

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 761**

51 Int. Cl.:

C25D 5/50 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2008** **PCT/CA2008/002265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2009** **WO09076777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008** **E 08861084 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017** **EP 2222897**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de estructuras policristalinas que tienen propiedades mecánicas y físicas mejoradas**

30 Prioridad:

18.12.2007 US 14448

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

17.07.2017

73 Titular/es:

**INTEGRAN TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
1 MERIDIAN ROAD
TORONTO, ONTARIO M9W 4Z6, CA**

72 Inventor/es:

**PALUMBO, GINO;
BROOKS, IAIN;
TOMANTSCHGER, KLAUS;
LIN, PETER;
AUST, KARL;
NAGARAJAN, NANDAKUMAR y
GONZALEZ, FRANCISCO**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 624 761 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 preparación de estructuras policristalinas que tienen propiedades mecánicas y físicas mejoradas

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

De conformidad con el título 35 del U.S.C. apartado §119(e), esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de los EE. UU. N.º 61/014.448 presentada el 18 de diciembre de 2007.

CAMPO

Esta memoria descriptiva se refiere a procedimientos de producción de materiales policristalinos que tienen propiedades mecánicas y físicas mejoradas. Esta memoria descriptiva también se refiere a la ingeniería de límite de grano, electrodeposición y tratamiento térmico.

INTRODUCCIÓN

Los siguientes párrafos no son una admisión de que algo analizado en ellos sea de la técnica anterior o parte de los conocimientos de las personas expertas en la técnica.

Los procedimientos de degradación intergranular (por ejemplo, fatiga, fluencia y corrosión) pueden ser las principales causas de fallo en el servicio prematuro e impredecible de materiales de ingeniería normalmente dúctiles. Los procedimientos de degradación intergranular se producen en los límites de grano y pueden dar lugar a un fallo de un componente por propagación a través de la red intercristalina. Por lo tanto, los procedimientos de degradación intergranular pueden regirse por la estructura específica del límite de grano, la química del límite de grano (es decir, la segregación y precipitación de soluto), y el tamaño y la forma del grano (es decir, conectividad).

Los límites de grano cristalográficamente descritos por bajas relaciones Σ (es decir, $\Sigma \leq 29$) de la red de sitios de coincidencia (CSL) pueden poseer estructuras más ordenadas, pueden ser menos propensos a la interacción con soluto, y pueden mostrar una resistencia y, a veces incluso inmunidad ante la corrosión intergranular, deslizamiento intergranular, cavitación y fractura (véase G. Palumbo y KT Aust, en Materials Interfaces: Atomic Level Structure and Properties, eds. D. Wolf, y S. Yip, Chapman y Hall, Nueva York (1992) 190-211). Un límite de grano se denomina "especial" si su cristalografía interfacial se encuentra dentro de un intervalo aceptable $\Delta\theta$ de Σ , en el que $\Sigma \leq 29$, y $\Delta\theta < 15 \Sigma^{-1/2}$ como se define por Brandon, Acta Metall., 34, 1479 (1966).

Los recientes avances en microscopía de imágenes por orientación cristalográfica automatizada (OIM) han hecho posible determinar fácilmente las distribuciones de estos bajos límites de grano "especiales" $\Sigma (\leq 29)$ en materiales policristalinos convencionales. Esto puede permitir la optimización de las técnicas de procesamiento de materiales a fin de aumentar la población general de bajos Σ límites de grano para efectuar microestructuras resistentes a la degradación intergranular, y la evaluación estocástica de la fiabilidad intrínseca de los componentes y estructuras resultantes.

La patente de Estados Unidos N.º 5.702.543 de Palumbo describe el procesamiento termomecánico de materiales metálicos, a saber, en la fabricación de componentes a partir de una aleación cúbica centrada en las caras, en la que la aleación se trabaja en frío y recuece, el trabajo en frío se lleva a cabo en una serie de etapas separadas, estando seguida cada etapa por una etapa de recocido. El producto resultante tiene un tamaño de grano no superior a 30 micrones, una fracción de límite de grano "especial" de no menos de un 60 % y siendo todas las principales intensidades de textura cristalográfica menores de dos veces las de valores aleatorios. El producto tiene una resistencia potenciada a la degradación intergranular y a la corrosión por tensofisuración, y posee propiedades volumétricas altamente isotrópicas.

La patente de Estados Unidos N.º 6.129.795 de Lehigh et al. describe un procedimiento metalúrgico para la mejora de la microestructura de superaleaciones reforzadas por precipitación a base de níquel y hierro usadas en aplicaciones de alta temperatura mediante el aumento de la frecuencia de los límites de grano Σ CSL bajos "especiales" a niveles superiores a un 50 %. Procesamiento implica la aplicación de secuencias de procesamiento termomecánico específicas a la precipitación aleaciones endurecibles que comprenden una serie de etapas de deformación y recristalización-recocido en frío realizadas dentro de límites específicos de deformación, temperatura y tiempo de recocido. Los materiales producidos por este procedimiento muestran una resistencia mejorada a la degradación a alta temperatura (por ejemplo, la fluencia, la corrosión en caliente, etc.), una mayor capacidad de soldadura y resistencia a la fatiga de ciclos altos.

La patente de Estados Unidos N.º 6.344.097 de Limoges et al. divulga un procedimiento de tratamiento de superficie para mejorar la corrosión intergranular y la resistencia a la fisuración intergranular de componentes fabricados a partir de aleaciones a base de Ni-Fe-Cr austeníticos que comprende la aplicación de trabajo de superficie en frío a

una profundidad en el intervalo de 0,01 a 0,5 mm, por ejemplo, por alta intensidad de granallado, seguido por tratamiento térmico de recristalización preferentemente a temperaturas de puesta en solución (>900 °C). El procedimiento de trabajo de superficie en frío y recocido se puede repetir para optimizar aún más la microestructura de la región cerca de la superficie. Tras el tratamiento térmico final, el procedimiento opcionalmente puede comprender la aplicación de trabajo de superficie en frío de intensidad reducida, produciendo una profundidad trabajada en frío de 0,005 a 0,01 mm, con el fin de mejorar aún más la resistencia a la fisuración prestando a la región cerca de la superficie compresión residual.

La patente de Estados Unidos N.º 6.132.887D2 de Clouser et al. divulga la electrodeposición de láminas de cobre que tienen un tamaño medio de grano en el intervalo de 0,5 a 3 micrones. La solución de electrolitos ácida se forma por disolución de un material de alimentación de cobre, por ejemplo, granalla de cobre, cable de cobre o cobre reciclado, en una solución de ácido sulfúrico. Se considera que los fosfatos representan las impurezas de electrolitos indeseables. Después de la electrodeposición, la lámina se recuece a temperaturas en el intervalo de 120 °C a 400 °C.

RESUMEN

En un aspecto de esta memoria descriptiva, un procedimiento de preparación de un artículo que tiene propiedades mejoradas de acuerdo con la reivindicación 1 comprende las etapas de: electrodeposición de un material metálico para formar o al menos metalizar parcialmente un artículo, teniendo el material metálico un tamaño medio de grano entre 4 nm y 5 µm y un contenido de impurezas de menos de 20 ppm en peso de S, menos de 50 ppm en peso de O, menos de 50 ppm en peso de P y menos de 300 ppm en peso de C; y tratamiento térmico del material metálico electrodepositado a una temperatura entre aproximadamente $0,25T_m$ y $0,7T_mK$ durante un período de tiempo suficiente para inducir el crecimiento del grano en el material metálico de tal manera que al menos una parte del material metálico presenta un aumento de al menos 0,3 en la fracción del límite de grano especial y un valor de intensidad de la textura cristalográfica de menos de 7,5 veces el aleatorio.

En otro aspecto de esta memoria descriptiva, un procedimiento de preparación de un artículo que tiene propiedades mejoradas de acuerdo con la reivindicación 1 comprende las etapas de: electrodeposición de un material metálico que comprende Cu para formar o al menos metalizar parcialmente un artículo, teniendo el material metálico un tamaño medio de grano entre 4 nm y 5 µm y un contenido de impurezas de menos de 20 ppm en peso de S, menos de 50 ppm en peso de O, menos de 50 ppm en peso de P, y menos de 300 ppm en peso de C; y tratamiento térmico del material metálico electrodepositado a una temperatura entre aproximadamente $0,25 T_m$ y $0,7 T_m K$ durante un período de tiempo suficiente para inducir el crecimiento del grano en el material metálico de tal manera que al menos una parte del material metálico presenta un aumento de al menos 0,3 en la fracción del límite de grano especial y una intensidad de textura cristalográfica de menos de 7,5 veces la aleatoria.

En aún otro aspecto de la presente memoria descriptiva, puede proporcionarse un artículo que comprende un material metálico sustancialmente puro de grano fino electrodepositado y tratado térmicamente que tiene un valor de intensidad de la textura cristalográfica de menos de 7,5 veces el aleatorio y un contenido de límite de grano especial de al menos un 50 %.

Estas y otras características de las enseñanzas del solicitante se exponen en el presente documento.

DIBUJOS

El experto en la técnica entenderá que los dibujos, descritos a continuación, son solo con fines de ilustración. Los dibujos no pretenden limitar el alcance de las enseñanzas del solicitante de ninguna manera.

La figura 1 es una microfotografía de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de cobre después de la electrodeposición, de acuerdo con el ejemplo 2 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 2 es una microfotografía de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de una microestructura de cobre electrodepositado después de tratamiento térmico de crecimiento de grano, de acuerdo con el ejemplo 2 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 3 es una figura de polos de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de cobre 8 semanas después de la electrodeposición, de acuerdo con el ejemplo 2 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 4 es una figura de polos de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de una microestructura de cobre electrodepositado después de tratamiento térmico de crecimiento de grano, de acuerdo con el ejemplo 2 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 5 es una comparación gráfica del contenido del límite de grano "especial" (f_{sp}) de cobre electrodepositado después de tratamientos térmicos de crecimiento de grano a 150 °C, 300 °C y 500 °C durante periodos variables, de acuerdo con el ejemplo 3 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 6 es una comparación gráfica de los valores de intensidad de textura de cobre electrodepositado después de tratamiento térmico de crecimiento de grano a 150 °C, 300 °C y 500 °C durante periodos variables, de acuerdo con el ejemplo 3 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 7A es una comparación gráfica de la resistencia laminar de películas pulverizadas usando una diana de Cu comercial (parte superior) junto con películas pulverizadas usando dos dianas de pulverización de Cu problema preparadas por el solicitante (diana "A" en el medio y diana "B" en la parte inferior), de acuerdo con el ejemplo 5 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 7B es una microfotografía de microscopía electrónica de barrido de una diana de Cu comercial después del servicio de pulverización (parte superior) junto con microfotografías de SEM de las superficies de las dos dianas de pulverización de Cu problema preparadas por el solicitante después del servicio de pulverización equivalente (diana "A" en el medio y diana "B" en la parte inferior), de acuerdo con el ejemplo 5 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 7C es un barrido de perfilómetro de superficie de la superficie de una diana de Cu comercial después del servicio de pulverización (parte superior) junto con barridos de perfilómetro de superficie de las superficies de dos dianas de pulverización de Cu problema preparadas por el solicitante después del servicio de pulverización equivalente (diana "A" en el medio y diana "B" en la parte inferior), de acuerdo con el ejemplo 5 descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 8 es una microfotografía de microscopio electrónico de transmisión (TEM) de níquel después de la electrodeposición, de acuerdo con el ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención) descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 9 es una microfotografía de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de una microestructura de níquel electrodepositado después de tratamiento térmico de crecimiento de grano, de acuerdo con el ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención) descrito en la presente memoria descriptiva.

