



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00748**

(22) Data de depozit: **21/10/2015**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. **4/2017**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTIILOR NR. 105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ALDICA GHEORGHE VIRGIL,
ALEEA RĂMNICEL 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;**
• **BĂDICĂ PETRE, BD. DINICU GOLESCU
NR. 37, SC. B, ET. 3, AP. 48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **MATERIAL SUPRACONDUCȚOR PRELUCRABIL MECANIC
ȘI CONCENTRATOR/STOCATOR DE CÂMP MAGNETIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material supraconductor, prelucrabil mecanic, pe bază de MgB_2 , la un procedeu de realizare a acestuia și la un procedeu de realizare a unui concentrator/stocator de câmp magnetic. Materialul conform invenției este constituit dintr-un amestec de 90% pulbere de MgB_2 și 10% nanopulbere de grafenă. Procedeu de realizare a materialului conform invenției constă în amestecarea manuală a cantităților de pulberi timp de 15 min, introducerea amestecului de pulberi într-o matrită de grafit, etanșizarea amestecului cu ajutorul a două poansoane din grafit, introducerea amestecului într-o presă hidraulică, unde este presat static la 5kN câteva zeci de secunde, amestecul de pulberi fiind protejat cu folii de grafit separatoare față de matrită și poansoane; după depresare, se introduce ansamblul într-o instalație de sinterizare cu vacuum, asistată de câmp electric, unde se aplică un ciclu de încălzire-răcire cu viteza de încălzire de 110°C/min, durata de sinterizare pe palierul de 1170°C este de 3 min, răcirea făcându-se exponențial, prin oprirea alimentării electrice; atmosfera de sinterizare este protejată cu argon, în timpul încălzirii aplicându-se o presiune crescătoare, ajungând la valoarea maximă de 90 MPa, ce este menținută și pe palierul de temperatură maximă de procesare, iar în final se scoate discul sinterizat din matrită, se curăță și se prelucreză mecanic prin frezare, decupându-se anumite zone din grosimea discului sinterizat. Procedeu de realizare a stoca-

torului/concentratorului conform invenției constă în introducerea, în spațiile decupate ale discului prelucrat mecanic, a unei rășini epoxidice Stycast 2850 FT, rezistentă la temperaturi scăzute, având un coeficient de dilatare de 0,51%, asemănător cu cel al discului sintezat, cu o conductivitate termică bună de 1,0144 W/m.K și viscozitate scăzută la temperatura camerei, cuprinsă în intervalul 0,03...0,04 Pa.s.

Revendicări: 2
Figuri: 3

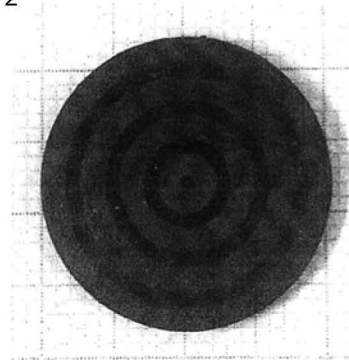


Fig. 1



Descriere a brevetului de invenție

Material supraconductor prelucrabil mecanic și concentrator/stocator de câmp magnetic

elaborata de

MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2015 00718
Data depozit ...2.1.10.2015..	

Gheorghe Virgil ALDICA, Mihail BURDUȘEL, Petre BĂDICĂ

Stadiul tehnicii

Prezenta invenție se referă la producerea unui material supraconductor pe baza de MgB_2 prelucrabil prin mijloace mecanice de aschiere, și la un concentrator/stocator de câmp magnetic. Dispozitivul poate fi utilizat în tomografele cu rezonanță nucleară, limitatoarele de curent, transformatoare, refrigeratoare de demagnetizare adiabatică, separatoare magnetice, sisteme de camuflare magnetică, sisteme de levitație magnetică pentru transportul feroviar, echipamente de stocare a energiei magnetice, în lagarele fără frecare folosite în mașini și motoare mecanice, sau în aplicații medicale, spațiale și în construcția de instrumente științifice (M. Tomsic și colab., Intern. J. Appl. Ceram. Technol. 4(3), 250 (2007)).

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

Pe de altă parte dezavantajul principal al concentratoarelor/stocatoarelor bazate pe supraconductori având temperatura critică scăzută (low temperature superconductor-LTS) este faptul că peste 15 K aceștia nu rețin nici un câmp magnetic.

