



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00832**

(22) Data de depozit: **13/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR
NR.105 BIS, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ALDICA GHEORGHE VIRGIL,
ALEEA RÂMNICEL NR. 2, BL. M6, SC. B,
AP. 66, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BURDUȘEL MIHAIL, BD. UNIRII NR. 64,
BL. K4, SC. 2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CIOCA EUGEN MIHAIL, ALEEA CIUCEA
NR. 5, BL. P20, SC. 3, AP. 37, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2009156410 A1; WO 02095093 A1;
WO 02069353 A1**

(54) **MATERIAL SUPRACONDUCȚOR PE BAZĂ DE MgB₂,
PRELUCRABIL MECANIC ȘI CONCENTRATOR
DE CÂMP MAGNETIC**



RO 130252 B1

1 Invenția se referă la un material supraconductor pe bază de MgB_2 prelucrabil prin
2 mijloace mecanice de așchiere, și la un concentrator/stocator de câmp magnetic. Dispozitivul
3 poate fi utilizat în tomografele cu rezonanță nucleară, limitatoarele de curent, transformatoare,
4 refrigeratoare de demagnetizare adiabatică, separatoare magnetice, sisteme de levitație mag-
5 netică pentru transportul feroviar, echipamente de stocare a energiei magnetice, în lagărele fără
6 frecare folosite în mașini și motoare mecanice sau în aplicații medicale, spațiale, și în construc-
7 ția de instrumente științifice (**M. Tomsic și colab., Intern. J. Appl. Ceram. Technol. 4(3),**
8 **250 (2007)**).

9 Comportarea supraconductorilor ca subansamble în aplicațiile implicând levitația mag-
10 netică a fost studiată intens în domeniul de temperatură mai mic de $77^\circ K$ în cazul materialului
11 supraconductor de temperatură critică înaltă (high temperature superconductor-HTS) pe bază
12 de $Y(PR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturat, obținându-se o valoare a câmpului reținut extrem de mare. Dar
13 în practică s-au observat limitări în proprietățile mecanice ale supraconductorului și în produ-
14 cerea de obiecte mari și complexe ca formă.

15 Pe de altă parte, dezavantajul principal al concentratoarelor/stocatoarelor bazate pe
16 supraconductori având temperatura critică scăzută (low temperature superconductor-LTS) este
17 faptul că peste $15^\circ K$ aceștia nu rețin niciun câmp magnetic.

18 Ca alternativă, MgB_2 sub formă masivă, cu temperatură critică ($39^\circ K$) intermediară celor două
19 clase de supraconductori menționați, prezintă mai puține probleme mecanice când este complet
20 densificat și are o valoare a magnetizării mai stabilă, între $10^\circ K$ și $30^\circ K$ (**E. Perini și colab.,**
21 **Supercond. Sci. Technol. 22(4), art. nr. 045021 (2009)**). Ca și în cazul supraconductorului
22 $Y(PR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturat, MgB_2 pur este un material ce nu poate fi produs ușor sub formă de
23 obiecte cu forma și dimensiunile dorite.

24 Din documentul **US 2009156410 A1** este cunoscut un produs tip sârmă supercon-
25 ductoare din MgB_2 obținut prin umplerea unui tub metalic, în particular - de aluminiu, cu o
26 pulbere superconductoare din MgB_2 , presarea și încălzirea acesteia până la consolidarea
27 sârmei, iar documentul **WO 02095093 A1** prezintă un cristal superconductor de MgB_2 și un pro-
28 cedeu de producere a acestuia prin producerea unui precursor cu cristalite de MgB_2 , prin
29 provocarea reacției între Mg și B, încălzirea și topirea precursorului menținut în contact cu
30 nitrura de bor hexagonală (hBN), la o temperatură ridicată, în intervalul $1300...1700^\circ C$ și sub
31 o presiune de $3...6$ GPa, pentru determinarea creșterii cristalului superconductor de MgB_2 .

