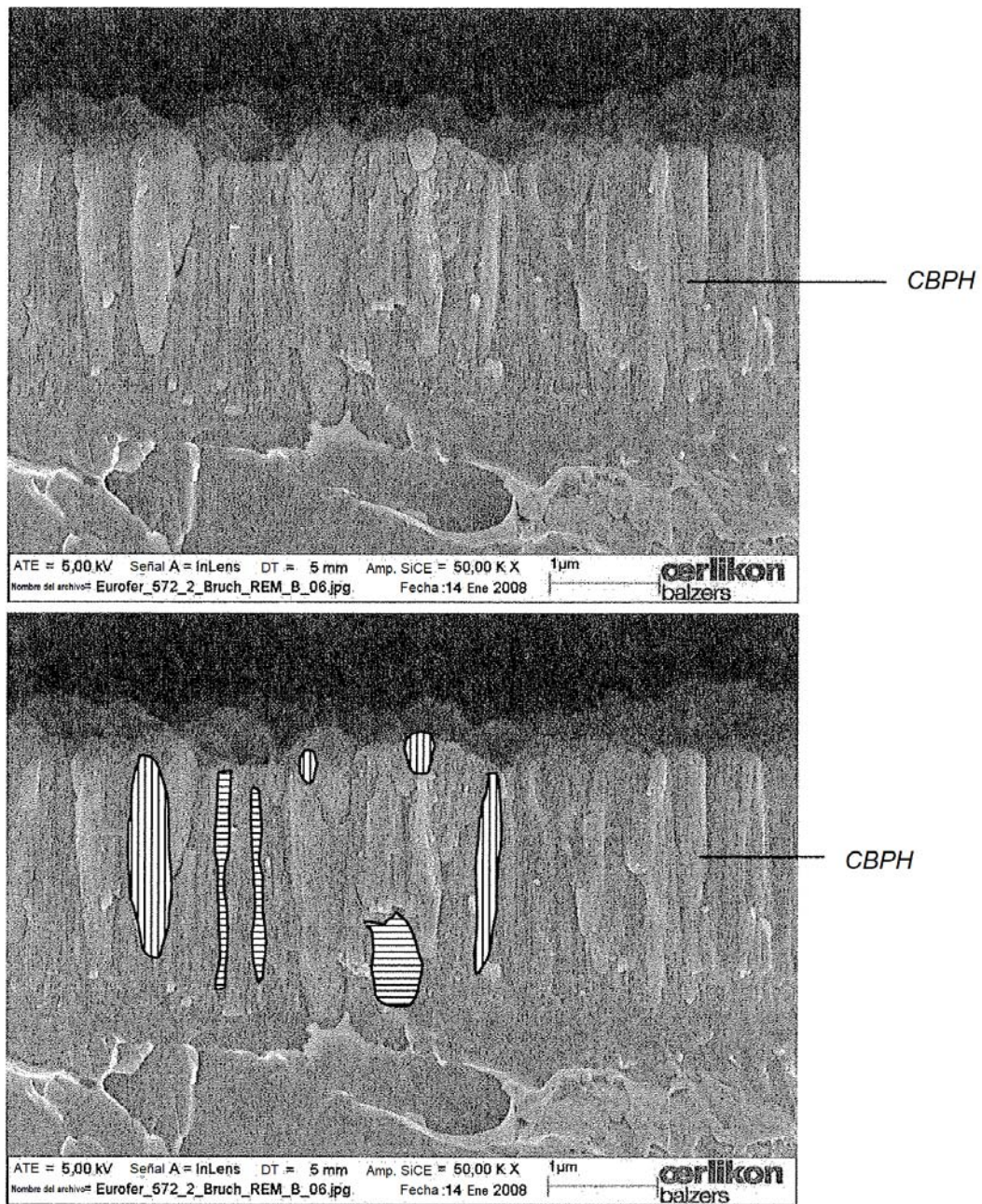


Fig. 1a

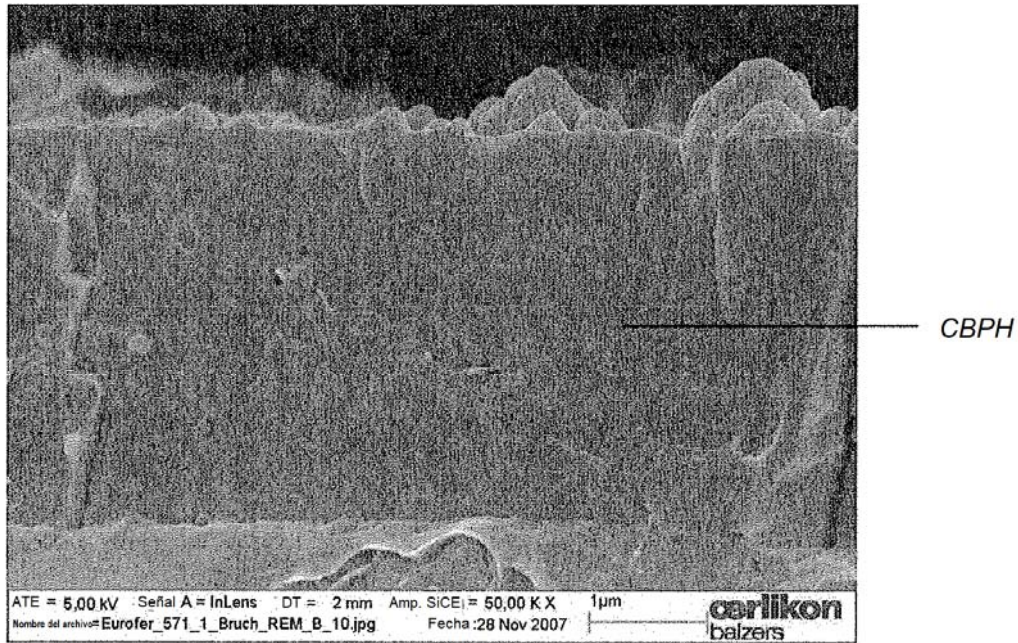


Fig. 1b

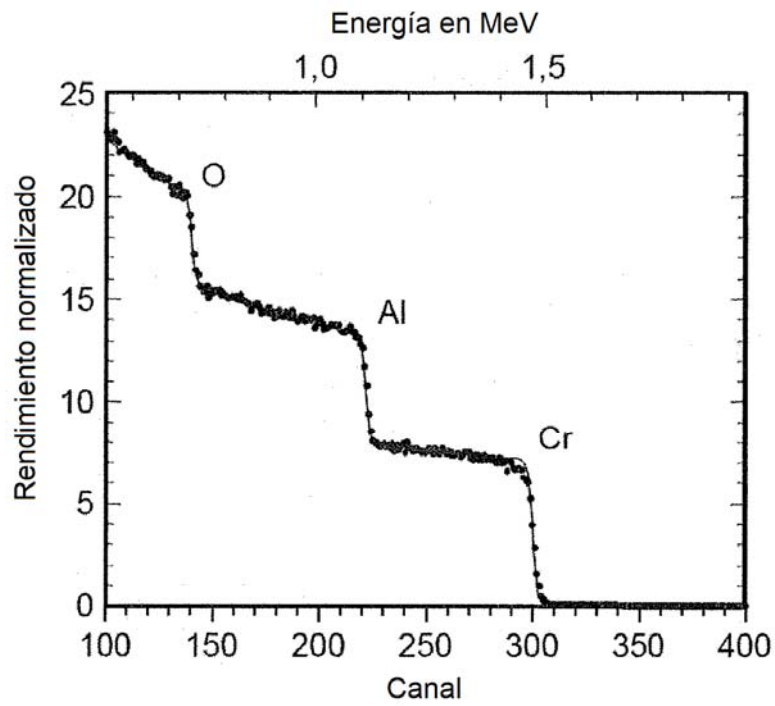


Fig. 2a

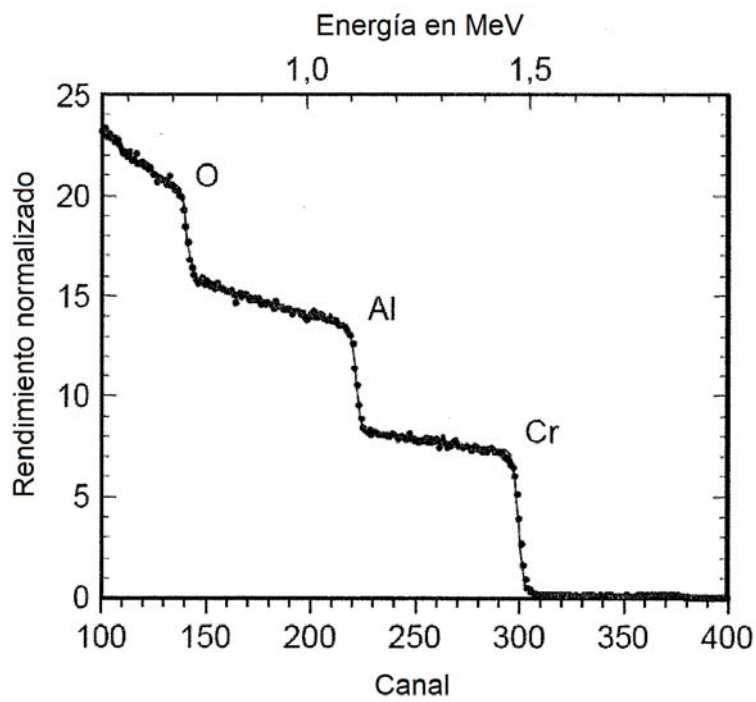
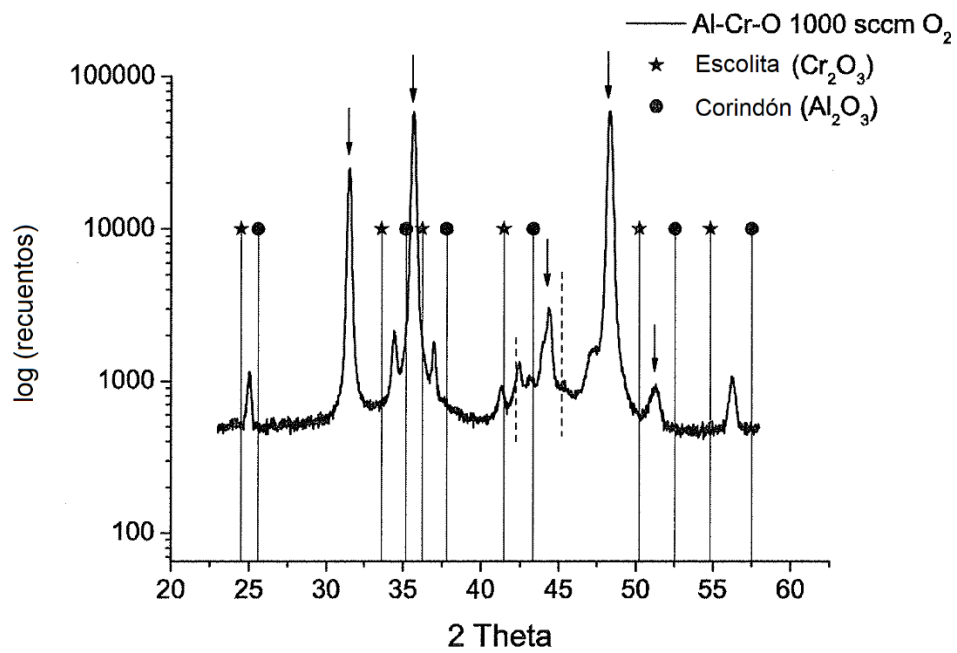
