

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
29 de Julio de 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/063118 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C04B 35/45,
H01L 39/12

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2004/000013

(22) Fecha de presentación internacional:
14 de Enero de 2004 (14.01.2004)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200300081 14 de Enero de 2003 (14.01.2003) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid
(ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
OBRADORS BERENGUER, Xavier [ES/ES]; In-
stituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo
Superior de Investigaciones Científicas, Campus Univer-
sidad Autónoma, 08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
PUIG MOLINA, Teresa [ES/ES]; Instituto de Ciencia de
Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investiga-
ciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, 08193

Bellaterra (BARCELONA) (ES). GRANADOS GAR-
CÍA, Xavier [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales
Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Cientí-
ficas, Campus Universidad Autónoma, 08193 Bellaterra
(BARCELONA) (ES). LLIESCU, Adriana, Simona
[ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales Barcelona,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus
Universidad Autónoma, 08193 Bellaterra (BARCELONA)
(ES). BARTOLOMÉ PORCAR, Elena [ES/ES]; In-
stituto de Ciencia de Materiales Barcelona, Consejo
Superior de Investigaciones Científicas, Campus Univer-
sidad Autónoma, 08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
CARRILLO FERNÁNDEZ, Anna, Esther [ES/ES];
Instituto de Ciencia de Materiales Barcelona, Consejo Su-
perior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad
Autónoma, 08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).

(74) Mandatario: REPRESA SÁNCHEZ, Domingo; Con-
sejo Superior de Investigaciones Científicas, Oficina
de Transferencia de Tecnología, C/Serrano, 113, 28006
MADRID (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: TRBCO/TRBCO-AG/TRBCO SUPERCONDUCTING CERAMIC MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF AND APPLICATIONS OF SAME

(54) Título: MATERIAL SUPERCONDUCTOR CERÁMICO TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS APLICACIONES

(57) Abstract: The invention relates to a TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO superconducting material resulting from the artificial joining of monocrystalline ceramic parts having formula $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{Tr}_2\text{BaCuO}_5$, wherein Tr corresponds to any rare-earth element or yttrium. The invention also relates to the method of joining the aforementioned parts, using a silver sheet or coating as a fluxing agent. The inventive method can be used to obtain materials with the same crystallographic orientation as the superconducting ceramic parts that are to be joined. Said method can also be used to produce superconducting ceramic parts with complex shapes in which, owing to the junctions, the critical currents remain as high as those of the original ceramics before being joined. The superconducting products thus produced can adopt complex shapes and, in this way, be integrated into different magnetic, electromagnetic and electromechanical devices with improved characteristics.

(57) Resumen: La presente invención describe un material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO resultante de la unión artificial de piezas cerámicas monocristalinas que responden a la fórmula $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{Tr}_2\text{BaCuO}_5$ donde Tr corresponde con cualquier elemento de las denominadas Tierras raras o Ytrio. Asimismo se describe el procedimiento de unión de dichas piezas mediante el empleo de una lámina o un recubrimiento de plata como agente fundente. Dicho procedimiento permite obtener materiales con la misma orientación cristalográfica que las piezas cerámicas superconductoras que se desean unir. Este proceso permite fabricar productos cerámicos superconductores con formas complejas en los cuales las corrientes críticas a través de las uniones permanecen tan elevadas como las de las cerámicas originales antes de unirse. Los productos superconductores fabricados con dicha metodología pueden adoptar formas complejas y por lo tanto pueden ser integrados en dispositivos magnéticos, electromagnéticos y electromecánicos diversos con características mejoradas.

WO 2004/063118 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **Estados designados** (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

TITULO**MATERIAL SUPERCONDUCTOR CERÁMICO TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO,
SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SUS APLICACIONES****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La invención se relaciona con el proceso de fabricación de nuevos materiales superconductores, con uniones superconductoras de $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que mantengan elevadas corrientes críticas así como las piezas unidas resultantes. Igualmente se refiere a la elaboración de dispositivos tanto magnéticos, electromagnéticos como
10 electromecánicos con estos materiales superconductores.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las cerámicas superconductoras con una composición típica $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\text{Tr}_2\text{BaCuO}_5$, donde Tr significa Tierra rara o Ytrio (TrBCO a partir de ahora), pueden
15 ser preparadas mediante técnicas de solidificación direccional, tales como el crecimiento Bridgman o el crecimiento mediante inducción por semillas, con un alto grado de textura cristalográfica biaxial (ver por ejemplo: M.Morita et al, Advances in Superconductivity III, Springer Verlag, Tokyo, 1990, pp.733-736, S.Piñol et al, Appl.Phys.Lett. 65 , 1448 (1994)). La textura biaxial de estas cerámicas evita la
20 formación de fronteras de grano de ángulo elevado, las cuales tienen un efecto muy detrimental para las corrientes críticas, y en consecuencia las cerámicas superconductoras de TrBCO tienen corrientes críticas interesantes para usarse como elementos para dispositivos magnéticos, electromagnéticos y electromecánicos.

Las técnicas de solidificación direccional permiten fabricar piezas cerámicas
25 monocristalinas de geometrías simples (barras, cilindros, paralelepípedos) con dimensiones máximas de unos centímetros. No obstante el uso de las cerámicas TrBCO en dispositivos prácticos (motores, cojinetes magnéticos, elementos para limitadores de corriente de falta, sistemas de acumulación de energía inercial, etc.) requiere la fabricación de piezas con formas más complejas y dimensiones mayores. El ensamblaje
30 de piezas individuales puede permitir la fabricación de piezas con formas más complejas que se encuentran sin embargo eléctricamente desacopladas y por lo tanto las prestaciones eléctricas y magnéticas de los dispositivos correspondientes se ven fuertemente disminuidas.

Todas las limitaciones mencionadas en el uso de las cerámicas TrBCO han estimulado recientemente el interés en el desarrollo de nuevas metodologías que permitan unir las cerámicas TrBCO manteniendo elevadas corrientes críticas a la vez que se mantiene una fuerte consistencia mecánica.

