

IE.



280744

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad
norteamericana, domiciliada en NEW YORK (E.U.)

195 Broadway

por:

"Procedimiento de obtención de elementos superconductores"

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Este invento tiene por objeto un procedimiento para aumentar las propiedades de superconducción dura de aleaciones del sistema Nb-Zr; haciendo referencia al material así producido, y a los dispositivos que comprendan elementos de este material.

- 6 SEP.



- 2 -

280744

El sistema de aleación Nb-Zr interesa directamente a los entendidos en la materia, porque pone de manifiesto las mejores propiedades superconductoras de los materiales dúctiles investigados hasta ahora. Aunque su máximo valor crítico de campo solo es del orden de 100 kgauss a las temperaturas usuales de régimen, frente a un valor doble o triple del Nb₃Sn, las propiedades mecánicas del primer material permiten fabricarlo en formas elaborables, como las configuraciones corrientes de alambre que hoy interesan para solenoides superconductivos de imanes.

Se ha informado que las aleaciones del sistema Nb-Zr manifiestan características "blandas", es decir que el material fundido y antes de trabajarlo tiene un valor de corriente máxima o crítica I_c para otro dado de campo crítico H_c que es proporcional al perímetro de una sección transversal del cuerpo normal a la dirección que sigue la corriente. En este sistema, como en la mayoría de los otros, se ha observado que las propiedades superconductoras pueden modificarse por elaboración en frío, hasta obtener características "duras", o sea un estado tal que la capacidad portadora de corriente de un cuerpo dado sea proporcional a una potencia superior al primer orden del diámetro del cuerpo, suponiendo una sección transversal circular, o, en general, a un valor próximo a la superficie de sección transversal en un plano perpendicular al flujo de corriente.

En aleaciones del sistema Nb-Zr se ha visto que la laminación en frío, la estampación u otra elaboración en frío de este género hace subir mucho los valores de I_c y mejora algo el de H_c . En todos los materiales super-



conductivos elaborables, se ha visto que la mejora obtenida aumenta con la elaboración, y se aprecia igualmente que la elaboración en frío fija sus propios límites. Aunque tendiendo a reducciones del orden de 99% y más aumenta la ventaja, tal tratamiento produce el efecto asociado de agriar el material. Si bien se reconoce en la especialidad que puede conseguirse una reducción mayor mediante recocidos intermedios, se aprecia asimismo, y se ha observado en tecnología de superconductores, que tal tratamiento térmico relaja la tensión en el material y disminuye la ventaja lograda por la elaboración.

De conformidad con este invento, se ha descubierto que el tratamiento térmico de las aleaciones de Nb-Zr por encima de ciertos órdenes de temperatura crítica mejora las propiedades superconductoras. Está demostrado que esta mejora observada es consecuencia directa del mecanismo de endurecimiento por disociación de fases o por precipitación admitido en el terreno metalúrgico. Se reconoce únicamente que tal mejora se consigue solo a temperaturas inferiores al máximo compatible con la coexistencia de dos o más fases cristalinas.

Se ha comprobado que, si bien el perfeccionamiento de aleaciones de Nb-Zr de acuerdo con los mecanismos empleados en este invento está en relación con el logrado por la elaboración en frío, existen ciertas diferencias importantes. Como se verá por los datos aquí expuestos, la mejora que proporcionan los procedimientos explicados, aunque es eficaz en general dentro de los límites del campo magnético aplicado para cualquiera de las aleaciones de que se trata, lo es acaso en mayor grado para los valores más ba-



1744

jos, o sea para los inferiores a unos 50 kgauss, aunque pasado este valor puede lograrse una mejora apreciable. Comparado con esta mejora conseguida por las tensiones locales resultantes del tratamiento térmico, la fuerte tensión introducida por la elaboración en frío parece producir su principal efecto en los órdenes superiores del campo aplicado, aunque también sea apreciable la mejora para todos los valores del mismo. Esta indicación de los mecanismos productores de tensión o carga son distintos proviene de la importante observación de que los materiales con propiedades mejoradas en virtud de la elaboración en frío las mejoran todavía en grado apreciable por el tratamiento térmico según este invento, y viceversa. En realidad, como aquí se describe, la elaboración seguida del tratamiento térmico y ulterior elaboración proporciona materiales con capacidad portadora de corriente bastante mayor que la de los materiales sometidos a un número menor de tratamientos. Esta última observación tiene validez para los campos pasados los cuales no se aprecia mejora después del tratamiento térmico solamente.