La figura 10 es una figura de polos de microscopía de imágenes por orientación (OIM) de una microestructura de níquel electrodepositado después de tratamiento térmico de crecimiento de grano, de acuerdo con el ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención) descrito en la presente memoria descriptiva.

DESCRIPCIÓN DE DIVERSOS MODOS DE REALIZACIÓN

Se describirán diversos aparatos o procedimientos a continuación para proporcionar un ejemplo de un modo de realización de cada invención reivindicada. Ningún modo de realización descrito a continuación limita ninguna invención reivindicada y cualquier invención reivindicada puede cubrir aparatos o procedimientos que no se describen a continuación. Las invenciones reivindicadas no se limitan a aparatos o procedimientos que tengan todas las características de uno cualquiera de los aparatos o procedimientos descritos a continuación o a las características comunes a múltiples o todos los aparatos descritos a continuación. Uno o más invenciones pueden residir en una combinación o subcombinación de los elementos del aparato o etapas de procedimiento descritos a continuación o en otras partes de este documento. Es posible que un aparato o procedimiento descrito a continuación no sea un modo de realización de cualquier invención reivindicada. El solicitante(s), inventor(es) y/o propietario(s) se reservan todos los derechos sobre cualquier invención divulgada en un aparato o procedimiento descrito a continuación que no se reivindique en este documento y no abandonan, renuncian ni destinan al público cualesquiera de dichas invenciones por su divulgación en este documento.

Las enseñanzas del solicitante se refieren a la aplicación de un tratamiento térmico de crecimiento de grano controlado deliberado de materiales metálicos electrodepositados suficientemente puros de grano relativamente fino para aumentar la fracción del límite de grano "especial" (f_{sp}) en al menos un 30 % (0,3) frente al material después de metalizado y para crear una microestructura policristalina cristalográficamente aleatorizada. Los materiales policristalinos preparados de acuerdo con las enseñanzas del solicitante pueden poseer una resistencia potenciada a la degradación intergranular y muestran una isotropía mecánica y física mejorada.

El aumento deseado de la fracción del límite de grano "especial" se puede expresar matemáticamente como $f_{sp,2} - f_{sp,1} > 0,3$, donde $f_{sp,2}$ es la fracción del límite de grano "especial" después del tratamiento térmico de crecimiento de grano y $f_{sp,1}$ es la fracción del límite de grano "especial" del material precursor antes del tratamiento térmico de crecimiento de grano. En algunos ejemplos, el aumento deseado (o Δf_{sp}) de la fracción del límite de grano "especial" puede ser de más de 0,4. El tratamiento térmico puede obtener materiales metálicos que tienen un contenido de límite de grano especial total de al menos un 50 %, y en algunos casos más de un 70 %. Además, el tratamiento térmico puede obtener materiales metálicos que tienen una intensidad máxima de la textura cristalográfica de menos de 7,5 veces la aleatoria y preferentemente menos de cinco veces la aleatoria.

La formación deliberada de microestructuras policristalinas ricas en límites de grano "especiales" a través de procedimientos basados en el procesamiento termomecánico convencional se ha basado en el conocimiento de que la recrystalización selectiva inducida en los sitios de límite de grano más altamente defectivos en la microestructura de un material metálico policristalino metálico deformado da como resultado una alta probabilidad de sustitución continua de límites de grano desordenado de alta energía por aquellos que tienen un mayor orden atómico próximo al de la propia red cristalina. Las enseñanzas del solicitante se refieren a la creación de materiales policristalinos orientados aleatoriamente que muestra propiedades mecánicas y físicas potenciadas en virtud de su posesión de una alta fracción de interfases de CSL baja "especiales" resistentes a la degradación $\Sigma(\Sigma \leq 29)$ entre los cristales constituyentes de los materiales. Los inventores se han dado cuenta de que la optimización microestructural se puede lograr mediante el tratamiento térmico de materiales metálicos precursores policristalinos de grano fino suficientemente puros sin la aplicación de deformación.

La sustitución de límites de grano "generales" desordenados de alta energía ($\Sigma > 29$) por límites de grano "especiales" de baja energía ($\Sigma \leq 29$) que tienen un orden atómico próximo al de la propia red cristalina puede ir acompañada de una disminución de la orientación cristalográfica preferente del material. El término "textura cristalográfica aleatorizada" se define en el presente documento como una microestructura policristalina en la que no se observa una única orientación cristalográfica a una frecuencia mayor de 7,5 veces (y preferentemente 5 veces) su aparición en una muestra con una distribución completamente aleatoria de cristales. Esto se expresa como un valor de intensidad de la textura (TI) y por ello una aglomeración completamente aleatoria de cristales mostraría un valor de TI de la unidad, mientras que una muestra cristalográficamente aleatorizada para los fines de esta divulgación mostraría una TI $< 7,5$ y preferentemente < 5 . Los materiales cristalográficamente aleatorizados son sustancialmente isotrópicos.

La textura cristalográfica aleatorizada y la alta f_{sp} se pueden lograr mediante el crecimiento de grano controlado a través del tratamiento térmico de un material precursor policristalino de grano inicialmente fino ($\leq 5 \mu\text{m}$ de tamaño de grano). El tamaño de grano relativamente pequeño del material precursor proporciona una fuerza impulsora importante para que aparezca crecimiento de grano durante el tratamiento térmico.

El precursor para el tratamiento térmico es cobre o una aleación que posea una microestructura inicialmente de grano fino, y puede consistir sustancialmente en un material estructurado cúbico. De grano fino en este contexto se define como que tiene un tamaño medio de grano que varía de aproximadamente 4 nm a 5 μm , un intervalo de tamaño de grano que está por debajo del intervalo de tamaño de grano típico de las aleaciones de ingeniería usadas comúnmente.

Se ha encontrado inesperadamente que los materiales de grano fino producidos por electrodeposición (incluyendo galvanoplastia o electroformación) pueden ser muy adecuados como precursores porque puede inducirse el crecimiento de grano sin tener que someter los materiales a deformación plástica y recrystalización primaria antes del crecimiento de grano. La recrystalización y el crecimiento de grano son dos fenómenos básicamente diferentes en la medida en que el crecimiento del grano se define como el consumo de cristales más pequeños por cristales más grandes preferidos energéticamente, mientras que el término "recrystalización" se define como la organización de las dislocaciones en configuraciones de baja energía (paredes "celulares" intergranulares o límites de "subgrano") que con el tiempo forman distintos límites de grano por sí mismos.

Los metales y aleaciones policristalinos de grano fino poseen un fuerte potencial termodinámico para la transformación microestructural a través del crecimiento de grano. Al mismo tiempo, existe también un fuerte potencial termodinámico para la segregación de los elementos de impurezas codepositadas en los límites de grano. Esta segregación puede disminuir la energía de límite de grano y destruir efectivamente la diferencia de energía entre los límites "especiales" y "generales". Por lo tanto, es preferible que el material precursor esté suficientemente libre de impurezas que podrían dar como resultado la segregación perjudicial de soluto, una precipitación de segunda fase indeseable, efectos de fijación del límite de grano y/u otros mecanismos de fragilización de material durante la etapa de crecimiento de grano del procesamiento. Para algunos ejemplos, los elementos de impurezas específicas y los niveles de concentración correspondientes expresados en peso a los que se consideran perjudiciales son ≥ 20 ppm de S, ≥ 50 ppm de P, ≥ 50 ppm de O y ≥ 300 ppm de C.

La fabricación de sólidos policristalinos de alta pureza que muestran valores de tamaño de grano medio inferiores a 5 μm puede ser difícil de lograr por medios metalúrgicos tradicionales, que típicamente producen tamaños de grano en el intervalo de 30 a 500 μm . Esto es porque la mayoría de las técnicas de procesamiento metalúrgico tradicionales funcionan en o cerca del equilibrio, donde es preferente desde el punto de vista energético la formación de granos gruesos de más de 5 μm de diámetro. Para formar estructuras de grano fino no en equilibrio, las técnicas de síntesis pueden basarse en mecanismos que implican la contaminación química no deseable del material de matriz. Un ejemplo de este fenómeno es el uso de refinadores de grano orgánicos y/o inorgánicos en galvanoplastia. Estos aditivos de electrolitos ayudan en la formación de estructuras de grano fino o amorfas altamente en no equilibrio, pero invariablemente se codepositan junto con el metal que se está reduciendo, dando como resultado concentraciones excesivamente altas de elementos de impurezas perjudiciales, por ejemplo pero no limitado a, S, O, C, N, H, y P. La electrodeposición (incluyendo galvanoplastia o electroformación) se puede usar para crear el

material precursor si la reducción del metal deseado se lleva a cabo de manera tal que no se acompañe de una cantidad excesiva de impurezas indeseables.

De acuerdo con diversos modos de realización de las enseñanzas del solicitante, la formación de la microestructura de grano fino puede tener lugar como resultado de algún otro mecanismo de refinamiento estructural que predomine en un electrolito que está suficientemente libre de constituyentes que contienen impurezas. Un ejemplo es la electrodeposición de cobre de pureza relativamente alta de grano fino a partir de electrolitos a base de pirofosfato. Mediante la selección de los constituyentes químicos de la solución y de los parámetros del procedimiento de metalización, puede electrodeponerse cobre puro de grano fino con una concentración muy baja de los elementos de impurezas de interés, tal como se presenta en la tabla 1 a continuación, en la que se comparan los resultados del ensayo químico de una muestra de cobre de alta pureza de grano fino típico a partir del electrolito pirofosfato con los resultados de referencia de cobre electrodepositado a partir del baño de sulfato ácido ampliamente usado que contiene polietilenglicol y cobre de pureza de "alta conductividad libre de oxígeno" (OFHC) preparado pirometalúrgicamente convencional.

Tabla 1. Propiedades de Cu electrodepositado de grano fino de alta pureza, Cu electrodepositado de grano fino de pureza convencional y material de referencia de Cu de "alta conductividad libre de oxígeno" preparado pirometalúrgicamente convencional.

Material Descripción	Ruta de procesamiento	Tamaño de grano (micrones)	[S] ppm	[C] ppm	[O] ppm	[N] ppm	[H] ppm	[P] ppm
Cu piro.	Electrodeposición	0,2	8,8	121	<50	<50	3	<50
Cu de sulfato ácido + PEG	Electrodeposición	0,8	15,6	404	330	<50	45	<50
Referencia de Cu de OFHC	Colada	>20	14,8	100	<50	<50	<50	<50

En este caso, el refinamiento de grano en el régimen de "fino" se ha alcanzado sin contaminación química superior a la especificada por el requisito de pureza del material precursor descrito anteriormente. Por ello, un aspecto de las enseñanzas del solicitante es la selección de una técnica de producción de material precursor que logre el nivel requerido de refinamiento de grano sin ninguna dependencia de constituyentes de procesamiento que contienen impurezas perjudiciales para hacerlo.

En última instancia, la concentración exacta a la que dichos elementos se convierten en dañinos depende tanto de la química de la matriz como de la capacidad de fragilización del elemento de impureza. Por ejemplo, el azufre puede ser un agente de fragilización de gran alcance en las aleaciones a base de níquel, y debería mantenerse a niveles por debajo de aproximadamente 100 ppm, y preferentemente por debajo de 20 ppm. En el caso del cobre, es conocido que las propiedades mecánicas y físicas son sensibles a la concentración de oxígeno, de ahí el uso extendido de cobre de OFHC ("alta conductividad libre de oxígeno"), que típicamente especifica un contenido de oxígeno de menos de 50 ppm, en aplicaciones industriales en las que el cobre se somete a calentamiento. Aunque el solicitante no desea estar ligado por la teoría, se cree que, dado que los límites de grano tienen una tendencia a segregar o "barrer" impurezas durante el crecimiento de grano, todos y cada uno de los mecanismos de fijación y minimización del límite de grano que se activan durante la etapa de tratamiento térmico del procesamiento deberían minimizarse.

