

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 898**

51 Int. Cl.:

H01L 39/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2016 PCT/EP2016/055630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16150781**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2016 E 16710721 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3275023**

54 Título: **Procedimiento de producción de cables superconductores de alta temperatura**

30 Prioridad:

26.03.2015 EP 15161129

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

03.12.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**FEENSTRA, RON;
SADEWASSER, MARIO y
BAECKER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 733 898 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 de producción de cables superconductores de alta temperatura

La presente invención pertenece al campo de los procedimientos para la producción de cables superconductores de alta temperatura.

5 Las películas superconductoras de alta temperatura (HTS) son prometedoras para su uso, por ejemplo, en motores eléctricos, electrónica, cables. Las películas HTS gruesas (es decir, $> 1 \mu\text{m}$), que tienen una alta corriente crítica (I_c), son preferidas en aplicaciones que requieran una alta capacidad de transmisión de corriente, por ejemplo, líneas de transmisión y distribución de energía, transformadores, limitadores de corriente de falla, imanes, motores y generadores. Para la producción industrial es necesario proporcionar procedimientos con los que se puedan producir cintas superconductoras de alto rendimiento a una alta velocidad volumétrica. Tales procedimientos incluyen etapas de procedimiento de calentamiento que afectan al rendimiento del superconductor. Las etapas de procedimiento de calentamiento son conocidas por la técnica anterior.

15 R. Feenstra y col. describen un procedimiento de calentamiento para la fabricación de cable superconductor, a escala de laboratorio, en la publicación IEEE Transactions on Applied Superconductors, volumen 19 (2009) páginas 3131-3135. El procedimiento consta de múltiples etapas de tratamiento que se realizan a diversas temperaturas en ambientes de gas variables en función del tiempo. Sin embargo, para obtener un superconductor de alta calidad, la atmósfera en el horno debe ajustarse cuidadosamente para cada zona del horno individualmente.

20 Los documentos US 2011/160066 y WO 2008/100281 desvelan un procedimiento de posrecocido sin agua en fase de vapor. Sin embargo, la capa superconductora ya se forma completamente durante la primera etapa de recocido, de modo que el posrecocido tiene un efecto menor sobre la capa superconductora.

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir cables superconductores de alta temperatura que conduzca a un producto de altas prestaciones y calidad confiable a gran escala. Está dirigido a un procedimiento que no requiera un ajuste sofisticado de la atmósfera en diferentes zonas del horno, lo que permite emplear sistemas de horno de bajo costo. Adicionalmente el procedimiento deberá ser flexible y fácilmente adaptable a diferentes tipos de cables superconductores.

Estos objetos se logran generalmente mediante un procedimiento para la producción de cables superconductores de alta temperatura que comprende calentar una película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición a una temperatura de al menos 700°C y enfriar la película a una temperatura inferior a 300°C , en el que el calentamiento y el enfriamiento se realizan al menos dos veces.

30 En particular, estos objetos se logran mediante un procedimiento para la producción de cables superconductores de alta temperatura que comprende calentar una película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición a una temperatura de al menos 700°C y enfriar la película a una temperatura inferior a 300°C , en el que el calentamiento y el enfriamiento se realizan al menos dos veces y la presión parcial del agua durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700°C , denominada $P_{1,w}$, la presión total durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700°C , denominada P_1 , la presión parcial del agua durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700°C , denominada $P_{2,w}$, y la presión total durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700°C , denominada P_2 , cumplen la relación

$$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

cuando $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ y P_2 están expresadas en mbar.

40 En la descripción y las reivindicaciones pueden encontrarse realizaciones preferidas de la presente invención. Las combinaciones de diferentes realizaciones caen dentro del ámbito de la presente invención.

45 La película de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante diversos procedimientos tales como deposición química de vapor, evaporación, pulverización catódica o deposición de soluciones químicas. La deposición de soluciones químicas es preferible ya que permite una alta velocidad de producción a un costo relativamente bajo.

50 Para fabricar la película por deposición de soluciones químicas, se deposita sobre un sustrato una solución que comprende un compuesto que contiene itrio o un metal de tierras raras, un compuesto que contiene metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal de transición. Tales compuestos incluyen óxidos, hidróxidos, halogenuros, carboxilatos, alcoxilatos, nitratos o sulfatos. Son preferibles los carboxilatos, en particular acetato o propionato. Preferentemente, los carboxilatos y alcoxilatos pueden ser sustituidos por flúor, tal como difluoroacetato, trifluoroacetato o propionato parcial o totalmente fluorado.

Cuando se utiliza la deposición de soluciones químicas, al menos uno de entre el compuesto que contiene itrio o

metal de tierras raras, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo o el compuesto que contiene metal de transición contiene flúor. Preferentemente, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo contiene flúor, por ejemplo en forma de trifluoroacetato.

