

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 443**

51 Int. Cl.:

**H01L 39/14** (2006.01)

**H01L 39/24** (2006.01)

**H01B 12/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2011 E 11183039 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2506324**

54 Título: **Cinta superconductora a alta temperatura**

30 Prioridad:

**31.03.2011 KR 20110029468**

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

**08.06.2015**

73 Titular/es:

**KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH  
INSTITUTE (100.0%)  
28-1 Seongju-dong Changwon-si  
Gyeongsangnam-do, KR**

72 Inventor/es:

**HA, HONG SOO;  
OH, SANG SOO y  
KIM, HO SUP**

74 Agente/Representante:

**DE PABLOS RIBA, Juan Ramón**

**ES 2 537 443 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**

**CINTA SUPERCONDUCTORA A ALTA TEMPERATURA**

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1. Campo Técnico

La presente invención se refiere a una cinta superconductora a  
10 alta temperatura, y, más particularmente, a una cinta  
superconductora a alta temperatura, cuyas características de  
corriente crítica se mejoran ya que se usa un sustrato de acero  
inoxidable, que es ventajoso para el electropulido, y debido al  
ajuste del índice de composición y la granulometría del cristal  
15 del sustrato de acero inoxidable.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

El documento JP-H-07689694 desvela una cinta superconductora que  
20 comprende un sustrato 1 que está hecho de SUS310s.

El documento EP 1 143 532 A1 desvela un elemento superconductor  
que comprende una película superconductora a alta temperatura  
depositada en un sustrato que consiste en un acero inoxidable que  
25 comprende C del 0 al 0,20 %, Si del 1,5 al 2,5 %, Mn del 0 al  
2,0 %, P del 0 al 0,045 %, S del 0 al 0,030 %, Cr del 18 al 28 %, Ni  
del 16 al 25 % y N del 0 al 0,11 %.

El documento WO 2010/055651 A1 desvela un sustrato laminado de  
30 metal para un cable superconductor de óxido.

El documento US 2010/0022396 A1 desvela un empalme doble para  
cables laminados superconductores a alta temperatura. Puede  
fabricarse un sustrato del cable HTS laminado, por ejemplo, a  
35 partir de HASTELLOY, una aleación resistente a la corrosión  
fabricada por Haynes International, Inc. o una cinta HTS laminada

de rastreo de acero inoxidable de tipo 316L de 25  $\mu\text{m}$  (PN8600) fabricada por American superconductor (DEVENS, MASS).

5 El documento WO 97/05669 desvela un procedimiento para producir sustrato de itrio y bario a alta temperatura para su uso en guías de onda y líneas de transmisión. Se desvela una capa tampón de plata o plata/níquel que tiene preferiblemente un grosor de al menos 0,002" para proteger los metales base del superconductor que incluyen, por ejemplo, aceros inoxidables, tales como acero 10 inoxidable 302, acero inoxidable 304, acero inoxidable 316 y también incronell 600.

Generalmente, una cinta superconductor a alta temperatura se fabrica depositando una capa superconductor, tal como YBCO, sobre 15 un sustrato de metal flexible. Cuando los componentes metálicos del sustrato de metal se diseminan por la capa superconductor de YBCO a alta temperatura (temperatura de depósito de YBCO) durante el proceso de depósito, la temperatura crítica superconductor y la densidad de corriente crítica de YBCO tienden a disminuir, de 20 manera que se requiere formar una capa tampón, que sirve como una barrera de difusión, entre la capa conductor de YBCO y el sustrato de metal.

Particularmente, cuando el níquel (Ni), que está contenido en el 25 sustrato de metal en gran cantidad, se disemina en redes cristalinas de YBCO, las características superconductoras de YBCO se deterioran rápidamente, de manera que es necesario impedir que el níquel (Ni) se disemine por la capa superconductor de YBCO usando la capa tampón formada entre el sustrato de metal y la capa 30 superconductor de YBCO.

Generalmente, la capa tampón se forma entre un sustrato de metal y una capa superconductor para separar químicamente la capa superconductor del sustrato de metal. Aquí, la capa tampón está 35 formada por una pluralidad de capas (capa barrera de difusión/capa semilla/plantilla IBAD/capa tampón epitaxial homogénea/capa tampón

con ajuste en red cristalina) que se usan para inducir la orientación biaxial de YBCO.

