

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 N.º de publicación: **ES 2 075 843**

⑤1 Int. Cl.⁶: H01L 39/14

①2

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **89121306.8**

⑧6 Fecha de presentación : **17.11.89**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **0 369 464**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.90**

⑤4 Título: **Método de producción de un hilo superconductor cerámico.**

③0 Prioridad: **18.11.88 JP 292210/88**
04.10.89 JP 259828/89

④5 Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.10.95

④5 Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.10.95

⑦3 Titular/es: **Sumitomo Electric Industries, Ltd.**
5-33, Kitahama 4-chome,
Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541, JP

⑦2 Inventor/es: **Onishi, Masashi, c/o Yokohama**
Works of Sumito Electric Ind., Ltd.;
Kohgo, Takashi, c/o Yokohama Works of
Sumito Electric Ind., Ltd.;
Ohsugi, Tetsuya, c/o Yokohama Works of
Sumito Electric Ind., Ltd. y
Tanaka, Gotaro, c/o Yokohama Works of
Sumito Electric Ind., Ltd.;

⑦4 Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Método de producción de un hilo superconductor cerámico.

Antecedentes de la invención.**Campo de la invención**

La presente invención relata un método de preparación de hilo superconductor cerámico. Más particularmente, relata un método de preparación de un hilo superconductor cerámico a partir de material vítreo de óxidos metálicos, obtenido por fundido-templado de un óxido metálico de composición química capaz de convertirse en un superconductor cerámico.

Descripción de la técnica anterior

La producción del hilo superconductor cerámico ha sido muy difícil, debido a la fragilidad del material. Hasta ahora, el hilo solamente se forma por el llamado "*método del recubrimiento de metal noble trefilado*", en el cual, una composición de óxido superconductor es sinterizado preliminarmente, compactado en un recubrimiento de metal noble o tubo, tal como plata en forma fina pulverizada. El tubo se trata, trabajando en frío, para formar un hilo trefilado de material sinterizado, seguido por tratamiento térmico, para dar un hilo superconductor. En este método el tubo, puede eliminarse si es posible, con disolventes químicos.

De acuerdo con el método anterior, el uso de un tubo de metal noble no sólo es costoso, sino que también limita la longitud del hilo resultante. Además, la continuidad del polvo sinterizado, es responsable de la ruptura durante el tratamiento en frío, haciendo difícil el trefilado del hilo y provocando la baja flexibilidad del hilo resultante. Lo que es más, el recubrimiento del metal noble es responsable del insuficiente suministro de oxígeno durante el tratamiento térmico, que juega un papel importante en la preparación de cerámicas superconductoras.

El documento IEEE Transaction on magnetic Vol 25, n° 2, Marzo 1983, pp. 2150-2153, T. Komatsa et al., IEEE, New York, U.S., & Applied superconductivity conference; 21st Agosto 1988, San Francisco, U.S., describe que para una cerámica B: Bi-Ca-Sr-Cu-O se puede utilizar un método de fundido templado para formar fibras.

Sumario de la invención

Se ha hecho un gran esfuerzo para resolver el problema anterior, de los antecedentes de la invención, y se ha conseguido.

La presente invención, está ante todo dirigida a un método de preparación de hilo cerámico superconductor, el cual comprende los pasos, a) mezclar homogéneamente un óxido metálico formado por una composición química que comprende Bi, Sr, Ca, y Cu capaz de convertirse en un superconductor cerámico; templado del fundido para formar un vidrio b) trefilado del vidrio a una temperatura correspondiente a una viscosidad de $10^6 - 10^4$ poises del vidrio c) tratamiento térmico del vidrio trefilado para convertirlo en un hilo superconductor, y recubrimiento del hilo superconductor con un metal.

La presente invención se comprende mejor, a partir de la descripción detallada dada más adelante y los esquemas que la acompañan, dados

sólo a modo de ilustración y que no restringen la presente invención.

Otro intento de aplicación de la presente invención se comprenderá a partir de la descripción detallada dada más adelante. Sin embargo, se debería entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican el método preferido de la invención, sólo se dan a modo de ilustración. Tanto los cambios como las modificaciones de la invención, que se definen en el apartado de las reivindicaciones, se entenderán perfectamente a partir de esta descripción detallada.

