

303961

11 SEP 1904



303961

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad -
norteamericana, establecida en East Pittsburgh, Pensilva-
nia, E.U.A., por:

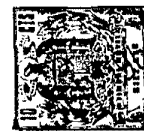
" METODO PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES CRIOGENAS DE LA
MATERIALES SUPERCONDUCTORES "

La presente invención se refiere a la preparación
de aleaciones superconductoras y, en particular, comprende
un método para mejorar las propiedades criógenas de alea-
ciones superconductoras, así como proporcionar nuevas alea-
ciones superconductoras.

5

Un objetivo importante de la investigación en -
aleaciones superconductoras es la mejora de la densidad -
de corriente crítica en campos magnéticos elevados. Los -
cambios en el contenido de la aleación, así como el uso de
diferentes constituyentes de la aleación, son formas median

10



te las que se han obtenido densidades de corriente crítica mejoradas. Sin embargo, al hacer tales cambios se cambian los problemas de producción, que pueden crear obstáculos insuperables para el uso de un material que, por otra parte, es prometedor. Según esto, es muy conveniente encontrar formas de mejorar las propiedades criógenas en aleaciones superconductoras de las que se sabe que se pueden utilizar en procedimientos de fabricación, o proporcionar propiedades criógenas mejoradas de tal forma que no se encuentren problemas en la utilización en procedimientos de fabricación.

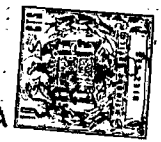
El principal objeto de la presente invención es proporcionar un método mediante el cual se pueden mejorar las propiedades criógenas de aleaciones superconductoras, mediante un método que se lleva fácilmente a la práctica y que no afecta de modo perjudicial a las propiedades mecánicas de los materiales, y en el que no son complicados los problemas de utilización en procedimientos de fabricación.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material superconductor mejorado.

La presente invención se basa en un método para mejorar las propiedades criógenas de materiales superconductores, que comprende liberar hidrógeno electrolíticamente sobre dicho material superconductor mientras dicho material está dispuesto como cátodo en un electrolito que libera hidrógeno, y recuperar el resultante material superconductor que ocluye hidrógeno.

La presente invención se basa también en un superconductor que comprende hidrógeno y una aleación de circonio-niobio en la que el circonio está presente en una

303961



cantidad de 15 a 60% en peso de la aleación, estando presente el hidrógeno en cantidad suficiente para proporcionar un volumen en el superconductor aproximadamente de 5 a 15% mayor que el de la aleación de circonio-niobio libre de hidrógeno.

5

La presente invención arranca del descubrimiento de que al introducir hidrógeno en materiales superconductores, como se describe más en particular más adelante, se produce un material superconductor que comprende los constituyentes metálicos e hidrógeno, y que tiene un volumen aumentado. Al determinar, por ejemplo, la densidad de corriente crítica del material superconductor antes y después de la adición de hidrógeno, se halla que tiene lugar un sorprendente aumento de la misma. Mas aún, puesto que la introducción de hidrógeno se puede realizar sobre el material superconductor después de que se ha elaborado hasta el estado deseado, es evidente que la pérdida de propiedades mecánicas, si es que la hay, no impide necesariamente el uso del material superconductor mejorado.

10

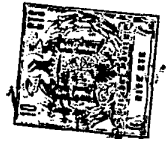
15

20

La presente invención se puede realizar, en general, con aleaciones y compuestos superconductores. Esto incluye aleaciones y compuestos de elementos superconductores, exotérmicos, que ocluyen hidrógeno. Estos elementos están en dos grupos. El primer grupo incluye titanio, vanadio, niobio, circonio, lantano, tántalo, torio y uranio, mientras que el segundo grupo incluye aluminio, cinc, galio, cadmio, indio, estaño, mercurio, talio y plomo. Los compuestos y aleaciones pueden estar compuestos por: (1) dos o más elementos cualesquiera del primer grupo; y (2) uno o más elementos del primer grupo con uno o más elementos -

25

30



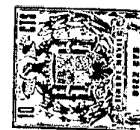
5 cualesquiera del segundo grupo. Más específicamente, los
materiales superconductores usados son las aleaciones cir-
conio-niobio en las que el circonio puede constituir apro-
ximadamente entre 10 y 65, y preferiblemente entre 15 y 50%
en peso, y el compuesto bimetálico de niobio y estaño, -
Nb₃Sn, puesto que con el primero de estos se puede fabri-
car fácilmente alambre fino u otras formas, y el último
tiene la densidad de corriente crítica más alta que se ha
conseguido antes de la presente invención. Estos materia-
10 les se pueden utilizar en las formas usuales que se emplean
actualmente en las aplicaciones de superconducción, prefi-
riéndose los alambres finos de diámetros del orden de 0,038
mm hasta 0,025 mm. Las formas se pueden conseguir por la -
manera usual de alear los metales, preferiblemente con una
15 pureza de por lo menos 99% en peso, y elaborar luego el ma-
terial resultante hasta el tamaño y forma finales por téc-
nicas actualmente conocidas, por ejemplo elaboración en ca-
liente y en frío con pasadas ligeras, empleando la última,
para mayor conveniencia, etapas intermedias de recocido.