Aunque la composición química del material precursor es un factor con respecto a la evitación de los efectos de fragilización del límite de grano tras el tratamiento térmico de crecimiento de grano, ha de entenderse que el alcance de las enseñanzas del solicitante no se limita en modo alguno por la concentración de esos elementos que no dan como resultado fijación o fragilización del límite de grano del material precursor tras el tratamiento térmico de crecimiento de grano. En otras palabras, los metales suficientemente puros y aleaciones de dos o más elementos son igualmente adecuados para aplicación como un material precursor para la metodología de procesamiento metalúrgico divulgada en el presente documento.

La temperatura y/o el intervalo de tiempo del tratamiento térmico de crecimiento de grano se pueden seleccionar para garantizar que la evolución microestructural prevista tiene lugar sin crecimiento excesivo del grano, es decir, por ejemplo, de modo que el tamaño medio de grano del material después del tratamiento térmico no supere 50 μm .

El tratamiento térmico de crecimiento de grano es un tratamiento térmico metalúrgico convencional llevado a cabo de una manera controlada dentro del intervalo de 0,25 a 0,7 T_m K, la temperatura de fusión homóloga del metal o aleación en cuestión, durante un período de tiempo suficiente para inducir al menos un aumento de tres veces del tamaño de grano del material, generalmente entre 1 segundo y 75 horas. Se debería apreciar que si un material

policristalino con un tamaño de grano de partida de d crece de manera que cada límite de grano haya migrado una distancia de un diámetro de grano, entonces el tamaño de grano de este material será $3d$. Por tanto, el mínimo cambio dimensional que experimentará un grano si todos sus límites de grano migran un diámetro de grano es un aumento de tres veces.

El tratamiento térmico bajo condiciones óptimas de temperatura y tiempo da como resultado una microestructura con una orientación cristalográfica preferente mejorada y el contenido de límite de grano "especial" se aproxima a las condiciones óptimas. En el caso de la orientación cristalográfica, la condición óptima se define como una textura totalmente aleatoria definida como un valor de intensidad de la textura de una vez la aleatoria ($TI = 1$). En el caso del contenido de límite de grano especial, la más alta f_{sp} obtenible es un 100 % ($f_{sp} = 100\%$). Las condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento térmico de crecimiento de grano de acuerdo con las enseñanzas del solicitante se seleccionan para maximizar la f_{sp} y/o reducir al mínimo la intensidad de la textura.

Los materiales precursores de grano fino se producen a través de electrodeposición utilizando un electrolito acuoso. La deposición electrolítica del material precursor se lleva a cabo usando metalización por corriente continua (DC), pulsos de corriente (PP) y/o metalización por pulsos inversos (PR), siendo los parámetros de electrodeposición una densidad de corriente media que varía de 5 a 10 000 mA/cm², un tiempo de trabajo directo que varía de 0,1 a 500 ms, un tiempo de reposo que varía de 0 a 10 000 ms, un tiempo de trabajo inverso que varía de 0 a 500 ms, una densidad de corriente directa máxima que varía de 5 a 10 000 mA/cm², una densidad de corriente inversa máxima que varía de 5 a 20 000 mA/cm², una frecuencia que varía de 0 a 1000 Hz y un ciclo de servicio que varía de un 5 a 100 % (véanse las enseñanzas de Erb en las patentes de Estados Unidos N.º 5.352.266 (1994) y 5.433.797 (1995) y de Palumbo en la publicación de patente de Estados Unidos N.º 20050205425).

La electrodeposición como se analiza en el presente documento puede incluir electroformación para la preparación de componentes integrales que comprenden un material metálico a granel, así como galvanoplastia para los casos en que el material metálico se deposita como un recubrimiento sobre un sustrato. Sin embargo, se ha de entender que las enseñanzas del solicitante no deberían estar limitadas por la técnica de formación de material precursor y que, en principio, se puede emplear cualquier procedimiento de formación que sea adecuado para la producción de metales y aleaciones no deformadas de grano fino. Aparte de las técnicas de electrodeposición descritas en el presente documento, debería apreciarse que el material precursor se puede formar a partir de una variedad de técnicas de síntesis incluyendo, por ejemplo pero no limitado a, deposición electrolítica, deposición sin corriente eléctrica, condensación de gas inerte (IGC), deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD), deposición por láser pulsado y procesamiento sol-gel.

Es preferente que las superficies del material precursor de grano fino no fijen el crecimiento de grano deseado e impidan así el desarrollo de la microestructura deseada. Para que este sea así, el espesor mínimo de material aceptable puede estar relacionado con su tamaño de grano medio y, como se ha descrito anteriormente, un aumento de tres veces el diámetro es el mínimo cambio dimensional que experimenta un grano si todos sus límites de grano van a migrar una distancia de al menos un diámetro de grano. Esto define el aumento del tamaño medio de grano mínimo permisible que puede ser necesario para lograr la sustitución generalizada de los límites de grano "generales" por los límites de grano "especiales", según se desee. Es concebible que las superficies libres de un material empiecen a impedir el crecimiento de grano una vez que el tamaño de grano llega a una décima parte del espesor de la capa de material y es por lo tanto preferible, en algunos ejemplos, que el espesor de la capa de material supere $(3 \times 10)d = 30d$ en el que d representa el tamaño de grano medio inicial del material precursor.

Las enseñanzas del solicitante son especialmente adecuadas para la fabricación de artículos cuyo rendimiento está influenciado de alguna manera por mecanismos de deformación o degradación mediados por el límite de grano tales como ductilidad por alto grado de deformación, corrosión intergranular, corrosión por tensosifuración intergranular, fluencia, fatiga de ciclos altos, fragilización por precipitación y fractura originada por fisuras cuya propagación es dependiente de la presencia de caminos intergranulares activos.

En algunos ejemplos particulares, los artículos metálicos producidos de acuerdo con la enseñanza del solicitante se pueden usar como revestimientos de carga conformados. En términos generales, los metales o aleaciones electroformados pueden no satisfacer las demandas de uso como revestimientos de carga conformados, ya que están sujetos a la contaminación de impurezas que da lugar a una fragilización de material perjudicial y proporcionalmente a un pobre rendimiento del componente en el servicio. Estas impurezas a menudo pueden ser inherentes al procedimiento y se originan a partir de aditivos de baño de galvanoplastia usados para lograr brillo del depósito, refinamiento de grano, nivelación/suavidad, efectos quelantes, eliminación de burbujas de gas hidrógeno, y así sucesivamente. Ahora se ha encontrado que el tratamiento térmico de crecimiento de grano deliberado controlado de cobre electrodepositado altamente puro de grano fino da como resultado una ductilidad a alto grado de deformación mejorada en comparación con los materiales convencionales.

Las enseñanzas del solicitante también son particularmente adecuadas para la fabricación de artículos cuyo rendimiento está influenciado de alguna manera por la orientación cristalográfica preferente. En algunos ejemplos particulares, los artículos metálicos producidos de acuerdo con la enseñanza del solicitante se pueden usar como dianas de pulverización. En términos generales, los metales o aleaciones electroformados pueden no satisfacer

suficientemente las demandas de uso como dianas de pulverización, ya que son: de grano fino pero inadecuado para su uso como dianas de pulverización porque dan como resultado una contaminación química inaceptable de la película pulverizada; o de alta pureza, pero altamente texturizados o de grano excesivamente grueso y por lo tanto inadecuados para su uso como dianas de pulverización debido a que su rendimiento con respecto a la calidad de la película pulverizada, la uniformidad de pulverización y la vida útil diana global se ve disminuido. Ahora se ha encontrado que el tratamiento térmico deliberado controlado de dianas de pulverización electrodepositadas altamente puras de grano fino da como resultado una uniformidad de pulverización, un tiempo de vida diana global, una uniformidad de la calidad de la película pulverizada y una uniformidad de resistencia laminar de la película pulverizada mejorados.

Los artículos de acuerdo con la enseñanza del solicitante pueden encontrar uso en una variedad de aplicaciones que requieren isotropía mecánica potenciada y resistencia a mecanismos de degradación mediados por el límite de grano. Las áreas de aplicación específicas incluyen cable eléctrico de alta potencia, resistente a la fluencia y resistente a la fatiga, corrosión por tensofisuración intergranular mejorada de aleaciones de níquel en ambientes de generador nuclear de vapor a alta temperatura, otros intercambiadores de calor a alta temperatura en la industria petroquímica y materiales resistentes a la fluencia a alta temperatura en aplicaciones de turbinas de gas.

Se debería apreciar que, aparte de la fabricación de artículos que presentan mejoras microestructurales por todo el volumen de la microestructura del componente, las enseñanzas en el presente documento pueden dirigirse a la preparación de artículos que emplean un tratamiento cerca de la superficie (por ejemplo, a una profundidad de entre 5,08 μm y 2,54 mm (0,0002 y 0,1 pulgadas)) para la creación de materiales funcionalmente graduados en los que la "piel" exterior y el volumen interior muestran diferentes características microestructurales (por ejemplo, fracción de límites de grano especiales). En algunos ejemplos, un componente metálico, cerámico o polimérico puede metalizarse al menos parcialmente con un metal o aleación que posea una microestructura de grano fino. Después del metalizado, parte de o todo el componente se puede exponer a un tratamiento térmico de crecimiento de grano a una temperatura y tiempo suficiente para inducir un aumento deseable de la fracción de límites de grano especiales en al menos una porción de la región cerca de la superficie del componente, prestando de este modo a la región cerca de la superficie del componente propiedades físicas o mecánicas mejoradas. Además, las técnicas de tratamiento térmico específico de superficie, tales como calentamiento por inducción, pueden ser adecuadas para el calentamiento de la superficie de un componente para potenciar la fracción del límite de grano especial y/o la intensidad de la textura en la superficie exterior del material metálico sin afectar significativamente la microestructura de su núcleo. Otras técnicas de tratamiento térmico específicas que se pueden usar para lograr el crecimiento de grano en la capa cercana a la superficie o porciones seleccionadas del artículo metalizado incluyen solo calentamiento local por una fuente de luz, es decir, por un tratamiento con láser. De esta manera, la microestructura del interior del componente metalizado puede permanecer sustancialmente sin afectar por el tratamiento térmico, mientras que la región cerca de la superficie experimenta un crecimiento de grano controlado tal como se describe de acuerdo con las enseñanzas del solicitante.

En resumen, esta memoria descriptiva divulga procedimientos para la preparación de materiales de cobre policristalinos que muestran anisotropía mecánica y física reducida y resistencia a la degradación mediada intergranular potenciada, siendo atribuible este rendimiento mejorado a factores que incluyen una microestructura optimizada que muestra las siguientes características:

- un aumento de la fracción de los límites de grano "especiales" de al menos 0,3, con una fracción de límite de grano "especial" total global en algunos ejemplos de entre un 50 y 100 %; y
- un valor de intensidad de la textura cristalográfica de menos de 7,5 veces el aleatorio, y preferentemente menos de 5 veces el aleatorio.

Para efectuar la formación de un material que muestre estas características, el procedimiento general de acuerdo con las enseñanzas del solicitante puede incluir, como una primera etapa, la deposición de un material de cobre para su uso como precursor. Por control de las condiciones de procesamiento usadas para formar el precursor, el material precursor puede mostrar las siguientes características generales:

- un tamaño medio de grano de entre 4 nm y 5 μm ;
- pureza suficiente para evitar la fragilización del límite de grano durante el tratamiento térmico de crecimiento de grano (por ejemplo, menos de 20 ppm en peso de S, menos de 50 ppm en peso de cada elemento de impureza seleccionado del grupo que consiste en P y O, y menos de 300 ppm en peso de C); y
- un espesor de capa de material metálico igual o mayor que aproximadamente 30 veces el tamaño de grano medio inicial del material precursor metálico.

