



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2016 00150**

(22) Data de depozit: **02/03/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2017 BOPI nr. **9/2017**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR NR. 405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ALDICA GHEORGHE VIRGIL,
ALEEA RÂMNICEL NR. 2, BL. M6, SC. B,
AP. 66, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂDICĂ PETRE, BD.DINICU GOLESCU
NR.37, SC.B, AP.48, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BURDUȘEL MIHAIL, BD.UNIRII NR.64,
BL.K4, SC.2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **METODĂ DE PROCESARE ȘI BANDĂ
SUPRACONDUCTOARE ÎN TEACĂ METALICĂ CU MIEZ
PE BAZĂ DE MgB₂**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei benzi având un miez pe bază de MgB₂ pur sau aditivat cu diferite adaosuri și în teacă metalică, și la o bandă astfel obținută. Procedeu conform invenției cuprinde o primă etapă de obținere a unui semifabricat având un miez pe bază de MgB₂ pur sau aditivat cu diferite adaosuri, încorporat într-o manta metalică, semifabricat care este prelucrat mecanic prin laminare repetată și presare statică pentru a obține o bandă, o a doua etapă în care eșantioane de bandă având lungimi de 2...3 cm sunt plasate într-o matriță de grafit, între două straturi

realizate din pulbere de BN hexagonal, și presate într-o presă hidrolică, o a treia etapă de sinterizare în vid asistată în câmp electric, eșantioanele de bandă astfel obținute urmând un ciclu de încălzire-răcire cu o viteză de încălzire de 100°C/min, în timpul încălzirii fiind aplicată asupra porsoanelor matriței o presiune uniaxială crescătoare, ce atinge o valoare maximă de 90 MPa.

Revendicări: 2
Figuri: 4

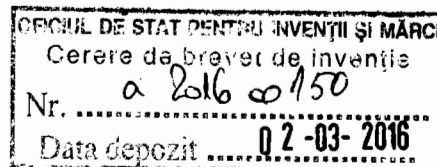


Descrierea brevetului de inventie

Metoda de procesare si banda supraconductoare in teaca metalica cu miez pe baza de MgB₂

elaborata de

Mihail BURDUȘEL, Gheorghe Virgil ALDICA, Petre BĂDICĂ



Stadiul tehnicii

Prezenta inventie se referă la

- o metoda de procesare a unei benzi pe baza de MgB₂ pur sau aditivat cu diferite adaosuri si in teaca metalica si la
- obtinerea de esantioane supraconductoare de banda.

Banda supraconductoare pot fi utilizata pentru transportul electric, limitatoarele de curent si la fabricarea bobinelor magnetice folosite in tomografele cu rezonanta nucleara, masini, echipamente si motoare electrice de putere, stocare sau generare de energie, separare/purificare magnetica, aplicatii medicale, transport, spatiale, instrumente stiintifice, etc [M. Tomsic si colab., International Journal of Applied Ceramic Technology 4 3 (2007)].

Utilizarea materialului supraconductor de MgB₂ ca fire/benzi/cabluri in aplicatiile implicand transportul curentului electric a fost studiata intens in domeniul de temperatura sub 35 K. S-au obtinut valori ale densitatii critice de curent ridicate ce sunt similare cu acelea obtinute in supraconductori clasici – LTS (low temperature superconductors), dar la temperaturi sub 15 K si campuri magnetice mai mici de 10 T. Desi superior fata de LTS in zona temperaturilor de 15-35K, MgB₂ nu depaseste valorile densitatilor critice de curent ale supraconductorilor de tip cuprati de temperatura critica inalta (HTS, high temperature superconductors). Cu toate acestea MgB₂ prezinta potential aplicativ semnificativ datorita densitatii sale foarte scazute (2.6 g/cm³) comparativ cu LTS sau HTS (densitati > 6 g/cm³). Cand este complet densificat, rezistenta mecanica la intindere, incovoiere sau compresiune a MgB₂ este superioara celor ale HTS.

