



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 147 488**

②① Número de solicitud: 009701037

⑤① Int. Cl.⁷: C30B 13/24

①②

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación: **14.05.1997**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2000**

④③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.09.2000

⑦① Solicitante/s: **Consejo Superior de
Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad de Zaragoza**

⑦② Inventor/es: **Angurel Lambán, Luis Alberto;
Díez Moñux, Juan Carlos;
Estepa Millán, Luis Carlos;
Fuente Leis, Germán Francisco de la;
Navarro Linares, Rafael y
Peña Torre, José Ignacio**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de preparación de materiales superconductores texturados obtenidos por fusión zonal inducida por láser.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de preparación de materiales superconductores texturados obtenidos por fusión zonal inducida por láser.

Se obtienen materiales de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, a partir de una cerámica y mediante un sistema de fusión zonal por láser, que incluye: una cámara de crecimiento estanca, donde se encuentran alojadas dos extensiones mecánicas que hacen de soporte del sistema de movimiento de traslación y rotación de ejes; dos ventanas distintas, de cuarzo y de seleniuro de cinc, que permiten el paso de dos láseres acoplados a la cámara, uno de Nd:YAG y otro de CO₂. Cada láser se enfoca sobre la preforma de dos o más formas distintas. Las preformas se sujetan sobre los ejes con diversos tipos de mordazas comerciales de tamaño muy reducido. Estos materiales por su microestructura texturada les hace útiles en aplicaciones como barras de alimentación, componentes para limitadores de corriente, filtros de red, etc.

ES 2 147 488 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de materiales superconductores texturados obtenidos por fusión zonal inducida por láser.

Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con la preparación de materiales superconductores con estructura granular (microestructura) alineada preferentemente a lo largo de un eje principal mediante una técnica de fusión zonal inducida por láser. Su utilización principal es en el sector de la electrotecnia y sus principales aplicaciones como barras de alimentación para sistemas superconductores que necesitan funcionar a temperaturas inferiores a 77 K, como componentes para limitadores de corriente, filtros de red de potencia, elementos para levitación magnética, etc.

El desarrollo de aplicaciones a nivel tecnológico basadas en superconductores de alta temperatura (SAT) ha estado muy limitado por el carácter policristalino y las propiedades intrínsecas de estos materiales. Son materiales con longitudes de coherencia en torno a unos pocos nanómetros y, en consecuencia, defectos con estos tamaños son capaces de deteriorar de forma muy acusada la corriente crítica que puede transportar el material. Por otra parte, estos materiales presentan una alta anisotropía en sus propiedades intragranulares asociada a la propia anisotropía en su estructura cristalina, en la que cabe destacar la existencia de planos de CuO, paralelos a los planos ab de la estructura cristalina. Los portadores superconductores están asociados a estos planos, y por este motivo la densidad de corriente crítica que puede circular por los planos ab puede llegar a ser dos órdenes de magnitud superior a la que circula a lo largo del eje c.

Estado de la técnica

Estos hechos permiten comprender que para desarrollar una aplicación en la que se haga uso de materiales SAT sea necesario poder controlar su microestructura y conseguir con ello una serie de objetivos: En primer lugar los granos superconductores deben orientarse de forma que sus planos ab se alineen en la dirección en la que se desea que circule la corriente, en segundo lugar, es necesario mejorar las uniones entre los granos, incrementando su superficie y controlando las aparición de fases no superconductoras, y finalmente, el material debe poseer suficiente rigidez mecánica para soportar la manipulación y esfuerzos a los que se somete en condiciones de trabajo, en cualquiera de los dispositivos criogénicos ya mencionados.

Entre los diferentes métodos de texturado empleados con SAT pueden distinguirse dos grandes grupos: Por una parte, métodos termomecánicos con el fin de lograr materiales con altas longitudes y por otra, métodos en los que se textura induciendo gradientes de temperatura, ∇T . En el primer caso el polvo superconductor se introduce dentro de un tubo metálico, generalmente de plata, y mediante sucesivos pasos de trefilado y laminación se transforma en una cinta de varios metros de longitud. Generalmente es necesario realizar varios tratamientos térmicos intermedios en los que se curan las grietas inducidas entre los granos y se va formando la fase superconductor

adecuada.