32 De asemenea, documentul **WO 02069353 A1** prezintă un material superconductor cu
33 formula chimică $Mg_{1-x}A_xB_2$, unde $0 < x < 0,5$ și A este Ca, Be, Al, Li, Zn, Cu, Ni, Cr, Ti, Zr, Gd sau
34 orice combinație a acestora, realizat din pulberi de precursor introduse într-un tub metalic și
35 supuse la o serie de tratamente mecanice și termice, pentru densificare și reacționare,
36 precursorul de borură fiind separat de metalul tubului utilizând un material distanțier inert, cum
37 ar fi nitrura de bor.

38 Pentru dimensiuni și forme caracteristice, efectele termomagnetice pot fi stabilizate:
39 piese de MgB_2 cu anumite forme au fost obținute prin metoda infiltrării [**G. Giunchi și colab.,**
40 **Intern. J. Mod. Phys. B17(4-6), 453 (2003)**], și s-a demonstrat posibilitatea îmbunătățirii
41 stabilității termomagnetice. Cu toate acestea, metoda infiltrării prezintă dezavantaje majore în
42 realizarea unei uniformități mari pentru forme complexe și în volume mari, și necesită folosirea
43 unor matrițe pentru definirea formei cu limitări în obținerea, procesarea sau extragerea din
44 matriță (în cazul în care este necesară această operație) a supraconductorului.

45 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material supra-
46 conductor compus preponderent din MgB_2 , concentrator/stocator de câmp magnetic, prelucrabil
47 prin așchiere.

RO 130252 B1

Materialul supraconductor pe bază de MgB_2 , conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că reprezintă un material supraconductor compozit având compoziția chimică în conformitate cu formula: $(MgB_2)_{1-x}(BN\text{-hexagonal})_x$, $x > 0,08$, prelucrabil prin aşchiere. Acest material este utilizabil la obținerea și demonstrarea de concentratoare/stocatoare de câmp magnetic în forme diferite, de dimensiuni variabile, cu proprietăți mecanice îmbunătățite, câmpul magnetic reținut fiind mai stabil în timp. Invenția rezolvă problema limitărilor în obținerea formei dorite a materialului, oferind noi avantaje în construcția concentratoarelor/stocatoarelor magnetice în funcție de cerințele specifice ale diferitelor piese într-un sistem/dispozitiv pentru funcționarea acestuia, controlul formei fiind necesar în cazul pieselor supraconductoare ce rețin câmpul magnetic, pentru a evita salturile nedorite de flux magnetic, datorate efectelor termomagnetice.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii sunt următoarele:

- materialul pe bază de MgB_2 conform invenției este uniform, nu necesită matrițe și prelucrabilitatea acestuia prin aşchiere oferă o flexibilitate sporită în realizarea unor forme complexe scalabile și stabile termomagnetic;

- procesul de preparare a corpurilor supraconductoare cu diferite forme, folosind metoda de sinterizare asistată de câmp electric intens (cunoscută internațional sub denumirea Spark Plasma Sintering, SPS, sau Field Assisted Sintering, FAST) în combinație cu prelucrarea ulterioară prin aşchiere, înlătură dezavantajele claselor de materiale supraconductoare de tip LTS (Low Temperature Superconductor) sau HTS (High Temperature Superconductor), legate de proprietățile mecanice, prin faptul că metoda SPS produce corpuri masive cu densitate ridicată, apropiată de cea teoretică, rezultat ce nu se regăsește în cazul multor alte metode, dar care este de dorit pentru aplicațiile supraconductoare;

- aliajul MgB_2 conform invenției poate fi folosit în stare policristalină, deoarece curenții persistenți nu depind de orientarea cristalină la granițe (**D.C. Larbalestier și colab., Nature 410, 6825 (2001)**), așa cum este cazul HTS, astfel încât corpurile masive de MgB_2 pot fi ușor lipite, permițând obținerea de obiecte cu suprafața mare (**G. Giunchi și colab., IEEE Trans. Appl. Supercond. 20, 1524 (2010)**);

- aliajul de MgB_2 conform invenției este mult mai ușor decât majoritatea supraconductorilor ($2,63 \text{ g/cm}^3$), fiind de interes maxim în special în aplicațiile supraconductoare portabile.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, prin două exemple de realizare, în legătură și cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, fotografii ale două concentratoare/stocatoare de câmp magnetic: (a) model sub formă de inele concentrice (fixate în rășină epoxidică), și (b) model sub formă plan-elicoidală (spiralată);

- fig. 2, diagrama de difracție a radiației X pe structura spiralată menționată la fig. 1b, cu notațiile: 1- MgB_2 , 2- MgO , 3-BN hexagonal și 4- MgB_4 ;

- fig. 3, graficul de răspuns magnetic (magnetizare reziduală, M_{rezidual}) al concentratorului/stocatorului, (a) cu inele concentrice, și (b) cu formă spiralată, la diferite intensități ale câmpului magnetic și pentru două temperaturi de măsură (5 și 20°K).