5 Los procesos descritos hasta la fecha (ver patente US5786304) están basados en el uso de agentes fundentes con composición $\text{Tr}(2)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Tr(2)BCO), donde Tr significa Tierra Rara o Ytrio, que tienen una temperatura de fusión (o temperatura peritética) menor que las cerámicas Tr(1)BCO que se desean soldar. De esta forma cuando se lleva a cabo un proceso de enfriamiento lento desde la fase semisólida del
10 agente fundente Tr(2)BCO se genera un crecimiento epitaxial de Tr(2)BCO inducido por las cerámicas Tr(1)BCO. Este proceso conduce a uniones Tr(2)BCO que poseen la misma orientación cristalográfica que las cerámicas Tr(1)BCO. La calidad de dichas uniones está determinada por varios factores: la porosidad residual, la concentración de impurezas (fases secundarias no superconductoras), las diferentes prestaciones
15 superconductoras de Tr(2)BCO, la formación de microgrietas debido al comportamiento disimilar de Tr(1)BCO y Tr(2)BCO, etc.

El proceso basado en los agentes Tr(2)BCO con bajo punto de fusión normalmente se basa en el uso de cerámicas sinterizadas con elevada porosidad que no se elimina completamente durante la fabricación de la unión artificial. Además, existe
20 una cierta interdifusión de los elementos Tr(1) y Tr(2) en la interfase lo cual, debido al diferente comportamiento termodinámico de las fases Tr(1)BCO y Tr(2)BCO, hace que la optimización de la microestructura en la interfase sea un problema de gran complejidad. Por todas dichas razones se observa normalmente una cierta degradación de las prestaciones superconductoras en las uniones artificiales de TrBCO.

25 Un trabajo reciente permitió conseguir una cierta mejora de dichos problemas (ver T.Puig et al, Physica C363, 75 (2001) y T.Puig et al, Patente E200002102) al utilizar como agente fundente una cerámica composite YBCO/Ag. En este caso no se apreció porosidad residual y las propiedades superconductoras de la cerámica utilizada para soldar eran incluso mejores que las piezas cerámicas monocristalinas de YBCO
30 que se querían soldar (ver E.Mendoza et al, Physica C334, 7 (2000)). La mayor dificultad de dicho proceso residía en este caso en la necesidad de preparar en primer lugar piezas monocristalinas de YBCO/Ag lo cual es ciertamente problemático si se requieren dimensiones elevadas.

Otros autores han presentado asimismo técnicas de unión en las que no se usan agentes fundentes. Una de ellas se basa en la fusión superficial de los monocristales de TrBCO (ver L.Chen et al., Supercond.Sci. and Technol. 15, 639 (2002)), mientras que en un segundo caso, la fusión interfacial se genera con el flujo atrapado en la cerámica de TrBCO (ver W.Lo et al, IEEE Trans. on Appl.Supercond. 9, 2042 (1999)). Estas dos técnicas son difícilmente utilizables para fabricar cerámicas con formas complejas ya que requieren un control muy ajustado de la temperatura dentro del horno.

Por otro lado, algunos autores han investigado la posibilidad de usar múltiples semillas para fabricar cerámicas con formas complejas como por ejemplo anillos. La mayor dificultad en el uso de semillas múltiples es que normalmente se acumulan impurezas en la interfase de unión entre los dos monocristales y en consecuencia las corrientes críticas disminuyen.

Finalmente, es asimismo relevante mencionar que cuando las uniones artificiales se generan entre cristales de TrBCO con una cierta desorientación cristalográfica se produce irremediamente una disminución de la corriente crítica. Sin embargo, un trabajo reciente ha mostrado que dicha disminución puede reducirse en cierta medida si se introduce de forma localizada en la interfase una cierta concentración de iones Ca que sustituirán a los iones Tr en la estructura cristalográfica (G.Hammerl et al., Nature 407, 162 (2000)). Dicha estrategia ha sido demostrada ser de utilidad en láminas delgadas pero no ha sido utilizada hasta la fecha en uniones artificiales de piezas cerámicas monocristalinas de TrBCO.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

DESCRIPCIÓN BREVE

La invención se enfrenta con el problema de desarrollar nuevos materiales superconductores de tamaño variado y formas complejas sin que pierdan sus características durante el proceso de fabricación.

La solución proporcionada por esta invención se basa en que los inventores han observado que es posible obtener un nuevo material cerámico superconductor, de tamaño variado y de forma compleja, a partir un nuevo procedimiento de soldadura de piezas cerámicas superconductoras TrBCO que permite que dicho material superconductor presente la misma orientación cristalográfica que las piezas cerámicas

originales antes de unirse lo que permite que las corrientes críticas a través de las uniones permanezcan tan elevadas como las de las cerámicas que se desean unir.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención lo constituye un material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO constituido por la unión artificial de piezas
5 cerámicas monocristalinas, que responden a la fórmula $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-Tr}_2\text{BaCuO}_5$ (TrBCO-TrBCO), y una interfase de un composite $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-Tr}_2\text{BaCuO}_5\text{-Ag}$ (TrBCO-Ag) insertado entre ellas y que presenta la misma orientación cristalográfica que las piezas cerámicas originales antes de unirse.

Otro objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento de
10 obtención del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la invención, en adelante procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención, basado en el empleo sea de una lámina o de un recubrimiento de plata como agente fundente insertada entre las piezas cerámicas TrBCOs preparada con un grosor predeterminado, preferiblemente entre 1 y 80 μm . La
15 lámina de Ag puede prepararse mediante un proceso estándar de laminado y cortada según las dimensiones de las superficies de las piezas cerámicas TrBCOs que se desean unir. El recubrimiento de Ag puede hacerse mediante cualquier técnica que conduzca a una lámina densa (evaporación, electrodeposición, sputtering, etc.). Finalmente el proceso de soldadura de las piezas cerámicas se realiza mediante un ciclo térmico que
20 viene determinado por cuatro temperaturas diferentes:

- a) T^{max} que corresponde a la temperatura máxima a la que se somete al conjunto, preferentemente entre 990-1008°C, y en la cual se permanece un tiempo t_1 comprendido entre 1 y 5 horas, para lograr la fusión homogénea de la interfase TrBCO-Ag-TrBCO;
- 25 b) T^1 y T^2 que determinan una ventana de temperaturas, preferentemente entre 975-990°C y 935-945°C, respectivamente, en la cual el ensamblaje cerámico se enfría lentamente a una velocidad entre 0.4 y 3.0 °C/h para inducir una cristalización de la interfase, y
- c) T^{ox} que corresponde a la temperatura a la que se oxigena el conjunto
30 ensamblado, preferentemente entre 400-500°C, durante un tiempo aproximado de 120 horas para restaurar el comportamiento superconductor.

Otro objeto particular de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente

invención en el que las uniones interfaciales de las piezas cerámicas pueden corresponder a distintos acoplamientos de los planos cristalográficos del monocristal, entre otros, paralelo, perpendicular o radial.

Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención para la elaboración de dispositivos tanto magnéticos, electromagnéticos como electromecánicos entre los que se encuentran, a título ilustrativo y sin que limiten el alcance de la presente invención, cojinetes magnéticos para ultracentrifugadoras o maquinaria rotativa en general, volantes de inercia para acumuladores de energía, rotores en motores de reductancia (apantallantes de flujo magnético) para aumentar su potencia, así como para la obtención de imanes permanentes.

La nueva metodología propuesta es fácilmente implementable en un entorno industrial como un proceso de fabricación de piezas superconductoras con formas complejas que podrán integrarse en dispositivos prácticos.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Un objeto de la presente invención lo constituye un material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO, en adelante material superconductor de la presente invención, constituido por la unión artificial de piezas cerámicas monocristalinas, que responden a la fórmula $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\text{Tr}_2\text{BaCuO}_5$ (TrBCO-TrBCO), y una interfase de un composite $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - $\text{Tr}_2\text{BaCuO}_5$ -Ag (TrBCO-Ag) insertada entre ellas y que presenta la misma orientación cristalográfica que las piezas cerámicas originales antes de unirse.

Tal como se utiliza en la presente invención el término "Tr" se refiere a cualquier elemento de las denominadas Tierras raras o Ytrio.

El proceso de fabricación de uniones artificiales entre cerámicas tipo TrBCO de la presente invención se basa en el conocimiento del diagrama de fases a alta temperatura del sistema TrBCO-m %Ag. Se ha probado que cuando m se encuentra entre 5 y 20 % en peso en estos materiales compuestos la temperatura peritética del material compuesto TrBCO/Ag decrece unos 30°C cuando operamos a la presión atmosférica (U.Wiessner et al., Physica C294, 17 (1998)). En consecuencia será muy conveniente inducir la fusión interfacial de dos cerámicas monocristalinas tipo TrBCO mediante la introducción de Ag cerca de la superficie. La temperatura a la cual ocurre la

30

fusión interfacial será considerablemente menor y por lo tanto los requisitos de homogeneidad en temperatura al llevar a cabo un proceso industrial serán mucho menores.

El ciclo térmico requerido en el proceso de soldadura para obtener uniones superconductoras de elevada calidad se indica esquemáticamente en la Figura 1. En dicho ciclo térmico se puede distinguir tres temperaturas distintas que son críticas para obtener una unión de elevada calidad: T^{\max} , T^1 y T^2 . T^{\max} es la temperatura máxima a la que somete el conjunto durante el ciclo térmico. A dicha temperatura se permanece durante un tiempo t_1 con el fin de conseguir que la interfase de TrBCO tenga una fusión homogénea y un cierto grosor. T^1 y T^2 determinan una ventana de temperatura en la cuál el ensamblaje cerámico se enfría lentamente a una velocidad R para inducir una cristalización inducida de la interfase fundida. Finalmente, el conjunto ensamblado será oxigenado a una temperatura menor T^{ox} durante un cierto tiempo para restaurar el comportamiento superconductor. Los rangos entre los que deben encontrarse dichas temperaturas, tiempos y velocidades de enfriamiento son los siguientes : $T^{\max} \approx 990$ - 1008 °C, $t_1 \approx 1$ - 5 h, $T^1 \approx 975$ - 990 °C, $T^2 \approx 935$ - 945 °C, $R \approx 0.4$ - 3.0 °C/h y $T^{\text{ox}} \approx 400$ - 500 °C durante $t_{\text{ox}} \approx 120$ h.

Las superficies de las piezas cerámicas TrBCO que se deseen unir serán pulidas con el fin de mejorar el contacto mecánico durante el proceso de soldadura. Por otro lado, la lámina metálica de plata será preparada con un grosor predeterminado mediante un proceso estándar de laminado y será cortada con las dimensiones de las superficies de TrBCO que se desean unir. El grosor de la lámina que nos permitirá obtener uniones de la máxima calidad dependerá en cierta medida de la microestructura inicial de las piezas cerámicas monocristalinas tipo TrBCO, pero normalmente se encontrará en el rango de 10 - 80 μm . Asimismo puede utilizarse un recubrimiento de Ag depositado en la superficie de las piezas cerámicas TrBCO que se deseen unir mediante cualquier técnica que conduzca a una lámina densa (evaporación, electrodeposición, sputtering, etc.). Dichos recubrimientos pueden conducir a grosores en el rango 1 - 10 μm . La estructura completa TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO será sujeta mecánicamente para mejorar el contacto durante el proceso de alta temperatura pero sin que sea necesario aplicar una presión, sólo la mínima necesario para mantener el sistema completo ensamblado.

Así, otro objeto de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la invención, en

adelante procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención, basado en el empleo de una lámina o un recubrimiento de plata como agente fundente insertada entre las piezas cerámicas TrBCO preparada con un grosor predeterminado, preferiblemente entre 1 y 80 μm . La

5 lámina de Ag puede prepararse mediante un proceso estándar de laminado y cortada según las dimensiones de las superficies de las piezas cerámicas TrBCOs que se deseen unir. El recubrimiento de Ag puede hacerse mediante cualquier técnica que conduzca a una lámina densa (evaporación, electrodeposición, sputtering, etc.). Finalmente el proceso de soldadura de las piezas cerámicas se realiza mediante un ciclo térmico que

10 viene determinado por cuatro temperaturas diferentes:

- d) T^{max} que corresponde a la temperatura máxima a la que se somete al conjunto, preferentemente entre 990-1008°C, y en la cual se permanece un tiempo t_1 comprendido entre 1 y 5 horas, para lograr la fusión homogénea de la interfase TrBCO-Ag-TrBCO;
- 15 e) T^1 y T^2 que determinan una ventana de temperaturas, preferentemente entre 975-990°C y 935-945°C, respectivamente, en la cual el ensamblaje cerámico se enfría lentamente a una velocidad entre 0.4 y 3.0 °C/h para inducir una cristalización de la interfase, y
- f) T^{ox} que corresponde a la temperatura a la que se oxigena el conjunto
- 20 ensamblado, preferentemente entre 400-500°C, durante un tiempo aproximado de 120 horas para restaurar el comportamiento superconductor.