Problema tehnica rezolvata de inventie

Prezenta inventie propune o metoda de procesare a benzilor supraconductoare in teaca metalica cu miez de MgB₂ pur sau cu diferite adaosuri. Inventia rezolva problema specifica metodelor de procesare utilizate in prezent [H. Kumakura si colab., Physica C: Superconductivity, Volume 382 93-97 (2002); P. Kovac si colab., Superconducting Science and Technology 17 L41–L46 (2004); W. Goldacker si colab., Superconducting Science and Technology 14 787–793 (2001); J. M. Hur si colab., Superconducting Science and Technology 21 032001 (2008)], respectiv a limitarilor in obtinerea densitatilor masice mari. Deasemenea metoda de procesare ce face obiectul acestei inventii ofera un grad de flexibilitate sporita fata de metodele uzuale [S. Grasso si colab., Science and Technology of Advanced Materials 10

053001 (2009)] prin aceea ca se pot aplica conditii de procesare ce nu sunt disponibile in cazul altor metode (de exemplu se pot utiliza viteze de incalzire si racire ridicate concomitent cu un bun control al presiunii de presare din timpul procesarii). Astfel, inventia permite obtinerea unor benzi supraconductoare cat si o mai buna optimizare a acestora, in principal, prin modificarea densitatii si microstructurii miezului de MgB_2 pur sau cu adaosuri.

Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Procesul propus de procesare a firelor si benzilor supraconductoare consta in aplicarea metodei de sinterizare asistata de camp electric intens (cunoscuta international sub denumirea Spark Plasma Sintering (SPS) sau Field Assisted Sintering, FAST) in combinatie cu prelucrarea anterioara prin deformare plastica folosind extrudarea si trefilarea unui tub de metal incarcat cu pulberea de MgB_2 pura sau aditivata. Metoda produce miezuri de MgB_2 pur sau cu diferite adaosuri cu densitati mari, apropiate de valorile teoretice si permite obtinerea unor microstructuri unice. Ambele aspecte, densitatea si microstructura duc la maximizarea proprietatilor supraconductoare si a celor mecanice. Aceste rezultate nu se regasesc in cazul multor altor metode de procesare a benzilor in teaca metalica cu miez de MgB_2 pur sau cu adaosuri.

In comparatie cu HTS ce prezinta valori mai ridicate ale parametrilor functionali supraconductor (cum ar fi temperatura critica, densitatea critica de curent si campul de ireversibilitate) MgB_2 este un supraconductor cu densitate masica scazuta (2.6 g/cm^3), fiind astfel foarte util indeosebi in aplicatiile portabile. MgB_2 in benzi este 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, aceasta limitare impunand ca miezul supraconductor HTS sa fie similar unui strat subtire monocristalin care necesita tehnici sofisticate de depunere. Ultima observatie arata ca MgB_2 poate avea avantaje economice semnificative asupra HTS. Benzile de MgB_2 pot avea avantaje economice si asupra LTS care in majoritatea cazurilor contin elemente scumpe, cum ar fi Nb si care au caracteristici functionale supraconductoare inferioare fata de cele ale MgB_2 in domeniul de temperaturi 15-35K.

Prezentarea pe scurt a figurilor

Se da in continuare un exemplu de ilustrare a inventiei pe baza figurilor 1-4 in care:

- Fig. 1 reprezinta fotografiile semifabricatelor si ale produsului finit sub forma de banda cu miez de MgB_2 pur sau aditivat:

(a) – semifabricat 1: tub metalic umplut cu pulberi de MgB_2 si aditivi;

(b) - semifabricat 2: fire si banda la dimensiunea finala obtinute din semifabricatul 1 prin deformare plastica cu treceri succesive;

(c) – produs finit: banda supraconductoare dupa procesarea finala termica si sub presiune prin metoda SPS.

