(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2012 (11.10.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/136181 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2012/000244

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2012 (07.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 015 961.4 4. April 2011 (04.04.2011) DE
10 2011 016 180.5 5. April 2011 (05.04.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **THYSSENKRUPP VDM GMBH** [DE/DE]; Plettenberger Strasse 2, 58791 Werdohl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KLÖWER, Jutta** [DE/DE]; Am Dorf 17, 40547 Düsseldorf (DE). **DE BOER, Nicole** [DE/DE]; Am Rimberg 18, 58762 Altena (DE). **HECKMANN, Andreas** [DE/DE]; Wienoldweg 4, 44267 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **CICHY, Wolfgang**; Schulstrasse 52, 58332 Schwelm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

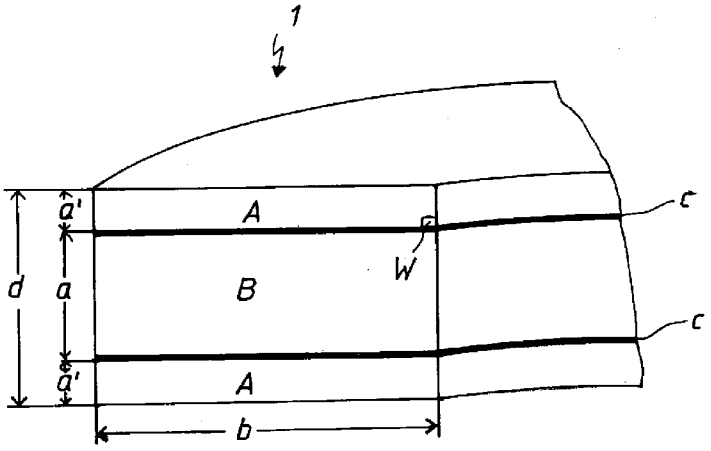
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCING A SUBSTRATE RIBBON

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES SUBSTRATBANDES



(57) **Abstract**: Process for producing a substrate ribbon for high-temperature superconductors, in which a non-ferromagnetic or only weakly ferromagnetic metallic carrier material having at least one greatly textured metallic covering layer is shaped to form a metal composite by mechanical plating.

(57) **Zusammenfassung**: Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes für Hochtemperatur-Supraleiter, indem ein nicht oder nur schwach ferromagnetisches metallisches Trägermaterial mit mindestens einer stark texturierten metallischen Deckschicht durch mechanisches Plattieren zu einem Metallverbund geformt wird.

WO 2012/136181 A2

Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes für Hochtemperatur-Supraleiter.

Die DE 10 2008 016 222 B4 offenbart eine Metallfolie mit (in Gew.-%) Ni 80 – 90 %, W 10 – 20 % sowie Al und/oder Mg und/oder B in Gehalten Al 0,0001 – max. 0,02 %, Mg 0,0001 – max. 0,015 %, B 0,0001 – max. 0,005 % sowie unvermeidbare Verunreinigungen. Die Metallfolie kann als Metallband für epitaktische Beschichtungen eingesetzt werden.

Ziel des Erfindungsgegenstandes ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes für Hochtemperatur-Supraleiter bereitzustellen, mit welchem Hystereseverluste vor allem im Falle von Wechselstromanwendungen, aber auch bei Anwendungen mit elektrischen oder magnetischen Wechselfeldern, möglichst gering gehalten werden können.

Darüber hinaus soll ein Substratband für Hochtemperatur-Supraleiter bereitgestellt werden, das einfach im Aufbau ist und kostengünstig hergestellt werden kann.

Das Ziel wird einerseits erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes für Hochtemperatur-Supraleiter, indem ein nicht oder nur schwach ferromagnetisches metallisches Trägermaterial mit mindestens einer stark texturierten metallischen Deckschicht durch mechanisches Plattieren zu einem Metallverbund geformt wird.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind den zugehörigen verfahrensgemäßen Unteransprüchen zu entnehmen.