20 Específicamente, se añade hidrógeno a un material
superconductor liberándolo electrolíticamente sobre el su-
perconductor, mientras el último constituye el cátodo de -
un sistema electrolítico. Según esto, se necesita un elec-
trolito que libere hidrógeno por electrolisis. Se puede -
25 usar en la presente invención cualquier electrolito que -
libere hidrógeno, pero se prefiere usar soluciones acuosas
de ácido mineral, como por ejemplo, ácido fluorhídrico, -
ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, y mez-
clas de los mismos. Preferiblemente se usa un electrolito
30 acuoso que tenga una concentración de ácido comprendida -



entre 5 y 25% en peso. Los parámetros usuales, tales como la constitución y concentración del electrolito, densidad de corriente y similares, hacen variar la eficacia del procedimiento de carga de hidrógeno, y no son independientemente críticos. Generalmente se utiliza una densidad de corriente del orden de 0,1 a 5 amperios por cm^2 de cátodo. Como será evidente para las personas versadas en la materia, las mejores condiciones de funcionamiento, así como la constitución del electrolito, estarán impuestas en gran parte por la aplicación específica y materiales que intervengan en cualquier procedimiento dado. El platino y acero inoxidable son los materiales preferidos para el ánodo de estas células, pero también se pueden usar otros materiales.

La cantidad de carga catódica que se puede conseguir en la práctica de la presente invención está limitada por el punto en que se alcanza la fragilidad del cátodo - superconductor, debido a la oclusión de hidrógeno. Desde luego, esto es una limitación práctica, en vez de una limitación que afecte a la capacidad de funcionamiento. Generalmente, la carga del cátodo se realiza en la medida suficiente para provocar un aumento de volumen del superconductor que se esté tratando igual a aproximadamente de 5 a 15%, o más, basado en el volumen original. Ha de observarse que el cambio de volumen se añade considerablemente a la deformación plástica de la matriz. Aunque se ha hecho referencia anteriormente a la adición de hidrógeno como si fuera un fenómeno de oclusión, se ha de entender que esto se ha hecho con fines de discusión, y que la presente invención no se ha de limitar por cualquier teoría relativa



a la naturaleza de la retención de hidrógeno. Sea cual sea la forma en que se retiene el hidrógeno, se producen nuevos materiales superconductores compuestos por hidrógeno y los dos metales. Estos materiales son estables en las condiciones ordinarias, y se espera que la estabilidad se conservará durante un cierto número de años.

Se usó un alambre estirado en frío de 0,25 mm de diámetro, que tenía una composición, en peso, de 25% de circonio y el resto de niobio. Este alambre se conectó como cátodo a una fuente de energía de corriente continua, y se dispuso en un electrolito formado por una mezcla ácida concentrada de, en peso, 1 parte de ácido fluorhídrico, 3 partes de ácido nítrico y 5 partes de ácido sulfúrico, habiéndose diluido con agua la mezcla ácida hasta formar una solución al 10% en peso. Como ánodo se usó un electrodo de platino. A continuación se cargó el cátodo con hidrógeno, según la presente invención, haciendo pasar corriente a través de la célula, con una densidad de corriente, medida en el cátodo, igual a 1 amperio/cm².

El método anterior se efectuó sobre varias muestras. Una primera muestra se cargó durante un total de 3 minutos bajo las condiciones anteriores. En otra experiencia se cargó una muestra durante un período de 6 minutos. Además, se cargó otra muestra durante dos ciclos de 3 minutos. Antes y después de cada ciclo de carga se determinó en cada muestra la densidad de corriente crítica (en amperios) para campos de 5 a 20 kilogauss. Los datos obtenidos son:

303961

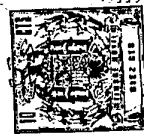


TABLA I

Muestra	Corriente crítica para un campo de (en - kilogauss)				
	5	10	15	20	
5	1. Sin cargar	78	50	41	39
	Carga de 3 min	82	55	46	44
	2. Sin cargar	76	50	42	40
	Carga de 6 min	98	66	56	52
	3. Sin cargar	77	50	41	39
	(1ª) carga de 3 min	82	54	45	43
	(2ª) carga de 3 min	93	65	54	50

10 Ha de observarse que estos ensayos fueron de naturaleza cualitativa más que cuantitativa, y que no se intentó producir la densidad de corriente más alta posible. Los datos anteriores demuestran notablemente que la carga del cátodo con hidrógeno produce un aumento significativo

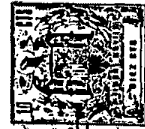
15 de la densidad de corriente crítica, para cada uno de los campos ensayados. En el campo de 20 kilogauss, y con 6 min de carga catódica, tuvo lugar un aumento de la densidad de corriente crítica igual a tanto como el 30%. Así, es evidente que la presente invención puede producir mejoras significativas en la densidad de corriente crítica de estos mate

20 riales.

