



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**C. BUZEA ȘI T. YAMASHITA,  
"REVIEW OF SUPERCONDUCTING  
PROPERTIES OF MgB<sub>2</sub>",  
SUPERCONDUCTORS, SCIENCE &  
TECHNOLOGY; CN 102229497**

(54) **METODĂ DE PROCESARE ȘI BANDĂ  
SUPRACONDUCTOARE ÎN TEACĂ METALICĂ  
CU MIEZ PE BAZĂ DE MgB<sub>2</sub>**



# RO 132174 B1

1 Prezenta invenție se referă la:

- 2 - o metodă de procesare a unei benzi pe bază de  $MgB_2$  pur sau aditivat cu diferite
- 3 adaosuri și în teacă metalică, și la;
- 4 - obținerea de eșantioane supraconductoare de bandă.

5 Banda supraconductoare poate fi utilizată pentru transportul electric, limitatoare de  
6 curent, și la fabricarea bobinelor magnetice folosite în tomografele cu rezonanță nucleară,  
7 mașini, echipamente și motoare electrice de putere, stocare sau generare de energie,  
8 separare/purificare magnetică, aplicații medicale, transport, spațiale, instrumente științifice etc.  
9 **[M. Tomsic și colab., International Journal of Applied Ceramic Technology 4 3 (2007)].**

10 Utilizarea materialului supraconductor de  $MgB_2$  ca fire/benzi/cabluri în aplicațiile  
11 implicând transportul curentului electric a fost studiată intens în domeniul de temperatură sub  
12 35 K. S-au obținut valori ale densității critice de curent ridicate, ce sunt similare cu acelea  
13 obținute în supraconductori clasici - LTS (low temperature superconductors), dar la temperaturi  
14 sub 15 K și câmpuri magnetice mai mici de 10 T. Deși superior față de LTS în zona tempe-  
15 raturilor de 15...35 K,  $MgB_2$  nu depășește valorile densităților critice de curent ale supracon-  
16 ductorilor de tip cuprați, de temperatură critică înaltă (HTS, high temperature superconductors).  
17 Cu toate acestea,  $MgB_2$  prezintă potențial aplicativ semnificativ, datorită densității sale foarte  
18 scăzute ( $2,6 \text{ g/cm}^3$ ), comparativ cu LTS sau HTS (densități  $>6 \text{ g/cm}^3$ ). Când este complet den-  
19 sificat, rezistența mecanică la întindere, încovoiere sau compresiune a  $MgB_2$  este superioară  
20 celor ale HTS.

## 21 *Problema tehnică rezolvată de invenție*

22 Prezenta invenție propune o metodă de procesare a benzilor supraconductoare în teacă  
23 metalică având miez de  $MgB_2$  pur sau cu diferite adaosuri. Invenția rezolvă problema specifică  
24 metodelor de procesare utilizate în prezent [**H. Kumakura și colab., Physica C: Superconductivity, Volume 382 93-97 (2002); P. Kovac și colab., Superconducting Science and Technology 17 L41-L46 (2004); W. Goldacker și colab., Superconducting Science and Technology 14 787-793 (2001); J. M. Hur și colab., Superconducting Science and Technology 21 032001 (2008)**], respectiv, a limitărilor în obținerea densităților masice mari. De asemenea, metoda de procesare ce face obiectul acestei invenții oferă un grad de flexibilitate sporită față de metodele uzuale [**S. Grasso și colab., Science and Technology of Advanced Materials 10 053001 (2009)**] prin aceea că se pot aplica niște condiții de procesare ce nu sunt disponibile în cazul altor metode (de exemplu, se pot utiliza viteze de încălzire și răcire ridicate, concomitent cu un bun control al presiunii de presare din timpul procesării). Astfel, invenția permite obținerea unor benzi supraconductoare, cât și o mai bună optimizare a acestora, în principal, prin modificarea densității și microstructurii miezului de  $MgB_2$  pur sau cu adaosuri.