El procedimiento general de acuerdo con las enseñanzas del solicitante puede incluir, como una segunda etapa, el tratamiento térmico del material precursor a una temperatura entre 0,25 y 0,7 T_m K durante un tiempo suficiente para

inducir al menos un aumento de tres veces en el tamaño de grano del material. Mediante el control de la temperatura y la duración del tratamiento térmico, la microestructura del material metálico puede desarrollar una mayor fracción deseable de límites de grano especiales y una textura cristalográfica más aleatorizada.

5 Ahora se hace referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados a ser ilustrativos pero no limitantes.

EJEMPLO 1 (no de acuerdo con la invención)

Ventana de pureza externa

10 Se electroformaron metalizados independientes de 2,3 mm de espesor de material precursor de cobre de grano fino sobre un cátodo de Ti pulido (150 cm²) en un baño de sulfato de cobre ácido convencional (tanque de 60 l) que contiene polietilenglicol de peso molecular 6.000 como refinador de grano y usando cobre fosforado como material de ánodo. La corriente de metalización se suministró por una fuente de alimentación por pulsos Dynanet™ PDPR 15 40-100-400 (Dynatronix, Amery, Wisconsin, EE. UU.). El electrolito y las condiciones de galvanoplastia usados, junto con datos de análisis químico del material electrodepositado resultante, se indican en la tabla 2. Se usó un microscopio PHILIPS XL-30™ FEGSEM en modo de retrodispersión electrónica y equipado con el software TSL versión 5.0 de microscopía de imágenes por orientación (OIM) para caracterizar el cobre y los resultados se indican en la tabla 3 a continuación. Se determinó que el tamaño de grano medio después de deposición del cobre 20 electroformado estaba en el intervalo de 800 a 900 nm. Se sometieron entonces muestras individuales a tratamientos térmicos por inmersión en sal fundida a 350 °C (0,46T_m K) durante 60, 180, y 600 segundos, respectivamente. Se observó que el tamaño de grano medio de este material permanecía relativamente pequeño (~ 1,7 µm), incluso después de tratamiento térmico a 350 °C (0,46T_m K). Además, la fracción de los límites de grano "especiales" aumentó de un 62 % en la condición después de deposición a un máximo de solo un 69 % después del 25 tratamiento térmico, lo que se acompaña de un cambio imperceptible en la orientación cristalográfica preferente. Se realizaron entonces otros intentos para lograr el crecimiento del grano por tratamiento térmico a temperaturas más altas de 400 °C (0,50T_m K) y 450 °C (0,53T_m K) y los resultados también están contenidos en la tabla 3. Estos tratamientos térmicos produjeron resultados similares a los ensayos de tratamiento térmico a 350 °C (0,46T_m K). En otras palabras, no se observó ningún cambio significativo en el tamaño de grano, la intensidad de la textura o el 30 porcentaje de los límites de grano "especiales". La evolución microestructural del cobre electrodepositado desde el baño de sulfato ácido puede, por lo tanto, haberse impedido por la presencia de elementos de impurezas que fijan los límites de grano originados por el refinador de grano de polietilenglicol codepositado. Esta contaminación puede haber obstaculizado el crecimiento de grano en general, y el desarrollo de la textura aleatorizada deseada y puede haberse evitado la distribución del carácter de límite de grano rica en límites de grano "especiales", tal como se 35 indica en la columna de Δf_{sp} de la tabla 3, que ilustra el aumento total de f_{sp} del material tratado térmicamente frente al material no tratado térmicamente.

Tabla 2. Química del baño y condiciones de metalización usadas para electroformación de un metalizado de Cu de grano fino junto con los resultados del análisis químico llevado a cabo en el metalizado

Química del baño	
CuSO ₄ 150 g/l H ₂ SO ₄ 190 g/l Ion cloruro 40 mg/l PEG MW6000 3 g/l	
Condiciones de metalización	
Temperatura del electrolito: 24 °C pH: 1 Velocidad de agitación del electrolito (normalizada para el área de cátodo): 47 ml/(min.cm ²) Densidad de corriente media (I_{med}) [mA/cm ²]: 150 Densidad de corriente máxima [mA/cm ²]: 300 Tiempo de trabajo [ms]: 20 Tiempo de reposo [ms]: 20 Tiempo de trabajo de pulso inverso [ms]: 0 Densidad de corriente máxima del pulso inverso [mA/cm ²]: 0 Tiempo de metalización [h]: 16	

Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	<20
P	<50
O	510
C	400

Tabla 3. Resultados del análisis de OIM de muestras cortadas a partir de un metalizado de Cu electroformado de grano fino y tratado térmicamente en condiciones de temperatura y tiempo variables.

Tratamiento térmico posterior a la metalización (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (segundos)	Tamaño de grano (μm)	Textura Intensidad	Especial total (% $\Sigma \leq 29$)	Δf_{sp}
Temperatura ambiente (0,22 T_m K)	n/a	0,9	1,7	62	0
350 (0,46 T_m K)	60	1,7	1,7	68	0,06
350 (0,46 T_m K)	180	1,7	2,1	67	0,05
350 (0,46 T_m K)	600	1,7	2,1	69	0,07
400 (0,50 T_m K)	60	1,7	2,0	69	0,07
450 (0,53 T_m K)	60	1,7	1,7	68	0,06

5

EJEMPLO 2

Se electroformó un metalizado independiente de 0,5 mm de espesor de material precursor de cobre de grano fino sobre un cátodo de Ti pulido (150 cm²) en un baño a base de pirofosfato de cobre (tanque de 60 l) usando cobre de OFHC como material de ánodo. La corriente de metalización se suministró por una fuente de alimentación por pulsos Dynanet™ PDPR 40-100-400 (Dynatronix, Amery, Wisconsin, EE. UU.). El electrolito y las condiciones de galvanoplastia usados se indican en la tabla 4. Los resultados del ensayo químico de este material precursor electrodepositado también están contenidos en la tabla 4. La evolución de la distribución del carácter de límite de grano, tamaño de grano y orientación cristalográfica preferente se evaluaron utilizando el mismo procedimiento de microscopía de imágenes por orientación (OIM) descrito anteriormente y los resultados se indican en la tabla 5 a continuación. La figura 1 es una microfotografía de OIM que ilustra la microestructura de cobre puro inmediatamente después de electrodeposición. El tamaño de grano medio después de depositado del cobre electroformado se determinó que estaba en el intervalo de 200 a 400 nm. La relación de espesor a tamaño de grano se determinó que estaba en el intervalo de 1250 a 2500. Inmediatamente después de la metalización, se cortaron dos muestras del metalizado de cobre y se sumergió una de estas muestras durante 2 minutos en un baño de sal fundida calentado a 300 °C (0,42 T_m K). Se indica una microfotografía de OIM de esta microestructura tratada térmicamente en la figura 2. La segunda muestra cortada del metalizado de cobre se trató térmicamente. Debido al hecho de que esta muestra de cobre de grano fino en la condición después de depositada estaba relativamente libre de los elementos de impurezas que fijan el límite de grano S, P, O y C, tuvo lugar el crecimiento de grano a temperatura ambiente y se le permitió proceder sin obstáculos durante un periodo de 8 semanas después de la electroformación. Se puede ver que el uso de un tratamiento térmico de crecimiento de grano deliberado controlado a una temperatura relativamente alta (300 °C = 0,42 T_m (K)) durante un corto periodo de tiempo (2 minutos) daba como resultado una sustitución sostenida más eficaz de límites de grano de mayor energía "generales" por límites de grano "especiales" que tiene un mayor orden atómico próximo al del cristal en sí, manifestándose esto en última instancia por una mayor fracción de límites de grano especiales ($\Delta f_{sp} = 0,37$) en la muestra tratada térmicamente en comparación con la muestra "recocida a temperatura ambiente" ($\Delta f_{sp} = 0,26$). Además, como es evidente de la inspección de las figuras de polos generadas por el software de OIM correspondiente a estas dos muestras, que se encuentran en las figuras 3 y 4, el tratamiento térmico a 300 °C (0,42 T_m K) producía una microestructura que exhibe una textura cristalográfica aleatorizada más homogénea, en comparación con la muestra recocida a temperatura ambiente no controlada. Esta aleatorización de la textura también se refleja en los valores de intensidad de la textura (TI) encontrados en la tabla 5, que muestran que el tratamiento térmico controlado a 300 °C/2 minutos daba como resultado un material que muestra un valor de intensidad de la textura menos de 5 veces el aleatorio, mientras que la muestra "recocida a temperatura ambiente" no lo hacía.

40

Tabla 4. Química del baño y condiciones de metalizado usadas para electroformar un metalizado de Cu de grano fino junto con los resultados del análisis químico llevados a cabo en el metalizado.

Química del baño	
Cu ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O 90 g/l	
K ₄ P ₂ O ₇ 400 g/l	
KH ₂ PO ₄ 51 g/l	
KOH 47 g/l	
KNO ₃ 15 g/l	
NH ₄ OH 8,1 g/l	
H ₄ P ₂ O ₇ para ajustar el pH	
Química del baño	
Agentes humectantes, aliviadores de la tensión	
Condiciones de metalización	
Temperatura del electrolito: 50 °C	
pH: 8,5	
Velocidad de agitación del electrolito (normalizada para el área de cátodo): 47 ml/(min.cm ²)	
Densidad de corriente media (I _{med}) [mA/cm ²]: 35	
Densidad de corriente máxima [mA/cm ²]: 70	
Tiempo de trabajo [ms]: 20	
Tiempo de reposo [ms]: 20	
Tiempo de trabajo de pulso inverso [ms]: 0	
Densidad de corriente máxima de pulso inverso [mA/cm ²]: 0	
Tiempo de metalización [h] 16	
Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	8,8
P	<50
O	<50
C	121

- 5 **Tabla 5.** Resultados del análisis de OIM de muestras cortadas a partir de un metalizado de Cu de grano fino electroformado, habiéndose analizado una muestra inmediatamente después de la electrodeposición, analizándose una segunda muestra 8 semanas después de la electrodeposición y analizándose una tercera muestra después del tratamiento térmico inmediatamente después de electrodeposición.