5 De forma convencional, una capa barrera de difusión se ha fabricado de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Tal capa barrera de difusión hecha de alúmina es problemática porque, aunque la difusión de los componentes de metal de un sustrato de metal por una capa superconductora puede impedirse en cierto grado, la difusión de los componentes de metal por la capa superconductora con granos de  
10 cristal no puede impedirse completamente. Adicionalmente, esta capa barrera de difusión es problemática porque, puesto que esta rugosidad superficial no es buena, es necesario hacer una plantilla relativamente gruesa para depositar una capa superconductora de alta calidad sobre un sustrato de metal y, por  
15 lo tanto, lleva mucho tiempo fabricar una cinta superconductora.

Hasta la fecha, en la investigación de cintas superconductoras finas, se han investigado intensamente las capas tampón para mejorar las características de las cintas superconductoras finas.  
20 De acuerdo con los resultados de investigación que se han publicado recientemente, tales cintas superconductoras finas que tienen características mejoradas están cerca de poder usarse comúnmente, pero el espesor de una plantilla para fabricar estas cintas superconductoras finas se aproxima a varios micrómetros.  
25 Por lo tanto, hay problemas debido a que el coste de fabricación de la plantilla aumenta, y de que la cinta superconductora resultante es gruesa.

Para resolver los problemas anteriores, se ha realizado  
30 ampliamente una investigación acerca de sustratos metálicos además de investigar sobre las capas tampón. Es decir, para resolver los problemas de los sustratos de níquel (Ni) convencionales y los sustratos hastelloy (aleación de níquel) usados ampliamente como un sustrato de metal, se han investigado los sustratos de acero  
35 inoxidable.

Según los resultados de investigaciones recientes, los sustratos de acero inoxidable son ventajosos en comparación con los sustratos hastelloy convencionales ya que son más económicos que los sustratos hastelloy en una relación 1/10 o menos, y muestran propiedades no magnéticas, y porque se electropulen fácilmente para tener una baja rugosidad superficial, reduciendo de este modo el espesor de una capa tampón (plantilla) necesaria para depositar una capa superconductora de alta calidad sobre un sustrato de metal. Por lo tanto, recientemente, se ha realizado activamente la investigación de sustratos de acero inoxidable (documentos US6541121 B2, EP0312015). Sin embargo, también existen problemas puesto que es difícil realizar el uso común de estos sustratos de acero inoxidable ya que la densidad de corriente crítica y las mejoras de la rugosidad superficial se quedan cortas, y porque la rugosidad superficial de una capa protectora de plata (Ag) aplicada sobre una capa superconductora aumenta, de manera que el sustrato de acero inoxidable se daña, deteriorando así las características de una cinta superconductora.

## RESUMEN DE LA INVENCION

Por consiguiente, la presente invención se concibe para resolver los problemas que se han mencionado anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar una cinta superconductora a alta temperatura, cuyas características de corriente crítica se mejoran debido al uso de un sustrato de acero inoxidable, que se electropule fácilmente, y debido al ajuste del índice de composición y la granulometría del cristal del sustrato de acero inoxidable.

Para realizar el objeto anterior, un aspecto de la presente invención proporciona una cinta superconductora a alta temperatura, que incluye: un sustrato; una capa tampón formada en el sustrato; y una capa superconductora a alta temperatura formada en la capa tampón, en la que el sustrato está fabricado de SUS310s o acero inoxidable que contiene el 0,01-1 % de silicio (Si) y el

1-5 % de molibdeno (Mo) y tiene un tamaño de grano medio del cristal metálico de 12  $\mu\text{m}$  o inferior, y la capa superconductora a alta temperatura está fabricada de un material superconductor con base de ReBCO ( $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y).

5

Aquí, la capa tampón puede estar fabricada de óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )/magnesia (MgO)/manganato de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) o alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )/óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )/magnesia (MgO)/ceria ( $\text{CeO}_2$ ).