En la Figura 2 se presentan, a título ilustrativo y sin que limiten el alcance de la presente invención, diversos esquemas representativos de los ensamblajes que pueden realizarse al soldar piezas monocristalinas de TrBCO. En ella se indican las piezas

25 cerámicas de TrBCO y el agente fundente. Como puede apreciarse en la Figura las cerámicas que se desean unir deben cortarse para que tengan la forma final deseada, es decir anillos, barras, paralelepípedos, etc, y entonces las láminas o los recubrimientos de Ag deben insertarse entre las dos superficies de TrBCO que se desean unir. Como puede observarse en la Figura 2 la interfase que debe unirse puede corresponder en realidad a

30 diferentes planos cristalográficos del monocristal de TrBCO. En la Figura 2(a) la superficie unida es paralela al eje c de la estructura de TrBCO mientras que en la Figura 2(b) la superficie unida es perpendicular al eje c. Finalmente, en la figura 2(c) los distintos bloques TrBCO pueden tener sea el eje c paralelo, sea con una estructura

radial, es decir con los ejes c dirigidos en todos los casos hacia el centro de la estructura en forma de anillo. La determinación de las ventajas e inconvenientes de cada una de dichas configuraciones requerirá un estudio detallado de cada caso, pero en general éstas vendrán determinadas principalmente por las prestaciones deseadas del conjunto ensamblado una vez integrado en el dispositivo correspondiente.

Así, un objeto particular de la presente invención lo constituye un procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención en el que las uniones interfaciales de las piezas cerámicas pueden corresponder a distintos acoplamientos de los planos cristalográficos del monocristal, entre otros, paralelo, perpendicular o radial.

Una realización particular de la presente invención lo constituye el procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la invención en el que la interfase de las piezas cerámicas es paralela al eje c (ver Figura 2(a) y Ejemplo I) y donde el ciclo térmico del proceso de soldadura está constituido por: T^{\max} preferentemente a 1007°C, T^1 preferentemente a 990°C, T^2 preferentemente a 945°C, T^{ox} preferentemente a 450°C y una t_1 preferentemente de 3 horas.

En el caso de que las piezas superconductoras de TrBCO que se deseen unir formen un cierto ángulo entre ellas (caso de la Figura 2(c) por ejemplo), puede llevarse a cabo además una modificación de la lámina o el recubrimiento de plata usados como agente fundente con el fin de aumentar la corriente crítica. Dos procesos distintos pueden usarse para llevar a cabo dicho dopaje selectivo: 1/ La lámina de plata será previamente recubierta con un óxido tipo MeO, donde Me corresponde a un elemento alcalino, alcalino-térreo o metal de transición, como por ejemplo Me = Ca, Sr, Na, K, Sc, In, Li, etc.; 2/ La lámina de plata será previamente aleada al fundir con uno de los elementos Me arriba mencionados.

En el primer caso a la lámina de Ag se le habrá depositado previamente un recubrimiento de óxido MeO con un espesor determinado. Dicho recubrimiento podrá llevarse a cabo mediante cualquier técnica que permita generar un recubrimiento de grosor homogéneo y controlable. Mencionemos en particular las técnicas de deposición de tipo químico (sol-gel, pirólisis de un spray, serigrafía, deposición vapor en fase química, etc.) o las técnicas de deposición en vacío (pulverización catódica, ablación láser, evaporación reactiva, etc.). El grosor de las láminas de MeO podrá encontrarse en el siguiente rango: 0.1 μm -10 μm . El objeto de la deposición de Me en la lámina es

conseguir un dopaje localizado con dicho catión en la interfase lo cual producirá un aumento de la corriente crítica. El dopaje preferido actualmente es Me = Ca aunque el mismo procedimiento de dopaje localizado podría seguirse con éxito con otros cationes que podrían conducir a mejoras sustanciales de la corriente crítica (Sr, Na, K, Sc, In, Li, etc.).

5

En el segundo procedimiento propuesto, deberá prepararse en primer lugar una aleación con la composición Ag-Me seleccionada y a continuación llevar a cabo el proceso de laminación hasta conseguir el grosor deseado. En este caso deberá tenerse en cuenta que el ciclo térmico óptimo podría verse modificado por los cambios de la temperatura de fusión de la aleación Ag-Me.

10

Otra realización particular de la presente invención lo constituye el procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la invención donde la interfase entre las piezas cerámicas es radial y en donde la lámina o el recubrimiento de plata insertada entre ellas será dopada selectivamente mediante:

15

a) recubrimiento con óxido MeO, donde Me puede ser Ca, Sr, Na, K, Sc, In, Li, entre otros,

ó

b) aleación previa mediante fusión de la lámina de plata con cualquiera de los elementos Me anteriormente mencionados.

20

Las prestaciones superconductoras de las piezas finales ensambladas después del proceso de soldadura, es decir, del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención, se verán enormemente mejoradas por el proceso descrito en esta patente ya que las corrientes críticas a través de las uniones permanecen tan elevadas como las de las cerámicas originales.

25

En cuanto a las aplicaciones del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención, abarcan un amplio espectro ya que pueden emplearse como elementos para dispositivos tanto magnéticos, electromagnéticos como electromecánicos. Cabe destacar, entre otros sectores, su utilización como cojinetes magnéticos para ultracentrifugadoras o maquinaria rotativa en general, volantes de inercia para acumuladores de energía, en rotores de motores de reductancia (apantallantes de flujo magnético) para aumentar su potencia, así como para la obtención de imanes permanentes.

30

En las aplicaciones magnéticas no se detectarán cambios en la inducción magnética a través de la unión artificial. Por ejemplo, en las aplicaciones basadas en la levitación magnética (cojinetes, volantes de inercia para acumuladores de energía, etc.) el flujo magnético generado por un anillo de imanes permanentes no podrá penetrar a través de las uniones de los elementos de TrBCO y por lo tanto la fuerza de levitación y la constante de recuperación serán mucho mayores. En las aplicaciones de las piezas unidas como imanes permanentes de flujo atrapado el campo magnético total atrapado se verá aumentado porque éste es proporcional al tamaño de la pieza monocristalina y a la corriente crítica. En conclusión, las prestaciones magnéticas, electromagnéticas y electromecánicas de los dispositivos basados en las piezas soldadas descritas en la presente invención serán mucho mayores.

Finalmente, otro objeto de la presente invención lo constituye el uso del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO de la presente invención para la elaboración de dispositivos tanto magnéticos, electromagnéticos como electromecánicos entre los que se encuentran, a título ilustrativo y sin que limiten el alcance de la presente invención, cojinetes magnéticos para ultracentrifugadoras o maquinaria rotativa en general, volantes de inercia para acumuladores de energía, en motores de reluctancia (apantallantes de flujo magnético) para aumentar su potencia, así como para la obtención de imanes permanentes.