Facilitan la descripción del invento los siguientes convenios:

1) Para la finalidad de esta descripción, las aleaciones de Nb-Zr que interesan son las comprendidas entre los límites de 10% de Nb y 90% de Zr y de 90% de Nb y 10% de Zr, ambos en proporción atómica, aunque, como se verá, una composición límite preferida viene dada por la escasez de Zr en la línea mototectoide de transición del diagrama binario, que impone como tal una relación de 12,5% de Zr y 90% de Nb. La referencia a Nb-Zr se entenderá para



todo este margen, salvo indicación contraria.

5 2) El símbolo H_c no ha de considerarse limitado a su estricta acepción de campo de corriente máximo o cero para una temperatura dada, sino referido a un valor máximo de campo correspondiente a una corriente dada para dicha temperatura. El símbolo I_c respectivo se refiere a una capacidad máxima de transporte de corriente para un campo dado. El símbolo T_c , temperatura crítica, se emplea en su sentido usual de temperatura máxima de transición, que corresponde a campo cero y corriente cero.

10

3) Cuando se alude al endurecimiento obtenido por tratamiento térmico, se ha de entender que comprende el endurecimiento por disociación, en el que se produce una fase distinta de la fase pura β a temperatura elevada por reacción en el material sólido, y el endurecimiento por precipitación, en el que esa fase adicional se obtiene o aumenta por precipitación de la solución sólida. La temperatura máxima adecuada para el tratamiento térmico de una composición dada, de acuerdo con estos procedimientos,

15 es la de interceptación de las líneas vertical de composición y la de base que limitan la porción de baja temperatura de la fase β pura de temperatura elevada. Como muestra el diagrama de fases adjunto, el material tratado puede comprender dos o más de las fases β -Zr, β -Nb y α -Zr.

20 Como es esencial para este invento que el plan de tratamiento térmico se traduzca en tensión o carga, se entiende que las condiciones han de ser tales que ocasionen una retención de fases, en cantidad o en calidad, no presentes de ordinario a temperatura ambiente. Los endurecimientos por disociación de fases y por precipitación cons-

25

30



tituyen procedimientos muy conocidos de los metalúrgicos, y en términos de la especialidad se entenderá que al tratamiento térmico seguirá la extinción u otro género de enfriamiento rápido que conduzca al estado propuesto.

5 d) Cuando se hace referencia a la elaboración en frío, debe entenderse que este procedimiento se desarrolla también de modo que conduzca a la retención de tensión o esfuerzo a temperatura ambiente. Para estos fines, tal elaboración se considera suficiente si proporciona una reducción mínima aproximada de 60%, basada en la relación
10 usual:

$$\frac{\text{Superficie primitiva de la sección transversal}}{\text{Superficie final de la sección transversal}} \times 100\%$$
$$\frac{\text{Superficie primitiva de la sección transversal}}{\text{Superficie primitiva de la sección transversal}} \times 100\%$$

15 La figura 1, es un diagrama binario corriente para el sistema Nb-Zr, representado en coordenadas de temperatura en °C y cantidad de Zr en unidades duales de abscisa, de peso por 100 y atómicas por 100.

20 La figura 2, representa en coordenadas de $\log I_c$ en amperios/cm² para H_c en kgauss, un gráfico de estos valores para una muestra de Nb-Zr sometida sucesivamente a elaboración en frío, tratamiento térmico y elaboración en frío;

25 La figura 3 representa en las mismas coordenadas, un gráfico que muestra la relación entre I_c y H_c para una composición diferente de Nb-Zr en diversas condiciones indicadas de tratamiento térmico.

 La figura 4, es un gráfico similar para una composición distinta de Nb-Zr; y

30 La figura 5, es una sección de una configuración magnética consistente en un crióstato anular que comprende



280744

varias espiras de alambre de Nb-Zr de composición comprendida dentro de los límites especificados.

En la figura 1, el diagrama binario para el sistema Nb-Zr muestra un material de fase β y de solubilidad total en sólido a más de unos 1000°C, con un 40% atómico de Zr, y límite inferior de fase β pura a temperatura elevada en el punto monotectoide a unos 610°C, y un 83% atómico de Zr, con otras composiciones que revelan temperaturas intermedias limitantes del extremo inferior de la fase β pura. La horizontal, a unos 610°C, se extiende desde un 12,5 a más de 90% atómico de Zr, por lo que, combinado con el margen de composición que interesa en el sistema Nb-Zr, da un margen preferido de 12,5 a 90% atómico de Zr, lo cual define el margen de composición que tolera el endurecimiento por disociación de fases objeto del invento. Como ya se ha expuesto, el endurecimiento por precipitación solo, aunque no es el preferido de conformidad con el invento, permite mejorar las características superconductoras por tratamiento térmico en el margen de composición de 10 a 12,5% atómico de Zr, lo cual hace posible el tratamiento de toda la escala de composición antes indicada. Se ha observado que es posible mejorar las propiedades superconductoras operando a cualquier temperatura inferior al límite bajo de la fase β pura a temperatura elevada. Tal mejora se ha conseguido a temperaturas por encima de la horizontal monotectoide, como en la región de β -Zr + β -Nb, y a temperaturas menores de 610°C, en la región de α -Zr + β -Nb.