10 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Lo anterior y otros objetos, características y ventajas de la presente invención se entenderán más claramente a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

15

La figura 1 muestra fotografías de un microscopio electrónico de un sustrato antes y después del electropulido de acuerdo con una realización de la presente invención;

20

la figura 2 es una fotografía de un microscopio electrónico que muestra la rugosidad superficial del sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención;

25

la figura 3 es un gráfico que muestra los datos sobre las propiedades magnéticas del sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención;

30

la figura 4 es un gráfico que muestra los datos sobre las propiedades físicas de una cinta superconductora a alta temperatura cuando se usó un sustrato de hastelloy convencional y cuando se usó el sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención (en este caso, se usó una capa superconductora a alta temperatura hecha de óxido de gadolinio-bario-cobre ( $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , GBCO));

35

la figura 5 es un gráfico que muestra los datos sobre la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura de la presente invención (cinta superconductora a alta temperatura de la figura 4); y

la figura 6 es una fotografía que muestra el estado de la cinta superconductora a alta temperatura cuando se usó un sustrato de acero inoxidable convencional desvelado en el documento US6541121 B2.

5

#### DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención proporciona una cinta superconductora a alta temperatura, incluyendo un sustrato, una capa tampón formada en el sustrato, y una capa superconductora a alta temperatura formada en la capa tampón. Aquí, el sustrato está fabricado de SUS310s o acero inoxidable que contiene el 0,01-1 % de silicio (Si) y el 1-5 % de molibdeno (Mo) y tiene un tamaño de grano medio del cristal metálico de 12  $\mu\text{m}$  o inferior, y la capa superconductora a alta temperatura está fabricada de un material superconductor con base de ReBCO ( $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y).

En este caso, el sustrato muestra propiedades no magnéticas y es económico en comparación con un sustrato de hastelloy convencional, y se electropule fácilmente en comparación con un sustrato de acero inoxidable convencional, de manera que la rugosidad superficial del mismo sea baja y, por lo tanto, el espesor de una capa tampón pueda reducirse, con el resultado de que puede depositarse una capa superconductora de alta calidad sobre la capa tampón fina y, por lo tanto, la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura puede mejorarse, mejorando notablemente de este modo las características de la cinta superconductora a alta temperatura.

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán en detalle realizaciones preferidas de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

Para fabricar una cinta superconductora a alta temperatura, en primer lugar, se usó un sustrato de SUS310s o un sustrato de acero inoxidable que incluía silicio (Si) al 0,5 %, molibdeno (Mo) al

## ES 2 537 443 T3

1 %, hierro (Fe) al 50 %, níquel (Ni) al 18 %, cromo (Cr) al 24 %, manganeso (Mn) 1,5 % y carbono residual (C), y que tenía un tamaño de grano medio del cristal metálico de 8  $\mu\text{m}$ .

5 Entre los componentes del sustrato de acero inoxidable, la cantidad de silicio es del 0,01-1 % en peso en base a la cantidad total del sustrato de acero inoxidable. Aquí, cuando la cantidad de silicio es menor del 0,01 %, se da el problema de que apenas se precipita un compuesto de Fe-Cr para mejorar la resistencia del  
10 acero inoxidable. Adicionalmente, cuando la cantidad del mismo es de más del 1 %, el compuesto de Fe-Cr se precipita excesivamente, aquí se da el problema de que el sustrato es difícil de electropulir, y se vuelve frágil. Por lo tanto, se prefiere que la cantidad de silicio sea del 0,01-1 %, ya que la resistencia y la  
15 capacidad de electropulido del sustrato se mejoran dentro de este intervalo. Mientras tanto, cuando se añade el 1-5 % de molibdeno, la tasa de formación del compuesto de Fe-Cr se ajusta, mejorando así tanto la resistencia como la capacidad de electropulido del sustrato.

20 Adicionalmente, el tamaño de grano medio del cristal metálico del sustrato debe ser de 12  $\mu\text{m}$  o inferior. Cuando el tamaño de grano medio del cristal metálico del mismo es más de 12  $\mu\text{m}$ , se da el problema de que la tasa de difusión de los componentes metálicos  
25 del sustrato aumenta excesivamente. Por lo tanto, el tamaño de grano medio del cristal metálico del mismo debe ser 12  $\mu\text{m}$  inferior. En este caso, el tamaño de grano medio del cristal metálico del mismo puede ajustarse mediante enrollado y un tratamiento térmico. Adicionalmente, cuando el tamaño de grano  
30 medio del cristal metálico del mismo es más de 12  $\mu\text{m}$ , se dan los problemas de que la resistencia a alta temperatura del sustrato se reduce, y de que el sustrato se graba en exceso durante el proceso de electropulido.

