

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.10.91.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.04.93 Bulletin 93/17.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : ALCATEL ALSTHOM COMPAGNIE GÉNÉRALE D'ÉLECTRICITÉ Société Anonyme — FR.

72 Inventeur(s) : Petitbon Alain et Queriaud Roland.

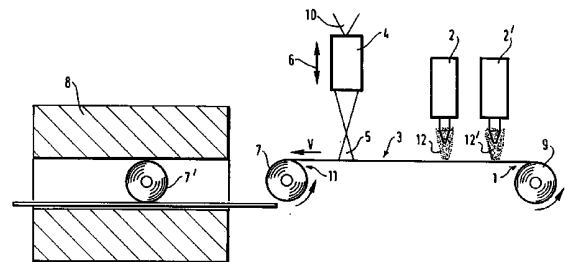
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : SOSPI Laroche Danièle.

54 Procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique.

57 Procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique selon lequel on applique sur un ruban métallique (1) d'épaisseur comprise entre 0,1 à 1 mm un dépôt de céramique supraconductrice, caractérisé par le fait que:

- ledit dépôt, d'épaisseur comprise entre 50 μm et 300 μm , défile dans un faisceau laser CO_2 (5) pulsé à une fréquence comprise entre 50 et 1000 Hz avec une puissance comprise entre 100 à 1000 W/cm^2 , une vitesse (V) de balayage comprise entre 1 et 100 cm par minute avec une température de surface comprise entre 1200°C et 1800°C, de manière à présenter une couche supraconductrice superficielle dense et texturée, d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , et de largeur comprise entre 1 mm et 10 mm.
- et que l'on effectue ensuite un recuit sous oxygène.



Procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique,
 5 c'est-à-dire à base de céramique supraconductrice de type YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO...

On connaît des procédés de réalisation de supraconducteurs à haute température critique selon lesquels on part de poudre de l'oxyde supraconducteur, on réalise des pastilles compactées frittées, on fait
 10 fondre superficiellement ces pastilles à l'aide d'un faisceau laser ; la couche fondue est rapidement solidifiée puis soumise à un recuit. Ces procédés sont décrits dans les articles suivants :

- "Concentration of current to the surface and modification by CO₂ laser for oxide superconductor" par H. Nomura et al ; 2nd
 15 International Symposium on Superconductivity Nov. 1989, Tsukuba (p.423 à 426).
- "The microstructure and superconductivity of YBa₂CuO_{7-x} rapidly solidified by a pulse laser" par J.C. Huang et al ; Supercond. Sci. Technol. 1, 1988 ; (p.110 à 112).
- 20 - "Laser zone melting of Bi₂Sr₂CaCuO_x superconductors" par K. Ishige et al ; 2nd International Symposium on Superconductivity Nov. 1989, Tsukuba (p.321 à 324).

Les paramètres expérimentaux divulgués dans ces documents ne permettent pas d'obtenir une texturation avec des grains allongés dans
 25 la même direction. En outre tous les traitements décrits sont effectués sur des pastilles dont l'épaisseur est supérieure à un millimètre ; ceci est totalement incompatible avec la réalisation d'un supraconducteur souple.

La difficulté essentielle est qu'une céramique supraconductrice
 30 est un matériau fragile possédant des propriétés mécaniques rendant très difficile sa fabrication en tant que conducteur souple surtout sur de grandes longueurs.

Pour pallier ces problèmes de fragilité, on a tenté d'associer la céramique à un support métallique.

35 On réalise par exemple des fils gainés de métal, sous forme de

monofilament ou de multifilament ; cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter de nombreuses étapes de mise en forme mécanique, en particulier d'étirage, et des cuissons intermédiaires. En outre il existe un grand risque de réaction entre la céramique et la gaine, ce qui peut détruire la supraconductivité étant donné le très faible diamètre du fil en céramique.

Lorsque, selon un autre mode de réalisation, on dépose la céramique autour d'une âme métallique, par exemple en couche très mince par imprégnation, le risque de réactivité peut être aussi très préjudiciable.

Une technique beaucoup plus prometteuse consiste à disposer la céramique sur un ruban métallique souple et sous forme d'une couche épaisse, de quelques centaines de microns d'épaisseur.

Différentes méthodes ont déjà été proposées pour obtenir des couches épaisses de céramique supraconductrice : coulage en bande, sérigraphie, calandrage, projection par arc électrique, projection par flamme. Les couches obtenues sont plus ou moins poreuses, et plus au moins bien cristallisées suivant la méthode employée ; elles subissent ensuite un recuit. Des procédés de ce type mettant en oeuvre des plasmas sont décrits dans les documents suivants :

- "High Tc superconducting films of YBaCu oxides prepared by low pressure plasma spraying" par K. Tachikawa et al ; Appl. Phys. Lett. 52(12), 1988.