Entre los segundos es muy común el utilizar hornos en los que se generan unos perfiles de temperatura con el fin de obtener un gradiente ∇T controlado sobre la muestra. Estos gradientes suelen ser pequeños y ello se traduce en la necesidad de usar largos tiempos de procesado [S. Jin and C.W. Chu, "Processing and Properties of High T_c Superconductors". S. Jin, ed., World Scientific, Singapore, 1993]. Una segunda alternativa es utilizar las técnicas de Fusión Zonal [ver por ejemplo, W.G. Pfann, "Zone Melting", John Wiley and Sons, New York 1958, y J.S. Shah, "Crystal Growth", B Pampling, Ed., Pergamon, Oxford, 1991], en donde el objetivo es inducir en la muestra un volumen fundido, que se mantiene por tensión superficial, y moverlo con velocidad constante a lo largo de la muestra. Estos tipos de técnicas habían sido utilizadas muy frecuentemente con anterioridad en otros materiales con el fin de distribuir impurezas o bien para obtener monocristales de alta pureza. Esas aplicaciones son la base de muchos procesos industriales.

Entre los procesos de Fusión Zonal se encuentra el utilizado en esta invención: La Fusión Zonal Inducida por Láser (LFZ), en donde el ∇T se induce utilizando radiación láser. Gasson y Cockayne "J. Mater. Sci., 5 (1970) 100" desarrollaron por vez primera un sistema LFZ para el crecimiento de monocristales de óxidos metálicos refractarios, y posteriormente han aparecido revisiones científicas del trabajo realizado con esta técnica, utilizando otros sistemas para producir materiales con posibles aplicaciones en el campo de la tecnología láser y óptica, tal y como es el caso de R. S. Feigelson en "J. Cryst. Growth, 79 (1986) 669". En los últimos años se han demostrado las ventajas de la utilización de la técnica LFZ para el estudio de las propiedades y el desarrollo de materiales con propiedades interesantes desde el punto de vista práctico, como se puede destacar en los trabajos de K. Dembinski y otros "J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1365", G.F. de la Fuente y otros "Solid State Ionics 32/33 (1989) 494", y H. R. Verdun y otros "Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 2593.

En cuanto a la aplicación de la técnica a la producción de superconductores de alta temperatura, los primeros trabajos publicados se relacionan con la preparación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, realizado por X. P. Jiang y otros "High-Temperature Superconductors II, MRS Spring 1988 Meeting, Reno, NV, April 5-9, 1988; Extended Abstract No. EA-14" y la del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ realizado por R. S. Feigelson y otros "Science, 240 (1988) 1642". Más tarde se publicó el primer trabajo sobre la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ realizado por W. Carrillo-Cabrera y otros "Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1032" y, desde entonces, los logros en características de los productos superconductores obtenidos por LFZ no han sido espectaculares en cuanto a corriente crítica se refiere. Se puede destacar la demostración de versatilidad del sistema anteriormente en funcionamiento en el ICMA si se considera la publicación de A. Badía y otros en "Cryogenics 32 (1992) 969" sobre fibras compuestas $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Muy recientemente se ha patentado un proce-

dimiento, que hace uso de otra variante de esta técnica, para la obtención de materiales eutécticos binarios y ternarios de óxido de circonio "Patente no. 9600891".

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

· *Objetivos de la invención*

El objetivo principal de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de superconductores de alta temperatura crítica texturados sin la necesidad de utilizar crisoles o soportes de ningún otro material, que en la mayor parte de los casos son el origen de contaminación o envenenamiento del superconductor y en otros perturban el grado de textura y uniformidad alcanzables con este procedimiento. Otro objetivo es suministrar fibras y barras de estos superconductores y sus compuestos derivados, mecánicamente estables y manejables, de diversos diámetros y longitudes y con corrientes críticas adaptables a la aplicación para la que se contemplan y que pueden diseñarse desde menos de 10 A hasta cientos de A a 77 K. Otro objetivo es fabricar estos materiales a velocidades mucho mayores que las que permiten las técnicas convencionales mencionadas, en donde la velocidad de preparación es un orden de magnitud menor. Algunos de los objetivos y ventajas adicionales del invento se describen a continuación, aunque cualquier experto en el campo podría deducirlos de las descripciones contenidas en el texto.