- 5 Preferentemente, el itrio o metal de tierras raras es itrio, disprosio, holmio, erbio, gadolinio, europio, samario, neodimio, praseodimio o lantano, en particular itrio. También se puede usar más de uno de entre itrio o metal de tierras raras, por ejemplo itrio y gadolinio. Preferentemente, el metal alcalinotérreo es bario. Preferentemente, el metal de transición es cobre.

- 10 La solución puede contener elementos adicionales, preferentemente en forma de compuesto soluble. Estos elementos pueden ser, por ejemplo, calcio, hierro o cobalto. A veces, estos elementos reemplazan partes de uno o más del metal de itrio o tierras raras, el metal alcalinotérreo o el metal de transición en el superconductor de alta temperatura.

- 15 La solución contiene el compuesto que contiene itrio o metal de tierras raras, el compuesto que contiene metal alcalinotérreo y el compuesto que contiene metal de transición en una relación molar que se considera óptima para el crecimiento y/o las propiedades del superconductor, teniendo en cuenta la composición molar de los respectivos metales en el superconductor a producir. Su concentración depende pues del superconductor que se vaya a producir. En general, su concentración en la solución es independiente de uno u otro y está comprendida entre 0,01 y 10 mol/l, preferentemente entre 0,1 y 1 mol/l.

- 20 La solución contiene preferentemente un disolvente, por ejemplo, agua, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 1-metil-2-pirrolidinona, piridina o alcoholes tales como metanol, etanol, 2-metoxietanol, isopropanol, butanol, pentanol, o alcoholes superiores tales como alcoholes C₆-C₁₂, o mezclas de los mismos. Se prefieren los alcoholes, en particular el metanol.

- 25 La solución precursora puede contener estabilizantes, agentes humectantes y/u otros aditivos. La cantidad de estos componentes puede variar en el rango de 0 a 30% en peso en relación con el peso total de los compuestos secos utilizados. Podrían necesitarse aditivos para ajustar la viscosidad. Los aditivos incluyen bases de Lewis; aminas tales como TEA (trietanolamina), DEA (dietanolamina); surfactante; ácidos policarboxílicos tales como PMAA (ácido polimetacrílico) y PAA (ácido poliacrílico), PVP (polivinilpirrolidona), etilcelulosa.

- 30 Preferentemente, la solución se calienta y/o se agita antes de ser depositada sobre el sustrato, tal como a reflujo. Además, la solución puede contener adicionalmente diversos aditivos para aumentar la estabilidad de la solución y facilitar el procedimiento de deposición. Ejemplos de tales aditivos incluyen agentes humectantes, agentes gelificantes y antioxidantes.

- 35 La deposición de la solución se puede llevar a cabo de varias maneras. La solución se puede aplicar, por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión (sumergiendo el sustrato en la solución), recubrimiento por rotación (aplicando la solución a un sustrato giratorio), recubrimiento por pulverización (pulverizando o atomizando la solución sobre el sustrato), recubrimiento capilar (aplicando la solución a través de un capilar), recubrimiento por matriz de ranuras (aplicando la solución a través de una rendija estrecha) e impresión por chorro de tinta. Se prefieren el revestimiento por ranuras y la impresión por chorro de tinta.

Preferentemente, la solución se evapora después de la deposición a una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente, tal como de 10 a 100 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente, preferentemente de 20 a 50 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente.

- 40 Preferentemente, la relación molar del metal de transición y el itrio o el metal de tierras raras en la película es de 3:0,7 a 3:2, más preferentemente de 3:1,0 a 3:1,5, en particular de 3:1,2 a 3:1,4. Preferentemente, la relación molar del metal de transición y el metal alcalinotérreo depositados sobre el sustrato es de 3:1 a 3:2,5, más preferentemente de 3:1,5 a 3:2,0, en particular de 3:1,7 a 3:1,9.

- 45 Preferentemente, la película contiene adicionalmente sustancias capaces de formar centros de anclaje. Los centros de anclaje suelen aumentar la densidad crítica de corriente y/o la densidad crítica de flujo magnético del superconductor. Las sustancias capaces de formar centros de anclaje incluyen sales metálicas solubles, exceso de metal en la solución precursora o nanopartículas. En el caso de las nanopartículas, la solución es una suspensión. Ejemplos de materiales que constituyen centros de anclaje incluyen ZrO₂, ZrO₂ estabilizado, HfO₂, BaZrO₃, Ln₂Zr₂O₇, CeO₂, BaCeO₃, Y₂O₃ o RE₂O₃, en el que RE representa uno o más metales de tierras raras.