Breve descripción de los esquemas

Figura (1).- es una vista de una sección del alzado de un trefilador como sistema de trabajo ilustrado esquemáticamente para explicar la siguiente invención.

Figura (2).- es una vista en perspectiva de un montaje de un recubrimiento metálico y un hilo prensado.

Descripción de la realización preferente

Se conocen varios sistemas de óxidos superconductores, por ejemplo el sistema-Ta etc, y el presente proceso será aplicable a ellos. Sin embargo, la presente invención, explicará más concretamente lo referente a la producción de un hilo del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O (referidos posteriormente como sistema A) y el sistema Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O (referido posteriormente como sistema B) en el cual parte del Bi en el sistema A es reemplazado por Pb.

La composición química del óxido metálico que es capaz de convertirse en el superconductor cerámico usado en la presente invención puede ser algún compuesto químico que aporte átomos de oxígeno o mezcla de ellos, para llegar a ser un superconductor una vez convertido en una cerámica y sometido a tratamiento de superconductor. Los compuestos químicos y su proporción, están de acuerdo con los obtenidos para el sistema de óxido superconductor. Esto no limita la composición usada en los sistemas A y B ejemplificados, que incluyen una mezcla seleccionada en la combinación deseada de Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , y CuO . La preferible relación molar de compuesto químico es por ejemplo, $2(\text{BiO}_{1.5} + \text{PbO}) : 2(\text{SrCO}_3) : 2(\text{CaCO}_3) : 3(\text{CuO})$ para el sistema A y $1.6(\text{BiO}_{1.5}) : 0.4(\text{PbO}) : 2(\text{SrCO}_3) : 2(\text{CaCO}_3) : 3(\text{CuO})$ para el sistema B, y la relación se mantiene como peso atómico del metal en el sistema superconductor resultante. De acuerdo con la presente invención, el sistema B se usa preferiblemente y Bi puede ser reemplazado en un peso atómico superior a 35% y preferiblemente en un rango de 10 a 35% en Pb.

La composición química es fundida en un crisol por calentamiento a temperatura mayor al punto de fusión de la composición. El crisol usado es un material refractario, tal como la alúmina, magnesia u otro óxido metálico y combinación de ellos o metales nobles tales como platino, oro y otras aleaciones resistentes al calor. Entre ellos, el crisol de alúmina es el preferido. La temperatura usada no es mayor de 400°C por encima del punto de fusión de la composición, evitando

la evaporación de los ingredientes esenciales teniendo una presión de vapor comparativamente alta y fusión del material de crisol o sus componentes.

En la preparación de los siguientes sistemas de óxidos superconductores, ejemplificados, la temperatura es preferiblemente de $1150 \pm 100^\circ\text{C}$. El proceso de fusión se continúa hasta la descomposición de la composición química y se obtiene un fundido homogéneo. En el caso de los siguientes sistemas, es tiempo suficiente con una hora. Si la composición contiene carbonatos, debe ser primeramente calcinado por encima de 800°C para eliminar el carbono.

Este fundido preparado, se temple para formar el vidrio. El templado, se lleva a cabo simplemente por colado del fundido en una lámina de metal, como una lámina de hierro a temperatura ambiente hasta formar un vidrio que se puede utilizar en el siguiente paso de trefilado. El vidrio puede fabricarse, si es posible, bajo presión del fundido colado entre dos placas de metal.

El vidrio cortado preferiblemente en forma de varilla o láminas, es trefilado para obtener un hilo de vidrio de las dimensiones deseada. El paso se explicará en los esquemas correspondientes.

Como muestra la Figura (1), el vidrio 1, se fija por debajo en el extremo del vástago del troquel y se inserta en un tubo de cuarzo 3, rodeado de un calentador 4, cuando el vástago 2, baja mediante un transmisor de dirección 5, el vidrio 1 fijado al vástago 2, se calienta mediante el calentador 4 hasta reblandecerse llevándose a cabo el templado. Un hilo trefilado 6, se enrolla en una bobina 8 vía una polea. Aunque la temperatura usada puede ser diferente dependiendo de cada sistema óxido, se recomienda una temperatura correspondiente a la viscosidad del vidrio reblandecido en el rango de 10^6 - 10^4 poises, el cual determina las dimensiones del hilo en la forma deseada, por ejemplo una lámina delgada.