Dieses Ziel wird auch erreicht durch ein Substratband für Hochtemperatur-Supraleiter, bestehend aus einem nicht oder nur schwach ferromagnetischen

metallischen Trägermaterial, das mit mindestens einer stark texturierten Deckschicht verbunden ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Substratbandes sind den zugehörigen gegenständlichen Unteransprüchen zu entnehmen.

Mit dem Erfindungsgegenstand ist es nun möglich, einen Supraleiter herzustellen, der geringe Verluste bei der Wechselstromübertragung aufweist, die durch das Ummagnetisieren des Substrats beim Durchlaufen der Stromamplituden entstehen.

Die Begriffe „ferromagnetisch" und „schwach ferromagnetisch" werden wie folgt definiert: Das Trägermaterial besitzt eine Curie-Temperatur (Übergangstemperatur ferromagnetisch – paramagnetisch), die unterhalb einer möglichen Anwendungstemperatur (momentan bei ca. -196°C) der Hochtemperatur-Supraleiter liegt und wird mit „nicht ferromagnetisch" bezeichnet. Bzw. das Trägermaterial besitzt eine Curie-Temperatur, die geringfügig oberhalb der Anwendungstemperatur liegt und wird als „schwach ferromagnetisch" bezeichnet.

Eine Temperatur „geringfügig oberhalb" ist beispielsweise -70°C unter Berücksichtigung der momentan verwendeten Anwendungstemperatur von ca. -196°C (flüssiger Stickstoff).

Einem weiteren Gedanken der Erfindung gemäß, erfolgt die Verbindung des Trägermaterials mit der Deckschicht durch Walzplattieren.

Vorteilhafterweise kann der Metallverbund anschließend einer mindestens einstufigen Kaltwalzung unterzogen werden.

Je nach Anwendungsfall kann es sinnvoll sein, vor dem Plattieren auf dem Trägermaterial eine Zwischenschicht aufzubringen. Selbige kann als Diffusionsbarriere oder Adapterschicht dienen und, einem weiteren Gedanken der

Erfindung gemäß, durch eine Oxidschicht, eine Nitridschicht, eine metallische Schicht oder eine Klebeschicht gebildet sein.

Vorteilhafterweise wird das Trägermaterial sowie die jeweilige Deckschicht als Folie vorgebbarer Dicke und Breite ausgebildet.

Als Trägermaterialien bieten sich Cu-Ni-, Ni-Cr- oder Ni-W- oder Titan-Legierungen an.

Als Deckschichten können sowohl reines Nickel als auch Ni-W-Legierungen mit Würfeltextur eingesetzt werden, wobei vorteilhafterweise Ni-W-Legierungen mit < 24 % Gew.-% Wolfram verwendet werden.

Der Metallverbund wird daraufhin ggf. in einem mindestens einstufigen Kaltwalzschritt verformt

Einem weiteren Gedanken der Erfindung gemäß wird der fertig gewalzte (plattierte) Metallverbund einer mindestens einstufigen Wärmebehandlung unterzogen, um die optimale Textur in der Deckschicht einstellen zu können.

Von Vorteil kann es auch sein, wenn das Trägermaterial durch ein Metall gebildet wird, das durch eine Curie-Temperatur < -196°C definiert ist.

Der Erfindungsgegenstand ist anhand eines Ausführungsbeispiels in der Zeichnung dargestellt und wird wie folgt beschrieben.

Die einzige Figur zeigt als Prinzipskizze ein zu plattierendes Grundmaterial 1, gebildet aus einem in diesem Beispiel bei der Betriebstemperatur des Supraleiters nicht ferromagnetischen metallischen Trägermaterial B. In diesem Beispiel soll das Trägermaterial aus einer Ni-Cr-Legierungszusammensetzung mit 20 Gew.-% Cr bestehen. Alternativ könnte hier auch eine Ni-W-Legierung mit mehr als 24 Gew.-% W als Trägermaterial eingesetzt werden. Das Trägermaterial hat eine

vorgebbare Breite b und eine vorgebbare Materialstärke a und liegt als Folie vor. Auf beiden Seiten des Trägermaterials B wird in diesem Beispiel eine, ebenfalls als Folie ausgebildete Deckschicht A aufgebracht, die in Analogie zum Trägermaterial B eine vorgebbare Breite b sowie eine vorgebbare Materialstärke a' aufweist. Die jeweilige Deckschicht A ist mit einer scharfen Textur, insbesondere einer Würfeltextur W, ausgebildet. Als Material für die Deckschicht soll in diesem Beispiel eine Legierung auf Basis von Ni-W-Legierung mit 14 Gew.-% W zum Einsatz gelangen, wie sie beispielsweise im eingangs angeführten Stand der Technik beschrieben ist.