- 50 La película se encuentra generalmente sobre un sustrato. El sustrato puede estar formado por cualquier material capaz de soportar capas tampón y/o superconductoras. Por ejemplo, se describen sustratos adecuados en los documentos EP 830 218, EP 1 208 244, EP 1 198 846, EP 2 137 330. A menudo, el sustrato es una tira/cinta de metal y/o aleación, por lo que el metal y/o la aleación pueden ser níquel, plata, cobre, zinc, aluminio, hierro, cromo, vanadio, paladio, molibdeno, tungsteno y/o sus aleaciones. Preferentemente, el sustrato es a base de níquel. Más preferentemente, el sustrato es a base de níquel y contiene de 1 a 10% atómico, en particular de 3 a 9% atómico, de tungsteno. También se pueden usar como sustrato cintas de metal laminado, cintas recubiertas con un segundo metal por revestimiento galvánico o cualquier otra cinta de materiales múltiples con una superficie adecuada.

El sustrato está preferentemente texturizado, es decir, tiene una superficie texturizada. Los sustratos son típicamente de 20 a 200 μm de espesor, preferiblemente de 40 a 100 μm . La longitud es típicamente mayor de 1 m, por ejemplo 100 m, el ancho es típicamente de entre 1 cm y 1 m.

Preferentemente, la superficie del sustrato es planarizada, por ejemplo por electropolido, antes de que la película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición sea depositada sobre ella. A menudo es ventajoso someter el sustrato planarizado a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico incluye calentar el sustrato hasta 600 a 1000 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 a 15 minutos, cuyo tiempo se refiere al tiempo durante el cual el sustrato está a la temperatura máxima. Preferentemente, el tratamiento térmico se realiza bajo una atmósfera reductora tal como una atmósfera que contenga hidrógeno. La planarización y/o el tratamiento térmico pueden repetirse.

Preferentemente, la superficie del sustrato tiene una rugosidad con una rugosidad media cuadrática (rms), según DIN EN ISO 4287 y 4288, inferior a 15 nm. La rugosidad se refiere a un área de 10 x 10 μm dentro de los límites de un grano de cristalita de la superficie del sustrato, de modo que los límites de grano del sustrato metálico no influyen en la medición de la rugosidad especificada.

Preferentemente, entre el sustrato y la película hay una o más capas tampón. La capa tampón puede contener cualquier material capaz de soportar la capa superconductora. Ejemplos de materiales de la capa tampón incluyen metales y óxidos metálicos, tales como plata, níquel, TbO_x , GaO_x , CeO_2 , circonita estabilizada con itria (YSZ), Y_2O_3 , LaAlO_3 , SrTiO_3 , Gd_2O_3 , LaNiO_3 , LaCuO_3 , SrRuO_3 , NdGaO_3 , NdAlO_3 y/o algunos nitruros conocidos por los expertos en la técnica. Los materiales de capa tampón preferidos son óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ); diversos circonatos, tales como circonato de gadolinio, circonato de lantano; titanatos, tales como titanato de estroncio; y óxidos simples, tales como óxido de cerio u óxido de magnesio. Más preferiblemente, la capa tampón contiene circonato de lantano, óxido de cerio, óxido de itrio, titanato de estroncio y/u óxido de cerio dopado con metales de tierras raras, tal como óxido de cerio dopado con gadolinio. Incluso más preferentemente, la capa tampón contiene circonato de lantano y/u óxido de cerio.

Para mejorar el grado de transferencia de textura y la eficiencia como barrera de difusión, se ponen múltiples capas tampón que contengan un material tampón diferente entre el sustrato y la película. Preferentemente, el sustrato incluye dos o tres capas tampón, por ejemplo, una primera capa tampón que comprende circonato de lantano y una segunda capa tampón que contiene óxido de cerio.

Si la película que contiene itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición es fabricada por deposición química, es preferible eliminar las partes orgánicas restantes de los precursores antes de calentar la película a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$. Esto se hace normalmente calentando la película a una temperatura T_p de 300 a 600 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 350 a 450 $^{\circ}\text{C}$. La película se mantiene preferentemente dentro de este rango de temperatura durante 1 a 30 min, preferentemente 5 a 15 min. Es posible enfriar la película antes de calentarla a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ o calentarla directamente a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$.

Según la presente invención, la película se calienta a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente al menos 720 $^{\circ}\text{C}$, en particular al menos 740 $^{\circ}\text{C}$. Normalmente, la temperatura no supera los 900 $^{\circ}\text{C}$.

De acuerdo con la presente invención, la película se calienta a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ y se enfría a una temperatura inferior a 300 $^{\circ}\text{C}$, efectuándose el calentamiento y enfriamiento al menos dos veces. Usualmente, los cristales seminales del superconductor de alta temperatura se desarrollan en la película durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$, mientras que la mayoría de la película constituye fases diferentes. Después del segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$, el itrio o un metal de tierras raras, el metal alcalinotérreo y el metal de transición quedan totalmente convertidos en un superconductor de alta temperatura en forma cristalina. En el contexto de la presente invención, totalmente convertidos significa al menos 90%, preferentemente al menos 95%, en particular al menos 98%, tal como al menos 99%. Preferentemente, la película se calienta a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ y se enfría a una temperatura inferior a 300 $^{\circ}\text{C}$ una primera vez, de modo que los cristales seminales del superconductor de alta temperatura se desarrollan en la película durante la primera vez que se calientan a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$, mientras que la mayoría de la película constituye diferentes fases, más preferentemente, al menos el 70% de la película constituye diferentes fases, en particular, al menos el 90% de la película constituye diferentes fases. Esto se puede lograr eligiendo la presión de vapor de agua y el tiempo de calentamiento suficientemente bajos. La composición de la película se determina preferentemente mediante dispersión de rayos X.