- "Formation of YBaCuO thick films by plasma spraying par Y. Wadayama et al ; 2nd International Symposium on superconductivity Nov. 1989 Tsukuba.

Les densités de courant maximales obtenues respectivement avec ces deux procédés ne sont que de $690\text{A}/\text{cm}^2$ et de $1120\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui est insuffisant.

Enfin, on a proposé dans le brevet français FR-A- 2 647 266 un procédé selon lequel un précurseur de matériau supraconducteur est posé sur un substrat à l'état de poudre libre, puis chauffé par un faisceau laser de façon à réaliser une couche adhérent au substrat. La solidarisation ne peut se produire que si le faisceau laser agit également sur le substrat, ce qui est particulièrement néfaste lorsque

le substrat est un matériau souple de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur ; selon une autre variante la poudre est projetée sur le substrat à travers le faisceau laser. Cette technique n'aboutit pas non plus à la texturation de la couche supraconductrice et la densité
5 de courant est encore insuffisante.

La présente invention a pour but de mettre en oeuvre un procédé pour réaliser en continu un supraconducteur souple, procédé aboutissant à un matériau texturé susceptible de transporter des densités de courant très supérieures à celles des conducteurs souples
10 connus.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique selon lequel on applique sur un ruban métallique d'épaisseur comprise entre 0,1 à 1 mm, un dépôt de céramique supraconductrice, caractérisé
15 par le fait que :

- ledit dépôt, d'épaisseur comprise entre 50 μm et 300 μm , défile dans un faisceau laser CO_2 pulsé à une fréquence comprise entre 50 et 1000 Hz avec une puissance comprise entre 100 à 1000 W/cm^2 , une vitesse de balayage comprise entre 1 et 100 cm par minute et une
20 température de surface comprise entre 1200°C et 1800°C, de manière à présenter une couche supraconductrice superficielle dense et texturée, d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , et de largeur comprise entre 1 mm et 10 mm.
- et que l'on effectue ensuite un recuit sous oxygène.

25 De préférence :

- Ladite puissance du laser est comprise entre 400 et 800 W/cm^2 .
- Ladite vitesse de balayage est comprise entre 1 et 20 cm par minute.
- Ladite température de surface est comprise entre 1200°C et 1500°C.
- L'épaisseur de ladite couche supraconductrice est comprise entre
30 10 μm et 50 μm .
- L'épaisseur dudit dépôt est comprise entre 100 μm et 200 μm .
- L'épaisseur dudit ruban métallique est comprise entre 0,1 mm et 0,5 mm ; son matériau est choisi parmi le cuivre, l'argent, les aciers inoxydables, les superalliages à base de nickel, les superalliages à
35 base de cobalt.

La maîtrise des paramètres du procédé selon l'invention qui viennent d'être définis permet d'obtenir dans l'axe du balayage laser des gradients thermiques compris entre 100 et 1000°C par millimètre et des vitesses de refroidissement comprises entre 5000°C et 10 000°C par
5 seconde. Grâce à la rapidité de la fusion superficielle du dépôt et du refroidissement de la couche fondue, on évite l'échauffement excessif de l'interface ruban-dépôt et du ruban lui-même. Ceci diminue les risques de décollement du dépôt, de réactions entre le dépôt et le ruban, et d'oxydation du ruban.

10 En outre, la couche superficielle est dense et non fissurée, avec une texturation et une orientation cristalline parallèles à la direction du balayage laser.

Ladite opération de recuit est indispensable pour restaurer la phase supraconductrice et réoxygéner. Cette opération comprend un
15 chauffage jusqu'à une température comprise entre 850°C et 950°C, un palier de durée comprise entre 1 heure et 6 heures à cette température, et une vitesse de refroidissement comprise entre 10°C/heure et 100°C/heure.

Les conditions opératoires peuvent être choisies pour que la
20 densité de courant critique atteigne une valeur de l'ordre de 100A/mm², c'est-à-dire une valeur très supérieure à celle des rubans supraconducteurs de l'art antérieur.

Ledit dépôt est réalisé par un procédé continu, de préférence par l'intermédiaire d'une torche à plasma.

25 Selon une variante de réalisation, on peut prévoir sur ledit ruban une sous-couche pour améliorer l'adhérence du dépôt, et en particulier harmoniser les coefficients de dilatation et limiter les interactions chimiques entre le ruban et le dépôt, au cours des traitements thermiques. La sous-couche est par exemple en argent ou en
30 alliage de type NiCrAlY, CoCrAlY, NiAl. Son épaisseur est comprise entre 10 µm et 200 µm, et de préférence comprise entre 10 µm et 100 µm.