35 La capa tampón, que se forma sobre el sustrato de acero



inoxidable, está hecha de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ )/magnesia ( $MgO$ )/manganato de lantano ( $LaMnO_3$ ) o alúmina ( $Al_2O_3$ )/óxido de itrio ( $Y_2O_3$ )/magnesia ( $MgO$ )/ceria ( $CeO_2$ ). En una realización de la presente invención, se usó la capa tampón hecha de alúmina ( $Al_2O_3$ )/óxido de itrio ( $Y_2O_3$ )/magnesia ( $MgO$ )/ceria ( $CeO_2$ ), y esta capa tampón puede formarse mediante procedimientos de depósito de película fina conocidos comúnmente. En esta realización, la capa tampón se forma a un espesor de 100 nm por depósito de haz de electrones y pulverización.

10

La capa superconductor a alta temperatura se forma sobre la capa tampón, y está hecha del superconductor óxido de gadolinio-bario-cobre ( $GdBa_2Cu_3O_7$ , GBCO) o el superconductor óxido-samario-bario-cobre ( $SmBa_2Cu_3O_7$ , SmBCO). La capa superconductor a alta temperatura se forma a un espesor de 1~2  $\mu m$  usando coevaporación.

15

La figura 1 muestra fotografías de un microscopio electrónico de un sustrato antes y después del electropulido de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se muestra en la figura 1, puesto que el sustrato de la presente invención es ventajoso para el electropulido, la rugosidad superficial del sustrato se mejora, de manera que el espesor de la capa tampón y la capa superconductor a alta temperatura formada secuencialmente sobre el sustrato puedan reducirse, y las características de la cinta superconductor pueden mejorarse mejorando la densidad de corriente crítica de la misma.

20

25

La figura 2 es una fotografía de un microscopio electrónico que muestra la rugosidad superficial del sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se muestra en la figura 2, puede determinarse que la rugosidad superficial media del sustrato en el área de 10  $\mu m$  x 10  $\mu m$  es 2,0 nm o inferior y, por lo tanto, el sustrato es ventajoso para el electropulido. La mayor parte de los sustratos hastelloy convencionales tienen una rugosidad superficial de 2,0 nm debido a productos en el límite de grano producidos durante el electropulido.

30

35

La figura 3 es un gráfico que muestra los datos sobre las propiedades magnéticas del sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención. Como se muestra en la figura 3, puede observarse que el sustrato casi muestra propiedades no magnéticas a una temperatura de 77 °K (-196 °C). La figura 4 es un gráfico que muestra los datos sobre las propiedades físicas de una cinta superconductora a alta temperatura cuando se usó un sustrato de hastelloy convencional y cuando se usó el sustrato de acuerdo con una realización de la presente invención (en este caso, se usó una capa superconductora a alta temperatura hecha de óxido de gadolinio-bario-cobre ( $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , GBCO)). Como se muestra en la figura 4, puede observarse que el módulo elástico de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de acero inoxidable de la presente invención a 77 °K (-196 °C) es 143,6 GPa, y el módulo elástico de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de hastelloy convencional a 77 °K es 114,3 GPa, y que tanto el límite elástico del sustrato de la presente invención como el límite elástico del sustrato de hastelloy convencional es 800 MPa o más. A partir de los resultados, puede determinarse que las propiedades magnéticas y físicas del sustrato de acero inoxidable de la presente invención son iguales a o superiores a las del sustrato de hastelloy convencional, de manera que el sustrato de acero inoxidable de la presente invención sea suficiente para usarse como una alternativa al sustrato de hastelloy convencional que es 10 veces o más costoso en comparación con el sustrato de acero inoxidable.