Preferentemente, el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ contiene al menos una meseta de temperatura y el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ contiene al menos una meseta de temperatura. Una meseta de temperatura, en el contexto de la presente invención, es un período en el que la temperatura cambia a una velocidad inferior a 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, preferentemente inferior a 500 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, en particular inferior a 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, tal como inferior a 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$. La temperatura media a lo largo del tiempo en la meseta de temperatura más larga durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ se denomina T_I y la temperatura media a lo largo del tiempo en la meseta de temperatura más larga durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$ se denomina T_{II} .

La Figura 1 muestra un ejemplo de tal perfil de temperatura. La temperatura aumenta primero rápidamente hasta al menos 700 °C, donde alcanza la meseta (I) con la temperatura T_{I1} , luego disminuye rápidamente hasta menos de 300 °C, luego aumenta rápidamente hasta al menos 700 °C, donde alcanza la meseta (II) con la temperatura T_{II} y nuevamente disminuye rápidamente hasta menos de 300 °C. Preferentemente, T_{I1} es más baja que T_{II} , T_{I1} es, por ejemplo, entre 5 y 80 °C más baja que T_{II} , en particular entre 10 y 60 °C más baja, tal como entre 20 y 50 °C más baja.

La velocidad de calentamiento fuera de una meseta de temperatura es típicamente de 1000 a 100 000 °C/h, preferentemente de 5000 a 50 000 °C/h. Preferentemente, durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, una vez que la película haya alcanzado una temperatura de 300 a 600 °C, preferentemente de 400 a 500 °C, se reduce la velocidad de calentamiento hasta 10 a 90% de la velocidad de calentamiento inicial, preferentemente hasta 30 a 70% de la velocidad de calentamiento inicial.

Al calentar la película que contiene itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición a una temperatura de al menos 700 °C y enfriarla a una temperatura inferior a 300 °C, la película se mantiene a, o por encima de, 700 °C durante un período de 30 s a 20 min, preferiblemente de 1 a 10 min.

Preferentemente, el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C contiene al menos dos mesetas de temperatura con temperaturas de al menos 700 °C, en las cuales la temperatura de la primera meseta de temperatura, denominada T_{I1} , es más alta que la temperatura de la segunda meseta de temperatura, denominada T_{I2} , preferentemente entre 5 y 80 °C más alta, más preferentemente entre 10 y 60 °C más alta, en particular entre 20 y 50 °C más alta. La primera meseta de temperatura es más corta que la segunda meseta de temperatura, preferentemente la primera meseta dura entre 1 y 50% del tiempo de la segunda meseta, más preferentemente entre 5 y 30%, en particular entre 15 y 25%. La Figura 2 muestra un perfil de temperatura, para este caso, en el que el primer calentamiento hasta al menos 700 °C contiene dos mesetas de temperatura: I_1 con la correspondiente temperatura T_{I1} e I_2 con la correspondiente temperatura T_{I2} . Por lo tanto, es posible que T_{I1} sea igual o mayor que T_{II} , mientras que T_{I2} sea más baja que T_{II} .

La presión durante el calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C es preferiblemente inferior a 1 bar, por ejemplo de 0,1 a 500 mbar, preferiblemente de 1 a 100 mbar, en particular de 5 a 20 mbar.

La presión parcial de agua durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada $P_{1,w}$, la presión total durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada P_1 , la presión parcial del agua durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada $P_{2,w}$, y la presión total durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada P_2 , generalmente cumplen la relación

$$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

cuando $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ y P_2 están expresadas en mbar, preferentemente

$$1,5 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

más preferentemente

$$2 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

en particular

$$2,5 \cdot \frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

El procedimiento según la presente invención comprende adicionalmente enfriar la película a una temperatura inferior a 300 °C, preferentemente inferior a 200 °C, en particular inferior a 100 °C, tal como la temperatura ambiente. Normalmente, la película no se enfría a una temperatura inferior a 0 °C. La velocidad de enfriamiento es normalmente de 1000 a 100 000 °C/h, preferentemente de 5000 a 50 000 °C/h.