Pentru producerea aliajului supraconductor pe bază de MgB_2 conform invenției, se prepară un amestec format din pulbere de borură de magneziu și pulbere de nitrură de bor (hexagonală, notată în continuare h-BN) în proporție de 90:10% în greutate. Pulberile se amestecă manual, circa 15 min, și amestecul de 3 g se încarcă într-o matriță de grafit de 20 mm diametru. Matrița cu pulbere se etanșează cu două poansoane din grafit. În jurul pulberii există folii de grafit separatoare față de elementele de grafit ale matriței și ale poansoanelor.

În etapa următoare se introduce matrița într-o presă hidraulică și se presează la 5 kN, câteva zeci de secunde. După depresare se plasează ansamblul într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric (SPS), precum cea produsă de FCT Systeme GmbH, Germania.

RO 130252 B1

1 Proba masivă se obține urmând un ciclu de încălzire-răcire după cum urmează:
- viteza de încălzire este de $110^{\circ}\text{C}/\text{min}$, durata de sinterizare pe palierul de 1150°C este
3 de 3 min, iar răcirea se face exponențial, prin oprirea bruscă a alimentării electrice;
- în timpul încălzirii se aplică o presiune crescătoare ce atinge o valoare maximă de
5 90 MPa, care este menținută și pe palierul de la temperatura maximă de procesare;
- în continuare, la răcire presiunea este scăzută treptat aproape de zero în 5 min.

7 Atmosfera de sinterizare este vacuum (ce variază în timpul procesului între 35 și 60 Pa)
realizat dintr-o atmosferă de argon, gaz ce a fost introdus în cuptorul SPS la temperatura
9 camerei și înainte de a porni încălzirea. Încălzirea se realizează folosind curenți electrici foarte
intenși (peste 1300 A), ce au o componentă continuă peste care se suprapune o componentă
11 pulsată, formată din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms cu o pauză de 2 ms între ele. Intensitatea
trenurilor pulsate este comparabilă cu intensitatea componentei continue.

13 Prelucrarea mecanică a discului este precedată de scoaterea prin depresare a acestuia
din matrița de grafit, și eliminarea mecanică prin răzuire și șlefuire a resturilor din foliile
15 de grafit. Discul sinterizat prin SPS se introduce într-o mașină automată de frezat
(Wabeco CC-F1410 LF hs). Prin așchiere, folosindu-se o freză (Proxton) cu doi dinți având un
17 diametru de 1 mm, se obține forma dorită a concentratorului/stocatorului magnetic (fig. 1).
Prelucrarea prin așchiere a fost efectuată cu următorii parametri: viteza de rotație a frezei
19 2000...2500 rpm, avans în plan 1 mm/s și avansul vertical 0,1 mm/trecere. Răcirea materialului
în timpul prelucrării a fost făcută cu alcool etilic tehnic.

21 După prelucrarea mecanică, în spațiile decupate prin frezare s-a introdus (opțional sau
pentru ranforsare mecanică) o rășină epoxidică Stycast 2850 FT (catalyst 24 LV), rezistentă,
23 conform producătorului, la temperaturi scăzute, cu un coeficient de dilatare (0,51%) asemănător
probei, și având o conductivitate termică bună ($1,0144 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$) și viscozitate scăzută la tempe-
25 ratura camerei (0,03...0,04 Pa·s).

Înainte operației de umplere cu rășină a spațiilor decupate, piesele sinterizate și prelu-
27 crate mecanic au fost caracterizate structural prin difracție de raze X (Bruker-AXS D8
ADVANCE, radiația $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Conform fig. 2, materialul este compus din supracon-
29 ductorul MgB_2 , h-BN și faze reziduale (MgO , MgB_4).