La figura 5 es un gráfico que muestra los datos sobre la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura de la presente invención (cinta superconductora a alta temperatura de la figura 4). A partir de la figura 5, puede observarse que la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de acero inoxidable de la presente invención es similar a o mayor que la de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de

hastelloy convencional. Es decir, cuando se usó el sustrato de hastelloy convencional, la densidad de corriente crítica del mismo fue 450 A. Cuando se usó el sustrato de acero inoxidable de la presente invención, la densidad de corriente crítica del mismo fue 575 A (se usó un sustrato SUS310S como el sustrato, SUS 1) o 475A (un sustrato de acero inoxidable que incluía silicio (Si) al 0,5 %, molibdeno (Mo) al 1 %, hierro (Fe) al 50 %, níquel (Ni) al 18 %, cromo (Cr) al 24 %, manganeso (Mn) al 1,5 % y carbono residual (C), SUS 2). En consecuencia, puede determinarse que la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de acero inoxidable de la presente invención es superior a la de la cinta superconductora a alta temperatura usando el sustrato de hastelloy convencional.

La figura 6 es una fotografía que muestra el estado de la cinta superconductora a alta temperatura convencional que se fabricó formando secuencialmente una capa tampón y una capa superconductora sobre un sustrato de acero inoxidable convencional desvelado en el documento US6541121 B2 de la misma manera que una realización de la presente invención y después aplicando plata (Ag) sobre el mismo para formar una capa protectora. Como se muestra en la figura 6, puede determinarse que la rugosidad superficial de esta cinta superconductora a alta temperatura convencional es mayor que la de la cinta superconductora a alta temperatura de la presente invención, y, en este caso, la capa protectora de plata (Ag) se daña fácilmente, deteriorando de este modo las características generales de la cinta superconductora a alta temperatura.

Al igual que ésta, de acuerdo con la cinta superconductora a alta temperatura fabricada usando el sustrato de acero inoxidable que tiene la relación de composición y la granulometría del cristal que se han mencionado anteriormente, puesto que el sustrato de acero inoxidable es ventajoso para el electropulido, la rugosidad superficial del mismo se reduce, de manera que el espesor de la capa tampón o la capa superconductora puede reducirse y la

densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura puede mejorarse, mejorando así las características generales de la cinta superconductora a alta temperatura y reduciendo el coste de fabricación de la cinta superconductora a alta temperatura.

Como se ha descrito anteriormente, la cinta superconductora a alta temperatura de acuerdo con la presente invención es ventajosa en que un sustrato de acero inoxidable obtenido ajustando el índice de composición y el tamaño de grano del metal del sustrato muestra propiedades no magnéticas y es económico en comparación con un sustrato de hastelloy convencional, y se electropule fácilmente en comparación con un sustrato de acero inoxidable convencional, de manera que la rugosidad superficial del mismo sea baja y, por lo tanto, el espesor de una capa tampón pueda reducirse, con el resultado de que puede depositarse una capa superconductora de alta calidad sobre la capa tampón fina y, por lo tanto, la densidad de corriente crítica de la cinta superconductora a alta temperatura puede mejorarse, mejorando así notablemente las características de la cinta superconductora a alta temperatura.

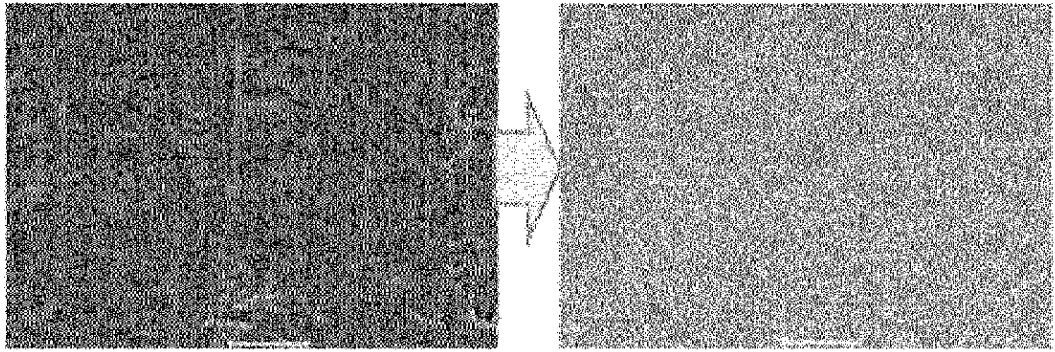
**REIVINDICACIONES**

1. Una cinta superconductora a alta temperatura, que comprende:  
un sustrato; una capa tampón formada en el sustrato; y una capa  
5 superconductora a alta temperatura formada en la capa tampón, en  
la que el sustrato está fabricado de SUS310s o acero inoxidable  
que contiene el 0,01-1 % de silicio (Si) y el 1-5 % de molibdeno  
(Mo) y la capa superconductora a alta temperatura está fabricada  
de un material superconductor con base de ReBCO ( $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Re =  
10 Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y) **caracterizada por que** el tamaño de  
grano medio del cristal metálico del sustrato es 12  $\mu\text{m}$  o inferior.