## 37 *Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii*

38 Procesul propus de procesare a firelor și benzilor supraconductoare constă în aplicarea  
39 metodei de sinterizare asistată de câmp electric intens (cunoscută internațional sub denumirea  
40 Spark Plasma Sintering (SPS) sau Field Assisted Sintering, FAST) în combinație cu prelucrarea  
41 anterioară, prin deformare plastică, folosind extrudarea și trefilarea unui tub de metal încărcat  
42 cu pulberea de  $MgB_2$  pură sau aditivată. Metoda produce miezuri de  $MgB_2$  pur sau cu diferite  
43 adaosuri cu densități mari, apropiate de valorile teoretice, și permite obținerea unor micro-  
44 structuri unice. Ambele aspecte, densitatea și microstructura, duc la maximizarea proprietăților  
45 supraconductoare și a celor mecanice. Aceste rezultate nu se regăsesc în cazul multor altor  
metode de procesare a benzilor în teacă metalică având miez de  $MgB_2$  pur sau cu adaosuri.

# RO 132174 B1

În comparație cu HTS, care prezintă valori mai ridicate ale parametrilor funcționali supraconductori (cum ar fi temperatura critică, densitatea critică de curent și câmpul de ireversibilitate),  $MgB_2$  este un supraconductor cu densitate masică scăzută ( $2,6 \text{ g/cm}^3$ ), fiind astfel foarte util îndeosebi în aplicațiile portabile.  $MgB_2$  în benzi este 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, această limitare impunând ca miezul supraconductor HTS să fie similar unui strat subțire monocristalin, care necesită tehnici sofisticate de depunere. Ultima observație arată că  $MgB_2$  poate avea avantaje economice semnificative asupra HTS. Benzile de  $MgB_2$  pot avea avantaje economice și asupra LTS care, în majoritatea cazurilor, conțin elemente scumpe, cum ar fi Nb, și care au caracteristici funcționale supraconductoare inferioare față de cele ale  $MgB_2$ , în domeniul de temperaturi 15...35 K.

## *Prezentarea pe scurt a figurilor*

Se dă în continuare un exemplu de ilustrare a invenției pe baza fig. 1...4, în care:

- fig. 1 reprezintă fotografiile semifabricatelor și ale produsului finit sub formă de bandă cu miez de  $MgB_2$  pur sau aditivat: a) semifabricat 1: tub metalic umplut cu pulberi de  $MgB_2$  și aditivi; b) semifabricat 2: fire și bandă la dimensiunea finală, obținute din semifabricatul 1, prin deformare plastică, cu treceri succesive; c) produs finit: banda supraconductoare după procesarea finală termică, și sub presiune prin metoda SPS;

- fig. 2 reprezintă desenul schematic ce ilustrează montajul (matrița de grafit cu poansoane și folii de grafit, mediul de procesare - pulberea de h-BN, benzile supuse procesării SPS), pentru realizarea etapei finale de procesare termică și sub presiune prin metoda SPS: P = presiune, I = curentul aplicat;

- fig. 3 reprezintă diagrama de difracție a radiației X pe miezul supraconductor extras din banda din fig. 1c; notațiile fazelor cristaline sunt următoarele: 1 -  $MgB_2$ , 2 - MgO, 3 -  $MgB_4$ , și 4 - faze reziduale ce depind de aditivii folosiți;

- fig. 4a reprezintă graficul densității critice de curent la diverse temperaturi (7,5...37,5 K), în funcție de câmpul magnetic aplicat al miezului supraconductor din banda de tip produs finit;

- fig. 4b arată zona tranziției supraconductoare prin variația rezistenței electrice în funcție de temperatură la diverse câmpuri magnetice aplicate în domeniul 0...14 T pe un eșantion de bandă de tip produs finit (dimensiuni:  $20 \times 4 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ).

Prezentarea în detaliu cel puțin a unui mod de realizare a invenției cu referire la figuri este redată în continuare.