20

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1 – Esquema general del ciclado térmico seguido para fabricar una unión superconductora. Las temperaturas T^{\max} , T^1 y T^2 pueden variar en un cierto rango dependiendo de la microestructura.

25 **Figura 2 – Esquema de la localización de las láminas de Ag y la orientación de las piezas cerámicas monocristalinas de TrBCO.** (a) Dos piezas de TrBCO que poseen la misma orientación cristalográfica, 1 y 2, se unen a través de la lámina de Ag 3. La interfase que une a ambas piezas es paralela al eje c. (b) Tres piezas monocristalinas de TrBCO que tienen la misma orientación cristalográfica, 1, 2 y 3, se unen a través de láminas de Ag, indicadas con un 4, de tal forma que la interfase entre ellas es perpendicular al eje c. (c) Configuración en forma de anillo en el que las piezas individuales de TrBCO (1) pueden tener orientaciones cristalográficas diferentes. En un caso el eje c está dirigido hacia la parte central del anillo y en la segunda configuración

30

todos los ejes c de las piezas cerámicas son paralelos y dirigidos perpendicularmente al anillo. Las láminas de Ag también están indicadas (2).

Figura 3 – Microfotografías de dos uniones artificiales obtenidas mediante SEM.

(a) Unión de baja calidad en la cual una cierta cantidad de Ag metálica permanece en la unión debido a que la difusión de Ag hacia las piezas cerámicas de TrBCO ha sido insuficiente. (b) Unión de alta calidad en la cuál no se aprecian precipitados de Ag y en además las dos piezas cerámicas de TrBCO tienen la misma orientación cristalográfica sin ninguna porosidad residual en la unión.

Figura 4 – Imágenes de la magnetización local $M(x)=B(x)-H$ obtenidas mediante microsondas Hall barridas en la superficie de un paralelepípedo con una unión artificial. (a) Unión de baja calidad en la cual se aprecia una reducción del flujo magnético atrapado en la unión después de un proceso de enfriamiento con campo magnético. (b) Unión de elevada calidad en la cual no se aprecia ninguna reducción del flujo magnético en la unión artificial de la parte central.

15

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no deben ser considerados como limitativos del alcance de la misma.

EJEMPLO 1.- Obtención del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO a partir de la unión de piezas cerámicas con interfase en disposición paralela al eje c .

Las piezas cerámicas superconductoras de partida fueron fabricadas mediante una técnica de solidificación como es el crecimiento mediante inducción por semillas (M.Morita et al, Advances in Superconductivity III, Springer Verlag, Tokyo, 1990, pp.733-736, S.Piñol et al, Appl.Phys.Lett. 65 , 1448 (1994)). La composición inicial del compuesto YBCO después del crecimiento era $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 30% peso Y_2BaCuO_5 donde la fase Y_2BaCuO_5 estaba distribuida homogéneamente como inclusiones de tamaños comprendidos entre 0.5 y 3.0 μm .

Dos piezas de YBCO fueron cortadas con la geometría indicada en la Figura 2(a), y las dos caras que se querían unir fueron pulidas con pastas cerámicas hasta una rugosidad de aproximadamente 1 μm . Ambas piezas cerámicas de YBCO y la lámina de Ag con un grosor de 50 μm insertada entre ambas se dispusieron paralelas al eje c (ver figura 2(a)), se sujetaron mecánicamente para mejorar el contacto durante el proceso de alta temperatura sin aplicar presión, y todo el conjunto fue sometido a un proceso de

ensamblaje con un ciclado térmico como el que se indica en la Figura 1 con $T^{\max}= 1.007$ °C, $t_1 = 3$ h, $T^1= 990$ °C y $T^2= 945$ °C. Finalmente, el proceso de oxigenación fue llevado a cabo durante 120 h a $T^{\text{ox}}= 450$ °C.

La calidad de las uniones superconductoras puede determinarse después del
5 ciclado térmico mediante la observación de su microestructura con un microscopio
óptico o un microscopio electrónico de barrido (SEM) y mediante la caracterización de
las propiedades superconductoras de la unión a través de un sistema de microscopía
magnética basado en el barrido de sensores de efecto Hall. Estos sensores de campo
magnético Hall deben barrer la superficie del conjunto TrBCO mientras éste se
10 mantiene a la temperatura del Nitrógeno líquido (≈ 78 K). El barrido puede llevarse a
cabo después de haber aplicado un campo magnético externo durante un proceso de
enfriamiento bajo campo magnético y finalmente volver el campo magnético externo a
cero (estado remanente), o también puede llevarse a cabo durante la aplicación de un
campo magnético externo. En ambos casos se generan imágenes de la magnetización
15 local $M(x,y)=B(x,y)-H$. Una unión de buena calidad puede distinguirse de una de baja
calidad durante la investigación microestructural porque no debería observarse en las
buenas uniones ni Ag metálica, ni porosidad residual o fases secundarias acumuladas en
la interfase.

La caracterización magnética de las propiedades superconductoras de las
20 uniones puede llevarse a cabo con el sistema de barrido de sondas Hall descrito
anteriormente con el fin de detectar de una forma no destructiva las uniones que tienen
buenas prestaciones. Cuando la calidad de la unión es elevada las corrientes críticas a
través de las uniones sin desorientación cristalográfica deberían ser tan elevadas como
las de las piezas monocristalinas ReBCO individuales (típicamente $J_c \approx 10^4$ - 10^5 A/cm²)
25 y en consecuencia la magnetización local $M(x,y)$ no debería presentar una reducción
anómala al barrer la interfase unidad.

En el ejemplo concreto que aquí se describe la microestructura final de la unión
obtenida en el material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO se muestra en la
figura 3(b) a la que identificamos como unión de buena calidad por las características
30 descritas anteriormente en cuanto a que no se observa porosidad residual, fases
secundarias acumuladas en la interfase o Ag metálica y que puede compararse con la
obtenida en la figura 3(a) correspondiente a un caso típico de unión de baja calidad. Las
propiedades superconductoras determinadas con el sistema de barrido de sonda may a

77 K se muestran en la figura 4(b) y fueron características de las uniones en las cuales la corriente crítica de la unión y la de los monocristales de TrBCO son indistinguibles. Asimismo, para comparación se muestra en la figura 4(a) los resultados obtenidos en una unión de baja calidad. Por lo tanto, a partir de la microestructura observada y de las propiedades superconductoras podemos clasificar a la unión como de buena calidad.