El calentamiento hasta al menos 700 °C se realiza preferentemente en un horno en el que solo se puede elegir una presión particular y una composición particular de la atmósfera. Es posible usar uno de estos hornos y calentar la película en este horno al menos dos veces o usar dos o más hornos y calentar la película consecutivamente en estos. En cualquier caso, la película tiene suficiente tiempo para enfriarse, entre cada calentamiento en un horno, hasta la temperatura descrita anteriormente. Preferentemente, la película pasa a través de un horno. Más preferiblemente, la película pasa a través de un horno a una velocidad de 1 a 300 m/h, más preferentemente de 5 a 100 m/h, en particular de 10 a 30 m/h.

En caso de que el sustrato tenga la forma de una cinta larga, es preferible utilizar un sistema de carrete a carrete, es decir, colocar el sustrato en un carrete, desenrollarlo, dejarlo pasar a través del horno y enrollarlo en un segundo carrete. Cuando toda la cinta ha pasado por el horno y está en el carrete, este carrete puede llevarse ya sea al siguiente horno, donde la cinta se desenrolla y pasa a través del horno, o puede dejarse en el primer horno, donde la cinta se desenrolla y pasa nuevamente por el mismo.

Preferentemente, después de haber sido calentado a 700 °C y enfriado por debajo de 300 °C, al menos dos veces, el cable superconductor es recubierto con una capa de metal inerte, por ejemplo plata, oro, platino o aleaciones que contengan al menos uno de estos, preferiblemente plata. Este recubrimiento tiene normalmente un espesor de 100 nm a 5 µm, preferentemente de 200 nm a 3 µm. La capa de metal inerte se puede aplicar presionando una película de metal sobre el cable superconductor, mediante procedimientos en fase gaseosa tales como pulverización catódica, o mediante la deposición de una solución química en la que unas nanopartículas de metal o de sal metálica se depositan de la solución y posteriormente se convierten en el metal por calentamiento.

Preferentemente, después de haber sido calentado a 700 °C y enfriado por debajo de 300 °C, al menos dos veces, el cable superconductor es calentado a 200 a 600 °C, preferentemente 400 a 500 °C, en una atmósfera en la que la presión parcial de oxígeno sea del 70 al 100%, preferentemente del 90 al 100%, de la presión total de la atmósfera. Una presión usual para esta etapa de calentamiento es de 800 mbar a 2000 mbar, preferentemente de 1000 a 1200 mbar, tal como la presión ambiente. Este calentamiento dura normalmente de 20 s a 200 min, preferentemente de 5 a 20 min.

Un procedimiento preferido comprende pues

- (a) proporcionar un sustrato texturizado con una o más capas tampón,
- (b) depositar una solución que comprende un compuesto que contiene itrio o metal de tierras raras, un compuesto que contiene metal alcalinotérreo y un compuesto que contiene metal de transición que se depositan sobre el sustrato,
- (c) secar la solución depositada, formando así una película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición,
- (d) calentar la película hasta 300 a 600 °C, y
- (e) calentar la película a una temperatura de al menos 700 °C y enfriar la película a una temperatura inferior a 300 °C, efectuándose el calentamiento y el enfriamiento al menos dos veces.

A menudo, el cable superconductor se corta en bandas más estrechas y se estabiliza recubriéndolo con un metal conductor tal como cobre, por ejemplo, por electrodeposición.

Descripción de las figuras

Figura 1: Perfil de temperatura esquemático en el que cada calentamiento hasta al menos 700 °C contiene una meseta de temperatura.

Figura 2: Perfil de temperatura esquemático en el que el primer calentamiento hasta al menos 700 °C contiene dos mesetas de temperatura.

Figura 3: Patrón de difracción de rayos X de la película del ejemplo 1 después de pasar a través del primer horno. Los picos de difracción correspondientes a las diferentes fases se indican mediante diferentes símbolos, donde YBCO significa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. El pico grande en $2\theta \cong 33-33,5^\circ$ corresponde a una superposición de los picos de difracción de la capa tampón de $(400)\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{LZO})$ y $(200)\text{CeO}_2$.

Figura 4: Picos de difracción de rayos X de la película del ejemplo 2 después de pasar a través del primer horno (línea con puntos, indicada por 1) y del segundo horno (línea sin puntos, indicada por 2), respectivamente. La película pasada a través del segundo horno se oxidó posteriormente en oxígeno prístino a temperaturas inferiores a 500 °C. Los picos de difracción correspondientes al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ están indicados por sus valores (OOL).

