



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 265 065**

(51) Int. Cl.:
C30B 29/22 (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)
B32B 15/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02799711 .3**
(86) Fecha de presentación : **15.12.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1485523**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

(54) Título: **Fleje metálico para revestimientos epitaxiales y procedimiento de producción del mismo.**

(30) Prioridad: **02.01.2002 DE 102 00 445**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2007

(73) Titular/es: **Leibniz-Institut für Festkörper- und
Werkstoffforschung Dresden e.V.
Helmholtzstrasse 20
01069 Dresden, DE
ThyssenKrupp VDM GmbH**

(72) Inventor/es: **De Boer, Bernd;
Vadlamani, Sarma y
Kloewer, Jutta**

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 265 065 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

Fleje metálico para revestimientos epitaxiales y procedimiento de producción del mismo.

Campo técnico

La invención se refiere a un fleje metálico compuesto por un material compuesto laminado para recubrimientos epitaxiales y a un procedimiento para su fabricación. Los flejes de este tipo pueden usarse de manera ventajosa, por ejemplo como fleje de soporte para la deposición de capas biaxialmente texturizadas de material superconductor a alta temperatura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Los superconductores de este tipo son especialmente adecuados para aplicaciones en la técnica energética.

Estado de la técnica

Ya se conocen flejes metálicos basados en Ni, Cu y Ag que son adecuados para el recubrimiento epitaxial con una capa biaxialmente texturizada (documentos US5739086; US5741377; US5964966; US5968877). Se fabrican mediante laminado en frío con un grado de conformación superior al 95% y un recocido de recristalización posterior en el que se forma una textura (textura cúbica) $\{001\} <100>$ pronunciada.

En todo el mundo, se trabaja intensamente en especial en el desarrollo de materiales de sustrato basados en Ni y Ag (J. E. Mathis y col., Jap. J. Appl. Phys. 37, 1998; T. A. Gladstone y col., Inst. Phys. Conf. Ser., número 167, 1999). Tendencias conocidas para aumentar la resistencia del material son el endurecimiento de la solución sólida, laminándose y recristalizándose una aleación de Ni con normalmente más del 5% de uno o varios elementos de aleación (documento US5964966; G. Celentano y col., Int. Journal of Modern Physics B, 13, 1999, página 1029; R. Nekkanti y col., Presentation at the Applied Supercond. Conf., Virginia Beach, Virginia, Sept. 17-22, 2000) o el laminado y recristalización de un material compuesto de Ni con un material de mayor resistencia a la tracción (T. Watanabe y col., Presentation at the Applied Supercond. Conf., Virginia Beach, Virginia, septiembre 17-22, 2000).

En el endurecimiento de la solución sólida hay un grado de aleación crítico por encima del cual ya no puede volver a formarse la textura cúbica. Este fenómeno se ha investigado intensamente para aleaciones de latón (aleaciones de Cu-Zn con contenido creciente de Zn) y parece tener validez general (H. Hu y col., Trans. AIME, 227, 1963, página 627; G. Wassermann, J. Grewen: Texturen metallischer Werkstoffe, editorial Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg). Debido a que la resistencia aumenta continuamente con la concentración de aleación, a esto también está unida una máxima resistencia. La segunda limitación es la ya alta resistencia del material en la deformación por laminado. Por esto aparecen en el grado de deformación necesariamente altas fuerzas de laminación muy grandes, por lo que, por un lado, se debe ser muy exigente con la herramienta y, por otro lado, es técnicamente más difícil realizar la conformación por laminado extraordinariamente homogénea, que es necesaria para la formación de la textura cúbica de alta calidad necesaria.

En el caso del aumento de resistencia mediante laminado de un material compuesto también existe el problema de las altas fuerzas de laminación por la fuerte deformación de una materia prima muy resistente. Debido a las diferencias en las propiedades me-

cánicas de ambos materiales que forman el material compuesto, en el laminado aparecen faltas de homogeneidad en la microestructura de conformación que disminuyen la calidad de la textura cúbica alcanzable en el proceso de recristalización.