5

REIVINDICACIONES

1.- Material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO caracterizado porque está constituido por la unión artificial de piezas cerámicas monocristalinas, que responden a la fórmula $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-Tr}_2\text{BaCuO}_5$ (TrBCO-TrBCO), y una interfase de un composite
5 $\text{TrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7\text{-Tr}_2\text{BaCuO}_5\text{-Ag}$ (TrBCO-Ag) insertada entre ellas y que presenta la misma orientación cristalográfica que las piezas cerámicas originales antes de unirse.

2.- Procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un agente fundente insertado entre las piezas cerámicas TRBCO que corresponde a:

- 10 a) una lámina de plata preparada con un grosor predeterminado, preferentemente entre 20 y 80 μm , mediante un proceso estándar de laminado y cortada según las dimensiones de las superficies de las piezas cerámicas TrBCOs que se deseen unir,
- ó
- 15 b) un recubrimiento de plata preparado con un grosor predeterminado, preferiblemente entre 1 y 10 μm , depositado mediante cualquier técnica que conduzca a una lámina densa como evaporación, electrodeposición, sputtering, entre otras,
- y porque el proceso de soldadura de las piezas cerámicas se realiza mediante un
- 20 ciclo térmico que viene determinado por cuatro temperaturas diferentes:
- a) T^{max} que corresponde a la temperatura máxima a la que se somete al conjunto, preferentemente entre 990-1008°C, y en la cual se permanece un tiempo t_1 comprendido entre 1 y 5 horas, para lograr la fusión homogénea de la interfase TrBCO-Ag-TrBCO;
- 25 b) T^1 y T^2 que determinan una ventana de temperaturas, preferentemente entre 975-990°C y 935-945°C, respectivamente, en la cual el ensamblaje cerámico se enfría lentamente a una velocidad entre 0.4 y 3.0 °C/h para inducir una cristalización de la interfase, y
- c) T^{ox} que corresponde a la temperatura a la que se oxigena el conjunto
- 30 ensamblado, preferentemente entre 400-500°C, durante un tiempo aproximado de 120 horas para restaurar el comportamiento superconductor.

- 3.- Procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según la reivindicación 2 caracterizado porque las uniones interfaciales pueden corresponder a distintos acoplamientos de los planos cristalográficos del monocristal, entre otros, paralelo, perpendicular o radial.
- 5 4.- Procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según la reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque la interfase en las piezas cerámicas es paralela y porque el ciclo térmico del proceso de soldadura está constituido por las siguientes condiciones: T^{\max} preferentemente a 1007°C, T^1 preferentemente a 990°C, T^2 preferentemente a 945°C, T^{ox} preferentemente a 450°C y una t_1 preferentemente de 3
- 10 horas.
- 5.- Procedimiento de obtención de material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque la interfase entre las piezas cerámicas es radial y porque la lámina de plata insertada entre ellas debe ser dopada selectivamente mediante:
- 15 a) recubrimiento con óxido MeO, donde Me puede ser Ca, Sr, Na, K, Sc, In, Li, entre otros, depositado mediante técnicas de tipo químico como sol-gel, pirólisis de un spray, serigrafía, deposición vapor en fase química, o mediante técnicas de deposición en vacío como pulverización catódica, ablación láser, evaporación reactiva, estando comprendido el grosor de las
- 20 láminas de MeO en el rango 0.1 μm -10 μm .
- ó
- b) aleación previa mediante fusión de la lámina de plata con cualquiera de los elementos Me anteriormente mencionados.
- 6.- Uso del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según la reivindicación
- 25 1 para la elaboración de dispositivos tanto magnéticos, electromagnéticos como electromecánicos.
- 7.- Uso del material superconductor TrBCO/TrBCO-Ag/TrBCO según la reivindicación 6 caracterizado porque el dispositivo pertenece, entre otros, al siguiente grupo: cojinetes magnéticos para ultracentrifugadoras o maquinaria rotativa, volantes de inercia para
- 30 acumuladores de energía, en rotores de motores de reductancia (apantallantes de flujo magnético) para aumentar su potencia, e imanes permanentes.