Tratamiento térmico posterior a la metalización	Tamaño de grano (µm)	Intensidad de la textura	Especial total (% Σ ≤29)	Δf _{sp}
Ninguno	0,2-0,4	8,3	40	0
Temperatura ambiente (0,22 T _m K)/8 semanas	4	5,9	66	0,26
300°C (0,42 T _m K)/2 minutos	3	4,2	77	0,37

EJEMPLO 3

Se electroformó un metalizado independiente de 0,5 mm de espesor de material precursor de cobre de grano fino de la misma manera que la descrita en el ejemplo 2. Los resultados del ensayo químico de este material se muestran en la tabla 6. Se midió el tamaño de grano medio después de depositado el cobre electroformado en el ejemplo 2, estando en el intervalo de 200 a 400 nm, y se determinó la proporción del espesor con respecto al tamaño de grano en el ejemplo 2, estando en el intervalo de 1250 a 2500. Debido a que los materiales se produjeron de la misma manera, los datos de tamaño de grano después de metalizado f_{sp} y de valor de intensidad de la textura para el ejemplo 2 se supone que son los mismos que para el presente ejemplo. Se sometieron entonces muestras

individuales cortadas a partir de este metalizado a tratamientos térmicos de crecimiento de grano por inmersión en sal fundida a 150 °C (0,31 T_m K), 300 °C (0,42 T_m K) y 500 °C (0,57 T_m K) durante tiempos que varían desde 30 a 40 000 segundos. La evolución de la distribución del carácter de límite de grano, la orientación cristalográfica preferente y el tamaño de grano se evaluaron usando el mismo procedimiento de microscopía de imágenes por orientación (OIM) descrito anteriormente y los resultados se indican en la tabla 7. Además, se presentan los mismos datos de f_{sp} y Δf_{sp} esquemáticamente en la figura 5, mientras que los datos de intensidad de la textura para las mismas muestras se presentan en la figura 6. Los datos para el material después de depositado están incluidos en la marca de 1 segundo en las abscisas de las figuras 5 y 6 con fines ilustrativos. En concreto en la tabla 7 y las figuras 5 y 6, puede verse que a temperaturas de tratamiento térmico de crecimiento de grano de 0,31 T_m K y 0,42 T_m K, el tratamiento térmico de crecimiento de grano durante un periodo 120 s da como resultado aumentos significativos en la f_{sp} del material de un 40 a un 75 % (0,31 T_m K) y un 70 % (0,42 T_m K). Los valores de intensidad de textura correspondientes cayeron de 8,2 a 3,0 (0,31 T_m K) y 2,7 (0,42 T_m K) y los valores de tamaño de grano medio aumentaron de 0,5 a 1,5 micrones (0,31 T_m K) y 2 micrones (0,42 T_m K). Otros aumentos en el tiempo de tratamiento térmico de crecimiento de grano dieron como resultado la nivelación de f_{sp} a $f_{sp} = 81$ % (0,31 T_m K) y $f_{sp} = 71$ a 74 % (0,42 T_m K), con valores de intensidad de textura correspondientes de 3,5 (0,31 T_m K) y 3,1 (0,42 T_m K) y valores de tamaño de grano medio de 2 micrones (0,31 T_m K) y 2,8 micrones (0,42 T_m K), respectivamente. En el caso en que se selecciona una temperatura de tratamiento térmico de crecimiento de grano de 0,57 T_m K, se logra una f_{sp} máxima de un 74 % en un tiempo de tratamiento térmico de crecimiento de grano de entre 30 y 120 s con un valor de intensidad de textura correspondiente entre 4,2 y 4,9 y un tamaño de grano medio entre 4,1 y 4,4 µm. Extender el tiempo de tratamiento térmico de crecimiento de grano más allá de 120 segundos a 0,57 T_m K da como resultado una f_{sp} disminuida, mientras que el valor de la intensidad de textura aumenta en última instancia a 15 y el tamaño de grano medio aumenta en última instancia a 7 µm. Este ejemplo ilustra cómo pueden determinarse apropiadamente los parámetros de temperatura y tiempo de tratamiento térmico de crecimiento de grano para lograr la fracción de límite de grano especial, los valores de intensidad de textura y los valores de tamaño de grano medio deseados. Son de esperar resultados similares cuando el material metálico comprende Ni o Fe o aleaciones de Cu, Ni y Fe.

Tabla 6. Resultados del análisis químico llevado a cabo en el material precursor del ejemplo 3.

Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	<5
P	<5
O	<20
C	<20

Tabla 7. Resultados del análisis de OIM de muestras cortadas a partir de un metalizado de Cu electroformado de grano fino y tratado térmicamente a temperaturas y tiempos variables.

Tratamiento térmico posterior a la metalización	Tamaño de grano (µm)	Intensidad de la textura	Especial total ($\Sigma \leq 29$)	Δf_{sp} (%)
Ninguno	0,5	8,2	40	0
150 °C (0,31 T _m K)/120 segundos	1,5	3,0	75	0,35
150 °C (0,31 T _m K)/4000 segundos	1,8	2,8	81	0,41
150 °C (0,31 T _m K)/40 000 segundos	2,0	3,5	81	0,41
300 °C (0,42 T _m K)/120 segundos	2,0	2,7	70	0,30
300 °C (0,42 T _m K)/4000 segundos	2,7	3,6	71	0,31
300 °C (0,42 T _m K)/40 000 segundos	2,8	3,1	74	0,34

500 °C (0,57 T _m K)/30 segundos	4,1	4,2	74	0,34
500 °C (0,57 T _m K)/120 segundos	4,4	4,9	74	0,34
500 °C (0,57 T _m K)/4000 segundos	4,8	4,5	67	0,27
500 °C (0,57 T _m K)/40 000 segundos	7,0	15	64	0,24

EJEMPLO 4

Se electroformaron metalizados independientes de material precursor de cobre de grano fino a valores de espesor variables de la misma manera que la descrita en el ejemplo 2. Se usó el tiempo de metalización para controlar el espesor del metalizado. Los resultados del ensayo químico del material producido en estas condiciones se muestran en la tabla 8. El tamaño de grano medio después de depositado el cobre electroformado se midió que era 600 nm. Usando los datos determinados para el material del ejemplo 2, la f_{sp} después de depositado era de un 40 % mientras que el valor de TI era de 8,3. Se sometieron entonces muestras individuales a tratamientos térmicos de crecimiento de grano por inmersión en sal fundida a 300 °C (0,42 T_m K) durante 120 segundos. La evolución de la distribución del carácter de límite de grano, la orientación cristalográfica preferente y el tamaño de grano se evaluaron usando el mismo procedimiento de microscopía de imágenes por orientación (OIM) descrito anteriormente y los resultados se indican en la tabla 9. Se puede ver que las láminas finas (<20 µm) con una relación de espesor/tamaño de grano medio de menos de 30 no mostraban el aumento de f_{sp} deseado de más de 0,3. Por otra parte, se determinó que la proporción espesor/tamaño de grano medio de la muestra de 100 µm de espesor era 59, mientras que se determinó que la proporción espesor/tamaño de grano medio de la muestra de 500 µm de espesor era 250. Después del tratamiento térmico, las muestras de 100 y 500 µm de espesor mostraban el aumento de f_{sp} deseado de 0,37 y 0,45, respectivamente. Son de esperar resultados similares cuando el material metálico comprende Ni o Fe o aleaciones de Cu, Ni y Fe.

Tabla 8. Resultados del análisis químico llevado a cabo en el material precursor del ejemplo 4.

Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	0,2
P	3,1
O	<20
C	<20

Tabla 9. Resultados del análisis de OIM de metalizados de Cu de grano fino electroformados de espesor variable tratados térmicamente a 300 °C (0,42 T_m K) durante 120 segundos.

Espesor (µm)	Tamaño de grano (µm)	Espesor/tamaño de grano	Intensidad de textura	Especial total (% $\Sigma \leq 29$)	Δf_{sp}
10	1,0	10	2,2	61	0,21
16	1,2	13	2,5	64	0,24
100	1,7	59	3,2	77	0,37
500	2,0	250	2,8	85	0,45

EJEMPLO 5

Se electroformaron dos dianas de pulverización de grano fino de 5,3 mm de espesor, etiquetadas "A" y "B", sobre un cátodo de Ti pulido (25 cm²) en un baño a base de pirofosfato de cobre (tanque de 60 l) usando cobre de OFHC como material de ánodo. La corriente de metalización se suministró por una fuente de alimentación por pulsos Dynanet™ PDPR 40-100-400 (Dynatronix, Amery, Wisconsin, EE. UU.). El electrolito y las condiciones de galvanoplastia usados para producir ambas junto con los resultados del ensayo químico de una de estas dianas de

pulverización electrodepositadas están contenidos en la tabla 10. Usando los datos determinados para el material del ejemplo 2, la f_{sp} después de depositado era de un 40 %, mientras que el valor de TI era de 8,3, sin embargo los niveles de impurezas logrados fueron inferiores debido a una purificación mejorada mediante modelización de la química del procedimiento de electrodeposición de la diana de pulverización. Inmediatamente después de la metalización, se sumergieron ambas dianas durante 2 minutos en un baño de sal fundida calentado a 300 °C (0,42 T_m K). Entonces se usó el microscopio de FEGSEM antes mencionado para caracterizar el tamaño medio de grano, la textura cristalográfica y la frecuencia de límites de grano "especiales" ($\Sigma \leq 29$) de las dianas, y los resultados de este análisis se indican en la tabla 11.

Se adquirió una diana de pulverización de cobre disponible en el mercado convencionalmente preparada y se pulverizaron películas de cobre sobre obleas de silicio usando ambas dianas "A" y "B", junto a la diana de Cu policristalino disponible en el mercado, de manera idéntica. La parte posterior de las dianas se trataron con grasa de vacío Apiezon L™ con el fin de sellar la junta tórica para refrigeración por agua. Se oxidaron entonces las obleas de silicio y se limpiaron antes de la deposición. Hubo un tiempo inicial de incineración en todas las dianas antes de la deposición sobre las obleas de silicio. El tamaño de las obleas de silicio era 100 mm de diámetro. Las condiciones de pulverización de película eran: Presión de pulverización = 3 mT; potencia de pulverización por DC = 100 W; corriente de pulverización por DC = 0,19-0,23 A y voltaje de pulverización por DC 420-550 V. El voltaje de polarización se mantuvo constante a -70 V para todos los ciclos de deposición. El espesor diana para la deposición era de 100 nm. Después de la pulverización, se caracterizaron las películas pulverizadas usando las dianas electrodepositadas "A" y "B" y los resultados se compararon con la película pulverizada usando la diana convencional. Esta caracterización de las películas se alcanza mediante mediciones de resistencia laminar de 49 puntos que se hicieron en las películas pulverizadas usando un sistema de cartografía por resistividad estándar.

En las mismas condiciones de pulverización, para un espesor de película pulverizada medio constante de 100 nm, se observó que las películas pulverizadas usando las dianas "A" y "B" mostraban una reducción en la resistencia laminar de más de un 40 % en comparación con la diana de pulverización convencional. Este comportamiento es evidente a partir de los mapas de resistencia laminar contenidos en la figura 7A, donde se ha cuantificado la resistencia laminar de las películas pulverizadas usando las dianas electrodepositadas "A" y "B" y comparado con la resistencia laminar de la película pulverizada usando la diana convencional. La resistencia laminar de películas pulverizadas usando las dianas "A" y "B" oscila de aproximadamente 1,3 a 2,3 ohmios por cuadrado, mientras que la resistencia laminar de la película pulverizada usando la diana de referencia varía de 2,3 a casi 5,4 ohmios por cuadrado. La escala numérica se da en ohmios por cuadrado, que es el sistema de unidades estándar para la resistencia laminar usado en la industria.

Además de la resistencia laminar de la película pulverizada, se inspeccionaron las dianas pulverizadas de muestra mismas por microscopía electrónica de barrido (SEM) después del servicio de pulverización. Se encontró que las dianas electrodepositadas "A" y "B" exhibían una uniformidad de diana pulverizada mejorada cuando se compara con el estándar de diana convencional. Este comportamiento es evidente a partir de las microfotografías de SEM de las superficies de diana contenidas en la figura 7B. Puede verse la evidencia de degradación intergranular, que en última instancia conduce a la caída de granos, en la microfotografía de la superficie de diana de Cu convencional, mientras que esto no se observa en el caso de las dianas electrodepositadas "A" y "B". Además de las microfotografías de SEM de las superficies de diana, los resultados de las mediciones de perfilómetro de superficie hechas en estas mismas superficies de diana pulverizadas después del servicio de pulverización equivalente también se han incluido en la figura 7C. Se midió la rugosidad superficial media de la diana "A" después del servicio de pulverización, que era de 0,83 μm , mientras que se midió la de la diana "B", que era de 0,74 μm , lo que es una mejora de más de un 60 % cuando se compara con la rugosidad superficial media de la diana convencional estándar después del mismo grado de servicio de pulverización, que se determinó que era de 2,18 μm . Como demuestra tanto la inspección por SEM de las superficies de diana después de servicio como las mediciones de rugosidad superficial media hechas en estas superficies de diana de pulverización, las dianas de pulverización electrodepositadas "A" y "B" exhiben una mejora de más de un 50 % de la uniformidad de pulverización, que da como resultado una longevidad mejorada equivalente cuando se compara con dianas de pulverización convencionales de grano grande comercialmente disponibles. Son de esperar resultados similares cuando el material metálico comprende Ni o Fe o aleaciones de Cu, Ni y Fe.