En general, los entendidos en la materia se darán cuenta de que las enseñanzas de este invento marcan las

280744

6 SEP



condiciones necesarias para realizar los conocidos mecanismos de endurecimiento por disociación de fases y/o por precipitación, y en tales términos se han concebido las reivindicaciones del invento. Es sabido además que existe
5 cierta correspondencia entre el tratamiento a baja temperatura y a tiempo prolongado y el tratamiento a alta temperatura y a tiempo reducido, y que estos mecanismos productores de tensión son de eficacia decreciente a medida que la temperatura de tratamiento desciende hacia la del medio.
10 Para los fines del invento, se prefiere un tratamiento térmico a una temperatura mínima del orden de 300°C. Por observaciones se deduce la existencia de una temperatura mínima aún mejor, alrededor de 400°C. Los tiempos de tratamiento térmico se suponen generalmente conocidos de los expertos a base de los resultados aquí reproducidos. Sin embargo, en general se considera, a base de la cinética observada del sistema, que son preferibles periodos mínimos de tratamiento térmico del orden de 30 minutos. De manera análoga, quienes conocen bien los mecanismos del endurecimiento por calor que constituyen el objeto del presente invento saben que se introduce una tensión máxima por disociación incompleta de fases, y se ha comprobado que un tratamiento suficiente para lograr el equilibrio reduce la tensión provocada de este modo a menos del máximo asequible.
20 Aunque los expertos en metalurgia conocen bien esta limitación, y trabajarán por ello en condiciones que conduzcan a una disociación de fases no equilibrada, se ha visto que un tiempo apreciablemente mayor de unas diez horas no basta para lograr la limitación citada. En consecuencia, para
25 los fines de este invento, se considera que un tiempo de
30

- 6 SEP



- 9 -

280744

diez horas es un límite superior preferido para el tratamiento térmico en toda la escala de temperaturas apropiadas.

Los datos expuestos en la figura 2 se han tomado de mediciones en una muestra de aleación de Nb-Zr que contenía 75% atómico de Zr y que por ello se representa como Nb:3Zr. La primera curva -1- indica la relación $H_c I_c$ de una muestra de material extraído del molde. La curva 2 expone la misma relación en la citada muestra después de una elaboración en frío con reducción de 97%. Se ve que esta elaboración en frío ha producido una mejora en I_c de alrededor de un orden de magnitud o más en toda la escala de valores de H_c registrados. Las curvas 3 y 4 señalan una mejora de la capacidad de transporte de corriente obtenida por tratamiento térmico de porciones separadas de la misma muestra tratada en frío a 600°C durante tiempo de dos horas y de cuatro horas; y la curva 5 expone el efecto de otro tratamiento térmico de cuatro horas en la porción representada por la curva 4, lo que completa un tratamiento de ocho horas a 600°C. Se aprecia así una nueva mejora notable, con una capacidad de transporte de corriente que llega a un máximo dentro del margen inferior de campo aplicado. La curva 6 representa la operación final en esta muestra, e ilustra el efecto de una nueva reducción de 80% por elaboración en frío tras dos horas de tratamiento (porción representada por la curva 3) a 600°C. Es decir, que la mejora en capacidad de transporte de corriente así lograda es por lo menos tan grande asimismo como la producida por una elaboración en frío similar de la pieza extraída del molde, esta vez con una mejora máxima de tal capacidad dentro de un margen superior de los valores del campo.

280734



Por consiguiente, se observa que el tratamiento térmico y la elaboración sucesiva en frío son operaciones complementarias traducidas en una mejora aproximadamente uniforme en I_c dentro de todo el margen de valores del campo.

5 La figura 3 expone el efecto del tratamiento térmico a diversas temperaturas indicadas de una aleación al 50-50% atómico del sistema Nb-Zr. Las curvas corresponden a tratamientos de dos, cuatro y ocho horas a 400°C (curvas 10, 11 y 12; la curva inicial 9 se ha trazado para la muestra extraída del molde, y representa la elaboración en frío en exceso de 90%), así como a tratamientos de dos horas a 10 temperaturas de 500, 600, 700, 800 y 900°C (curvas 13, 14, 15, 16 y 17, respectivamente). Como es de esperar, la eficacia del tratamiento disminuye a la temperatura más alta 15 registrada; este valor se aproxima al límite inferior de la región β de alta temperatura, y da por ello un grado más bajo de disociación de fases.