Ejemplos

Los ejemplos muestran procedimientos con dos pasadas, aplicados a precursores de CSD (deposición de soluciones químicas) con estequiometría de cationes $\text{Y}_{1,3}\text{Ba}_{1,8}\text{Cu}_3$. Se produjeron capas con un espesor final de aproximadamente 1 µm mediante la deposición de dos recubrimientos sucesivos de 500 nm. Las soluciones

contenían sales de trifluoroacetato de al menos uno de los constituyentes catiónicos. Se pirolizó cada recubrimiento a una temperatura máxima de 400 °C de acuerdo con los procedimientos estandarizados. El espesor total después de la pirólisis de la segunda capa fue de aproximadamente 2,5-3 µm. Los sustratos consistían en una cinta de Ni texturizado que contenía 5% atómico de W, con un ancho de 1 cm, recubierto con capas tampón de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y CeO_2 fabricadas por deposición de soluciones químicas. Esta muestra se pasó a través de un primer horno mediante un sistema de carrete a carrete y posteriormente se pasó nuevamente a través de un segundo horno mediante un sistema de carrete a carrete. El movimiento de la cinta y el flujo de gas iban en direcciones opuestas en ambos hornos. La muestra se enfrió a temperatura ambiente entre los dos tratamientos térmicos mientras se recogía en el carrete receptor. Las velocidades de la cinta descritas en los siguientes ejemplos se basan en una longitud de calentamiento de 1,5-2 m para ambos hornos. Se pueden lograr velocidades de cinta más altas, por ejemplo, utilizando hornos más largos.

Ejemplo 1

El primer horno tenía una temperatura de 750 °C. En este horno, se hizo fluir una mezcla de vapor de agua, nitrógeno y oxígeno por encima de la muestra a una presión total de 10 mbar. El caudal de agua fue de 40 g/h (que corresponde a una presión parcial de agua de 3,3 mbar) y el caudal de nitrógeno fue de 100 l/h. La presión parcial de oxígeno fue de 0,2 mbar. La muestra se desplazó a través del horno a una velocidad de 20 m/h correspondiente a un tiempo de residencia a alta temperatura de 5,5 minutos en el primer horno. El tiempo de residencia incluye una rampa de calentamiento más lenta de 500 a 700 °C durante el calentamiento inicial, pero excluye la parte rápida de la rampa de calentamiento a 500 °C y la rampa de enfriamiento. La Figura 3 muestra un espectro de DRX (difracción de rayos X) de la muestra después de salir del primer horno.

El segundo horno tenía una temperatura de 780 °C. Se hizo fluir una mezcla de vapor de agua y oxígeno por encima de la muestra a una presión total en el horno de 1,5 mbar. El caudal de agua fue de 100 g/h (correspondiente a una presión parcial de agua de 1,3 mbar) y el caudal de oxígeno fue de 20 l/h (correspondiente a una presión parcial de oxígeno de 0,2 mbar). La muestra se desplazó a 20 m/h, lo que resultó en un tiempo de residencia a alta temperatura de 4,5 minutos en el segundo horno (rampas de enfriamiento y enfriamiento no incluidas).

Sin tener en cuenta los cristales o núcleos seminales de YBCO formados durante la primera pasada, se puede estimar una tasa de crecimiento máxima de 3,7 nm/s a partir del tiempo de residencia de 4,5 minutos del segundo tratamiento térmico y del espesor de 1 µm de la película de YBCO objetivo. Se midió un valor crítico de I_c de 176 A a 77 K sobre todo el ancho de la cinta de 1 cm para una muestra de 1 m de longitud con una técnica de sensor Hall continuo (Tapestar).

Ejemplo 2

El primer horno tenía dos zonas con diferentes temperaturas. La zona a través de la cual pasó primero la muestra tenía una temperatura T_1 de 775 °C, la segunda zona tenía una temperatura T_2 de 740 °C. El tiempo de residencia de la muestra en la primera zona fue de aproximadamente 0,3 minutos y en la segunda zona de 1,5 minutos. En el primer horno, se hizo fluir una mezcla de vapor de agua, nitrógeno y oxígeno por encima de la muestra a una presión total de 10 mbar. El caudal de agua fue de 160 g/h y el caudal de nitrógeno fue de 100 l/h. La presión parcial de agua fue de 6,5 mbar, la presión parcial de oxígeno fue de 0,25 mbar. La muestra se desplazó a través del horno a una velocidad de 20 m/h correspondiente a un tiempo de residencia de 5,5 minutos en el primer horno.

La pasada por el segundo horno fue igual a la descrita en el ejemplo 1 para el segundo horno.

Se midió inductivamente una corriente crítica de 161 A para esta muestra sobre todo el ancho de la cinta de 1 cm. Se obtuvieron valores de I_c similares a partir de mediciones de transporte sobre muestras comparables. En la Figura 4 se representan los espectros de DRX de la muestra después de salir del primer horno (curva 1 – con puntos) y después de salir del segundo horno (curva 2). Los datos de DRX de la Figura 4 indican que la gran mayoría de los YBCO se forman durante la segunda pasada.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de cables superconductores de alta temperatura que comprende calentar una película que comprende itrio o un metal de tierras raras, un metal alcalinotérreo y un metal de transición a una temperatura de al menos 700 °C y enfriar la película a una temperatura inferior a 300 °C, en el que el calentamiento y el enfriamiento se realizan al menos dos veces y la presión parcial del agua durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada $P_{1,w}$, la presión total durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada P_1 , la presión parcial del agua durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada $P_{2,w}$, y la presión total durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada P_2 , cumplen la relación