Măsurătorile magnetice pentru testarea concentratorilor/stocatorilor din fig. 1 au fost
31 efectuate la 5 și 20°K , folosind un sistem de măsură PPMS (Quantum Design, SUA). Pe una
dintre suprafețele mari ale concentratorului/stocatorului a fost fixată pe centru sonda Hall cali-
33 brată (LHP-MU, Arepoc, Slovacia). Câmpul magnetic de 2 T a fost aplicat perpendicular pe
suprafețele mari la o temperatură de 45°K (peste temperatura critică a supraconductorului, de
35 $38,8^{\circ}\text{K}$). După răcirea în câmp magnetic la o temperatură de 20°K sau 5°K , câmpul magnetic
a fost scăzut continuu la zero cu o viteză de 0,0005 T/s, înregistrându-se semnalul sondei Hall
37 corespunzător câmpului aplicat și a câmpului generat de dispozitiv. În fig. 3 este reprezentată
magnetizarea reziduală, M_{rezidual} în tesla în funcție de câmpul magnetic aplicat descrescător, $\mu_0 H$
39 (fig. 3). Pentru stocatorul/concentratorul magnetic cu inele concentrice din fig. 1a răcit, câmpul
rezidual reținut după scăderea la zero a câmpului magnetic aplicat a fost de 0,15 T (5°K) și
41 0,929 T (20°K), iar pentru cel cu formă plan-elicoidală din fig. 1b, M_{rezidual} a fost de 0,209 T (5°K)
și 0,196 T (20°K).

43 Folosirea concentratorului/stocatorului se face prin alegerea temperaturii de lucru,
fixarea unui câmp magnetic și scăderea acestuia cu o viteză optimă, mișcarea liniilor de câmp
45 magnetic depinzând de dinamica acestora în supraconductorul aflat în stare mixtă. După cum
se observă, există o stabilitate bună a acestor linii la temperatura de 20°K , dar apar salturi de
47 flux magnetic la temperaturi scăzute (5°K) la o viteză de 0,0005 T/s, mai ales în cazul concen-
tratorului cu inele circulare (și ranforsat cu rășină epoxidică).

RO 130252 B1

Exemple de utilizare a fenomenului de retenție a liniilor de câmp magnetic într-un concentrator/stocator magnetic sunt exemplificate mai jos. Forțele de levitație pot fi obținute între un magnet permanent (MP) și un supraconductor masiv. Acestea sunt limitate de intensitatea câmpului magnetic produs de MP. Supraconductorii cu retenția unor câmpuri magnetice mari, cum este MgB_2 , pot fi folosiți în locul MP în sisteme tip: supraconductor masiv - supraconductor masiv. Supraconductorul masiv pe bază de MgB_2 , sub formă de inele concentrice (fig. 1), este util ca element pasiv la dezvoltarea rotoarelor (**F. Marignetti și colab., IEEE Trans. Appl. Supercond., 23(4), 8002506 (2013)**), iar cel sub formă elicoidală (fig. 2) este aplicabil drept componentă activă a magneților de excitare a rotorului pentru mașinile electrice (lagărele cu levitație magnetică pentru sistemele de stocare a energiei "fly wheel", motoare etc.) (**F. Marignetti și colab., IEEE Trans. Appl. Supercond., 23(4), 8002606 (2013)**).

RO 130252 B1

Revendicări

1

3

5

7

1. Material supraconductor pe bază de MgB_2 , prelucrabil mecanic, și concentrator de câmp magnetic, constituit preponderent din pulbere de MgB_2 compactată și consolidată termic, **caracterizat prin aceea că** este realizat ca material compozit cu formula $(MgB_2)_{1-x}(hBN)_x$, cu $x > 0,08$, din o masă omogenă de pulbere sinterizată de MgB_2 și hBN în proporție masică de circa 9/1.