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

Problema tehnică rezolvată de invenție

Prezenta invenție propune un material supraconductor compozit $(MgB_2)_{1-x}(\text{grafena-pulbere nanometrică})_x$, $x > 0,08$, prelucrabil prin aschiere. Acest material nou este folosit 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 aplicatii ce folosesc aceste dispozitive. Alaturi de aspectele tipice de integrare a diferitelor piese intr-un sistem/dispozitiv pentru functionarea acestuia, controlul formei este necesar in cazul pieselor supraconductoare ce retin campul magnetic pentru a evita salturile nedorite de flux magnetic datorate efectelor termomagnetice. Pentru dimensiuni si forme caracteristice efectele termomagnetice pot fi stabilizate: piese de MgB_2 cu anumite forme au fost obtinute prin metoda infiltrarii [G. Giunchi si colab., Intern. J. Mod. Phys. B17(4-6), 453 (2003)] si s-a demonstrat posibilitatea imbunatatirii stabilitatii termomagnetice. Cu toate acestea, metoda infiltrarii prezinta dezavantaje majore in realizarea unei uniformitati mari pentru forme complexe si in volume mari necesita folosirea unor matrite pentru definirea formei cu limitari in obtinerea, procesarea sau extragerea din matrita (in cazul in care este necesara aceasta operatie) a supraconductorului.

Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Materialul pe baza de MgB_2 propus in aceasta inventie este uniform, nu necesita matrite si prelucrabilitatea sa prin aschiere ofera o flexibilitate sporita in realizarea unor forme complexe scalabile si stabile termomagnetic. De asemenea, procesul propus de preparare a corpurilor supraconductoare cu diferite forme, folosind metoda de sinterizare asistata de camp electric intens (cunoscuta international sub denumirea Spark Plasma Sintering, SPS, sau Field Assisted Sintering Technique, FAST) in combinatie cu prelucrarea ulterioara prin aschiere, din aceasta inventie inlatura dezavantajele claselor de materiale supraconductoare de tip LTS (Low Temperature Superconductor) sau HTS (High Temperature Superconductor) legate de proprietatile mecanice. Metoda SPS produce corpuri masive cu densitate ridicata, apropiata de cea teoretica, rezultat ce nu se regaseste in cazul multor alte metode, dar care este de dorit pentru aplicatiile supraconductoare.

In plus, MgB_2 poate fi folosit in stare policristalina, deoarece curentii persistenti nu depind de orientarea cristalina la granite (D.C. Larbalestier si colab., Nature 410, 6825 (2001)) asa cum este cazul HTS. Corpurile masive de MgB_2 pot fi usor lipite, permitand obtinerea de obiecte cu suprafata mare (G. Giunchi si colab., IEEE Trans. Appl. Supercond. 20, 1524 (2010)). MgB_2 este mult mai usor decat majoritatea supraconductorilor (2.63 g/cm^3), fiind de interes maxim in special pentru aplicatiile supraconductoare portabile.

Prezentarea pe scurt a figurilor

Se da in continuare un exemplu de ilustrare a inventiei pe baza figurilor 1-3 in care:

- Fig. 1 reprezinta fotografia unui concentrator/stocator de camp magnetic: model sub forma de inele concentrice (fixate in rasina epoxidica).
- Fig. 2 reprezinta diagrama de difractie a radiatiei X pe structura concentrica mentionata la Fig. 1; notatiile sunt urmatoarele : 1- MgB_2 , 1*-($Mg(B_{0.9}C_{0.1})_2$), 2-grafena, 3- MgO si 4- MgB_4 .

- Fig. 3 reprezinta graficul de raspuns magnetic (magnetizare reziduala, M_{rezidual}) a concentratorului/stocatorului cu inele concentrice la diferite intensitati ale campului magnetic si pentru doua temperaturi de masura (5 si 20 K).

Prezentarea in detaliu a cel puțin a unui mod de realizare a inventiei cu referire la figuri

Potrivit inventiei de fata, se prepara un amestec format din pulbere de borura de magneziu si nanopulbere de grafena (notata in continuare nG) in proportie de 90 :10% in procente de greutate (30% mol.). Pulberile se amesteca manual, cca. 15 minute, si amestecul de 3 g se incarca intr-o matrita de grafit de 20 mm diametru. Matrita cu pulbere se etanseizeaza cu doua poansoane din grafit. In jurul pulberii exista folii de grafit separatoare fata de elementele de grafit ale matritei si a poansoanelor.