· *Ventajas*

Las ventajas de este invento se basan, fundamentalmente, en el avanzado sistema de producción utilizado, así como en su versatilidad respecto al tiempo y la ausencia de contaminación. El sistema permite además el control de todos los parámetros esenciales para la producción de materiales con características previamente diseñadas, utilizando tanto mezclas de reactivos como preformas reaccionadas antes de ser usadas como alimentación.

El procedimiento inventado permite obtener piezas susceptibles de uso como componentes superconductores de dispositivos que pueden tener una amplia gama de especificaciones, según las características de las piezas y el número de éstas que se utilice en combinaciones geométricas variables. La viabilidad de estos dispositivos está garantizada con la velocidad de producción de este procedimiento, consecuencia del elevado gradiente térmico típico, así como con su fiabilidad después de un tratamiento térmico especificado por las propiedades finales deseadas del material. Ni las cerámicas superconductoras obtenidas por técnicas convencionales, ni los monocristales reclamados por varios grupos de investigación, ofrecen las características necesarias para su uso fiable en el tipo de dispositivos criogénicos planteados.

· *Comparación con otros métodos de producción de superconductores.*

Las ventajas de este método son:

- Una elevada velocidad de producción, aproximadamente un orden de magnitud mayor que en los métodos tradicionales y convencionales de fabricación de cerámicas textu-

radas.

- Elevado grado de pureza, ya que no existen crisoles ni superficies contaminantes en contacto con las partes calientes del material superconductor.

- Al poder focalizar el haz de diversas maneras y con un tamaño muy reducido, permite obtener fibras de diámetro reducido, así como barras de varios mm de espesor, todas directamente conformadas sin necesidad de un posterior procesado.

- Permite obtener productos de estos superconductores con una elevada uniformidad de composición y textura longitudinal y transversal, gracias a la utilización del láser de Nd:YAG, más penetrante que el de CO₂, mucho más común en sistemas similares existentes en el mundo.

· *Base de la invención y utilización*

La invención se basa en el descubrimiento de que el uso de un láser de Nd:YAG permite la obtención de fibras y otros productos superconductores de alta temperatura con propiedades que las hacen susceptibles de uso en dispositivos donde sea necesaria una corriente crítica de menos de 10 A hasta más de 100 A por pieza, y que ésta sea mecánicamente estable para poder aguantar el manejo requerido para su encapsulación en una matriz orgánica o similar y posterior ciclado en numerosas ocasiones, durante años, sin que sus propiedades se deterioren sensiblemente. Además, el tipo de configuración aquí descrita, permite pensar en la miniaturización de muchos componentes, inalcanzable con los productos mucho más grandes fabricados haciendo uso de las técnicas convencionales cerámicas.

Descripción detallada de la invención

Con el procedimiento se obtienen materiales de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores a partir de una cerámica, mediante un sistema de fusión zonal por láser, que incluye:

- una cámara de crecimiento estanca, donde se encuentran alojadas dos extensiones mecánicas que hacen de soporte del sistema de movimiento de traslación y rotación de ejes.
- dos ventanas distintas, de cuarzo y de seleniuro de cinc, que permiten el paso de dos láseres acoplados a la cámara, uno de Nd:YAG y otro de CO₂. Cada láser se enfoca sobre la preforma de dos o más formas distintas, bien usando un foco de tipo anular, bien con tres o más espejos en disposición geométrica simétrica sobre el centro de la cámara, etc. Las preformas se sujetan sobre los ejes con diversos tipos de mordazas comerciales de tamaño muy reducido.

En el sistema de fusión zonal por láser los láseres utilizados son, uno de CO₂ de al menos 5 W y una longitud de onda de 9 a 10.6 μm , o cualquier múltiplo de éstas correspondiente con su primer o segundo armónico, y otro de Nd:YAG

con una potencia mínima de 5 W y una longitud de onda de 1.06 μm o cualquier múltiplo de ésta correspondiente con sus armónicos.

También se puede utilizar cualquier otro láser de potencia para realizar este procedimiento, como es el caso del CO ($\lambda=5 \mu\text{m}$ o sus armónicos), láseres de diodos, así como láseres de potencia en el rango visible y ultravioleta capaces de fundir cualquiera de los superconductores referidos.