$$\frac{\sqrt{P_{1,w}}}{P_1} < \frac{\sqrt{P_{2,w}}}{P_2}$$

cuando $P_{1,w}$, P_1 , $P_{2,w}$ y P_2 están expresadas en mbar.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se calienta la película a una temperatura de al menos 700 °C y se enfría a una temperatura inferior a 300 °C, de modo que los cristales seminales del superconductor de alta temperatura se desarrollan en la película durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C mientras la mayor parte de la película constituye diferentes fases.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C contiene al menos una meseta de temperatura y el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C contiene al menos una meseta de temperatura, en las que la temperatura promedio, a lo largo del tiempo de la meseta de temperatura más larga durante el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada T_I , es más baja que la temperatura promedio, a lo largo del tiempo de la meseta de temperatura más larga durante el segundo calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C, denominada T_{II} .
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el primer calentamiento a una temperatura de al menos 700 °C contiene al menos dos mesetas de temperatura con temperaturas de al menos 700 °C, en las que la temperatura de la primera meseta de temperatura, denominada $T_{I,1}$, es más alta que la temperatura de la segunda meseta de temperatura, denominada $T_{I,2}$.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se hace pasar la película a través de un horno a una velocidad de 1 a 300 m/h.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el calentamiento se realiza en un horno en el que solo se puede elegir una presión particular y una composición particular de la atmósfera.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se hace pasar la película consecutivamente a través de diferentes hornos.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la película contiene itrio, bario y cobre.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación molar del metal de transición y el itrio o metal de tierras raras en la película es de 3:1,0 a 3:1,5.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación molar del metal de transición y el metal alcalinotérreo en la película es de 3:1,5 a 3:2,0.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la película está sobre un sustrato que contiene Ni y 1-10% atómico de tungsteno.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que entre el sustrato y la película hay una capa tampón que contiene circonato de lantano y/u óxido de cerio.