Par ailleurs la composition dudit dépôt peut être soit stoechiométrique vis-à-vis de la phase supraconductrice, soit enrichie
35 en éléments susceptibles de se volatiliser durant le traitement du

laser, par exemple en cuivre.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif mais nullement limitatif. Dans

5 le dessin annexé :

- La figure 1 est une vue très schématique d'une installation mettant en oeuvre le procédé selon l'invention.
- Les figures 2A et 2B sont respectivement des vues de dessus et en coupe d'un ruban métallique souple selon l'invention après son passage
10 sous les torches à arc électrique de l'installation de la figure 1.
- La figure 3 est une vue de dessus du ruban de la figure 2A pendant son passage dans le faisceau laser.
- La figure 4 est une vue en coupe transversale du ruban de la figure 3, limitée à la zone où le faisceau laser a texturé
15 superficiellement sa surface.
- La figure 5 est une photographie de la surface d'une couche supraconductrice de l'art antérieur (grandissement x 100).
- La figure 6 est une photographie de la surface d'une couche supraconductrice selon l'invention (x 100).
- 20 - La figure 7 est une photographie d'une zone de la couche de la figure 6 (x 750) montrant sa texturation dans la direction du balayage laser.
- La figure 8 montre des courbes de courant critique correspondant respectivement aux couches des figures 5 et 6.
- 25 - La figure 9 montre des courbes de température critique correspondant respectivement aux couches des figures 5 et 6.

On voit dans la figure 1 le schéma d'une installation mettant en oeuvre le procédé selon l'invention. Un ruban métallique souple 1, enroulé sur une bobine 9, défile sous une torche à arc électrique 2
30 qui projette sur ce ruban 1 une composition 12 de céramique supraconductrice, de manière à réaliser un dépôt d'épaisseur comprise entre 50 μ m et 300 μ m ; cette torche 2 peut être précédée d'une torche 2' de même type projetant au préalable un matériau 12' destiné à améliorer l'adhérence de la composition 12 sur le ruban métallique 1.
35 On a référencé 3 le ruban souple muni de son dépôt. Le ruban 3 défile

ensuite à la vitesse V sous un faisceau 5 issu d'un laser 10 associé à un système 4 d'homogénéisation de faisceau. Un réglage du laser selon l'axe 6 orthogonal au ruban souple 3 permet de régler le diamètre du faisceau 5.

5 Le conducteur souple 11 ainsi traité est enroulé sur une bobine 7 qui est introduite ensuite (position 7') dans un four de recuit 8, par exemple un four tunnel.

Les figures 2A et 2B montrent le ruban souple 3, après son passage sous les torches 2 et 2', avec le ruban métallique originel 1, 10 une sous-couche 21 et un dépôt 22 de céramique supraconductrice.

La figure 3 montre la trace du faisceau laser 5 sur le dépôt 22 lorsque le ruban souple 3 défile à la vitesse V ; on a référencé une zone centrale de traitement 20 et deux lisières 26 balayées par les bords du faisceau laser 5.

15 La figure 4 montre en coupe transversale l'effet de ce faisceau laser 5 dans la zone centrale 20. On retrouve la sous-couche 21 sur le ruban métallique 1, mais le dépôt de céramique 22 a été notablement transformé par le traitement laser. On distingue :

- une zone de réaction 23 entre la sous-couche 21 et la céramique ;
- 20 cette zone n'est pas supraconductrice ;
- une zone 24 de céramique non traitée par le faisceau laser 5, et qui a gardé la même nature que le dépôt 22 proprement dit ; cette zone est peu conductrice ;
- une couche superficielle 25 fondue par le faisceau laser, dense et
- 25 texturée dans le sens de défilement du ruban 1.

On remarque que les lisières 26 de la zone 25 sont texturées sensiblement à 45 degrés vis-à-vis de cette couche 25.

Exemple I - Art antérieur

On part d'un ruban 1 en acier inoxydable NS225, d'épaisseur 30 0,3mm et de 10mm de large. On munit ce ruban d'une sous-couche 21 d'épaisseur 100 μ m en alliage NiCrAlY.

On réalise un dépôt 22 de 100 μ m avec une torche à plasma ayant pour composition $YBa_2Cu_3O_x$. On recuit 6 heures à 900°C sous oxygène et on refroidit à 20°C/heure.

35 La surface de ce dépôt 22 (figure 5) laisse apparaître de

nombreuses fissures. On réalise sur le conducteur obtenu des contacts à l'argent pour mesurer le courant critique. On a reporté dans la figure 8 en abscisses le courant I (ampères) et en ordonnées la tension en micro-volts, on obtient la courbe B. Le courant critique de transport est de 2 ampères (avec 1 μ volt par centimètre) à 77 K, c'est-à-dire 4 ampères par mm^2 . La figure 9 met en évidence la température critique de ce conducteur (couche D) égale à 84 K.