 La figura 4 representa una serie similar de curvas relativa a una aleación de 75-25% atómico de Nb-Zr, designada 3Nb-Zr, con curvas 20, 21 y 22 que corresponden a 20 tratamientos de dos, cuatro y ocho horas a 400°C (la curva 19 se refiere a una muestra no tratada según sale del molde, asimismo para elaboración en frío en exceso de 90%); y las curvas 23, 24, 25, 26 y 27 corresponden respectivamente 25 a tratamientos de dos horas a 500, 600, 700, 800 y 900°C. Estas curvas indican que el tratamiento térmico sólo, realizado invariablemente para campos de unos 50 kgauss y menores no siempre proporciona una mejora por encima de estos campos. Esta observación, observada generalmente con otras 30 composiciones, no debe interpretarse como limitación del in-

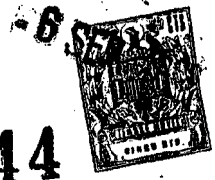
280744



vento, pues está probado que una elaboración subsiguiente en frío proporciona una mejora general en campos superiores e inferiores a 50 kgauss.

5 En la figura 5 se expone un crióstato anular 31 que mide aproximadamente 45,7 cm de diámetro externo, 15,24 cm de diámetro interno y 76,2 cm de longitud, lleno de helio líquido, y que comprende 7000 espiras por centímetro de longitud de devanado 32 de Nb-Zr. De la bobina salen conductores terminales 35 y 36. Un dispositivo de bomba, no representado, puede acoplarse al crióstato para variar la temperatura de acuerdo con el cambio del punto de abullición del helio a diferentes presiones; este dispositivo de bomba utilizado en el experimento aquí descrito permite regular la temperatura entre 1,5 y 4,2°K, que corresponden a una escala de presiones de 3,6 mm de Hg a presión atmosférica.

15 Según se ha descrito, en el experimento que ha proporcionado los valores aquí expuestos se hizo uso de un generador de corriente continua constante en serie con una o varias resistencias variables. Así fue posible variar el flujo de corriente a través de la muestra superconductora, a fin de determinar la relación entre la corriente crítica y el campo aplicado. Alternativamente, en actividad real, un solenoide como el representado en la figura 5 puede evitar pérdidas por resistencia y hacer innecesario un generador de corriente continua constante, empleando un dispositivo para derivar la corriente. Una y otra técnica tienen sus ventajas. Cuando ha de variarse el campo magnético durante el funcionamiento, es necesario emplear un generador de corriente continua constante con una resistencia



variable u otro medio de ajuste. Cuando lo que interesa es un campo constante, se logra una eficacia máxima em -
pleando una derivación. Si han de emplearse densidades grandes de corriente, puede no ser factible el empleo de
5 un generador de corriente continua constante y otros elementos expuestos de circuito, a causa de las grandes pérdidas en calor.

El invento se ha descrito a base de un número limitado de ejemplos. Los datos expuestos se han comprobado con otras muestras dentro del margen de composición
10 de Nb-Zr especificado. Para obtener resultados excelentes y configuraciones ventajosas, conviene laminar o estirar en frío la muestra fundida antes del tratamiento térmico. Sin embargo, por los datos aquí reproducidos y a base de otros estudios, es evidente que el tratamiento térmico,
15 a la escala aquí indicada, mejora las propiedades superconductoras en virtud del endurecimiento por disociación de fases o por precipitación, cualesquiera que sean los antecedentes de la muestra, a condición, como es natural, de que no haya sido sometida antes a un tratamiento
20 térmico de grado máximo. La mejora del orden indicado se consigue en muestras extraídas del molde o ya elaboradas, y puede atribuirse evidentemente al mecanismo de disociación o de precipitación. Estudios de difracción en muestras tratadas por calor y previamente elaboradas en frío
25 indican que desaparece gran parte de la carga por tratamiento térmico, aunque el efecto no es desde luego el de un temple completo. Buena parte de esta fuerte carga, o toda ella, se aprecia de nuevo después de una elaboración en frío subsiguiente al tratamiento térmico. No se ofrece

- 6 SEP



ninguna explicación teórica basada en esta elaboración en
frío subsiguiente. Generalmente, se han enfriado muestras
interrumpiendo el suministro de energía al aparato en que
se efectúa el tratamiento térmico. El tamaño de las mues-
5 tras tratadas (del orden de 0,063 cm. de sección transver-
sal las fundidas y más pequeñas las elaboradas) es suficien-
temente reducido para que el efecto sea un enfriamiento bas-
tante rápido, del orden de 50°C por minuto, hasta la tempe-
ratura ambiente. Los entendidos en la materia conocen otros
10 tipos de enfriamiento rápido o mitigación. Cualquier pro-
cedimiento de esta clase es conveniente, siempre que el
enfriamiento baste para una retención substancial de la di-
sociación de fases derivada del tratamiento térmico. Se
considera indicada una rapidez mínima de enfriamiento del
15 orden de 30°C por minuto al menos, hasta una temperatura
aproximada de 150°C.