1/4

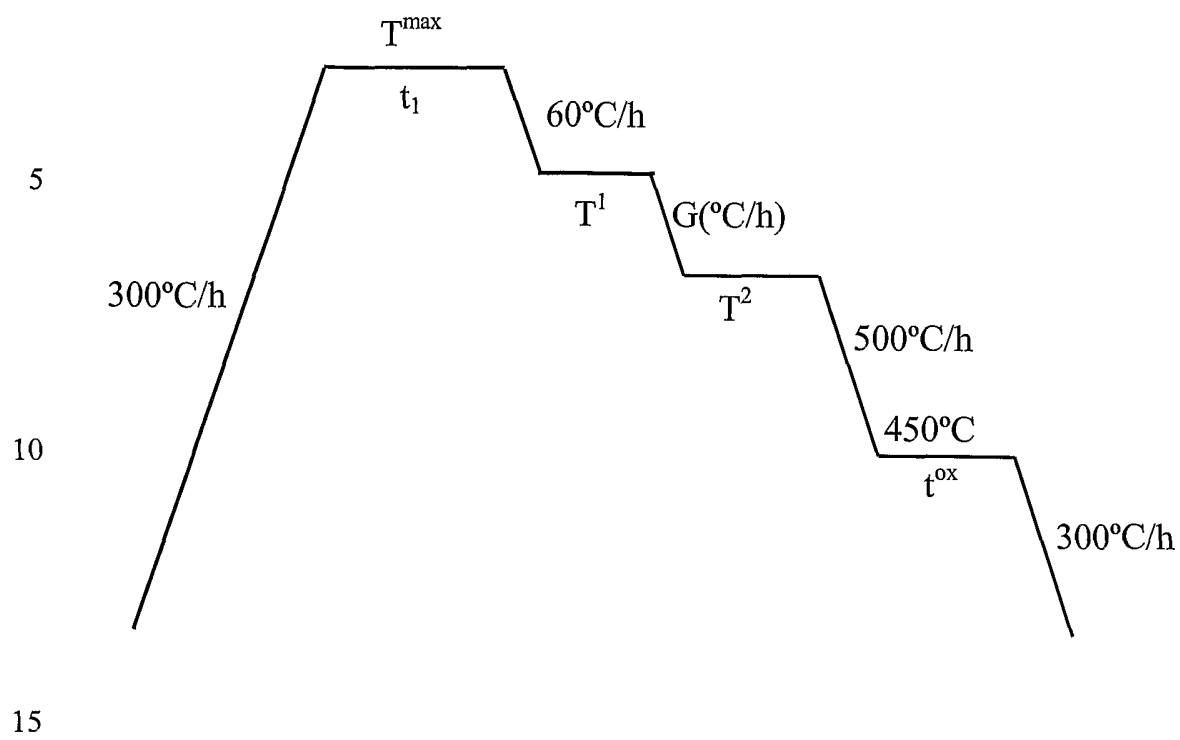


FIGURA 1

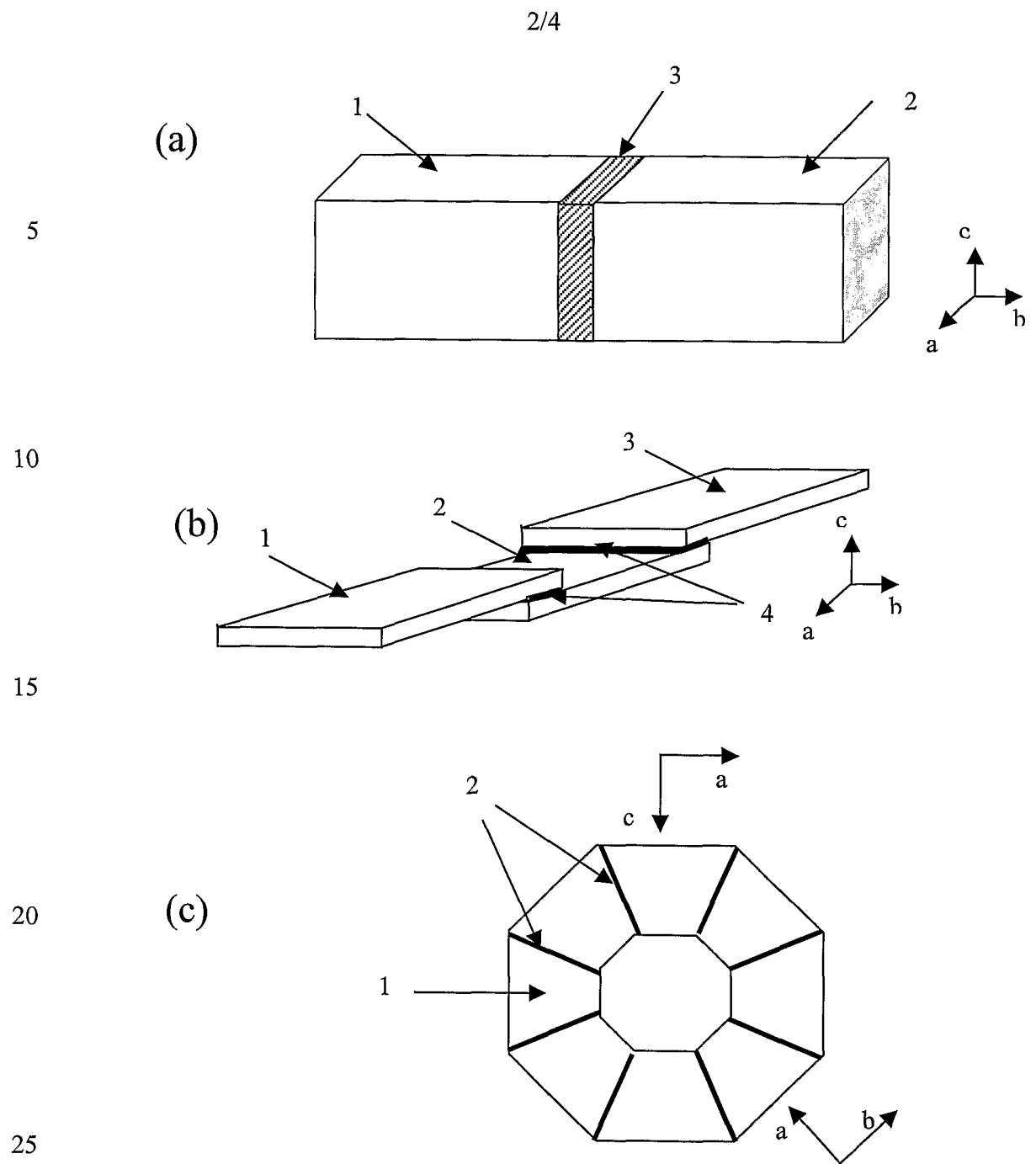
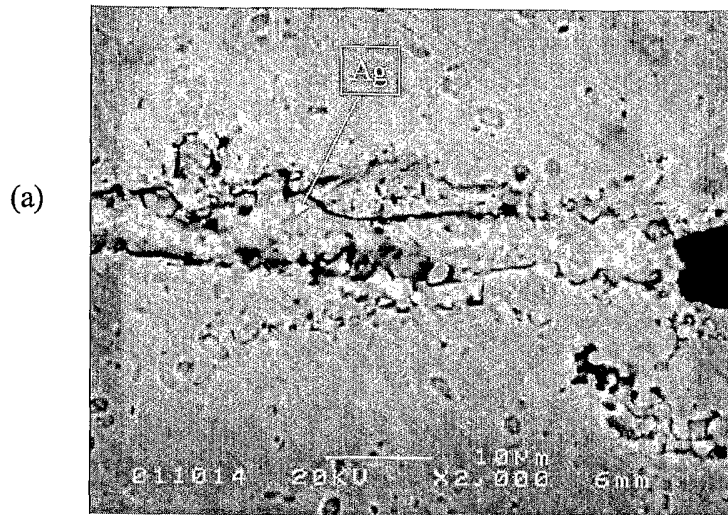