- Fig. 2 reprezinta desenul schematic ce ilustreaza montajul (matrita de grafit cu poansoane si folii de grafit, mediul de procesare - pulberea de h-BN, benzile supuse procesarii SPS) pentru realizarea etapei finale de procesare termica si sub presiune prin metoda SPS. P=presiune, I=curentul aplicat.
- Fig. 3 reprezinta diagrama de difractie a radiatiei X pe miezul supraconductor extras din banda din Fig. 1c; notatiile fazelor cristaline sunt urmatoarele : 1-MgB₂, 2-MgO, 3-MgB₄, si 4-faze reziduale ce depind de aditivii folositi.
- Fig. 4a reprezinta graficul densitatii critice de curent la diverse temperaturi (7.5 K – 37.5 K) in functie de campul magnetic aplicat al miezului supraconductor din banda de tip produs finit; Fig. 4b arata zona tranzitiei supraconductoare prin variatia rezistentei electrice in functie de temperatura la diverse campuri magnetice aplicate in domeniul 0 – 14 T pe un esantion de banda de tip produs finit (dimensiuni 20 x 4 x 0.2 mm³).

Prezentarea in detaliu a cel putin 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 diverse pulberi aditive in proportii cuprinse intre 100 – 90 % si, respectiv, 0 - 10 % in greutate. Pulberile se amesteca manual intr-un mojar cu pistil de agat, cca. 15 minute, si amestecul de 3 g se incarca intr-un tub (manta) metalic(a) de 6 mm diametru exterior si 4.5 mm diametru interior. Tubul este inchis la ambele capete prin doua variante: inchidere folosind un surub la capatul deschis (Fig. 1a) sau inchidere prin presare ale capetelor tubului incarcat cu pulbere. Prin metode cunoscute de prelucrarea mecanica prin deformare plastica (extrudare, trefilare, laminare, etc.) se obtine un semifabricat sub forma de fir rotund sau patrat (Fig. 1b), de dimensiuni cuprinse intre 0.5 si 2 mm diametru exterior si, respectiv, latura. Apoi, prin laminare repetata si presare statica la 160-250 kN se realizeaza o banda – semifabricat (Fig. 1b) avand grosimea cuprinsa intre 0.1 si 0.5 mm si latimea pana la 4-6 mm.

Esantioanele (2, 3 buc.) de banda - semifabricat de cca 2-3 cm lungime sunt plasate intr-o matrita de grafit, intre doua straturi realizate din pulbere de BN hexagonal (h-BN) de grosime in jur de 1 mm (Fig. 2). Matrita cu pulbere se etaseizeaza cu doua poansoane din grafit. In jurul incarcaturii (benzile si straturile de h-BN) 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. Esantioanele de banda – produs final se obtin urmand un ciclu de incalzire-racire dupa cum urmeaza: viteza de incalzire este de 100 °C /min, durata de sinterizare pe palierul de 1050 °C este de 3 minute, iar racirea se face exponential prin oprirea brusca a curentului, I (Fig. 2), prin ansamblu. In timpul incalzirii se aplica asupra poansoanelor matritei o presiune uniaxiala 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 in 5 minute pana la ~ 2 MPa. Atmosfera de sinterizare este de vid (ce variaza in timpul procesului intre 35 si 60 Pa) realizat dintr-o atmosfera de argon. 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. Regimul de lucru poate fi selectat si adaptat in functie de tipul de banda (ce este determinat de teaca, adaosuri, caracteristicile pulberilor, dimensiuni, deformarile plastice, etc).

Extragerea esantioanelor este precedata de scoaterea prin depresare a incarcaturii din matrita de grafit si eliminarea mecanica prin indepartare a resturilor din foliile de grafit si raziune usoara a pulberii de h-BN.

Miezul supraconductor a fost caracterizat structural prin difractie de raze X (Bruker-AXS D8 ADVANCE, radiatia $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), dupa ce a fost indepartata mantaua metalica prin 'jupuire'. Conform Fig. 3, materialul este compus din faza principala MgB_2 (supraconductoare), si fazele secundare (MgO , MgB_4 , plus alte faze reziduale, depinzand de aditivii folositi).