Die Breite b des Grundkörpers 1 kann sich zwischen 10 und 200 mm bewegen. Die Gesamtmaterialstärke des Grundkörpers 1 kann zwischen 20 und 1000µm betragen.

In Abhängigkeit vom Anwendungsfall können zwischen dem Trägermaterial B und der jeweiligen Deckschicht A Zwischenschichten c eingebracht werden, die beispielsweise als Diffusionsbarriere oder Adapterschicht dienen. Der so gebildete Grundkörper 1 wird anschließend durch mechanisches Walzplattieren zu einem Metallverbund geformt. Durch eine zumindest zweistufige Kaltwalzplattierung kann die gewünschte Materialstärke des Materialverbunds eingestellt werden. Der fertig plattierte Metallverbund wird anschließend zur Einstellung der gewünschten Textur einer zumindest einstufigen Wärmebehandlung unterzogen.

Soll das Substratband, respektive der Supraleiter, bei Temperaturen <- 196°C eingesetzt werden, können bedarfsweise als Trägermaterialien folgende Werkstoffe verwendet werden:

Cu-Ni-Legierungen mit mehr als 50 Gew-% Cu,
Ni-Cr-Legierungen mit mehr als 15 Gew-% Cr,
Ni-W-Legierungen mit mehr als 24 Gew-% W,
Ti-Legierungen.

Der Fachmann wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Anwendungsfall die geeignete Legierungszusammensetzung auswählen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Substratbandes für Hochtemperatur-Supraleiter, indem ein nicht oder nur schwach ferromagnetisches metallisches Trägermaterial (B) mit mindestens einer stark texturierten metallischen Deckschicht (1) durch mechanisches Plattieren zu einem Metallverbund geformt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung des Trägermaterials (B) mit der mindestens einen Deckschicht (1) durch Walzplattieren erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallverbund einer Kaltwalzung unterzogen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Plattierung auf dem Trägermaterial (B) eine Zwischenschicht (c) aufgebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial (B) als Folie vorgebbarer Dicke (a) und Breite (b) ausgebildet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (A) als Folie vorgebbarer Dicke (a') und Breite (b) ausgebildet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweilige Deckschicht (A) mit einer scharfen Textur, insbesondere einer Würfeltextur (W), ausgebildet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der fertig gewalzte Metallverbund einer zumindest einstufigen Wärmebehandlung unterzogen wird.

9. Substratband für Hochtemperatur-Supraleiter, bestehend aus einem nicht oder nur schwach ferromagnetischen metallischen Trägermaterial (B), das mit mindestens einer stark texturierten Deckschicht (A) verbunden ist.

10. Substratband nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial (B) und die mindestens eine Deckschicht (A) als Folie vorgebbarer Dicke (a,a') und Breite (b) ausgebildet ist.

11. Substratband nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweilige Deckschicht (A) eine geringere Dicke (a') als das Trägermaterial (B) aufweist.

12. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial (B) beidseitig mit einer Deckschicht (A) versehen ist, wobei die Dicke (a) des Trägermaterials (B) die Gesamtdicken (a') der Deckschichten (A) übersteigt.

13. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial (B) aus einer Cu-Ni-, einer Ni-Cr-, einer Ni-W-oder einer Titan-Legierung besteht.

14. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweilige Deckschicht (A) aus reinem Nickel oder einer Ni-W-Legierung, insbesondere einer Ni-W-Legierung mit < 24 Gew.-% W, mit Würfeltextur (W) besteht.

15. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die jeweilige Deckschicht (A) aus reinem Nickel oder einer Ni-W-

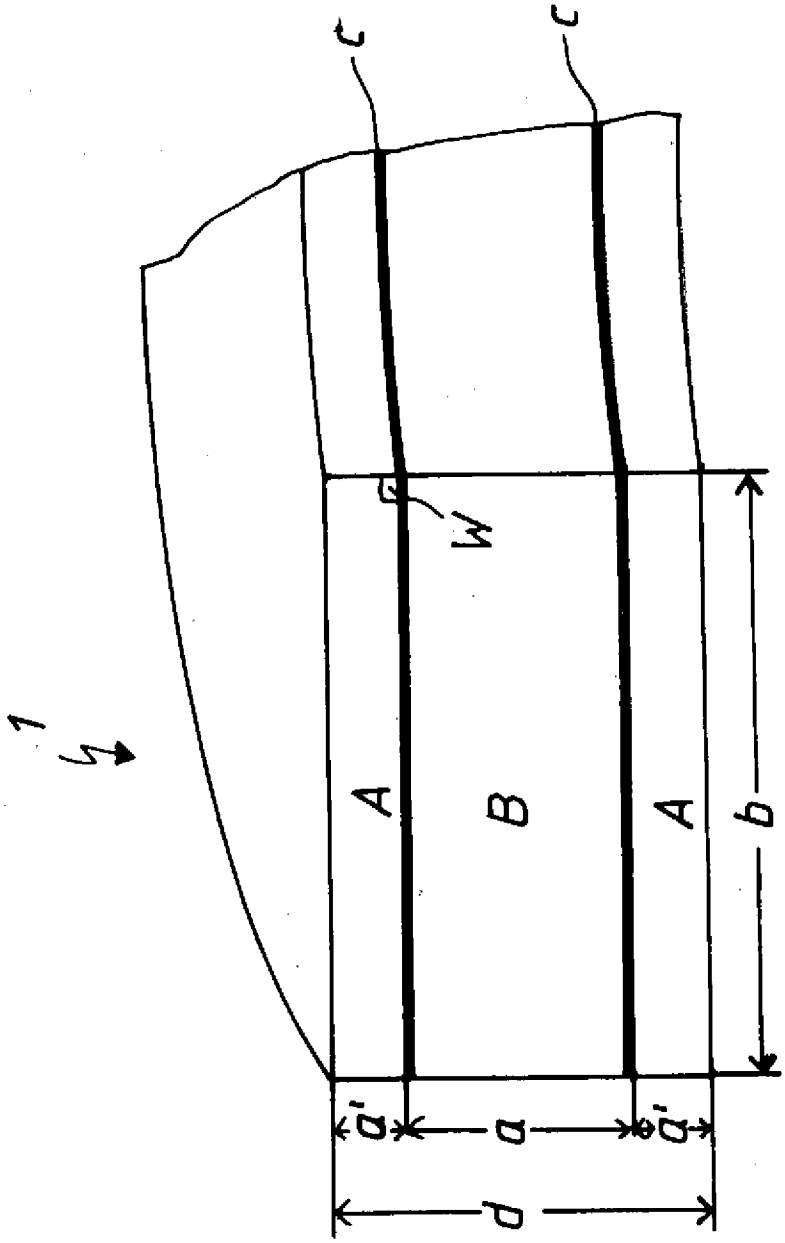
Legierung, insbesondere einer Ni-W-Legierung mit > 24 Gew.-% W, mit Würfeltextur (W) besteht.

16. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Trägermaterial (B) und mindestens einer der Deckschichten (A) eine Zwischenschicht (c), insbesondere eine Oxidschicht, eine Nitridschicht, eine metallische Schicht oder eine Klebeschicht angeordnet ist.

17. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 16, wobei das Trägermaterial nur durch ein Metall mit einer Curie-Temperatur < -196°C definiert ist.

18. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 17 für den Einsatz bei Anwendungen mit magnetischen oder elektrischen Wechselfeldern.

19. Substratband nach einem der Ansprüche 9 bis 18 für den Einsatz bei Wechselstromanwendungen.


1
c
c
w
A
B
A
b
a'
a
a'
d