Aunque se confía en que el endurecimiento por di-
sociación de fases o por precipitación ha de producir desde
luego una tensión local que puede traducirse en una mejora
20 de las propiedades en otros sistemas superconductores, el
grado del efecto está asociado a la estructura del material,
y por ello no puede predecirse a base de este invento; en
consecuencia, estas enseñanzas deben entenderse como apli-
cadas al sistema Nb-Zr dentro del margen de composición in-
25 dicado. Sin embargo, es bien sabido que pueden agregarse
pequeñas cantidades de ingredientes secundarios para obte-
ner cambios ventajosos de características. Tales adicio-
nes de elementos adecuados en proporciones del orden de 5%
en peso o menores no excluyen el mecanismo de disociación
30 o precipitación en que se funda este invento. En conse -

-6 SEP.



- 14 -

280744

cuencia, se consideran comprendidos en el marco de éste
variaciones de composición para incluir tales suplementos,
y la referencia en las reivindicaciones a una aleación del
sistema Nb-Zr toma en consideración tales variaciones. Las
5 muestras de Nb-Zr en que se han efectuado los estudios
aquí descritos se obtuvieron por fusión al arco, a tempe-
raturas y en condiciones de trabajo apropiadas para obte-
ner una forma β del material substancialmente monofásica
a elevada temperatura, y el invento se debe practicar con
10 material que presente una forma / esencialmente pura. Sin
embargo, los procedimientos del invento se pueden efectuar
ventajosamente con aleaciones que no muestren una solubi-
lidad de sólidos completa, sino que contengan una o más
fases adicionales, siempre que la temperatura de tratamien-
15 to térmico se aleje bastante de aquella en que el material
primitivo alcanza su estado de equilibrio, como la que re-
sulta al endurecerlo. Para los fines de este invento se
considera que la temperatura máxima del tratamiento tér-
mico es de unos 50°C por debajo de aquella en que el mate-
20 rial se encuentra en su estado de equilibrio. La opera-
ción preferida con material en fase β pura requiere análo-
gamente una temperatura no menor de 50°C más baja que el
límite de la alta temperatura de la fase β pura del dia-
grama binario.

25

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1) Procedimiento de obtención de elementos su-
perconductores, que comprenden una aleación del sistema
niobio-circonio, la cual contiene 10-90% atómico de cir-



conio y el resto de niobio; caracterizado porque tal aleación se somete a tratamiento térmico, a fin de aumentar en cantidad al menos una fase sólida, y se enfría luego para retener substancialmente la distribución de fases efectiva durante el calentamiento.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la aleación es de fase β substancialmente homogénea, y el tratamiento térmico se efectúa a una temperatura por lo menos 50°C más baja que las líneas de fase limitantes del extremo inferior del material primitivo de fase β pura.

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la aleación se elabora por lo menos una vez en frío hasta conseguir una reducción no inferior al 60%.

4) Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la aleación se elabora en frío antes del tratamiento térmico.

5) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el mencionado tratamiento térmico se efectúa a una temperatura no inferior a 300°C durante un periodo comprendido entre media hora y diez horas, y el material se enfría a razón de 30°C por minuto al menos después de tal tratamiento.

6) Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura no menor de 400°C.

7) Procedimiento de obtención de elementos su -



perconductores.

280744

Esta memoria consta de quince páginas escritas
por una sola cara.

BARCELONA, -6 SEP. 1962

P. A.

[Handwritten signature]