Tabla 10. Química del baño y condiciones de metalización usadas para electroformar dos dianas de pulverización de Cu de grano fino junto con los resultados del análisis químico llevado a cabo en una de las dianas de pulverización.

Química del baño	
Cu ₂ P ₂ O ₇ ·4H ₂ O 90 g/l	
K ₄ P ₂ O ₇ 400 g/l	
KH ₂ PO ₄ 51 g/l	
KOH 47 g/l	
KNO ₃ 15 g/l	
NH ₄ OH 8,1 g/l	
H ₄ P ₂ O ₇ para ajustar el pH	
Agentes humectantes, aliviadores de la tensión	
Condiciones de metalización	
Temperatura del electrolito: 50 °C	
pH: 8,5	
Velocidad de agitación del electrolito (normalizada para el área de cátodo): 372 ml/(min.cm ²)	
Densidad de corriente media (I _{med}) [mA/cm ²]: 35	
Densidad de corriente máxima [mA/cm ²]: 70	
Tiempo de servicio [ms]: 20	
Tiempo de reposo [ms]: 20	
Tiempo de servicio por pulso inverso [ms]: 0	
Densidad de corriente máxima por pulso inverso [mA/cm ²]: 0	
Tiempo de metalización [h] 160	
Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	0,36
P	1,5
O	10
C	<20

5 **Tabla 11.** Resultados del análisis de OIM de dianas de pulverización de Cu de grano fino electroformadas tratadas térmicamente inmediatamente después de la electrodeposición y una diana de pulverización estándar convencional.

Diana de pulverización	Tamaño de grano (µm)	Intensidad de la textura	Especial total (Σ ≤29)
Muestra A/B	4	3,3	77
Estándar convencional	40	3,2	41

EJEMPLO 6. no de acuerdo con la invención:

10 Se electroformó un metalizado independiente de 0,06 mm de espesor de níquel de grano fino sobre un cátodo de Ti pulido (10 cm²) en un baño Watts de Ni estándar (tanque de 2,5 l) sin refinadores de grano que contienen azufre y usando INCO™ Ni R-rounds como material de ánodo. La corriente de metalización se suministró por una fuente de alimentación por pulsos ATC™ 6101 PT (Dynatronix, Amery, Wisconsin, EE. UU.). El electrolito y las condiciones de galvanoplastia usados se indican en la tabla 12 junto con los resultados de ensayo químico del material. La

15 microestructura después de depositado no pudo caracterizarse por OIM porque el tamaño de grano de este material (50 nm) estaba por debajo del límite de resolución de la técnica de OIM. La figura 8 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que ilustra la microestructura de níquel puro después de la electrodeposición. Se determinó mediante TEM que el tamaño de grano medio después de depositado de níquel electroformado era de

20 aproximadamente 50 nm. Se determinó que la relación de espesor a tamaño de grano era de aproximadamente 1200. Después de la metalización, se cortó una muestra del metalizado de níquel y se trató térmicamente a 800 °C (0,62 T_m K) durante 2 minutos. Se encuentra una microfotografía de OIM de esta estructura en la figura 9. La distribución del carácter del límite de grano, tamaño de grano y orientación cristalográfica preferente se evaluaron usando el mismo procedimiento de microscopía de imágenes por orientación (OIM) descrito anteriormente y los

resultados se indican en la tabla 13 a continuación. Para la muestra después de metalizada, se estima que el contenido de límite de grano 'especial' es de aproximadamente un 20 % (véase D.H. Warrington y M. Boon, Acta Metall. 23, 599 (1975) y E.G. Doni, G. Palumbo y K.T. Aust, Scripta Metall. Mat. 24, 2325 (1990)). Se puede ver que el uso de un tratamiento de recocido deliberado controlado a una temperatura relativamente alta ($800\text{ }^{\circ}\text{C} = 0,62\text{ }T_m$ (K)) durante un corto período de tiempo (2 minutos) daba como resultado la sustitución sostenida eficaz de límites de grano "generales" de mayor energía por límites de grano "especiales" que tienen un mayor orden atómico próximo al del cristal en sí, manifestándose esto en última instancia por una alta fracción de límites de grano especiales ($f_{sp} = 61\%$) en la muestra tratada térmicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,42\text{ }T_m$ K). Además, como es evidente de la inspección de la figura de polos encontrada en la figura 10 y del valor de intensidad de la textura ($TI = 2,7$) en la tabla 13 generada por el software de OIM correspondiente a esta muestra, el tratamiento térmico a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,42\text{ }T_m$ K) producía una microestructura que muestra un valor de intensidad de la textura menor de 5 veces el aleatorio.

Tabla 12: Química del baño y condiciones de metalización usadas para electroformar un metalizado de Ni de grano fino junto con los resultados del análisis químico llevado a cabo en el metalizado.

Química del baño	
NiSO ₄ ·6H ₂ O 300 g/l	
NiCl ₂ ·6H ₂ O 45 g/l	
H ₃ BO ₃ 45 g/l	
Condiciones de metalización	
Temperatura del electrolito: $60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
pH: 4,0	
Velocidad de agitación del electrolito (normalizada para el área de cátodo): $6000\text{ ml}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$	
Densidad de corriente media (I_{med}) [mA/cm^2]: 200	
Condiciones de metalización	
Densidad de corriente máxima [mA/cm^2]: 2000	
Tiempo de servicio [ms]: 5	
Tiempo de reposo [ms]: 45	
Tiempo de servicio por pulso inverso [ms]: 0	
Densidad de corriente máxima por pulso inverso [mA/cm^2]: 0	
Tiempo de metalización [min]: 20	
Análisis químico de materiales	
Elemento	concentración en peso (ppm)
S	10
P	<50
O	<50
C	<100

Tabla 13 Resultados del análisis de OIM de muestras cortadas a partir de un metalizado de Ni de grano fino electroformado y tratado térmicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 minutos.

Tratamiento térmico posterior al metalizado	Tamaño de grano (μm)	Intensidad de la textura	Especial total ($\Sigma \leq 29$)	Δf_{sp}
Ninguno	0,05	No medible	20*	0
$800\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ min}$	2	2,7	61	0,41

Aunque las enseñanzas del solicitante se describen junto con diversos modos de realización, no se pretende que las enseñanzas del solicitante limiten dichos modos de realización. Las enseñanzas del solicitante engloban diversas alternativas, modificaciones y equivalentes, como se apreciará por los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un artículo, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) electrodeposición de un material metálico que comprende cobre a partir de un electrolito acuoso que comprende pirofosfato de cobre usando metalización por corriente continua (DC), corriente por pulsos (PP) y/o metalización por pulsos inversos (PR) usando una densidad de corriente media que varía de 5 a 10 000 mA/cm², un tiempo de servicio por pulso directo que varía de 0,1 a 500 ms, un tiempo de reposo que varía de 0 a 10 000 ms, un tiempo de servicio por pulso inverso que varía de 0 a 500 ms, una densidad de corriente directa máxima que varía de 5 a 10 000 mA/cm², una densidad de corriente inversa máxima que varía de 5 a 20000 mA/cm², una frecuencia que varía de 0 a 1000 Hz y un ciclo de trabajo que varía de un 5 a un 100 %, para formar o al menos metalizar parcialmente un artículo, teniendo el material metálico

i) un tamaño de grano medio de entre 4 nm y 5 µm, y

ii) un contenido de impurezas de menos de 20 ppm en peso de S, menos de 50 ppm en peso de O, menos de 50 ppm en peso de P y menos de 300 ppm en peso de C; y

b) tratamiento térmico del material metálico electrodepositado a una temperatura entre 0,25T_m y 0,7T_m K durante un período de tiempo de entre 1 segundo y 75 horas para inducir el crecimiento de grano en el material metálico de tal manera que al menos una porción de material metálico muestra un aumento de al menos 0,3 de la fracción del límite de grano especial y un valor de intensidad de la textura cristalográfica de menos de 7,5 veces el aleatorio.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico son suficientes para inducir al menos un aumento de tres veces del tamaño de grano medio del material metálico.

3. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material metálico se electrodeposita a un espesor de al menos 30 veces el tamaño de grano medio del material metálico.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que después de la etapa (b), al menos una parte del material metálico presenta un contenido de límite de grano especial de al menos un 50 %.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo es una diana de pulverización.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo es un revestimiento de carga conformado.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la etapa (a), el material metálico tiene un tamaño de grano medio de entre 200 nm y 400 nm.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el material metálico es Cu y en el que, en la etapa (b), el material metálico depositado se trata térmicamente a una temperatura entre 150 °C y 500 °C durante un período de tiempo suficiente para inducir un aumento de al menos tres veces del tamaño de grano medio del material metálico.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo es adecuado para uso en ambientes nucleares.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el artículo es adecuado para uso en turbinas de gas.