Las fases intermetálicas tienen una resistencia claramente más alta que las aleaciones de la solución sólida. Sin embargo, éstas son, entre otros aspectos, frágiles, por lo que no pueden procesarse para dar un fleje delgado con textura cúbica marcada.

Especialmente de las fases intermetálicas denominadas γ' e γ'' (Ni_3Al , Ni_3Ti , Ni_3Nb) se conoce que la resistencia no disminuye como en las soluciones sólidas con temperatura creciente, sino que incluso sigue aumentando. De este modo, un fleje que se refuerza mediante tales fases tiene, precisamente a las altas temperaturas críticas ($> 600^\circ\text{C}$) que aparecen durante un recubrimiento, una resistencia considerablemente alta en comparación con flejes habituales.

Representación de la invención

La invención se basa en el objetivo de lograr un fleje metálico para recubrimientos epitaxiales que presente una resistencia especialmente alta. En el objetivo está incluido el desarrollo de un procedimiento que hace posible una fabricación tecnológicamente sin problemas de tales flejes metálicos altamente resistentes.

El objetivo se alcanza con un fleje metálico compuesto por un material compuesto laminado, de manera que el material compuesto laminado está compuesto por al menos una capa base biaxialmente texturizada de los metales Ni, Cu, Ag o sus aleaciones y al menos otra capa metálica, en el que las otras capas metálicas individuales están compuestas por una o varias fases intermetálicas o por un metal en el que están contenidas una o varias fases intermetálicas.

Según una primera configuración apropiada de la invención, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ni o aleaciones de Ni, las otras capas metálicas individuales están compuestas por fases intermetálicas del metal de capa base con al menos uno de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones.

Según una segunda configuración apropiada de la invención, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ni o aleaciones de Ni, las otras capas metálicas individuales están compuestas al menos por uno de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones con fases intermetálicas de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones con el metal de capa base contenidas en ellos.

Las fases intermetálicas pueden estar compuestas de manera apropiada por NiAl , Ni_3Al , Al_3Ni_2 , Al_3Ni , NiTa , NiTa_2 , Ni_3Ta , Ni_3Nb , y/o Ni_6Nb_7 .

Según otra configuración apropiada de la invención, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Cu o aleaciones de Cu, las otras capas metálicas individuales están compuestas por fases intermetálicas de Zn y de Cu o de aleación de Cu.

En el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Cu o aleaciones de Cu, las otras capas metálicas individuales también pueden estar compuestas por Zn con fases intermetálicas de Cu o de aleación de Cu con el Zn contenidas en él.

En este sentido, las fases intermetálicas de Cu o de aleación de Cu con el Zn son β y/o γ -latón.

Según otra configuración apropiada de la invención, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ag o aleaciones de Ag, las otras capas metáli-

cas individuales están compuestas por fases intermetálicas de Nd y de Ag o de aleación de Ag.

En el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ag o aleaciones de Ag, las otras capas metálicas individuales también pueden estar compuestas por Nd con fases intermetálicas de Ag o de aleación de Ag con el Nd contenidas en él.

En este sentido, las fases intermetálicas de Ag o de aleación de Ag con el Nd están compuestas por $\text{Ag}_{52}\text{Nd}_{14}$, Ag_2Nd y/o AgNd .

Según una configuración ventajosa de la invención, el material compuesto laminado está compuesto por dos de las capas base biaxialmente texturizadas y una de las otras capas metálicas, en el que la otra capa metálica está dispuesta entre las capas biaxialmente texturizadas.

Para fabricar tales flejes metálicos, la invención incluye un procedimiento en el que en primer lugar se produce un material compuesto laminado que está compuesto por al menos una capa adecuada de los metales Ni, Cu, Ag o su aleación para una texturización biaxial y al menos otra capa metálica. En este sentido, en las otras capas metálicas debe estar contenido al menos un elemento que pueda formar fases intermetálicas con los elementos de las capas adecuadas para la texturización biaxial.