Seguidamente, el hilo de vidrio trefilado, se somete a tratamiento térmico para hacerlo superconductor, esto es, hasta recrystalizar. Este paso tiene lugar bajo las siguientes condiciones. El hilo de vidrio, se mantiene a la temperatura de formación del núcleo del cristal o a una temperatura que haga la relación de formación del núcleo del cristal máxima (posteriormente referida como primer paso de calentamiento), durante más de 1 hora, y a la temperatura de crecimiento del cristal o a la temperatura que haga la relación de crecimiento del cristal máxima durante más de 20 horas (referido posteriormente como segunda etapa de calentamiento). En los sistemas de ejemplos A y B, la primera etapa de calentamiento, se da a una temperatura correspondiente a la viscosidad del vidrio en un rango de 10^{11} a 10^{12} poises, y alrededor de 420°C a 430°C .

Por otra parte, aunque la temperatura de la segunda etapa del calentamiento es diferente según la composición del sistema, suele ser de 800°C a 870°C . La primera etapa de calentamiento se puede eliminar, y el hilo de vidrio puede sufrir sólo la segunda etapa de calentamiento. Además, estos tratamientos térmicos, se pueden llevar a cabo en atmósfera saturada de

vapor que aporte átomos de oxígeno, tal como PbO. Además, la plata (Ag) facilita la formación del núcleo y no influye en la superconductividad (Jpn. J. Appl. Phys. Letter, 52(19), 9 Mayo 1988) por lo que se puede añadir a la composición química inicial para acelerar la formación del núcleo del cristal que ocurre en esta etapa.

En el método, de la presente invención, se incluyen además, los siguientes pasos incluyendo sólo o en combinación el recubrimiento con un metal como plata aplicando presión, y/o sometiendo el hilo cerámico superconductor resultante al tratamiento térmico de 800°C a 870°C incrementando sus propiedades.

El recubrimiento del metal, se lleva a cabo alrededor de toda la superficie del hilo cerámico, realizando una inserción en un tubo del metal, sumergiéndolo en un baño líquido del metal y recubriendo con tira(s) del metal.

La presión aplicada es preferiblemente de $1000\text{Kg}/\text{cm}^2$, sobre el hilo superconductor trefilado con o sin recubrimiento metálico, por laminación u otros métodos de presión. La Figura (2), muestra como ejemplo un hilo (21) incluido entre dos láminas de plata (22) y (23) para ser sometido a presión, formando ángulo recto con el plano. Los efectos de la presión incrementan la ruptura del cristal del hilo.

El tratamiento térmico, se lleva a cabo de nuevo sobre un hilo superconductor, siendo sometido a otros tratamientos. Esto se lleva a cabo según la segunda etapa de calentamiento. La combinación de la presión y el tratamiento térmico, es aconsejable y se lleva a cabo de forma que el tratamiento térmico se efectúe sobre el hilo después de ser prensado. Dicho tratamiento, se puede repetir muchas veces, y es capaz de incrementar significativamente la J_c del hilo cerámico superconductor que resulta.

Según la presente invención, los inconvenientes de la técnica anterior, se pueden obviar. Esto es, el paso fundido-templado permite fabricar un hilo de vidrio largo con la continuidad y dimensiones deseadas, por ejemplo, grosor deseado, flexibilidad y procesabilidad. El tratamiento térmico se lleva a cabo, en una atmósfera donde el oxígeno puede entrar o salir libremente y por lo tanto, evita la falta de átomos de oxígeno en el superconductor cerámico resultante. También el tratamiento térmico permite obtener un hilo cerámico de alta densidad con un alto valor de J_c usando un óxido vítreo amorfo y con una densidad teórica comparable con el uso de un óxido sinterizado por la técnica anterior. El hilo cerámico superconductor, obtenido según la presente invención se espera que pueda ser aplicado a sistemas de transferencia o imanes.