El sistema hace uso de una cámara de crecimiento con sistemas de focalización y control del haz, que permite utilizar cualquier láser de longitud de onda comprendida entre la zona ultravioleta y el infrarrojo medio, así como la combinación simultánea de dos láseres cualesquiera durante el procesado, bien enfocados sobre la misma zona del material tratado, bien en zonas contiguas para fundir y recocer durante el mismo procedimiento.

El sistema de focalización y control del haz permite, mediante combinaciones de espejos, lentes y ventanas transparentes a la radiación láser, enfocar cada haz bien en forma de anillo regulable en espesor, o bien en dos, tres, o en múltiples bandas o líneas horizontales, sobre el material a fundir o texturar.

Por este procedimiento se obtienen materiales superconductores de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores, que poseen una microestructura texturada y que presentan altos valores de corriente crítica lo que les hace susceptibles de ser utilizados en barras de alimentación. Su microestructura texturada, con una gran relación área/volumen, que los hace susceptibles de ser utilizados en limitadores de corriente y su geometría les permite ser utilizados como elementos singulares o en diversas configuraciones múltiples geométricas, como revolver, en disposición paralela o en serie, etc., para formar parte de filtros de red y otros sistemas dentro del campo de la electrotecnia.

Explicación detallada de los dibujos

El dibujo que se acompaña forma parte de las especificaciones, ilustra la invención y junto con la descripción sirve para explicar los principios básicos de la misma.

Fig 1: Característica voltaje-intensidad a 77 K de una fibra crecida a 15 mm/h con un diámetro de 1 mm, después de un tratamiento térmico de $>100 \text{ h}$ a 845°C .

Ejemplo de realización de la invención

El aparato experimental utilizado para llevar a cabo la invención incluye una cámara de crecimiento estanca, donde se encuentran alojadas dos extensiones mecánicas que hacen de soporte del sistema de movimiento de traslación y rotación de ejes. Dos ventanas distintas, de cuarzo y de seleniuro de cinc, permiten el paso de los dos láseres acoplados a la cámara, uno de Nd:YAG y otro de CO_2 . Cada láser se enfoca sobre la preforma de dos o más formas distintas, bien usando un foco de tipo anular, bien con tres o más espejos en disposición geométrica simétrica sobre el centro de la cámara, etc. Las preformas se sujetan sobre los ejes con diversos tipos de mordazas comerciales de tamaño muy reducido. La radiación del láser se utiliza para fundir una gota de la preforma que, después de unida a la otra preforma o ger-

men, se traslada a través de la longitud de dicha preforma hasta su extremo. Este proceso se realiza utilizando diversas velocidades de traslación, que oscilan generalmente entre 5 y 75 mm/h, así como de rotación de los dos ejes en sentido contrario o disrotatorio, a velocidades de entre 6 y 240 rpm. El producto obtenido al llegar el fundido al extremo aparece texturado por el elevado gradiente inherente a esta técnica de calentamiento, del orden de $5 \times 10^5 \text{ K/m}$. Una vez obtenidos los productos texturados, se les aplica un recocido en un horno convencional, a temperaturas en el rango de 800 a 855°C , con los contactos de plata incorporados para obtener, a posteriori, contactos eléctricos totales en el rango del $\mu\Omega$. Esto último es imprescindible para que el superconductor sea utilizable en la gran mayoría de las aplicaciones en perspectiva.

A continuación nos referiremos en detalle a un ejemplo de la invención, en particular se van a describir las propiedades de fibras de Bi-2212. Las preformas se han fabricado con polvos superconductores, en este caso particular ya con la fase Bi-2212 formada. Utilizando una prensa isostática se le confirió una forma cilíndrica con un diámetro de 2 mm. Estos cilindros han sido utilizados en el proceso de crecimiento, tanto para el precursor como para la semilla.

Las fibras fueron crecidas utilizando el láser de Nd:YAG en atmósfera de aire seco. En el proceso de crecimiento, tanto la muestra como la preforma rotaban a 12 r.p.m., en sentidos opuestos. Se realizaron unas primeras pasadas a 50 mm/h con el objeto de reducir el diámetro de la muestra y la pasada final se realizó con una velocidad de 15 mm/h.