Para determinar si la carga con hidrógeno destruía o no las propiedades mecánicas del material, se realizaron ensayos de ductilidad sobre la muestra cargada durante el

25 ciclo de 6 min. Se descubrió que se podía doblar hasta un radio por lo menos tan pequeño como 0,127 mm sin romperse. Luego se redujo en frío esta muestra, laminándola en forma de una cinta de 0,067 mm de espesor y 0,67 mm de anchura. Se volvió a determinar la corriente crítica (en amperios) -

30 para campos de 5 a 20 kilogauss. Además, una muestra del -



5 mismo alambre de 0,25 mm de diámetro que no se había carga
do, se redujo en frío de forma análoga y se determinó su -
corriente crítica (en amperios). Los datos obtenidos son:

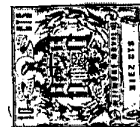
5 TABLA II

Muestra	Corriente crítica para un cam po de (en kilogauss)			
	5	10	15	20
4. Cinta laminada en frío de alambre original:				
Transversal	--	--	--	91
Normal	--	5	--	3
5. Cargado durante 6 min y laminado en frío:				
Transversal	--	--	140	140
Normal	19	10	9	15

15 Aunque el laminado en frío se realizó para ver
si el material cargado se podía seguir elaborando, se ob-
servó con sorpresa que se habían conseguido más mejoras -
notables de la corriente crítica, tal como lo muestran -
los datos anteriores. Los valores transversales de la su-
perficie laminada se deben comparar con los de la muestra
20 2 de la Tabla I. Así, la presente invención proporciona -
un método adicional mediante el que se pueden obtener ma-
teriales superconductores con densidad de corriente críti-
ca mejorada.

25 La carga con hidrógeno de los otros materiales
superconductores se realiza de la misma forma general, -
pero con las variaciones adecuadas de la composición del
electrolito, para evitar un ataque innecesario sobre el cá-
todo superconductor. Ha de observarse que incluso el Nb₃Sn,
el material que tiene la densidad de corriente crítica más
30 alta que se conoce, se puede mejorar según los presentes -

303961



descubrimientos, esto es, cargándolo catódicamente con hi
drógeno en un electrolito de ácido mineral acuoso.

Por la anterior discusión y descripción, es evi
dente que se proporciona un método notablemente sencillo
y eficaz mediante el que se puede mejorar la densidad de
5 corriente crítica de un material superconductor.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en E.U.A., con fecha 30 de septiembre de 1.963,
bajo el número 312.309, se acoge a los beneficios del ar
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se
15 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten
te de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien
tes:

1.- Método para mejorar las propiedades crióge-
20 nas de materiales superconductores, que comprende liberar
electrolíticamente hidrógeno sobre dicho material supercon
ductor, estando dicho material dispuesto como cátodo en -
un electrolito que libera hidrógeno, y recuperar el mate-
25 rial superconductor resultante que ocluye hidrógeno.

2.- Método según el punto 1, en el que el mate-
rial superconductor está compuesto por al menos un miembro
seleccionado del grupo que consta de titanio, vanadio, -
niobio, circonio, lantano, tántalo, torio y uranio, y un
miembro distinto perteneciente al grupo que consta de cada



uno de los miembros del grupo anterior y aluminio, cinc, galio, cadmio, indio, estaño, mercurio, talio y plomo.

3.- Método según el punto 2, en el que dicho material superconductor es una aleación bimetálica que comprende de 10 a 65% en peso de circonio, y el resto de niobio.

4.- Método según el punto 3, en el que dicha aleación bimetálica está en forma de alambre, y se carga con hidrógeno hasta que su volumen aumenta hasta aproximadamente 15%.

5.- Método según el punto 4, en el que la aleación de circonio-niobio cargada se elabora después en frío para aumentar más sus propiedades criógenas.

6.- Mejoras introducidas en la fabricación de materiales superconductores caracterizadas porque los mismos comprenden hidrógeno y una aleación de circonio-niobio, en la que el circonio está presente en una cantidad comprendida entre 15 y 60% en peso de la aleación, estando presente el hidrógeno en cantidad suficiente para proporcionar un volumen en el superconductor igual a aproximadamente de 5 a 15% mayor que el de la aleación de circonio-niobio libre de hidrógeno.

7.- Método para mejorar las propiedades criógenas de materiales superconductores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

303961



cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a má
quina por una sola de sus caras.

Madrid,

21 SEP. 1964

5

P.A.

Arta

303961

RAP. *M. Am*