Handwritten signature

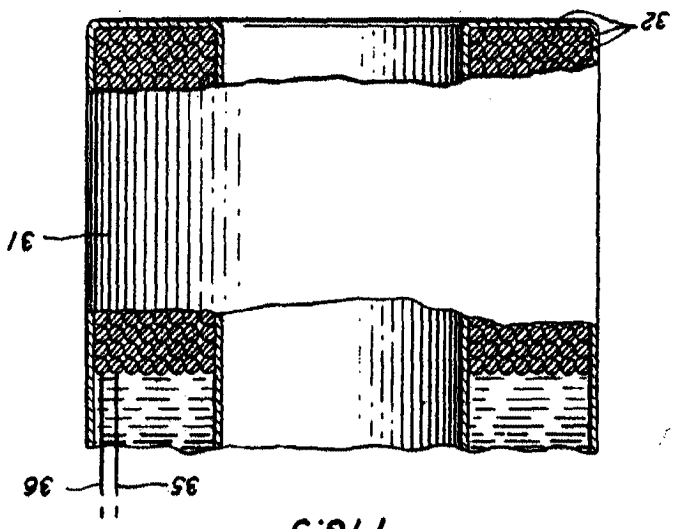


FIG. 5

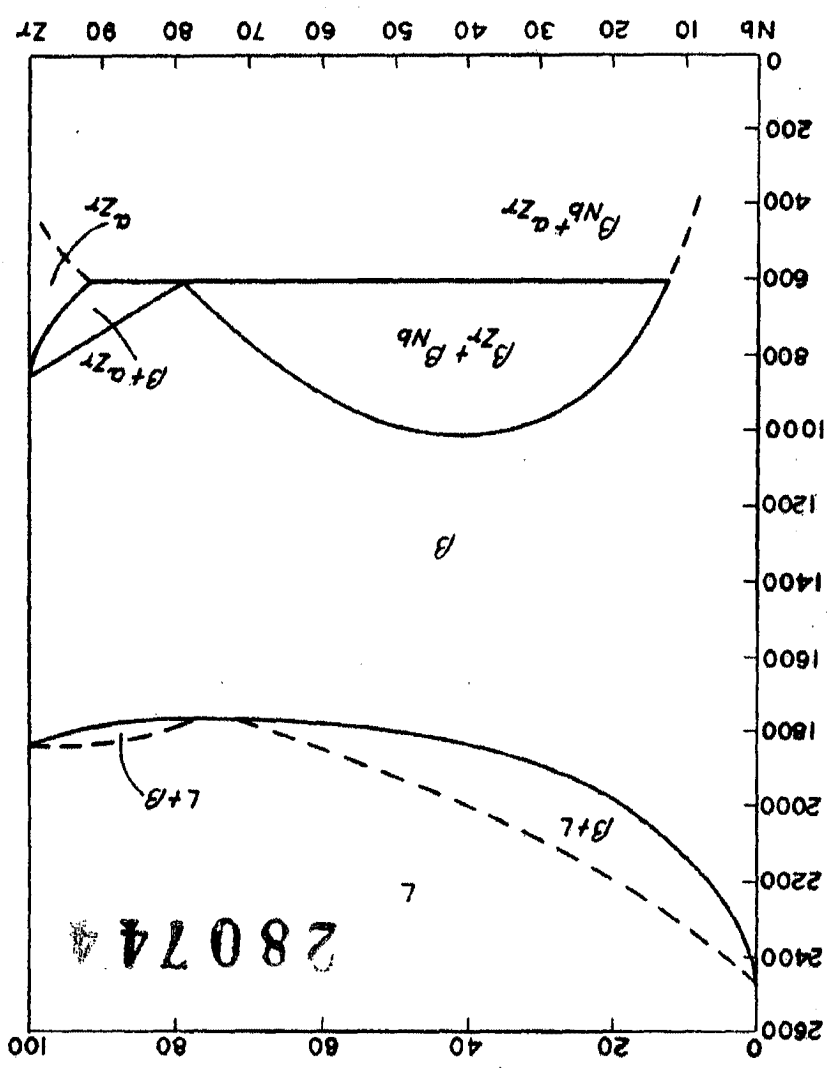


FIG. 1