Al analizar con SEM la microestructura de la muestra antes de realizar el tratamiento térmico se observa que este sistema se textura de manera adecuada con los granos alineados de forma que sus planos ab tienden a estar paralelos al eje de la muestra. La distribución de los granos confiere a la muestra una simetría cónica, con una desorientación media de los granos superconductores en tomo a los 6 u 8 grados. Los granos forman colonias apilándose con sus planos ab paralelos. Cada grano tiene un espesor en tomo a las $0.2 \mu\text{m}$ y el tamaño medio de la colonia es de $1000 \times 15 \times 1-8 \mu\text{m}$. Este tamaño depende fuertemente de la velocidad de crecimiento elegida.

En cuanto a la cinética de solidificación, la fase primaria de solidificación es el óxido $(\text{SrCa})\text{CuO}_3$ que aparece como fase negra en las micrografías de secciones pulidas. Las diferentes fases grises corresponden a fases de Bi en donde se ha determinado que corresponden a intercrecimientos de diferentes óxidos superconductores de Bi, en particular las fases 2212 y 2201 [E. Snoeck, A. Larrea, C. Roucau, G.F. de la Fuente, Y. Huang, Physica C 198 (1992) 129-136].

La muestra fue sometida a diferentes tratamientos térmicos. Previamente se pintaron con pintura de plata dos contactos de corriente en los extremos y dos de voltaje en el centro. Todo el conjunto se sinterizó a una temperatura de 845° durante un tiempo variable. Con tan solo 12 h de tratamiento térmico, la composición de la muestra se homogeniza, desapareciendo casi en su to-

talidad las fases no superconductoras.

Las medidas de susceptibilidad ac indican que la muestra presenta una temperatura crítica de 92 K con una transición muy estrecha de 6 K, definida como el rango de temperatura en el que la señal diamagnética pasa del 90 % al 10 % de la señal a 4.2 K.

Las propiedades de transporte a 77 K mejoran con el tiempo de recocido saturándose al su-

perar las 100 h de recocido. En la figura 1 se observa que se han alcanzado unos valores de corriente crítica de 45 A en esta muestra de 1 mm de diámetro, lo cual conduce a valores de densidades de corrientes críticas por encima de los 5730 A/cm². En estos momentos se han conseguido 85 A en muestras de 1.65 mm de diámetro y más de 125 A en muestras de 2.25 mm de diámetro.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de materiales superconductores texturados obtenidos por fusión zonal inducida por láser **caracterizado** porque se obtienen materiales de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores a partir de una cerámica y mediante un sistema de fusión zonal por láser, que incluye:

- una cámara de crecimiento estanca, donde se encuentran alojadas dos extensiones mecánicas que hacen de soporte del sistema de movimiento de traslación y rotación de ejes.
- dos ventanas distintas, de cuarzo y de seleniuro de cinc, que permiten el paso de dos láseres acoplados a la cámara, uno de Nd:YAG y otro de CO₂. Cada láser se enfoca sobre la preforma de dos o más formas distintas, bien usando un foco de tipo anular, bien con tres o más espejos en disposición geométrica simétrica sobre el centro de la cámara, etc. Las preformas se sujetan sobre los ejes con diversos tipos de mordazas comerciales de tamaño muy reducido.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque en el sistema de fusión zonal por láser los láseres utilizados son, uno de CO₂ de al menos 5 W y una longitud de onda de 9 a 10.6 μm , o cualquier múltiplo de éstas correspondiente con su primer o segundo armónico, y otro de Nd:YAG con una potencia mínima de 5 W y una longitud de onda de 1.06 μm o cualquier múltiplo de ésta correspondiente con sus armónicos.

3. Procedimiento según reivindicación 2, **caracterizado** porque también se puede utilizar cualquier otro láser de potencia para realizar este procedimiento, como es el caso del CO($\lambda=5 \mu\text{m}$ o sus armónicos), láseres de diodos, así como láseres de potencia en el rango visible y ultravioleta capaces de fundir cualquiera de los superconductores referidos.

4. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque hace uso de una cámara de crecimiento con sistemas de focalización y control del haz, que permite utilizar cualquier láser de longitud de onda comprendida entre la zona ultravioleta y el infrarrojo medio, así como la combinación simultánea de dos láseres cualesquiera durante el procesado, bien enfocados sobre la misma zona del material tratado, bien en zonas contiguas para fundir y recocer durante el mismo procedimiento.