În etapa următoare se introduce matrita intr-o presa hidraulica si se preseaza la 5 kN, cateva zeci de secunde. Dupa depresare se plaseaza ansamblul intr-o instalatie de sinterizare asistata de camp electric (SPS) produsa de FCT Systeme GmbH, Germania. Proba masiva se obtine urmand un ciclu de incalzire-racire dupa cum urmeaza: viteza de incalzire este de 110 °C /min, durata de sinterizare pe palierul de 1170 °C este de 3 minute, iar racirea se face exponential prin oprirea brusca a alimentarii electrice. In timpul incalzirii se aplica o presiune crescatoare ce atinge o valoare maxima de 90 MPa care este mentinuta si pe palierul de la temperatura maxima de procesare. In continuare, la racire presiunea este scazuta treptat aproape de zero in 5 minute. Atmosfera de sinterizare este vacuum (ce variaza in timpul procesului intre 35 si 60 Pa) realizat dintr-o atmosfera de argon, gaz ce a fost introdus in cuptorul SPS la temperatura camerei si inainte de a porni incalzirea. Incalzirea se realizeaza folosind curenti electrici foarte intensi (peste 1300 A), ce au o componenta continua peste care se suprapune o componenta pulsata, formata din trenuri de 12 pulsuri de 40 ms cu o pauza de 2 ms intre ele. Intensitatea trenurilor pulsate este comparabila cu intensitatea componentei continue.

Prelucrarea mecanica a discului este precedata de scoaterea prin depresare a acestuia din matrita de grafit si eliminarea mecanica prin raziure si slefuire a resturilor din foliile de grafit. Discul sinterizat prin SPS se introduce intr-o masina automata de frezat (Wabeco CC-F1410 LF hs). Prin aschiere, folosindu-se o freza (Proxton) cu doi dinti avand un diametru de 1 mm, se obtine forma dorita a concentratorului/stocatorului magnetic (Fig. 1). Prelucrarea prin aschiere a fost efectuata cu urmatorii parametrii: viteza de rotatie a frezei 2000-2500 rpm, avans in plan 1 mm/s si avansul vertical 0,1 mm/trecere. Racirea materialului in timpul prelucrării a fost facuta cu alcool etilic tehnic.

Dupa prelucrarea mecanica in spatiile decupate prin frezare s-a introdus (optional sau pentru ranforsare mecanica) o rasina epoxidica Stycast 2850 FT (catalyst 24 LV), rezistenta, conform producatorului, la temperaturi scazute, cu un coeficient de dilatare (0.51 %) asemanator probei, avand o conductivitate termica buna (1,0144 W/m·K) si viscozitate scazuta la temperatura camerei (0,03-0,04 Pa·s).

Înainte de operația de umplere cu rășina a spațiilor decupate, piesele sinterizate și prelucrate 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 supraconductorul MgB_2 , grafena și faze reziduale ($\text{Mg}(\text{B}_{0.9}\text{C}_{0.1})_2$, MgO , MgB_4).

Măsurătorile magnetice pentru testarea concentratorilor/stocatorilor din Fig. 1 au fost efectuate la 5 și 20 K, folosind un sistem de măsură PPMS (Quantum Design, SUA). Pe una din suprafețele mari ale concentratorului/stocatorului a fost fixată pe centru sonda Hall calibrată (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 ~38,8 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/sec, înregistrându-se semnalul sondei Hall corespunzător câmpului aplicat și a câmpului generat de dispozitiv. În Fig. 3 este reprezentată magnetizarea reziduală, M_{rezidual} în tesla, funcție de câmpul magnetic aplicat descrescător, $\mu_0 H$ (Fig. 3). Pentru stocatorul/concentratorul magnetic cu inele concentrice din Fig. 1 răcit, câmpul rezidual reținut după scăderea la zero a câmpului magnetic aplicat a fost de 0,10 T (5 K) și 0,35 T (20 K).

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 magnetic depinzând de dinamica acestora în supraconductorului aflat în stare mixtă. După cum se observă există o stabilitate bună a acestor linii la temperatura de 20 K, dar apar salturi de flux magnetic la temperaturi scăzute (5 K) la o viteză de scădere a câmpului magnetic exterior de 0,0005 T/secunda.

Modul în care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial

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 de perechi supraconductor masiv – supraconductor masiv. Supraconductorul masiv pe baza 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)).