La invención se explica con más detalle con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Una composición química, se preparó mezclando homogéneamente Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 y CuO en forma de polvo, hasta una relación de pesos atómicos Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:O 1.6:0.4:2:2:3. La composición fue fundida a la temperatura de 1150°C durante 40 minutos en un crisol de alúmina. El fundido homogéneo resultante fue colado sobre una lámina de hierro,

cubierto por otra lámina de hierro y prensado en un placa de vidrio con un espesor de 2mm. La lámina de vidrio se cortó en las dimensiones de 5cm de ancho y 7cm de largo, fijado longitudinalmente al final del vástago del troquel en el trefilador que se muestra en la Figura(1). La lámina de vidrio es trefilada a temperatura de 435°C en el calentador para obtener 1.5mm de ancho, 100 μ m de espesor y 10mm de largo, la cual tiene una flexibilidad tal que puede ser enrollado en un mandril 10mm de diámetro.

El hilo se somete a tratamiento térmico en un horno, calentando a 430°C durante 4 horas y en un segundo paso se somete a 800°C durante 60 horas.

Este hilo cerámico superconductor, tiene propiedades superconductoras a una temperatura crítica $T_c(R=0) = 86$ K y la densidad de corriente crítica $J_c=100$ A/cm² (a 77K en campo magnético cero) como se determina en el método convencional del ensayo de cuatro puntas.

Ejemplo 2

El ejemplo 1 se repitió demostrando que el primer paso de calentamiento fue más efectivo a 423°C durante 4 horas y el segundo paso fue a 860°C durante 100 horas.

El hilo obtenido tenía 1.5mm de ancho, 100 μ m de espesor y 10m de largo, con una flexibilidad tal que puede ser enrollado en un mandril de 10mm de diámetro, y una $T_c(R=0)=101$ K y $J_c=100$ A/cm² (77K, campo magnético cero).

Ejemplo 3

El ejemplo 1 se repitió, con una composición química que se preparó añadiendo Ag₂O a la composición química del ejemplo 1 en cantidad de 20% en peso. El mismo procedimiento se repite dos veces, y se obtiene dos hilos cerámicos (A y B), ambos con 15mm de ancho, 100 μ m de espesor y 10 m.

Además, los hilos tenían una flexibilidad tal que podían ser enrollados en un mandril de 10mm de diámetro.

Las propiedades superconductoras que se determinan se muestran a continuación:

Hilo A: $T_c(R=0)=87$ K, $J_c=250$ A/cm² (77K, campo magnético cero)

Hilo B: $T_c(R=0)=102$ K, $J_c=250$ A/cm² (77K, campo magnético cero)

El incremento de la densidad de corriente crítica, J_c , comparada con la del hilo obtenido en el ejemplo 1 se atribuye a la adicción de Ag, lo que acelerara la formación del cristal y forma una película delgada más densa.

Ejemplo 4

El ejemplo 1 se repitió omitiendo el primer paso de calentamiento y el segundo paso se efectuó de tal forma que la cinta se calentó directamente desde temperatura ambiente a 820°C y a esta temperatura por 60 horas en el calentador.

Las propiedades que se obtienen para este hilo son las siguientes: $T_c(R=0)=40$ K, $J_c=10$ A/cm² (4.2 K, campo magnético cero).

Las propiedades son inferiores comparadas

con las obtenidas en los ejemplos 1 y 2, pero se obtiene suficiente superconductividad.

Ejemplo 5

El ejemplo 4 se repitió, siendo la temperatura y el tiempo de la segunda etapa de calentamiento de 860°C y 100 horas.

Las propiedades que se obtiene son las siguientes: $T_c(R=0)=80$ K, $J_c=10$ A/cm² (77K, campo magnético cero).

Ejemplo 6

El hilo superconductor cerámico obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, se intercaló entre dos chapas de plata de 30 μ m de ancho y 300 μ m de espesor, aplicando una presión de 20 ton/cm² (como muestra la Figura (2)). Entonces el hilo se trató térmicamente a 850°C durante 50 horas. La combinación de la presión y el tratamiento térmico se repitió una vez más.

La densidad de corriente crítica que se obtiene para el hilo es mayor que 3500A/cm² a 77K, en campo magnético cero.

Ejemplo 7

El ejemplo 1 se repitió calcinando previamente la composición química a 800°C durante 10 horas. Pulverizada y bien mezclada, el tiempo de fundido fue 20 minutos y el segundo calentamiento fue efectuado a 860°C durante 240 horas.