280744



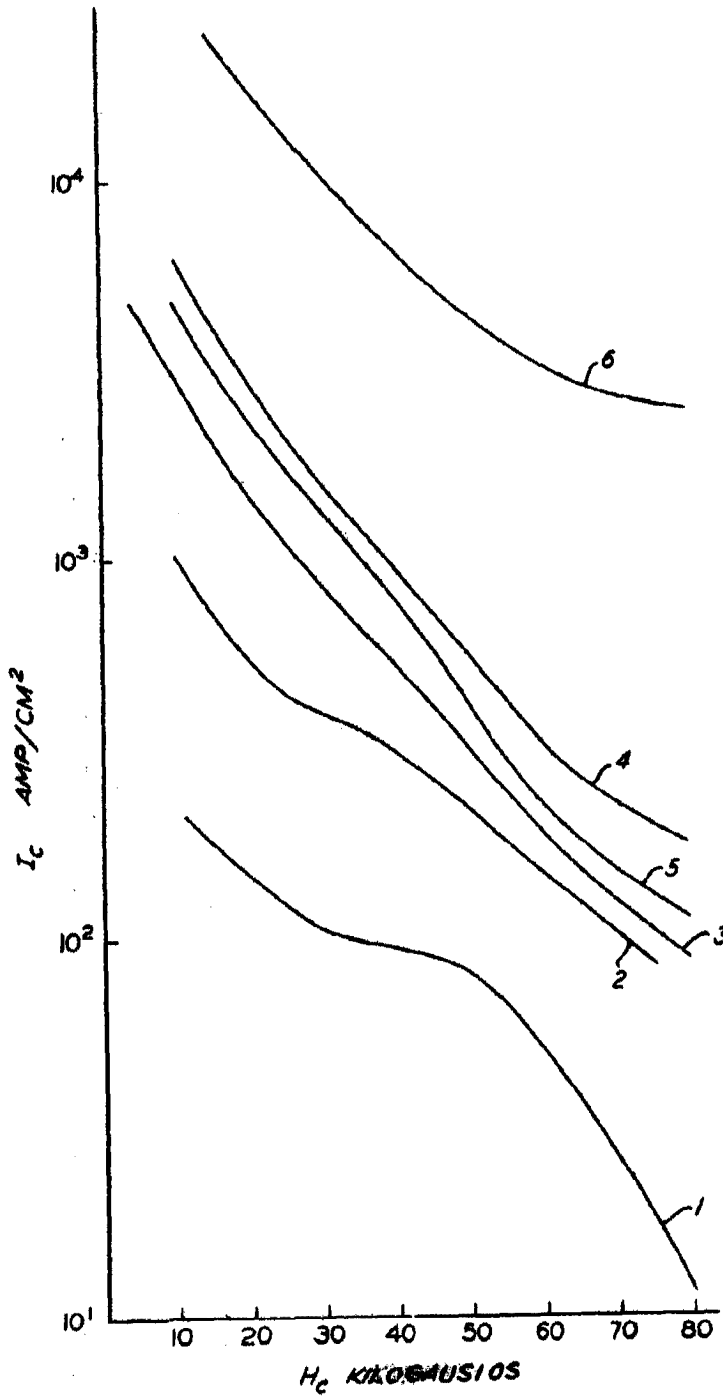
-B SE
4 HOURS HOVAL
Treuting-Wernick A-12

WESTERN ELECTRIC CO. INC.