2. La cinta superconductora a alta temperatura de acuerdo con la  
reivindicación 1, en la que la capa tampón es una pila fabricada  
15 de óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y magnesia (MgO) y manganato de lantano  
( $\text{LaMnO}_3$ ) por la parte superior.

3. La cinta superconductora a alta temperatura de acuerdo con la  
reivindicación 1, en la que la capa tampón es una pila fabricada  
20 de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y magnesia (MgO)/ceria  
( $\text{CeO}_2$ ) por la parte superior.

[FIG. 1]



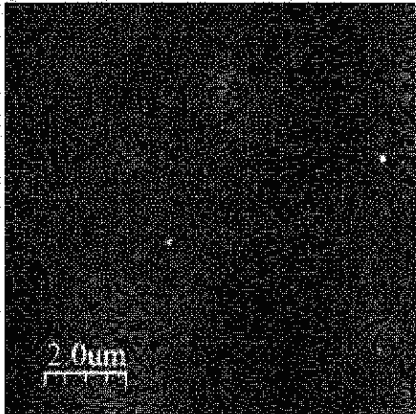
20[kV] SP=9 WD=5,0 5,0kx 6,00[μm] PW 001

(A) Antes del electropulido

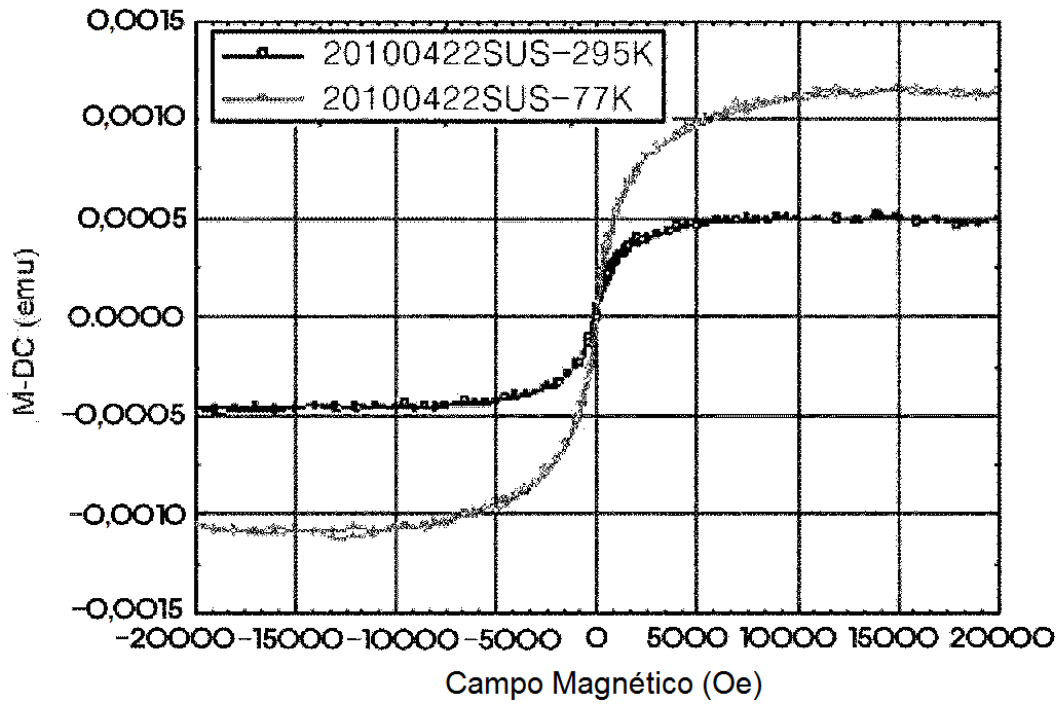
20[kV] SP=9 WD=5,0 10.0kx 3,00[μm] PW 001