EXEMPLE II

Selon l'invention on applique sur le dépôt 22 précédent un faisceau 5 issu d'un laser CO_2 , de diamètre 5 mm avec une répartition homogène de l'énergie à 10% près, contrôlée au kaléidoscope ; cette énergie est de 800 W/cm². La fréquence des impulsions est de 500 Hz et la vitesse de balayage V de 20 cm/minute. La température de surface, contrôlée en permanence par un pyromètre bichromatique à temps de réponse rapide, est de 1500°C.

L'épaisseur de la couche fondue 25 est de 40 μm . On effectue le même recuit que dans l'exemple I. La couche 25 visible dans la figure 6 est sans fissures. Sa texturation très caractéristique apparaît dans la figure 7. Ses grains sont allongés dans la direction du défilement du ruban.

On mesure, comme dans l'exemple I, le courant critique et la température critique du conducteur obtenu (voir courbe C de la figure 8 et courbe E de la figure 9). Le courant critique mesuré à 77 K est 10A, soit 50A/mm² et la température critique est de 88 K.

EXEMPLE III

Le dépôt 22 de l'exemple II est légèrement modifié au niveau de sa composition. On utilise un matériau 12 de type $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$, enrichi en cuivre ; ceci permet de compenser le départ d'une certaine quantité de cuivre au cours du traitement laser.

Le traitement laser est effectué dans les conditions suivantes ; la fréquence des impulsions est de 300 Hz, l'énergie de 600 W/cm² et la vitesse de balayage de 5 cm/minute.

La température de surface est de 1300°C et l'épaisseur de la couche fondue 25 est de 40 μm . Le recuit est identique à celui de l'exemple I. Le courant critique mesuré est 20A, soit 100A/mm².

EXEMPLE IV

Le dépôt 22 n'est plus de 100 μm mais de 150 μm .

Le traitement laser est effectué dans les conditions suivantes :
La fréquence des impulsions est de 500 Hz, l'énergie de 1000 W/cm^2 et
5 la vitesse de balayage de 30 cm/minute. La température de surface est
de 1600°C et la couche fondue 25 a 100 μm d'épaisseur. Le recuit est
identique à celui de l'exemple I. Le courant critique est de 5A, soit
 10A/mm^2 .

Bien entendu la présente invention n'est pas limitée aux
10 exemples de réalisation qui viennent d'être décrits. Les matériaux et
les épaisseurs des différentes couches peuvent être modifiées comme
indiqué plus haut, les paramètres du traitement laser étant alors
optimisés en fonction de ces modifications. La sous-couche 21 n'est
pas indispensable.

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé de fabrication d'un conducteur souple supraconducteur à haute température critique selon lequel on applique sur un ruban métallique d'épaisseur comprise entre 0,1 à 1 mm un dépôt de céramique supraconductrice, caractérisé par le fait que :
- 5 - ledit dépôt, d'épaisseur comprise entre 50 μ m et 300 μ m, défile dans un faisceau laser CO₂ pulsé à une fréquence comprise entre 50 et 1000 Hz avec une puissance comprise entre 100 à 1000 W/cm², une vitesse de balayage comprise entre 1 et 100 cm par minute avec une température de
- 10 surface comprise entre 1200°C et 1800°C, de manière à présenter une couche supraconductrice superficielle dense et texturée, d'épaisseur comprise entre 10 et 100 μ m, et de largeur comprise entre 1 mm et 10 mm.
- et que l'on effectue ensuite un recuit sous oxygène.
- 15 2/ Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite puissance du laser est comprise entre 400 et 800 W/cm².
- 3/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ladite vitesse de balayage est comprise
- 20 entre 1 et 20 cm par minute.
- 4/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ladite température de surface est comprise entre 1200°C et 1500°C.
- 5/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 4,
- 25 caractérisé par le fait que l'épaisseur de ladite couche supraconductrice est comprise entre 10 μ m et 50 μ m.
- 6/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'épaisseur dudit dépôt est comprise entre 100 μ m et 200 μ m.
- 30 7/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'épaisseur dudit ruban métallique est comprise entre 0,1 mm et 0,5 mm.
- 8/ Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le matériau dudit ruban métallique est choisi parmi le
- 35 cuivre, l'argent, les aciers inoxydables, les superalliages à base de

nickel, les superalliages à base de cobalt.

9/ Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'avant la réalisation dudit dépôt, on munit ledit ruban métallique d'une sous-couche destinée à améliorer son adhérence avec
5 ce ruban, ladite sous-couche présentant une épaisseur comprise entre 10 μ m et 200 μ m, et son matériau étant choisi parmi l'argent, et les alliages de type NiCrAlY, CoCrAlY, NiAl.