Después, este material compuesto laminado se lamina con un grado de deformación de al menos 90% para dar un fleje. Finalmente se forman la textura deseada en las capas adecuadas para una texturización biaxial mediante tratamiento térmico del fleje entre 300°C y 1100°C y fases intermetálicas en las otras capas mediante interdifusión por las superficies límite de las capas unidas.

El material compuesto laminado se produce de manera apropiada mediante chapado y el laminado del material compuesto laminado para dar un fleje se realiza con un grado de deformación de al menos el 95%. Para el tratamiento térmico del fleje son especialmente adecuadas temperaturas entre 500°C y 900°C.

Una modificación del procedimiento según la invención consiste en fabricar en primer lugar mediante laminado y recristalización un fleje biaxialmente texturizado de Ni, Cu, Ag o sus aleaciones. Este fleje se recubre a continuación con al menos otra fase metálica que contiene al menos un metal que puede formar fases intermetálicas con los elementos en el fleje biaxialmente texturizado. Como procedimientos de recubrimiento son posibles, por ejemplo deposiciones electrolíticas, químicas o también de la fase vapor. Durante un tratamiento térmico posterior se forma, a partir de la capa límite, la fase intermetálica resistente.

Como alternativa al recubrimiento también es posible, siempre y cuando el punto de fusión del fleje biaxialmente texturizado esté claramente por encima del de la otra fase metálica, humedecer el fleje biaxialmente texturizado por una cara con la otra fase metálica en forma líquida, de la que entonces tiene lugar la difusión en el fleje biaxialmente texturizado de manera que se forman las fases intermetálicas a partir de la superficie del fleje biaxialmente texturizado.

Con el procedimiento según la invención pueden fabricarse de manera relativamente sencilla flejes metálicos altamente resistentes, biaxialmente texturizados. En este sentido es especialmente ventajoso que los flejes todavía presenten para las etapas de proceso

de deformación una resistencia baja favorable y ductilidad alta, ya que las fases intermetálicas altamente resistentes sólo se forman en el fleje en el tratamiento de recocido definitivo. La formación de la textura cúbica no está perjudicada por la cinética diferente de los procesos de recristalización y difusión.

Los flejes según la invención son especialmente adecuados como fleje de soporte para la deposición de capas biaxialmente texturizadas de material superconductor a alta temperatura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Los superconductores de este tipo pueden utilizarse ventajosamente en la técnica energética.

Vías para la realización de la invención

A continuación se explica más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización.

Ejemplo 1

Mediante chapado por laminación se fabrica un material compuesto laminado compuesto por tres capas de los metales Ni y Al en la sucesión de capas Ni/Al/Ni. Las capas de Ni tienen un espesor de 1,5 mm, la capa de Al de 0,5 mm. Este material compuesto laminado se lamina hasta dar un fleje de 80 μm de espesor. A continuación, el fleje se temple varias horas a una temperatura de 600°C en atmósfera reductora. En el plazo de los primeros minutos de este tratamiento térmico se originan y crecen en las capas límite fases de NiAl de diferente estequiometría.

El fleje acabado presenta en la superficie una textura cúbica de alta calidad y así es adecuado para un recubrimiento epitaxial por ambas caras con una capa biaxialmente texturizada.

El límite elástico del fleje a temperatura ambiente asciende a 100 MPa y no cambia hasta una temperatura de 600°C. Por esto, a la temperatura de recubrimiento, este material presenta una resistencia considerablemente alta en comparación con flejes habituales, especialmente en comparación con flejes endurecidos en la solución sólida.