9

11

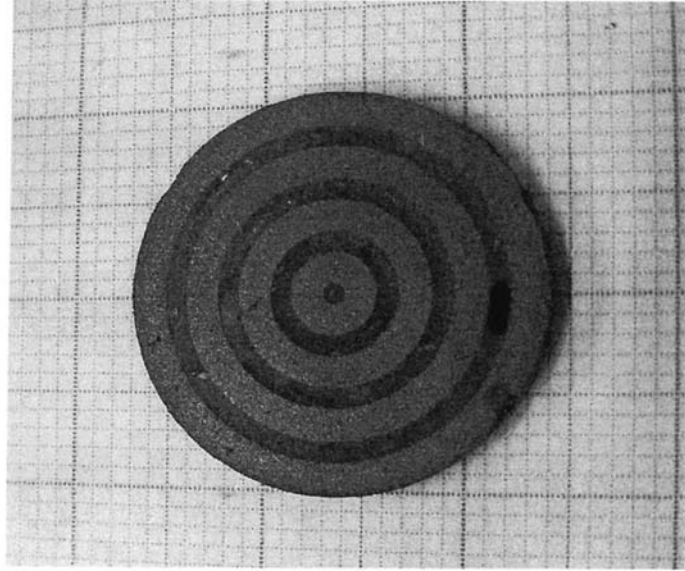
2. Concentrator de câmp magnetic, constituit preponderent din pulbere de MgB_2 compactată și consolidată termic, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-un material activ magnetic supraconductor, cu compoziția conformă revendicării 1, din pulbere sinterizată de MgB_2 și hBN în proporție masică de circa 9/1, prelucrat prin aşchiere mecanică într-o formă prestabilită, și o parte ranforsată cu rășină epoxidică rezistentă la temperaturi joase, $T < 350^\circ K$.

(51) Int.Cl.

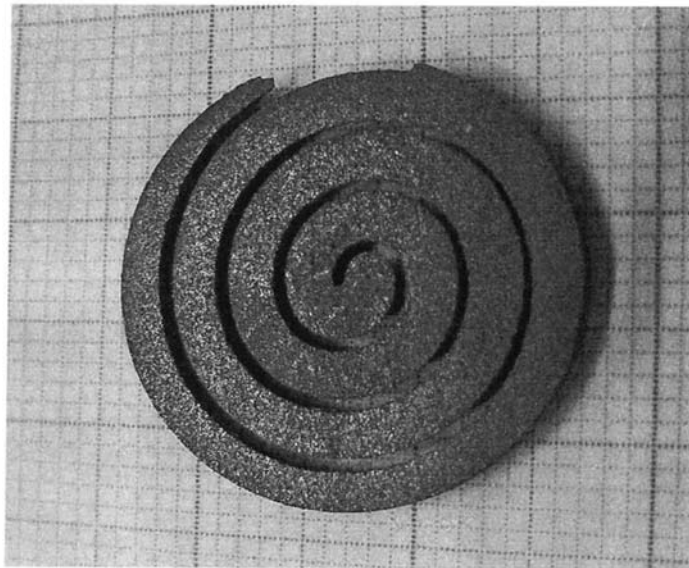
H01L 39/14 (2006.01);

C22C 23/00 (2006.01);

C22C 29/14 (2006.01)



a)



b)

Fig. 1

(51) Int.Cl.

H01L 39/14 (2006.01);

C22C 23/00 (2006.01);

C22C 29/14 (2006.01)