Masuratorile magnetice si electrice (Fig. 4) pentru caracterizarea benzilor din Fig. 1c au fost efectuate intre 0 – 9 T si 5 – 40 K, folosind un sistem de masura VSM (Cryogenic, Anglia), si respectiv, 0 – 14 T si 5 – 50 K, folosind un sistem de masura PPMS (Quantum Design, SUA):

(i) In cazul masuratorilor magnetice, pentru eliminarea contributiei magnetice a mantalei de fier, s-a separat o portiune de miez de cca. $0.8 \times 0.2 \times 0.15 \text{ mm}^3$, care a fost fixata in capul de masura al instalatiei pe un suport nemagnetic din plexiglas. Campul magnetic a fost aplicat perpendicular pe suprafata cea mai mare a esantionului si a fost variat cu 0,0005 T/secunda in domeniul de masura corespunzator. Pentru fiecare curba $M(B)$, temperatura a fost fixata cu eroarea de 0.01 K. In Fig. 4a este reprezentata densitatea critica de current functie de campul aplicat la diverse temperaturi. Aceasta este o marime derivata a magnetizarii $M(B)$, folosind modelul Bean [C. P. Bean, Physical Review Letters 8 250 (1962)].

(ii) In cazul masurarii rezistentei electrice s-a folosit un cap de masura avand 4 contacte. Proba banda – produs finit a fost prinsa cu adeziv criogenic cu sectiunea cea mai mare pe partea centrala a formei discoidale a capului de masura (puc). Contactele de curent (2) si tensiune (2) pe esantion au fost facute cu pasta de argint, folosind fire de aur de 0.05 mm diametru. Apoi, firele au fost lipite cu aliaj comercial de Sn-Pb de contactele pucului. Dupa montarea in PPMS proba a fost adusa la 5 K, in camp magnetic nul. De aici a inceput masurarea rezistentei ridicand temperatura pana la 50 K si folosind un curent de comanda de 0.002 A. Dupa scaderea temperaturii la 5 K si fixarea unui camp diferit de zero (1 T) s-a reluat masurarea rezistentei electrice incalzind probai pana la 50 K. Ciclul prezentat a fost repetat aplicand campuri magnetice diferite pana la 14 T.

Folosirea benzii se face prin alegerea temperaturii de lucru si fixarea unui camp magnetic ($B \geq 0 \text{ T}$) cat si a unui curent electric. Campul magnetic si curentul electric nu vor

depasi campul de ireversibilitate si respectiv curentul critic determinate experimental si care depind de tipul de banda. Modificarea campului magnetic sau a curentului se va realiza cu o viteza optima deoarece miscarea liniilor de camp magnetic (salturi) depinde de dinamica acestora in supraconductorul aflat in stare mixta. Miscarea liniilor de camp magnetic produce disipare si deci nu este de dorit in aplicatii. Regimul stabil de functionare al benzii depinde de banda si cerintele de functionare ale aplicatiei si trebuie determinat experimental.

Modul in care inventia este susceptibila a fi aplicata industrial

Exemplele de utilizare a benzilor de MgB_2 in teaca metalica sunt multiple [M. Tomsic si colab., International Journal of Applied Ceramic Technology **4** 3 (2007)]. Inventia poate fi aplicata industrial pentru a produce continuu benzi lungi prin adaptarea si modificarea acestei metode [P. Badica si colab., Science and Technology of Advanced Materials **12** 013001 (2011)].

Revendicarile inventiei

1. Metoda de procesare a unei benzi pe baza de MgB_2 pur sau aditivat cu diferite adaosuri si in teaca metalica combinand deformarea plastica si metoda sinterizarii asistate de camp electric intens (SPS/FAST). SPS este realizata (i) utilizand un montaj cu pulbere de h-BN in care sunt imersate firele/benzile-semifabricat, (ii) in vid, (iii) cu viteza de incalzire de $100^\circ C/min$, (iv) sub o presiune maxima aplicata de 90 MPa, (v) la o temperatura maxima de $1050^\circ C$ (vi) mentinuta timp de 3 min.