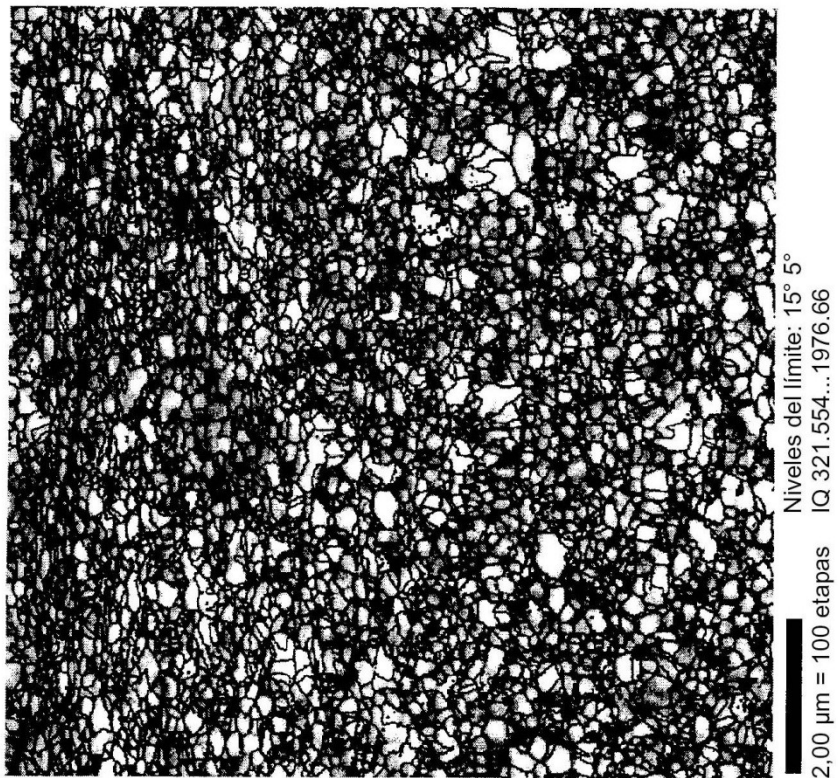


FIG. 1

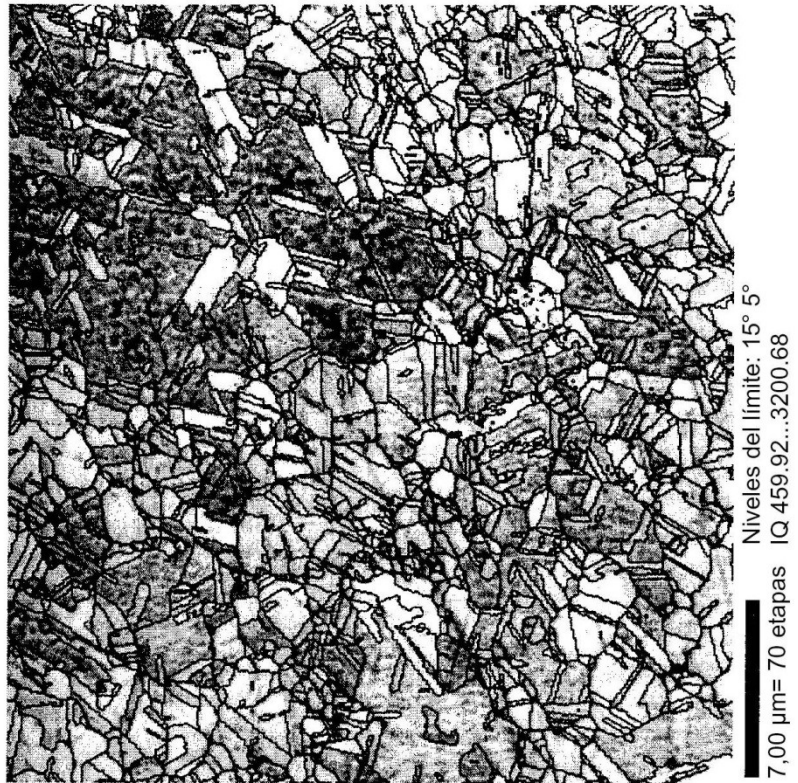


FIG. 2

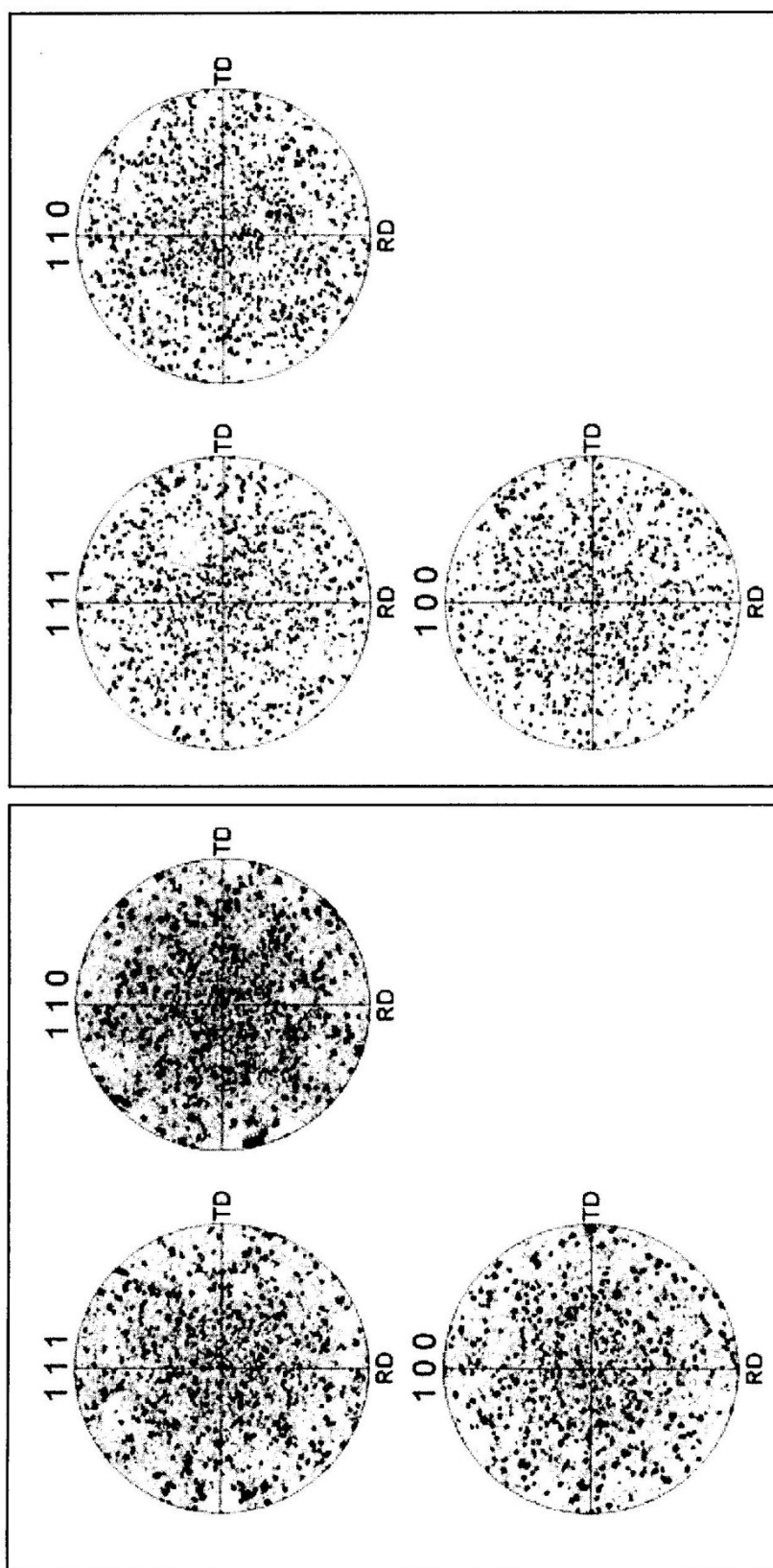


FIG. 4

FIG. 3

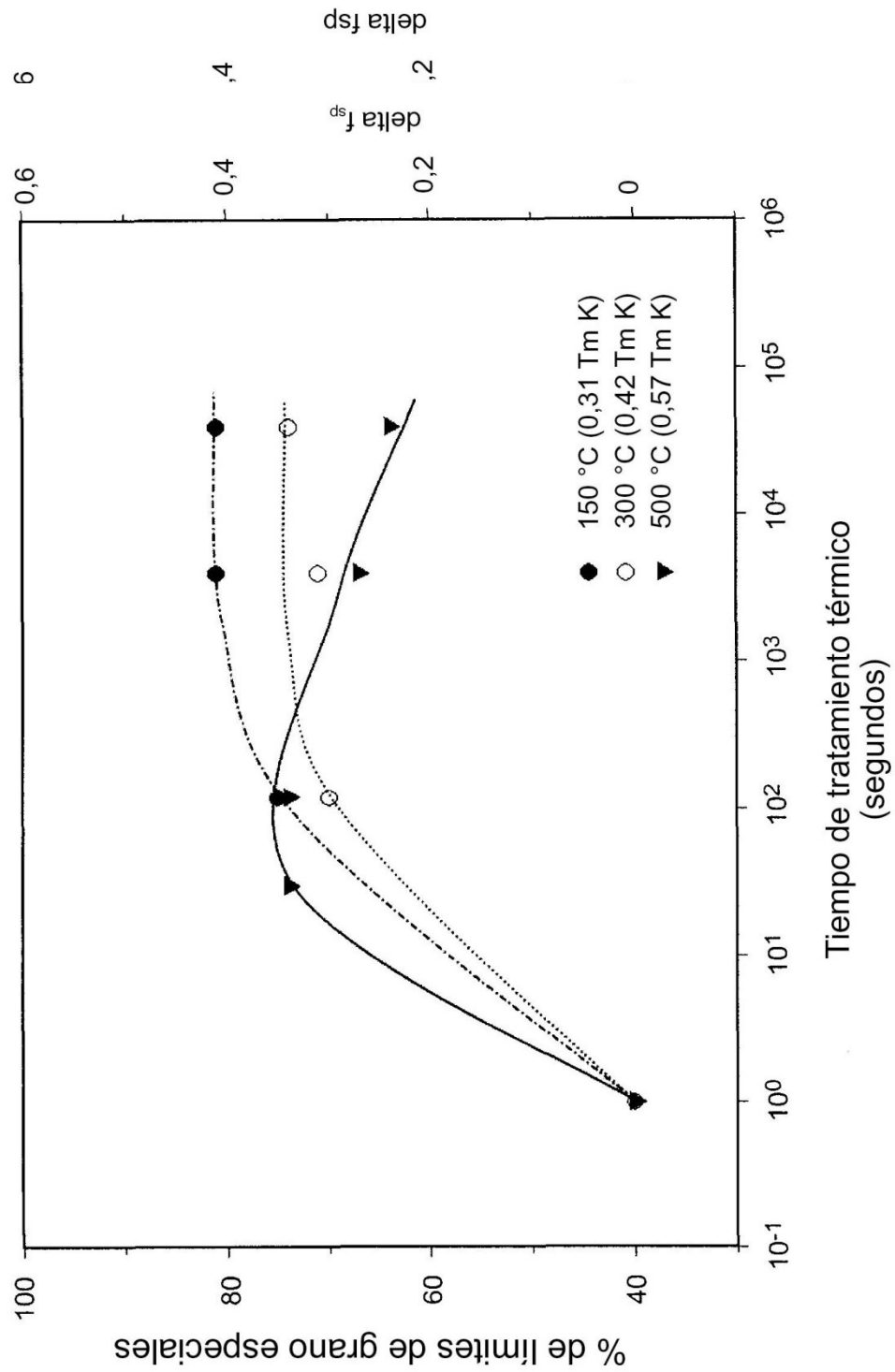


FIG. 5

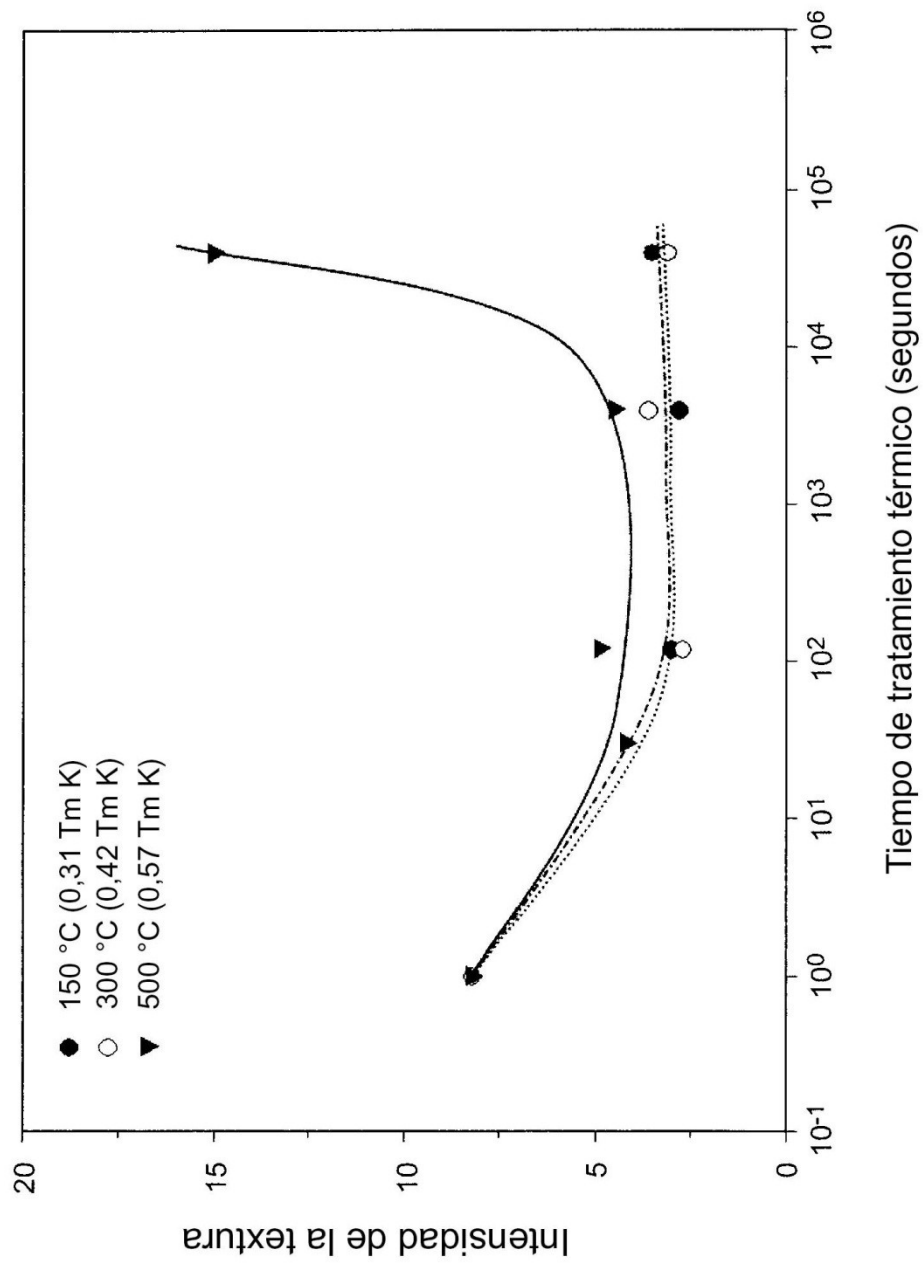