10/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit recuit sous oxygène comprend un
10 chauffage jusqu'à une température comprise entre 850°C et 950°C, un palier de durée comprise entre 1 heure et 6 heures à cette température, et une vitesse de refroidissement comprise entre 10°C/heure et 100°C/heure.

11/ Procédé de fabrication selon la revendication 7, caractérisé par
15 le fait que ladite vitesse de refroidissement est comprise entre 10°C/heure et 50°C/heure.

12/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit dépôt est effectué par l'intermédiaire d'une torche à plasma.

20 13/ Procédé de fabrication selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition dudit dépôt est enrichie d'éléments susceptibles de se volatiliser au cours du traitement laser.

25

30

35

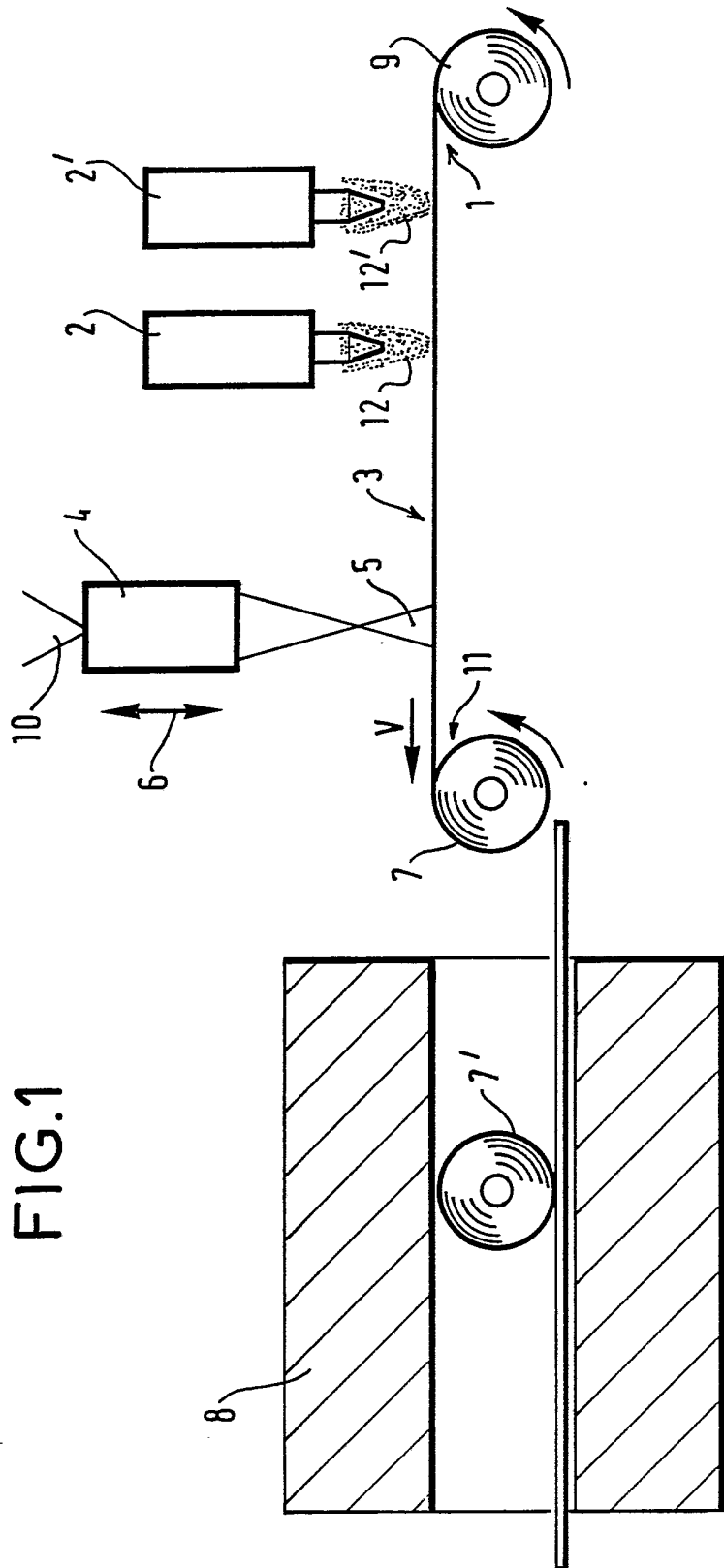


FIG.1

2/5
FIG.2A

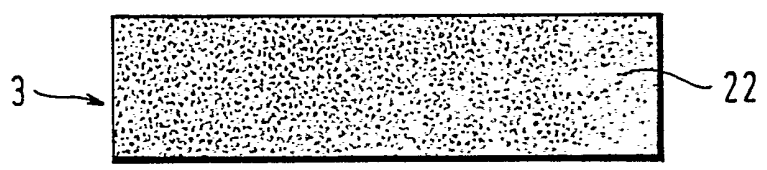


FIG.2B

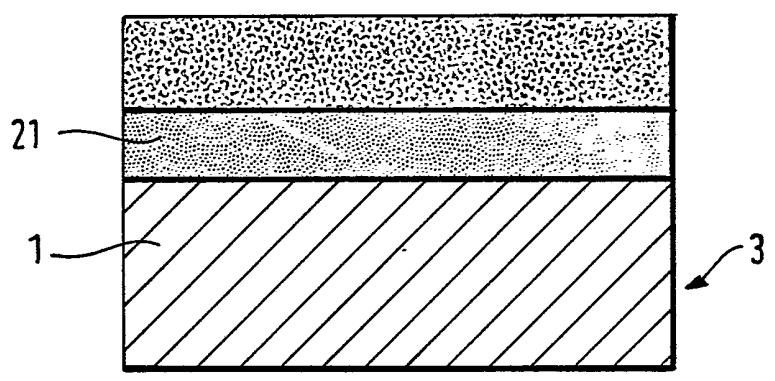


FIG.3

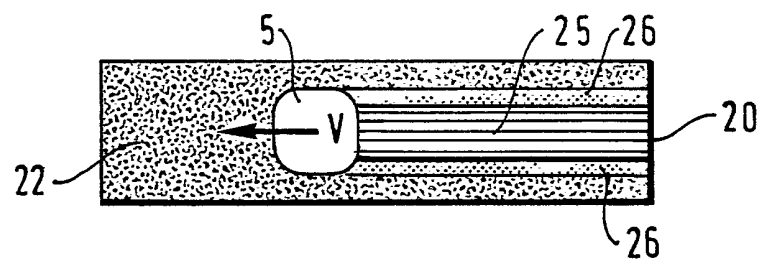
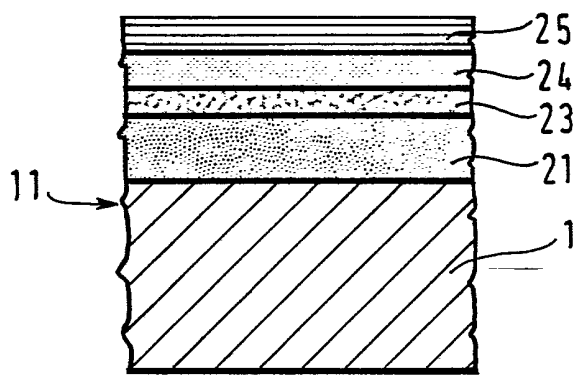