2. Fir si banda supraconductoare obtinute prin metoda enuntata la punctul 1 si **caracterizate prin aceea ca** sunt alcatuite din:

- miez supraconductor din MgB_2 pur sau aditivi plasat in
- tub-manta metalica prelucrabila mecanic prin deformare plastica in forme dorite si cunoscute.

Bucuresti-Magurele, 17 ianuarie 2016

Figuri explicative pentru inventie

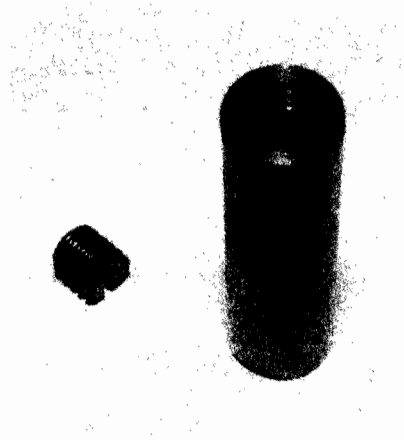


Fig. 1a.

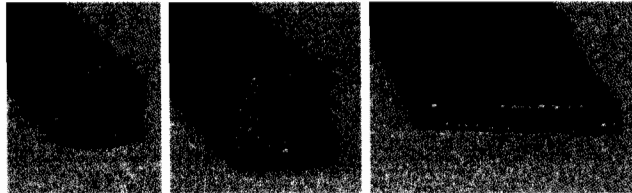


Fig. 1b.