FIG. 6

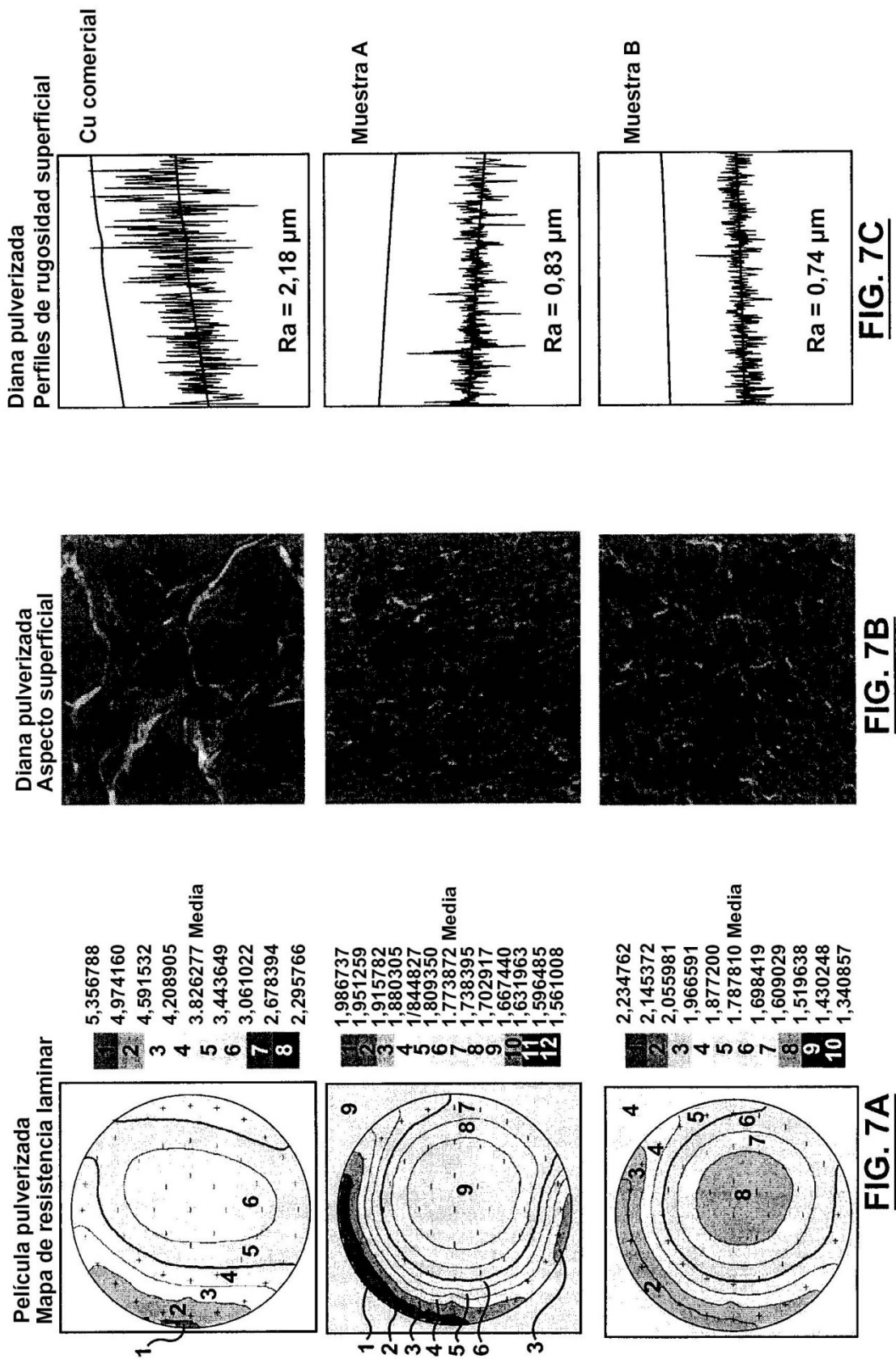


FIG. 7C

FIG. 7B

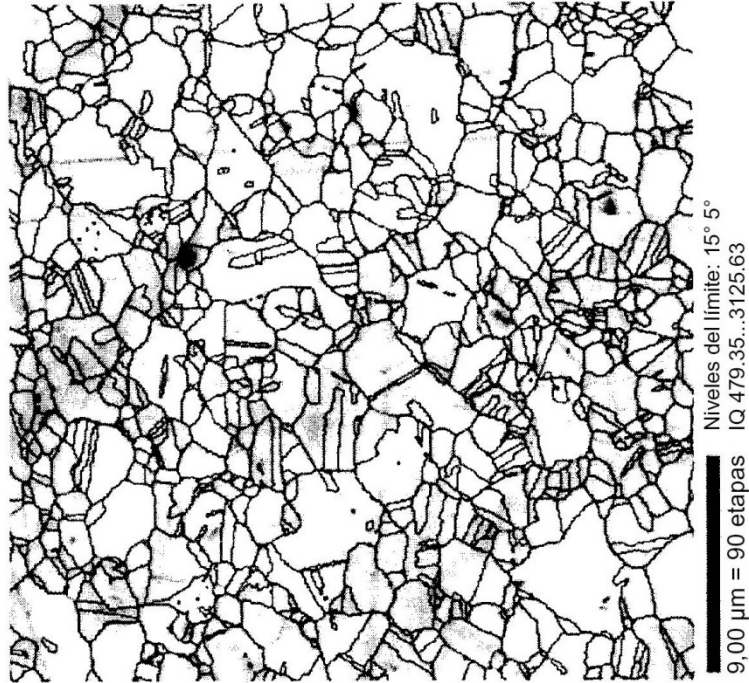


FIG. 9

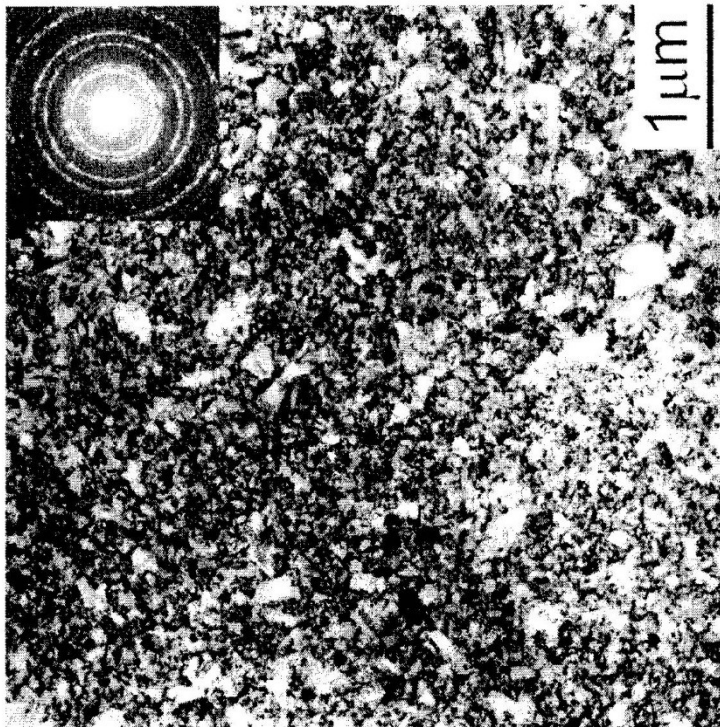


FIG. 8

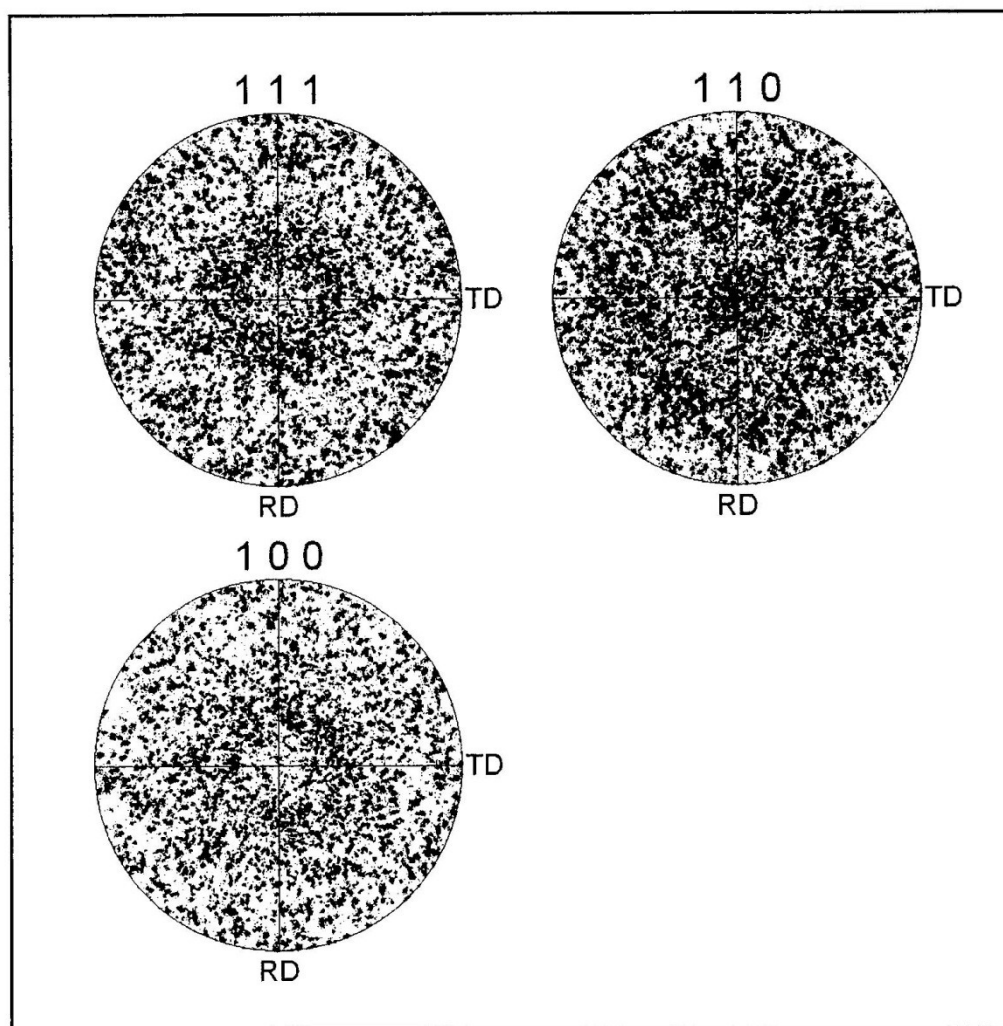


FIG. 10