FIG.4



3/5

FIG.5
ART ANTERIEUR

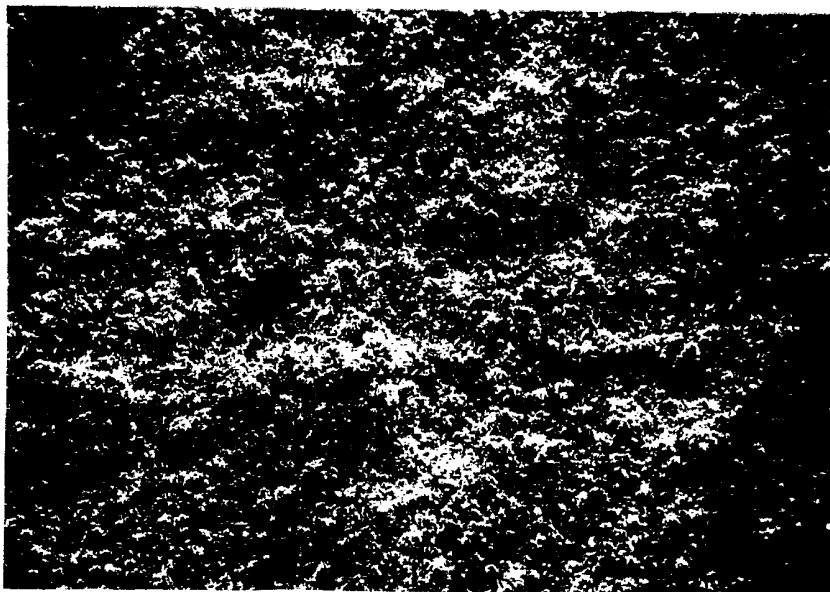
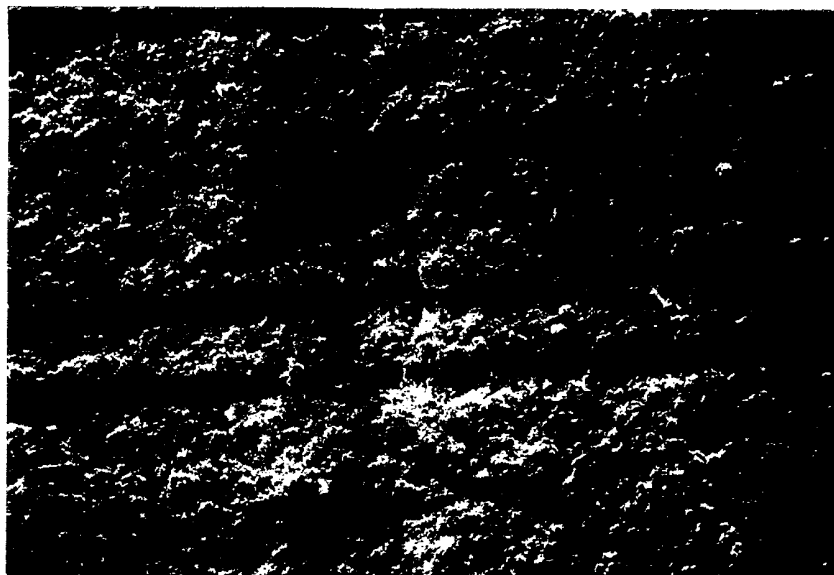
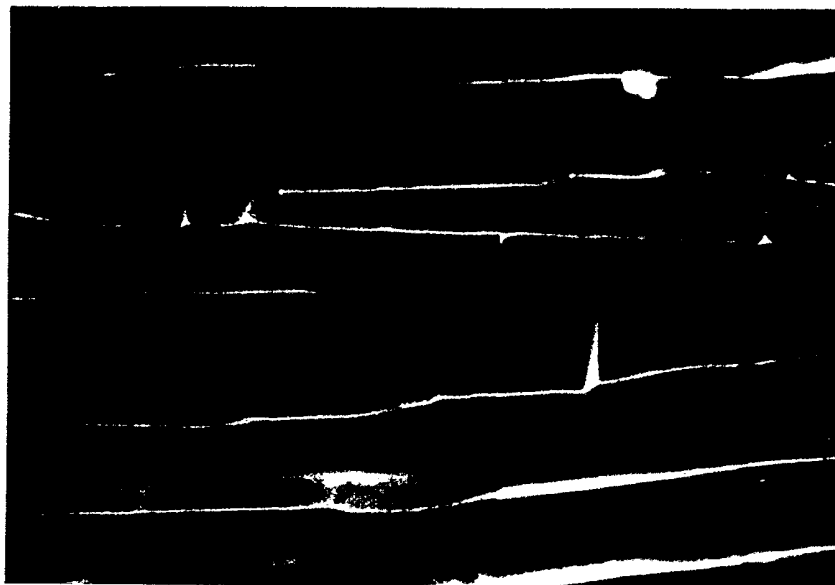