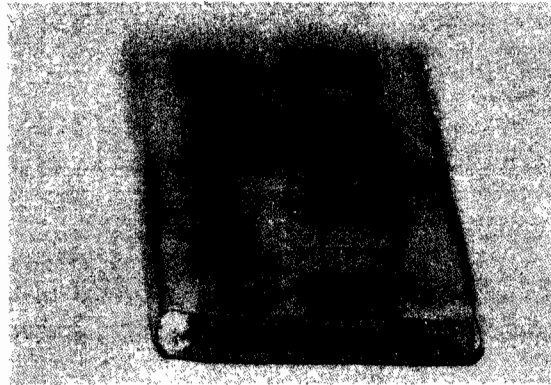


Fig. 1c

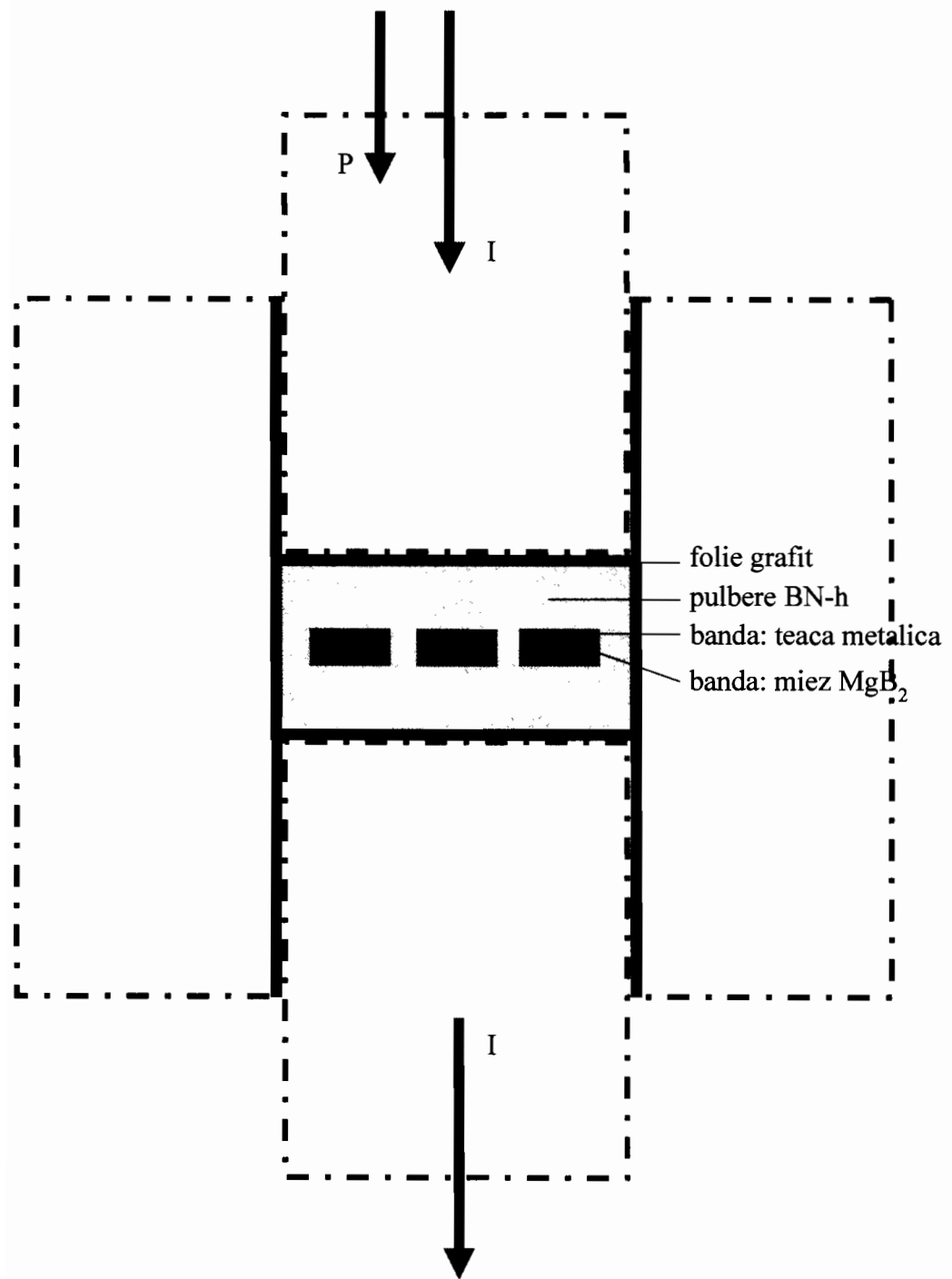


Fig. 2

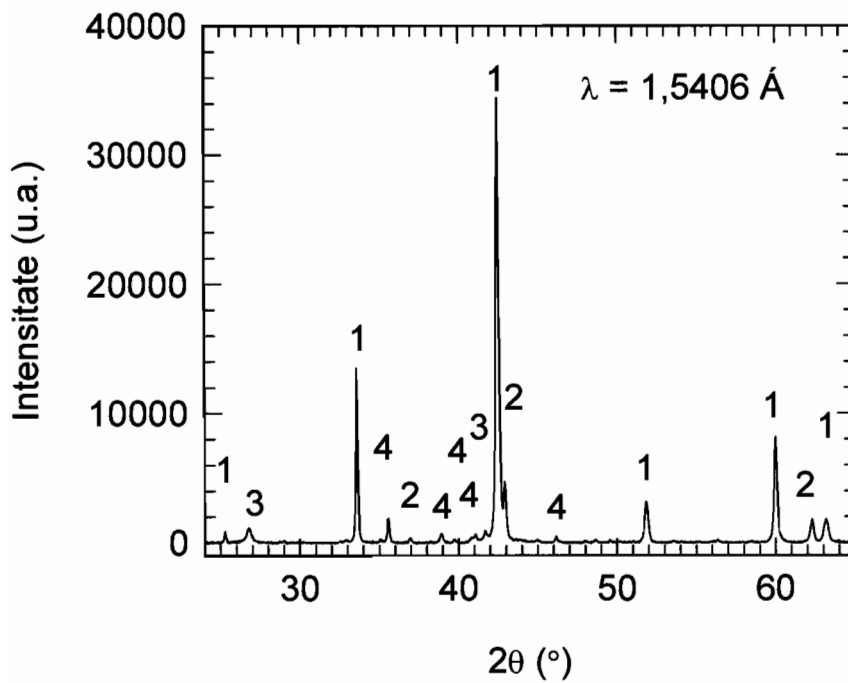


Fig. 3.