FIGURA 2



5



FIGURA 3

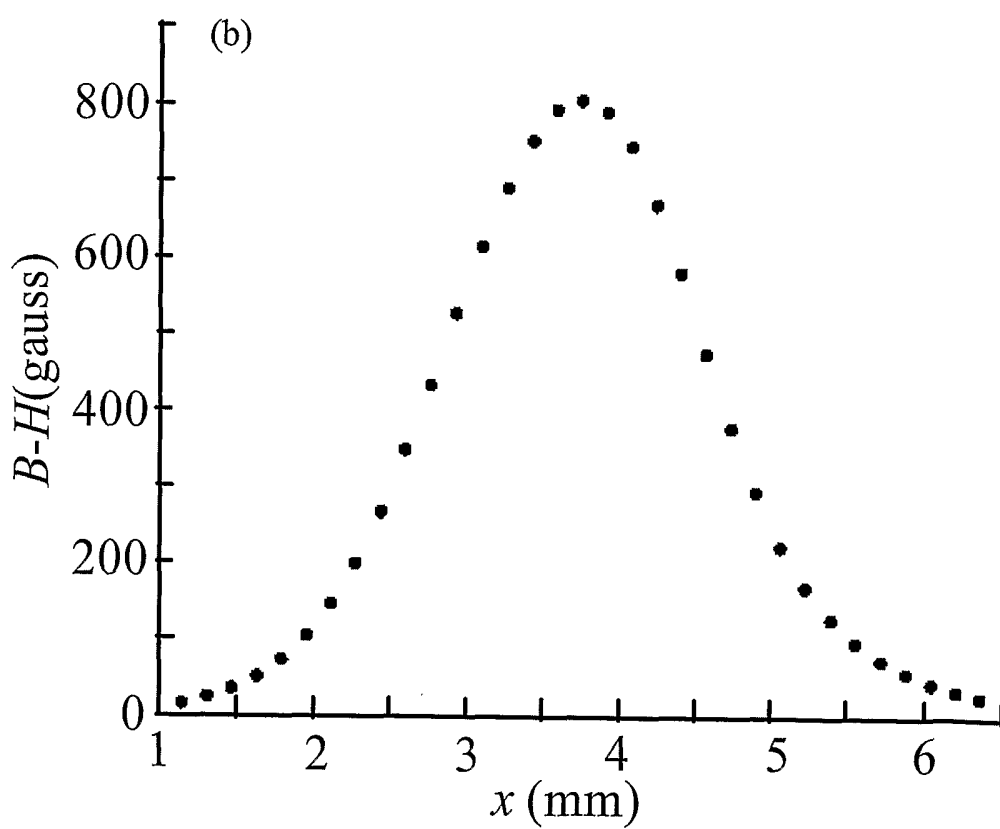
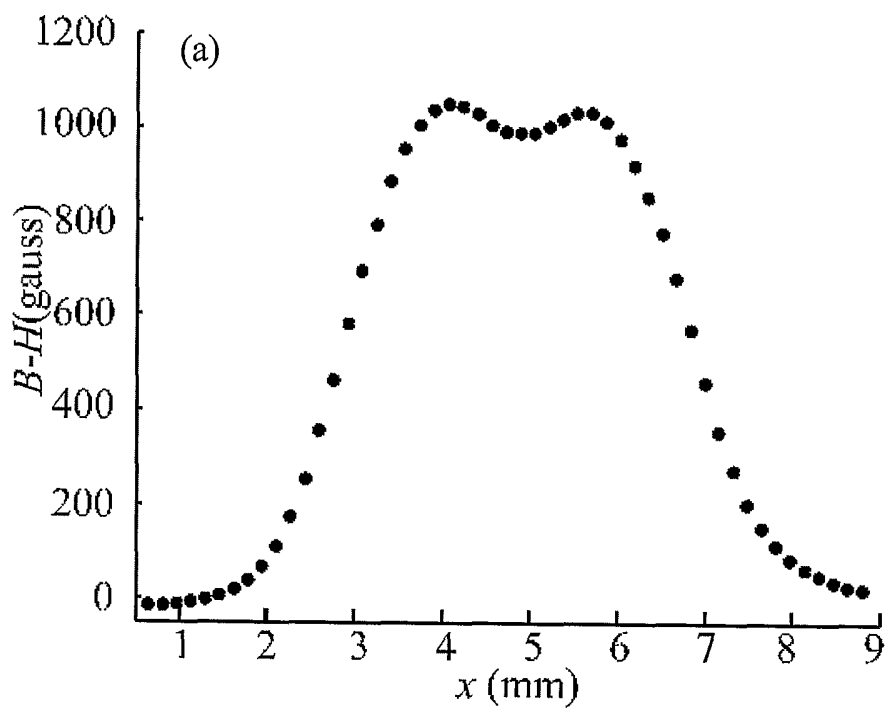


FIGURA 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2004/000013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B 35/45 H01L39/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, INSPEC, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Puig, T. et al "Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives" PHYSICA C. 01 November 2001 Vol. 363. Pages 75-79. The whole document.	1,6,7 2-5
X A	Harnois, C. et al PHHYSICA C. 15 December 2002 "High quality weld melt textured YBCO using Ag doped YBCO junctions" PHYSICA C. 15 December 2002 Vol 383. Pages 269-278. The whole document.	1,6,7 2-5
X	US 5521150 A (Murakami et al.) 28 May 1996 The whole document.	1,6,7
A	Krabbes, G. et al. "16 T trapped fields in modified YBaCuO: materials aspects" PHYSICA C. 01 October 2002 Vol 378-381. Pages 636-640.	2.

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2004 (30. 03. 2004)

Date of mailing of the international search report

30 April 2004 (30. 04. 2004)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 2004/000013

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5521150 A -----	28.05.1996 -----	DE 4433093 AC JP 7082049 A -----	23.03.1995 28.03.1995 -----

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2004/000013

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C04B 35/45 H01L39/12

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ C04B H01L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, INSPEC, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X A	Puig, T. et al "Self-seeded YBCO welding induced by Ag additives" PHYSICA C. 01 noviembre 2001. Vol. 363. Páginas 75-79. Todo el documento.	1,6,7 2-5
X A	Harnois, C. et al PHHYSICA C. 15 diciembre 2002. "High quality weld melt textured YBCO using Ag doped YBCO junctions" PHYSICA C. 15 diciembre 2002. Vol 383. Páginas 269-278. Todo el documento	1,6,7 2-5
X	US 5521150 A (Murakami et al.) 28 mayo 1996. Todo el documento.	1,6,7
A	Krabbes, G. et al. "16 T trapped fields in modified YBaCuO: materials aspects" PHYSICA C. 01 octubre 2002 Vol 378-381. Páginas 636-640.	2.

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A"	documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	
"E"	solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	
"L"	documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"
"O"	documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"
"P"	documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&"
		documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

30 Marzo 2004 (30.03.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

30 ABR 2004 30.04.2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono + 34 91 349348

INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ ES 2004/000013

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 5521150 A	28.05.1996	DE 4433093 AC JP 7082049 A	23.03.1995 28.03.1995