FIG.6



4/5

FIG.7



5/5

FIG.8

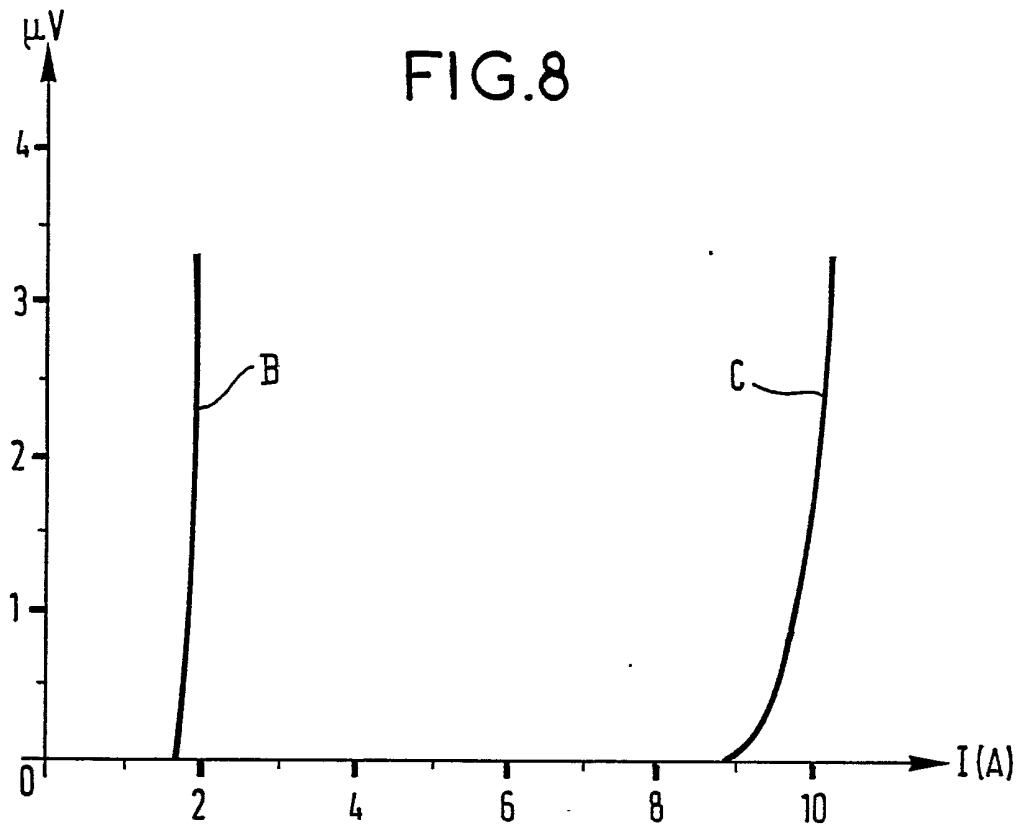
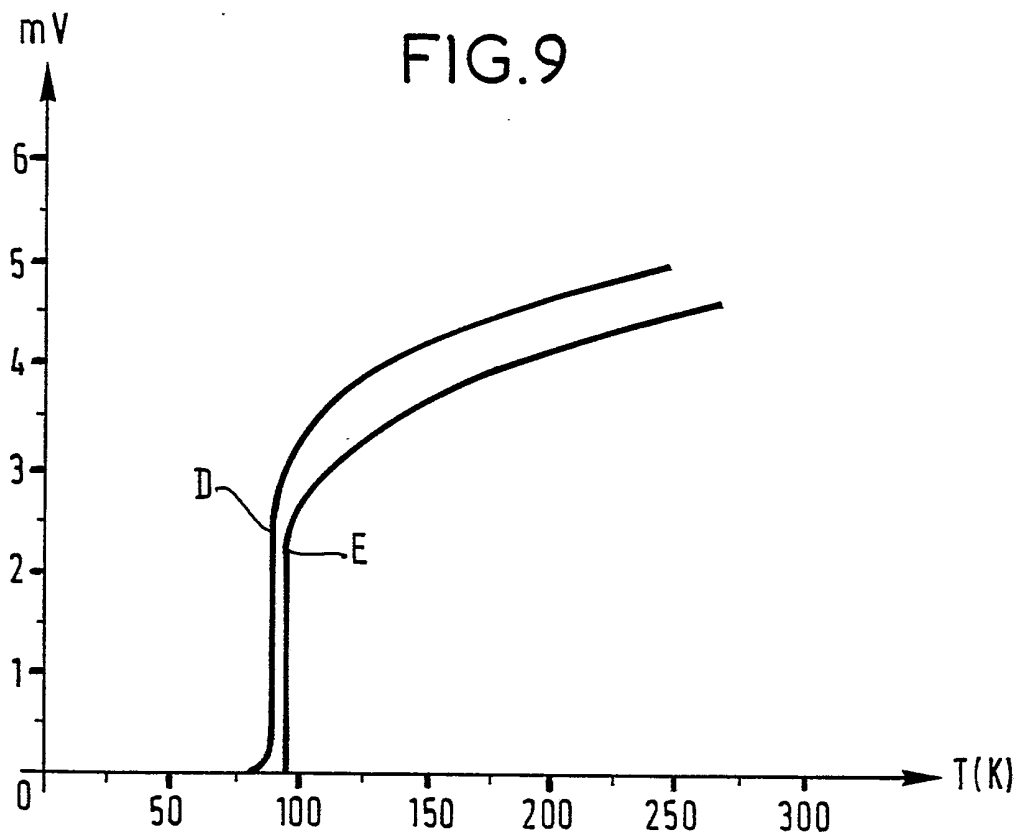


FIG.9



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9113313
FA 466942

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 123 (E-733)27 Mars 1989 & JP-A-63 292 530 (TOSHIBA CORP) 29 Novembre 1988 * abrégé *	1
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 3 (E-1019)7 Janvier 1991 & JP-A-2 257 527 (KOKUSAI CHIYODENDOU SANGYO GIJUTSU KENKYU CENTE) 18 Octobre 1990 * abrégé *	1
A	----- US-A-5 057 484 (FUJIKURA LTD.) * colonne 3, ligne 13 - ligne 39; figures 1,2 *	1
A	----- GB-A-2 220 426 (INCO ALLOYS INTERNATIONAL INC.) * abrégé; figure 1 *	1

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		HOIL
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
17 JUILLET 1992		PELSERS L.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 03.82 (F0413)