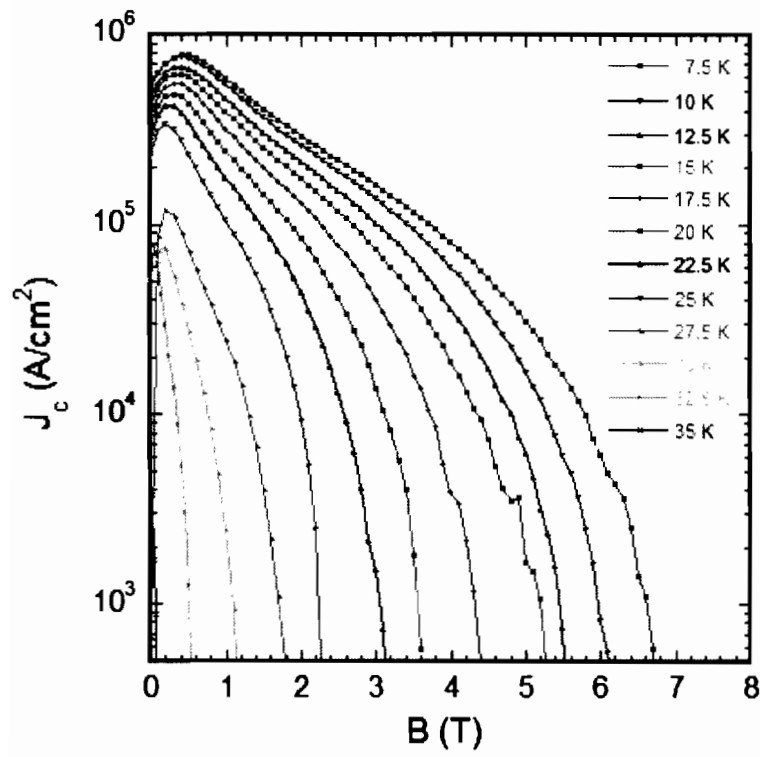


Fig. 4a.

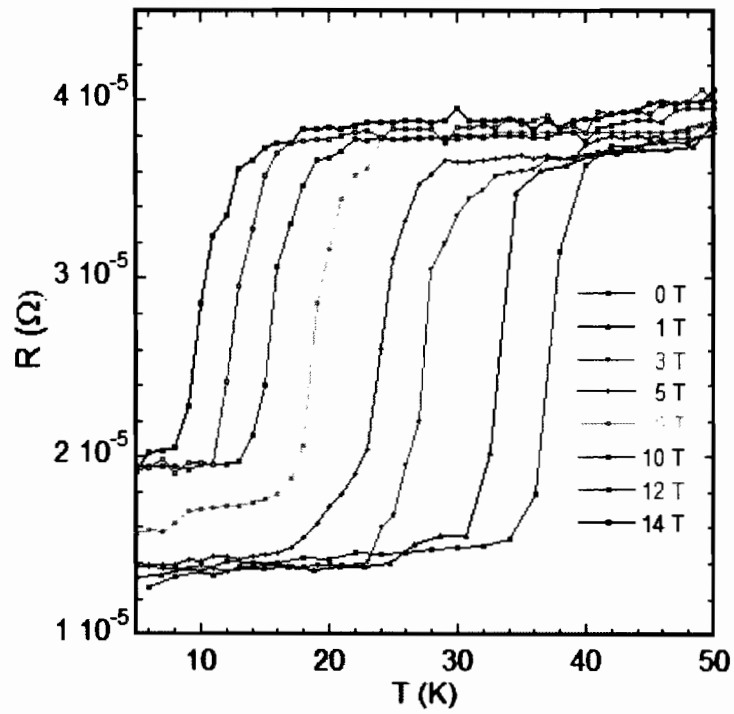


Fig. 4b.