5.- Procedimiento según reivindicación 4 **caracterizado** porque el sistema de focalización y control del haz permite, mediante combinaciones de espejos, lentes y ventanas transparentes a la radiación láser, enfocar cada haz bien en forma de anillo regulable en espesor, o bien en dos, tres, o en múltiples bandas o líneas horizontales, sobre el material a fundir o texturar.

6. Materiales superconductores de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores obtenidos por el procedimiento según reivindicaciones anteriores **caracterizados** por una microestructura texturada y que presentan altos valores de corriente crítica lo que les hace susceptibles de ser utilizados en barras de alimentación.

7. Materiales superconductores de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores obtenidos por el procedimiento según reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 **caracterizados** por una microestructura texturada, con una gran relación área/volumen y que los hace susceptibles de ser utilizados en limitadores de corriente.

8. Materiales superconductores de las familias YBCO, Bi-2212 y Bi-2223, así como materiales mezcla de los anteriores obtenidos por el procedimiento según reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 **caracterizados** por una microestructura texturada, cuya geometría les permite ser utilizados como elementos singulares o en diversas configuraciones múltiples geométricas, como revolver, en disposición paralela o en serie, etc., para formar parte de filtros de red y otros sistemas dentro del campo de la electrotecnia.

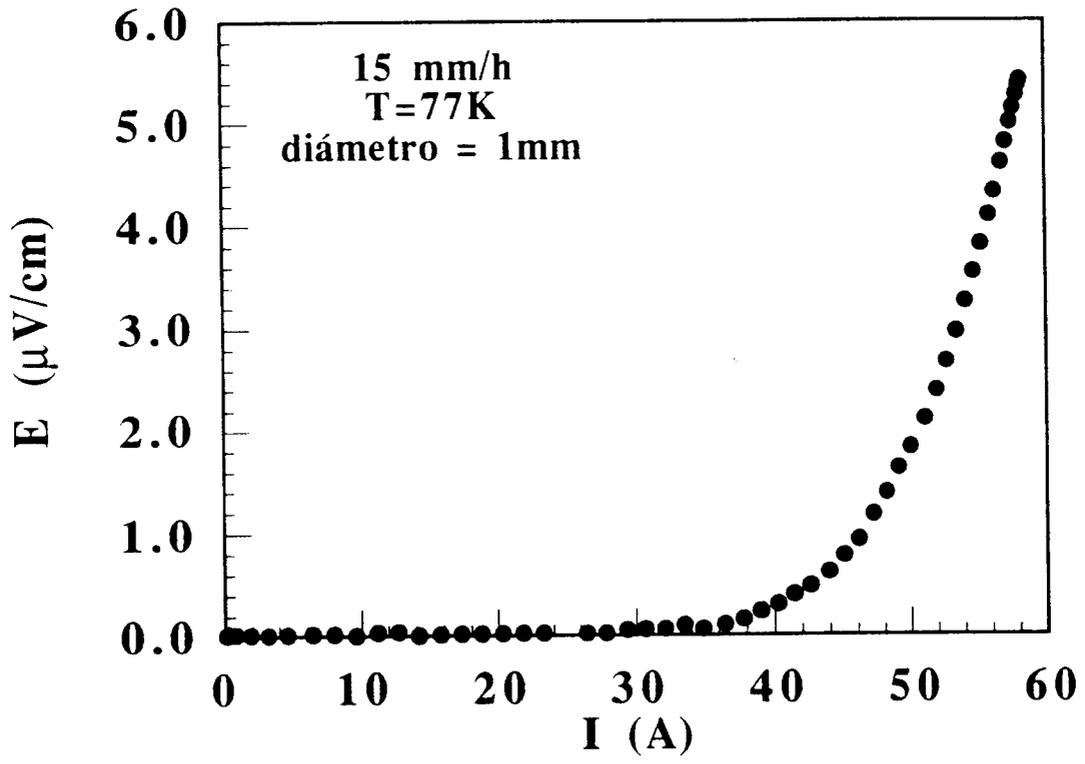


Figura1



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C30B 13/24

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	DE LA FUENTE, G.F., Wavelength Dependence in Laser Floating Zone Processing. A Case Study with Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors. Adv. Mater. 1995, Volumen 7, n.º 10, páginas 853-856, ISSN: 0935-9648.	1-8
A	US 5015618 A (LEVINSON) 14.05.1991, todo el documento.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

29.06.2000

Examinador

N. Vera Gutiérrez

Página

1/1