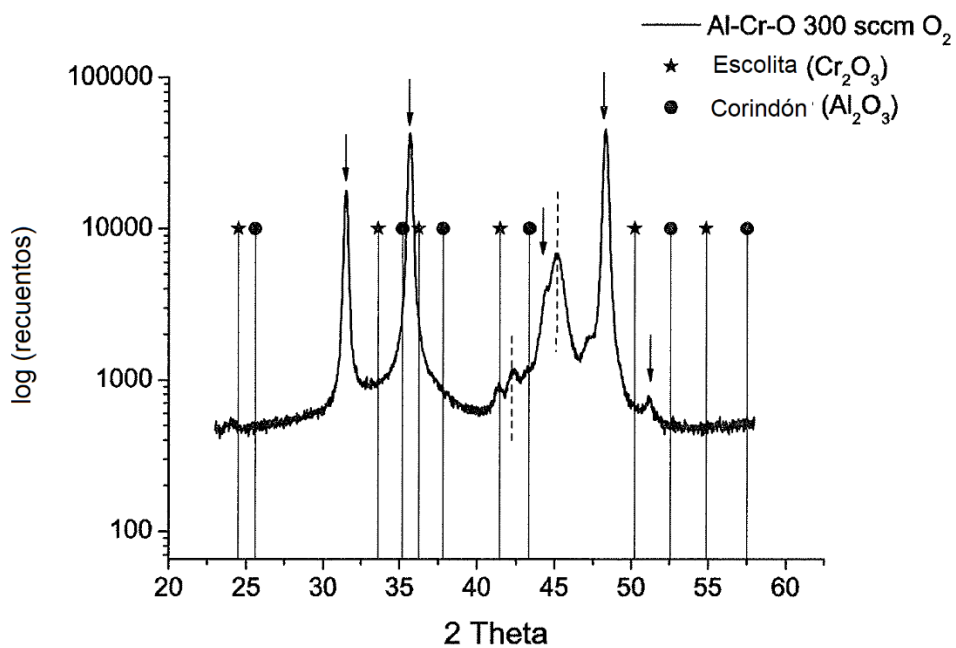


Fig. 2b

*Fig. 3a**Fig. 3b*

SC
↓

<i>C3</i> (<i>CBPH</i> , <i>CProt</i> (<i>CBT</i> , <i>CBOx</i> , <i>CBQ</i> , <i>CRD</i> , <i>CRC</i> , ...) ...)
<i>C2</i> (<i>CBPH</i> , <i>CfHi</i> , <i>CAIH</i> , <i>CRD</i> , <i>CRC</i> , ...)
<i>C1</i> (<i>CAdh</i> , <i>CfHi</i> , <i>CBPH</i> , <i>CAIH</i> , ...)
<i>SUB</i>

Fig. 4

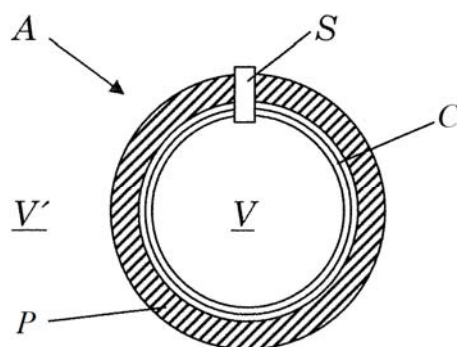


Fig. 5