Las propiedades que se obtienen para el hilo son: $T_c(R=0)=68$ K, $J_c=51$ A/cm² (4.2K, campo magnético cero).

Ejemplo 8

El ejemplo 1 se repitió con una temperatura de fundido de 1300°C.

Las propiedades que se obtienen del hilo son las siguientes: $T_c(R=0)=28$ K, $J_c=2$ A/cm² (4.2K).

Las propiedades son inferiores comparadas con las obtenidas en el ejemplo 1, esto es probablemente resultado de una alteración del sistema por contaminación del crisol a una alta temperatura de fusión.

Ejemplo 9

El ejemplo 1 se repitió mezclando homogéneamente la composición química Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃ y CuO en forma de polvo y con la relación de pesos atómicos Bi:Sr:Ca:Cu:2:2:2:3.

Las propiedades que se obtienen del hilo son las siguientes: $T_c(R=0)=32$ K, $J_c=1$ A/cm² (a 4.2K).

Ejemplo 10

El hilo superconductor cerámico obtenido en el ejemplo 1 fue tratado térmicamente a 423°C durante 4 horas (primer calentamiento) y después a 840°C durante 100 horas (segundo calentamiento) en atmósfera saturada de vapor de PbO.

Las propiedades obtenidas para el hilo son: $T_c(R=0)=107$ K, $J_c=200$ A/cm² (77K, campo magnético cero).

A partir de la invención descrita es obvio que ésta se puede variar de distintas formas. Tales variaciones no se pueden considerar como una desviación de la invención, como se define en el apartado de las reivindicaciones, y estas modificaciones es obvio que se pueden incluir en el apartado de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un hilo superconductor cerámico comprende los pasos:

- a) fundido homogéneo de un óxido metálico de composición química que comprende Bi, Sr, Ca y Cu, capaz de convertirse en una cerámica superconductora y templado del fundido para formar un vidrio,
- b) trefilado del vidrio a una temperatura correspondiente a una viscosidad del vidrio de 10^6 - 10^4 poises,
- c) tratamiento térmico del vidrio trefilado, para convertirse en un hilo superconductor, y
- d) recubrimiento del hilo superconductor cerámico con un metal.

2. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde el metal es plata.

3. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde dichos pasos comprenden además el siguiente paso:

- e) aplicación de presión al hilo cerámico superconductor para provocar la fragmentación del cristal.

4. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde dichos pasos comprenden además el paso siguiente:

- f) el hilo cerámico superconductor se somete a tratamiento térmico para incrementar la superconductividad.

5. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde se combinan los siguientes pasos:

- d) recubrimiento del hilo cerámico superconductor con un metal,
- e) aplicación de presión al hilo cerámico superconductor para provocar la fragmentación del cristal y
- f) tratamiento térmico del hilo cerámico superconductor para incrementar la superconductividad.

6. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 5, donde la combinación de los pasos se repite varias veces.

7. Un método de producción de un hilo ce-

rámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde la temperatura de fusión en el paso a), no es mayor que 400°C por encima del punto de fusión de la composición química.

8. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde el fundido se lleva a cabo en un crisol de alúmina, magnesia u otro material refractario, o de platino, oro o una aleación de ellos, resistente al calor.

9. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde el óxido metálico contenga una mezcla de compuestos que aporten átomos de oxígeno, y metales de Bi, Pb, Sr, Ca y Cu para formar el hilo cerámico superconductor de un sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, o de un sistema (Bi más Pb)-Sr-Ca-Cu el cual contiene Pb en un peso atómico superior al 35% de Bi más Pb.

10. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 9, donde los sistemas contienen el metal en relación de pesos atómicos de (Bi más Pb):Sr:Ca:Cu = 2:2:2:3, donde el Pb puede estar ausente o presente por encima del 35% de Bi más Pb.

11. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 10, donde el Pb está presente en el sistema de 10 a 35% de Bi más Pb.

12. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 10, donde dicho fundido se lleva hasta 1500°C $\pm$ 100°C.

13. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, según la cual el templado se lleva a cabo mediante el colado del vidrio en un lámina metálica a temperatura ambiente.

14. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 1, donde dicho tratamiento térmico, se hace a una temperatura a la que se haga máxima la relación de formación del cristal en el vidrio por un tiempo suficiente.