Ejemplo 2

Mediante chapado por laminación se fabrica un material compuesto laminado compuesto por tres capas de los metales Ni y Nb en la sucesión de capas Ni/Nb/Ni. Las capas de Ni tienen un espesor de 1,5 mm, la capa de Nb de 0,5 mm. Este material compuesto laminado se lamina hasta dar un fleje de 40 μm de espesor que a continuación se temple 1 hora a una temperatura de 900°C en atmósfera reductora. En el plazo de los primeros segundos de este recocido recristaliza el fleje. A continuación del recocido se originan y crecen en las capas límite fases de NiNb de diferente estequiometría.

El fleje acabado presenta en la superficie una textura cúbica de alta calidad y también es adecuado para un recubrimiento epitaxial por ambas caras con una capa biaxialmente texturizada.

El límite elástico del fleje a temperatura ambiente asciende a 85 MPa y no cambia hasta una temperatura de 600°C. Por esto, a la temperatura de recubrimiento, este material presenta una resistencia considerablemente alta en comparación con flejes habituales, especialmente en comparación con flejes endurecidos en la solución sólida.

Ejemplo 3

Un fleje de Ni puro biaxialmente texturizado, de 40 μm de espesor, fabricado mediante laminado y recristalización, se calienta hasta una temperatura de

800°C y se cubre con una lámina de Al de 10 μm de espesor sobre la cara que no va a recubrirse. Debido a la acción térmica se funde la lámina de Al y el Al difunde en el Ni de manera que, mediante interdifusión a partir de la superficie del fleje de Ni, se forman fases de NiAl intermetálico de diferente estequiometría.

El límite elástico del fleje a temperatura ambiente asciende a 90 MPa y no cambia hasta una temperatura de 600°C. Por esto, a la temperatura de recubrimiento, este material presenta una resistencia considerablemente alta en comparación con flejes habituales, especialmente en comparación con flejes endurecidos en la solución sólida.

Ejemplo 4

Mediante chapado por laminación se fabrica un material compuesto laminado compuesto por tres capas de los metales Cu y Zn en la sucesión de capas Cu/Zn/Cu. Las capas de Cu tienen un espesor de 1,5

mm, la capa Zn un espesor de 0,7 mm. Este material compuesto laminado se lamina hasta dar un fleje de 50 μm de finura. A continuación, el fleje se calienta con 30 K/min hasta 800°C y allí se mantiene otros 60 min. Durante este recocido se forma en primer lugar una textura cúbica pronunciada y a continuación, a partir de las superficies límite Cu-Zn, fases de latón de distintas estequiometrías.

El fleje acabado presenta en las superficies una textura cúbica de alta calidad y así es adecuado para un recubrimiento epitaxial por ambas caras con una capa biaxialmente texturizada. El límite elástico del fleje a temperatura ambiente asciende a 80 MPa y desciende con temperatura creciente hasta 30 MPa a 750°C. Por esto, el fleje es claramente más resistente que otros flejes de aleaciones de Cu con acentuación comparativamente más considerable de una textura biaxial.

REIVINDICACIONES

1. Fleje metálico para recubrimientos epitaxiales compuesto por un material compuesto laminado que está compuesto por al menos una capa base biaxialmente texturizada de los metales Ni, Cu, Ag o sus aleaciones y al menos otra capa metálica, **caracterizado** porque las otras capas metálicas individuales están compuestas por una o varias fases intermetálicas o por un metal en el que están contenidas una o varias fases intermetálicas.

2. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ni o aleaciones de Ni, las otras capas metálicas individuales están compuestas por fases intermetálicas del metal de capa base con al menos uno de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones.

3. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ni o aleaciones de Ni, las otras capas metálicas individuales están compuestas al menos por uno de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones con fases intermetálicas contenidas en ellos de los metales Al, Ta, Nb, Ti o sus aleaciones con el metal de capa base.

4. Fleje metálico según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque las fases intermetálicas están compuestas por NiAl, Ni₃Al, Al₃Ni₂, Al₃Ni, NiTa, NiTa₂, Ni₃Ta, Ni₃Nb y/o Ni₆Nb₇.

5. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Cu o aleaciones de Cu, las otras capas metálicas individuales están compuestas por fases intermetálicas de Zn y de Cu o de aleación de Cu.

6. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Cu o aleaciones de Cu, las otras capas metálicas individuales están compuestas por Zn con fases intermetálicas contenidas en él de Cu o de aleación de Cu con el Zn.

7. Fleje metálico según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque las fases intermetálicas de Cu o de aleación de Cu con el Zn están compuestas por β y/o γ -latón.

8. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ag o aleaciones de Ag, las otras capas metálicas individuales están compuestas por fases intermetálicas de Nd y Ag o de aleación de Ag.

9. Fleje metálico según la reivindicación 1 **caracterizado** porque, en el caso de capas base biaxialmente texturizadas de Ag o aleaciones de Ag, las otras capas metálicas individuales están compuestas por Nd con fases intermetálicas contenidas en él de Ag o de aleación de Ag con el Nd.

10. Fleje metálico según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque las fases intermetálicas de Ag o de aleación de Ag con el Nd están compuestas por Ag₅₂Nd₁₄, Ag₂Nd y/o AgNd.

11. Fleje metálico según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material compuesto laminado está compuesto por dos de las capas base biaxialmen-

te texturizadas y una de las otras capas metálicas, en el que la otra capa metálica está dispuesta entre las capas biaxialmente texturizadas.

12. Procedimiento para la fabricación de un fleje metálico según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque en primer lugar se produce un material compuesto laminado que está compuesto por al menos una capa adecuada de los metales Ni, Cu, Ag o su aleación para una texturización biaxial y al menos otra capa metálica, en el que en las otras capas metálicas está contenido al menos un elemento que puede formar fases intermetálicas con los elementos de las capas adecuadas para la texturización biaxial, porque después se lamina este material compuesto laminado con un grado de deformación de al menos el 90% para dar un fleje y porque finalmente se forman la textura deseada en las capas adecuadas para una texturización biaxial mediante tratamiento térmico del fleje entre 300°C y 1100°C y fases intermetálicas en las otras capas mediante interdifusión por las superficies límite de las capas unidas.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el material compuesto laminado se fabrica mediante chapado.

14. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el laminado del material compuesto laminado se fabrica con un grado de deformación de al menos el 95%.

15. Procedimiento para la fabricación de un fleje metálico según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque en primer lugar se fabrica mediante laminado y recristalización un fleje biaxialmente texturizado de Ni, Cu, Ag o sus aleaciones, porque este fleje se recubre a continuación con al menos otra fase metálica que contiene al menos un metal que puede formar fases intermetálicas con los elementos en el fleje biaxialmente texturizado y porque durante un tratamiento térmico posterior se forma, a partir de la capa límite, la fase intermetálica resistente.

16. Procedimiento para la fabricación de un fleje metálico según la reivindicación 15, **caracterizado** porque para el recubrimiento se aplican deposiciones electrolíticas, químicas o también de la fase vapor.

17. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 15, **caracterizado** porque el tratamiento térmico se realiza a temperaturas entre 500°C y 900°C.

18. Procedimiento para la fabricación de un fleje metálico según la reivindicación 15, **caracterizado** porque, siempre y cuando el punto de fusión del fleje biaxialmente texturizado esté claramente por encima del de la otra fase metálica, el fleje biaxialmente texturizado se humedece por una cara con la otra fase metálica en forma líquida.

19. Uso del fleje metálico según una de las reivindicaciones 1 a 11 como fleje de soporte para la deposición de capas biaxialmente texturizadas de material superconductor a alta temperatura de YBa₂Cu₃O_x para la fabricación de superconductor a alta temperatura con forma de fleje.

20. Uso del superconductor a alta temperatura fabricado según la reivindicación 19 en la técnica energética.