Revendicarile inventiei

1. Materialul prelucrabil mecanic **caracterizat prin aceea ca** este un compozit format dintr-un compus supraconductor intermetalic majoritar de borura de magneziu si un adaos de nanopulbere de grafena, consolidat prin metoda sinterizarii asistata de camp electric intens (SPS sau FAST) la 1170 °C, in vid;
2. Concentratorul/stocatorul de camp magnetic **caracterizat prin aceea ca** este alcatuit din :
 - materialul activ magnetic (supraconductor) prelucrabil mecanic de la revendicarea 1, decupat prin aschiere mecanica in forme dorite si cunoscute,
 - si din o alta parte ranforsata cu rasina epoxidica rezistenta la temperaturi joase (< 350 K).

Bucuresti-Magurele, 20 octombrie 2015

Figuri explicative pentru inventie

Fig. 1.

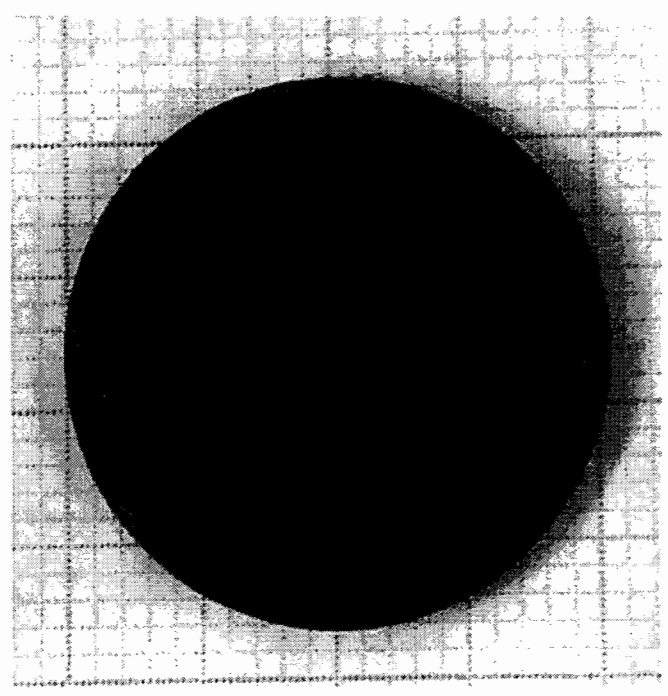


Fig. 2.

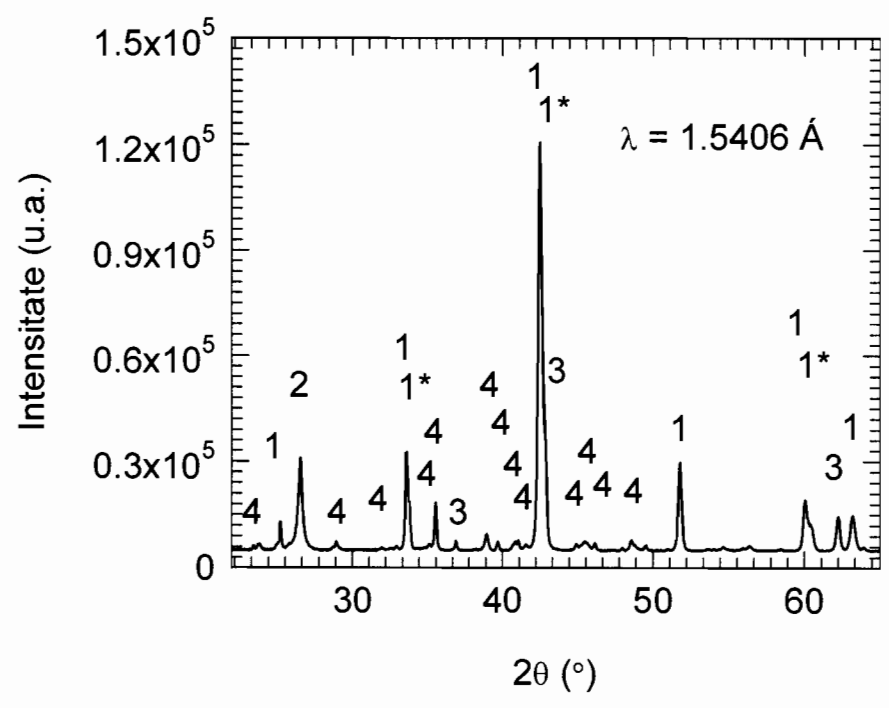


Fig. 3.