280744

FIG. 2

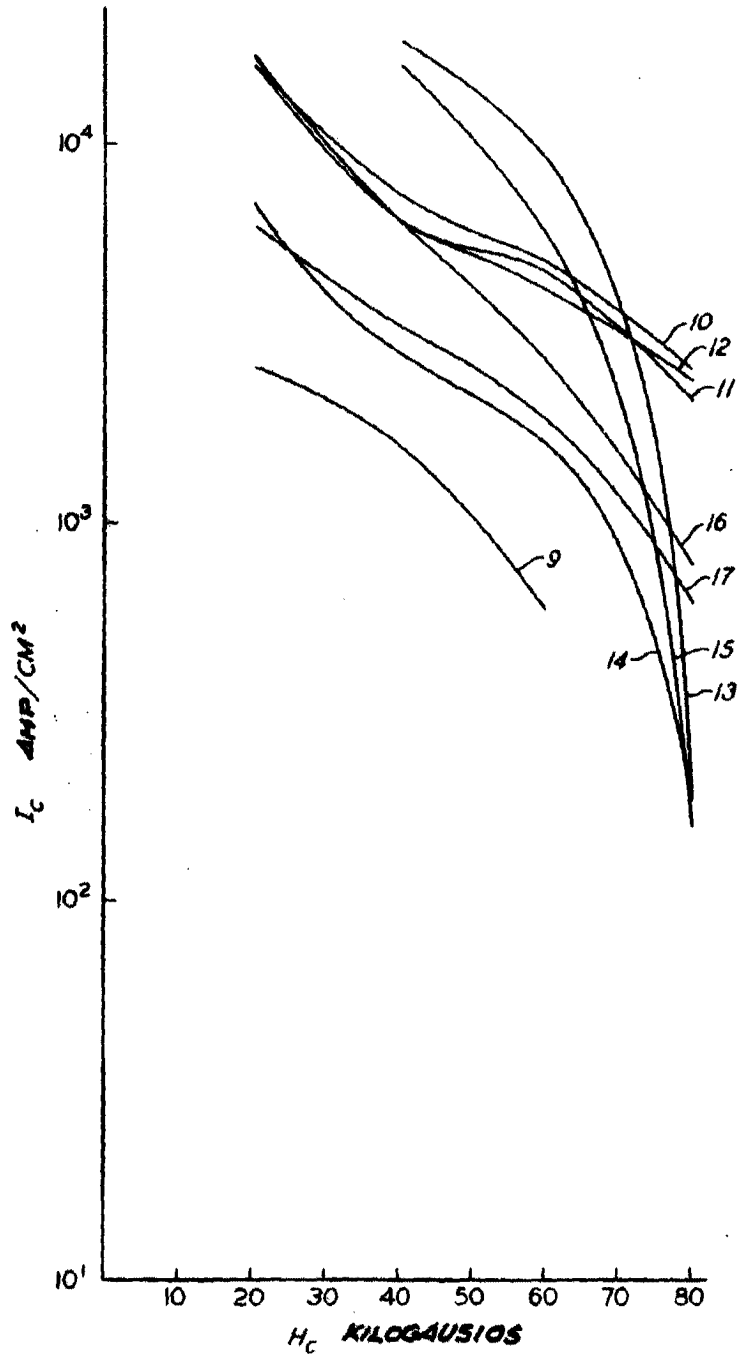


[Handwritten signature]



280744

FIG. 3

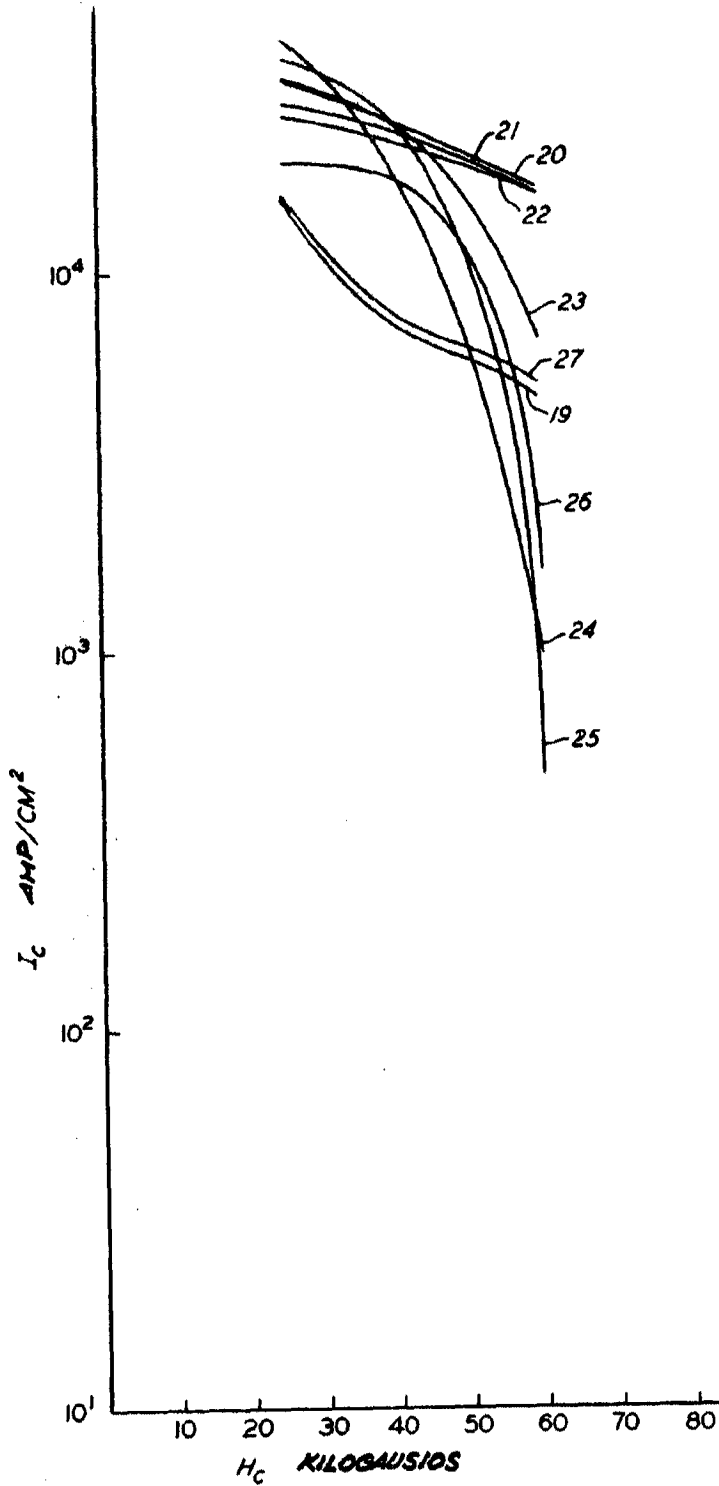


Messin



280744

FIG. 4



M. Wernick