15. Un método de producción de un hilo superconductor cerámico, según la Reivindicación 1, donde dicho tratamiento térmico se lleva hasta una temperatura que hace máxima la relación de formación del núcleo del cristal en el vidrio, y que hace máxima la relación de formación de cristal en el vidrio durante el tiempo suficiente.

16. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor según la Reivindicación 11, donde dicho tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera saturada de vapor de PbO añadido a la composición química correspondiente al sistema.

17. Un método de producción de un hilo cerámico superconductor, según la Reivindicación 11, donde la composición química contiene plata en una cantidad suficiente para acelerar la formación del núcleo de cristal.

18. Un método según la Reivindicación 9, donde la composición química contiene los elementos de un carbonato metálico, que es previa-

mente calcinado alrededor de 80°C para eliminar el carbono que contiene.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

Fig. 1

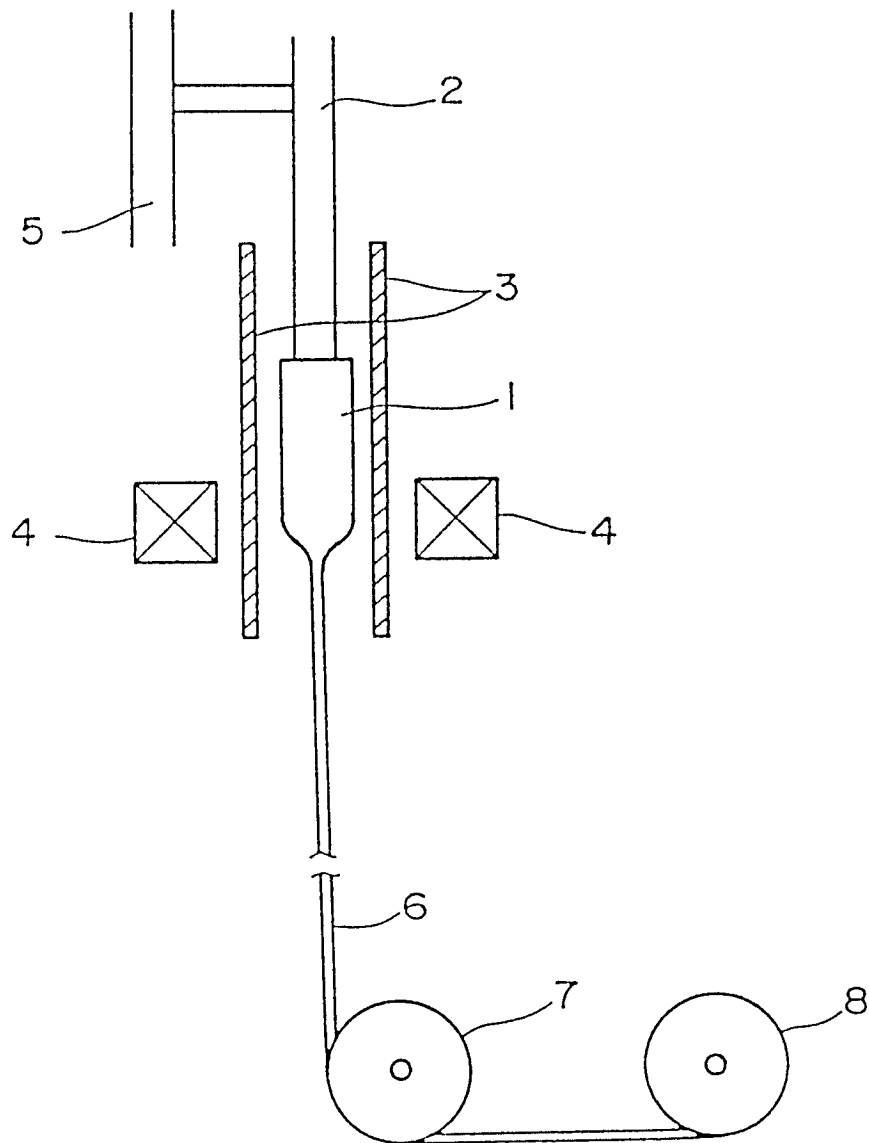


Fig. 2