(B) Después del electropulido

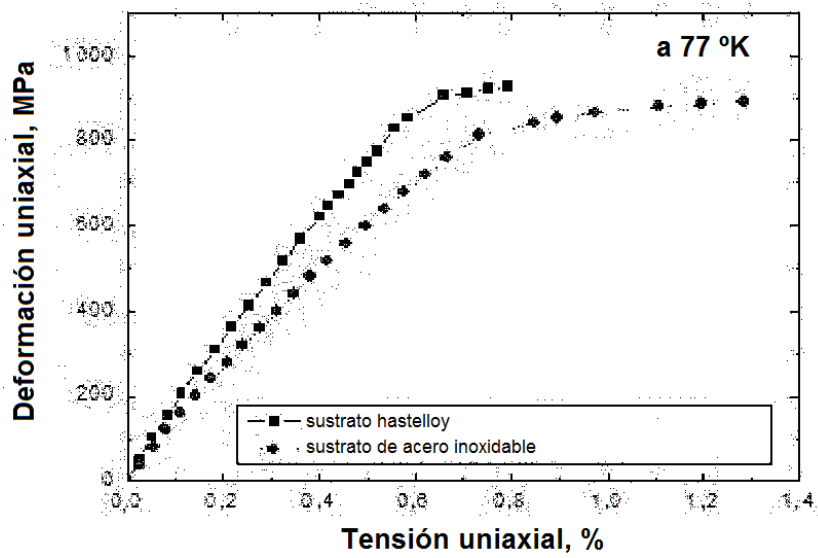
[FIG. 2]



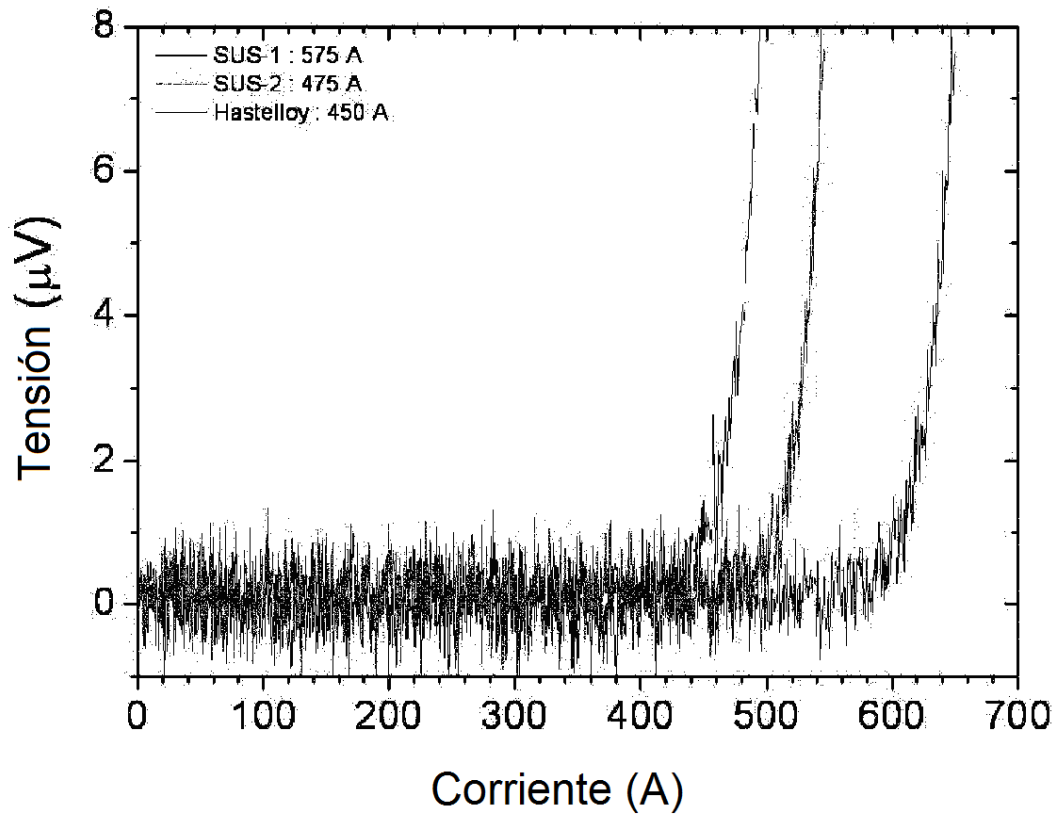
[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]



[FIG. 6]