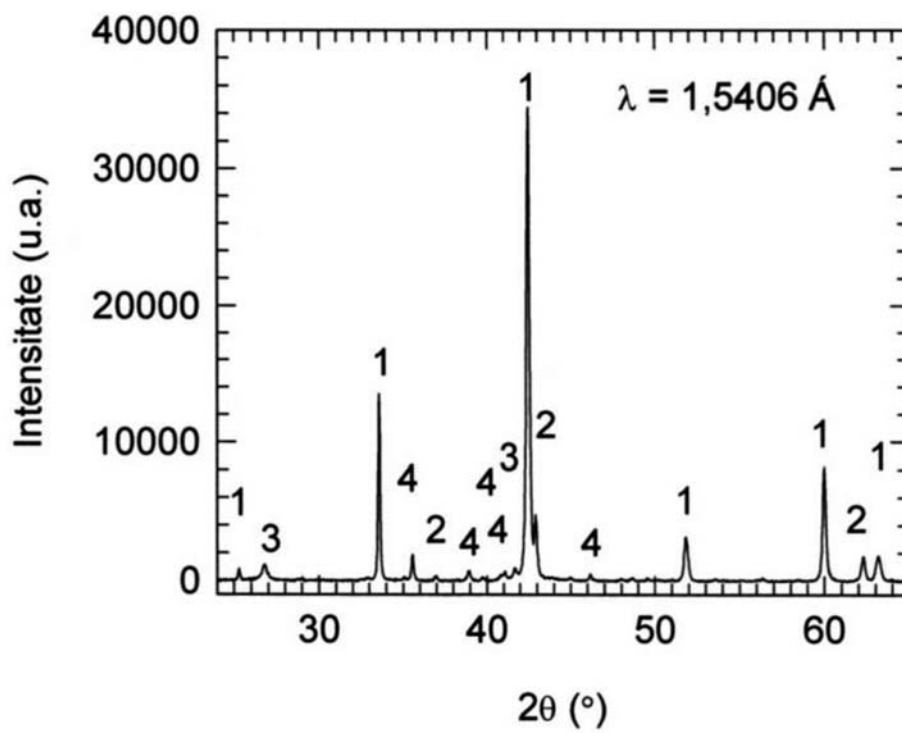


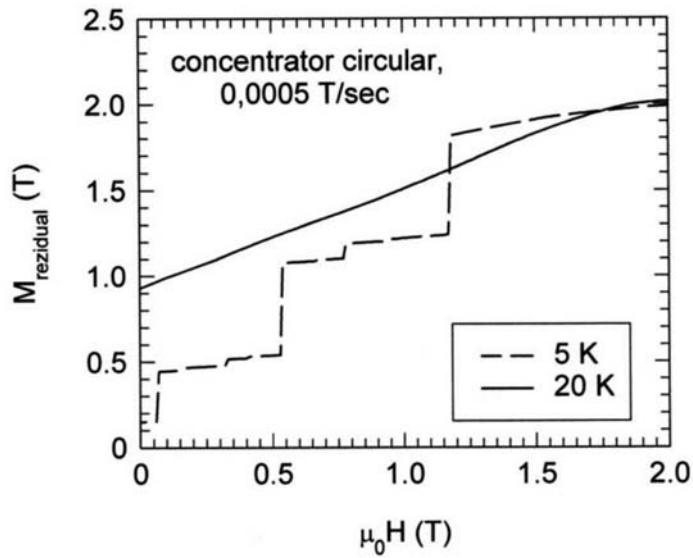
Fig. 2

(51) Int.Cl.

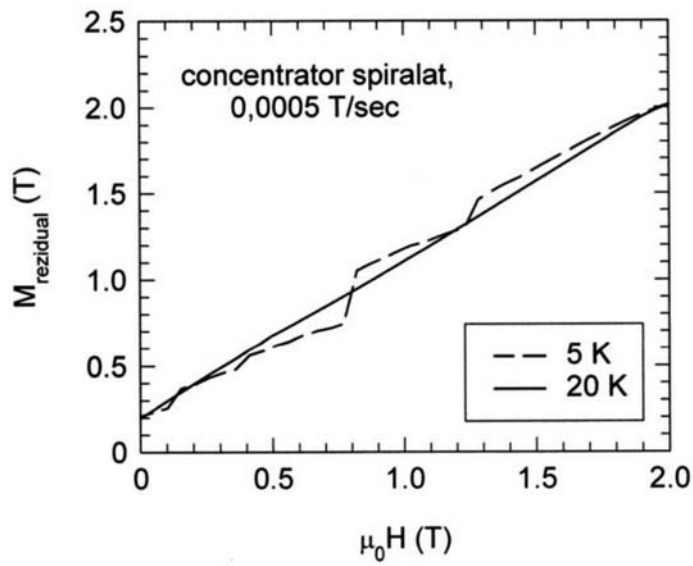
H01L 39/14 (2006.01);

C22C 23/00 (2006.01);

C22C 29/14 (2006.01)



a)



b)

Fig. 3