Figura 1

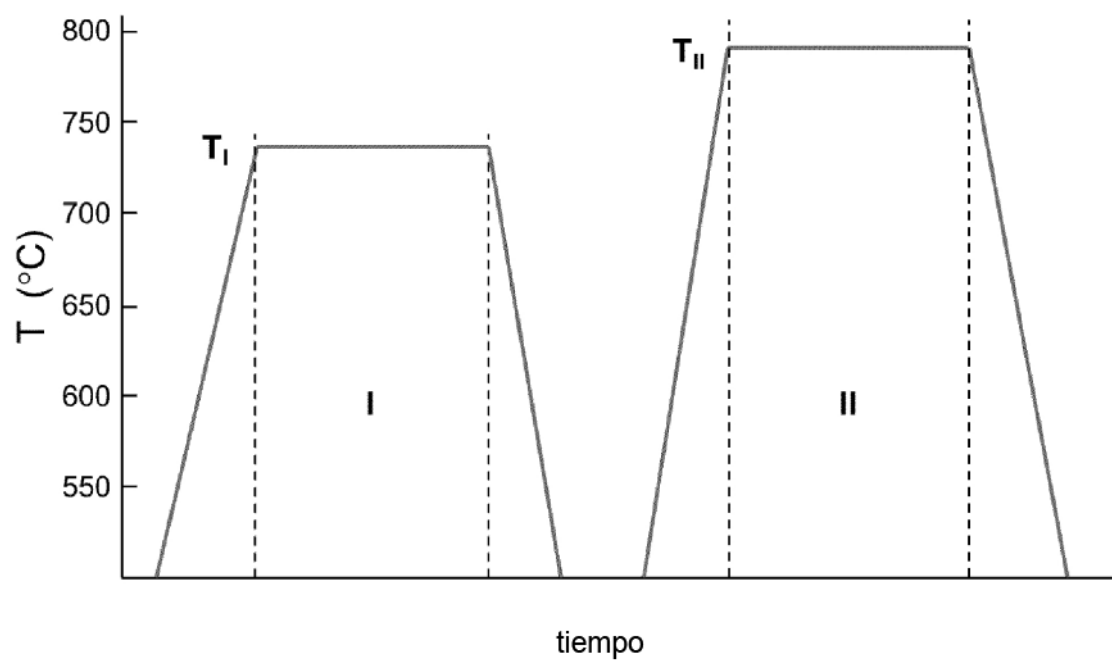


Figura 2

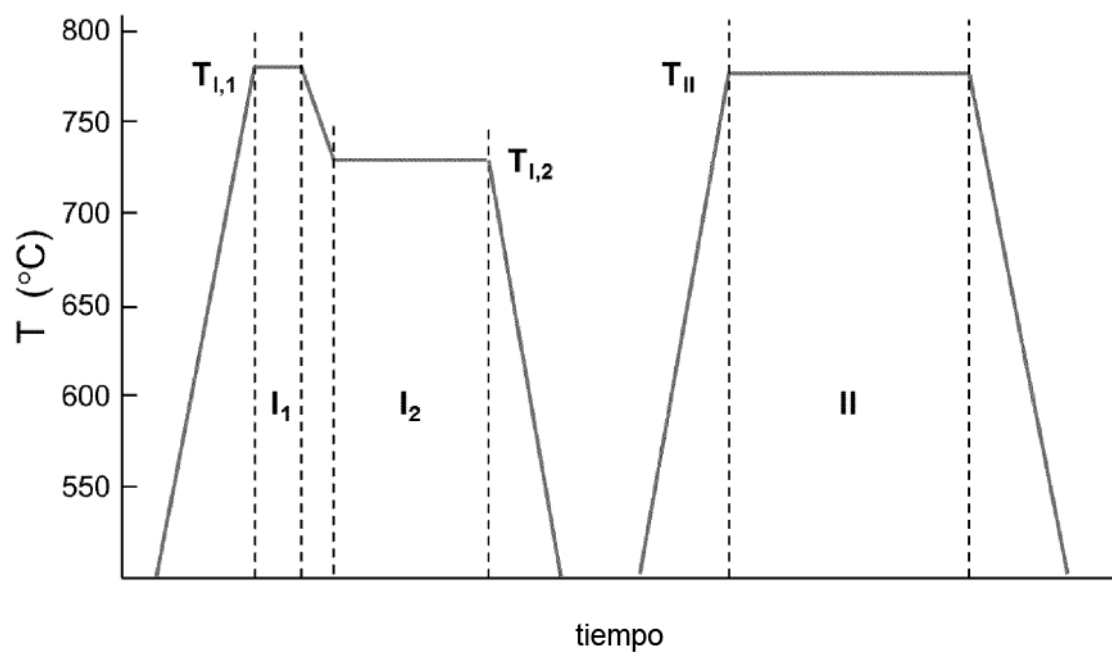


Figura 3

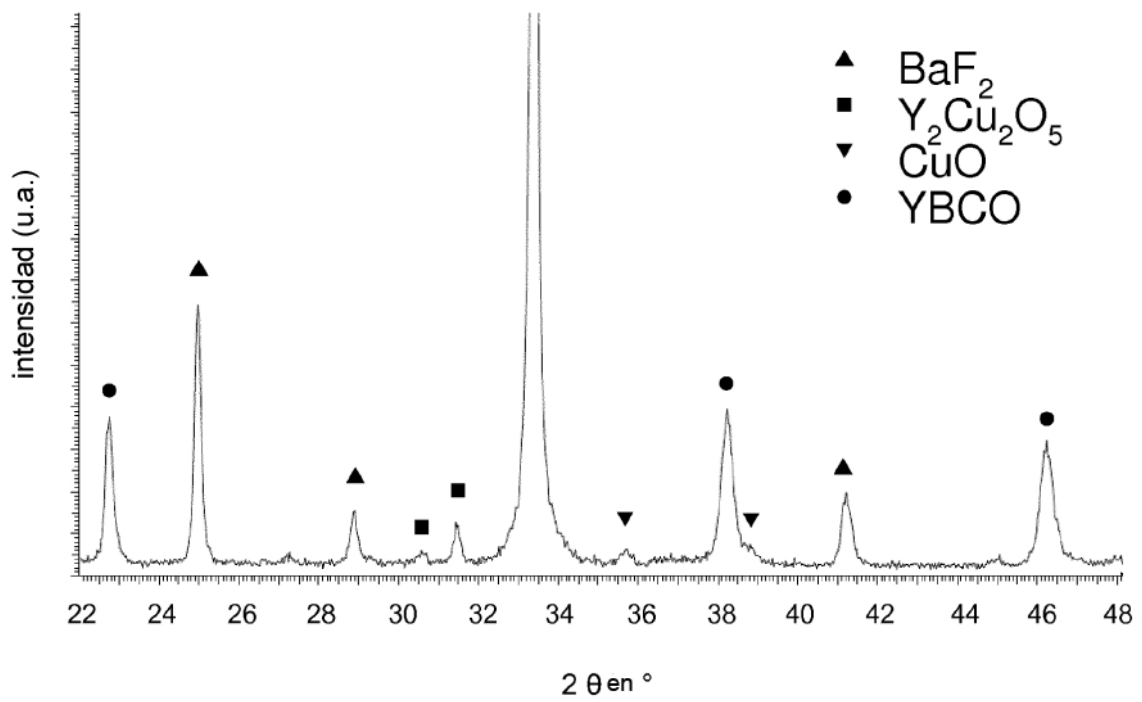


Figura 4