Potrivit invenției de față, se prepară un amestec format din pulbere de borură de magneziu și diverse pulberi aditive în proporții cuprinse în intervalul 100...90% și, respectiv, 0...10% în greutate. Pulberile se amestecă manual într-un mojar cu pistil de agat, circa 15 min, și amestecul de 3 g se încarcă într-un tub (manta) metalic (a) de 6 mm diametru exterior și 4,5 mm diametru interior. Tubul este închis la ambele capete prin două variante: închidere folosind un șurub la capătul deschis (fig. 1a), sau închidere prin presare ale capetelor tubului încărcat cu pulbere. Prin metode cunoscute de prelucrare mecanică prin deformare plastică (extrudare, trefilare, laminare etc.) se obține un semifabricat sub formă de fir rotund sau pătrat (fig. 1b), de dimensiuni cuprinse între 0,5 și 2 mm diametru exterior și, respectiv, latură. Apoi, prin laminare repetată și presare statică la 160...250 kN, se realizează o bandă - semifabricat (fig. 1b) având grosimea cuprinsă între 0,1 și 0,5 mm, și lățimea până la 4...6 mm.

Eșantioanele (2, 3 bucăți) de bandă - semifabricat de circa 2...3 cm lungime sunt plasate într-o matriță de grafit, între două straturi realizate din pulbere de BN hexagonal (h-BN) de grosime în jur de 1 mm (fig. 2). Matrița cu pulbere se etanșeizează cu două poansoane din grafit. În jurul încărcăturii (benzile și straturile de h-BN) există folii de grafit separatoare față de

# RO 132174 B1

1 elementele de grafit ale matriței și ale poansoanelor. În etapa următoare se introduce matrița  
2 într-o presă hidraulică și se presează la 5 kN, câteva zeci de secunde. După depresare se  
3 plasează ansamblul într-o instalație de sinterizare asistată de câmp electric (SPS), produsă de  
FCT Systeme GmbH, Germania. Eșantioanele de bandă - produs final se obțin urmând un ciclu  
5 de încălzire-răcire după cum urmează: viteza de încălzire este de 100°C/min, durata de sin-  
6 terizare pe palierul de 1050°C este de 3 min, iar răcirea se face exponențial prin oprirea bruscă  
7 a curentului I (fig. 2), prin ansamblu. În timpul încălzirii se aplică asupra poansoanelor matriței  
o presiune uniaxială crescătoare, ce atinge o valoare maximă de 90 MPa, care este menținută  
9 și pe palierul de la temperatura maximă de procesare. În continuare, la răcire presiunea este  
scăzută treptat în 5 min până la ~2 MPa. Atmosfera de sinterizare este de vid (ce variază în  
11 timpul procesului între 35 și 60 Pa) realizat dintr-o atmosferă de argon. Încălzirea se realizează  
folosind curenți electrici foarte intensi (peste 1300 A), ce au o componentă continuă peste care  
13 se suprapune o componentă 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  
15 continue. Regimul de lucru poate fi selectat și adaptat în funcție de tipul de bandă (ce este  
determinat de teacă, adaosuri, caracteristicile pulberilor, dimensiuni, deformări plastice etc.).

17 Extragerea eșantioanelor este precedată de scoaterea prin depresare a încărcăturii din  
matrița de grafit, eliminarea mecanică prin îndepărtare a resturilor din foliile de grafit, și răzuire  
19 ușoară a pulberii de h-BN.

Miezul supraconductor a fost caracterizat structural prin difracție de raze X (Bruker-AXS  
21 D8 ADVANCE, radiația  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), după ce a fost îndepărtată mantaua metalică prin  
'jupuire'. Conform fig. 3, materialul este compus din faza principală  $\text{MgB}_2$  (supraconductoare)  
23 și fazele secundare ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MgB}_4$ , plus alte faze reziduale, depinzând de aditivii folosiți).

Măsurătorile magnetice și electrice (fig. 4) pentru caracterizarea benzilor din fig. 1c au  
25 fost efectuate între 0...9 T și 5...40 K, folosind un sistem de măsură VSM (Cryogenic, Anglia),  
și, respectiv, 0...14 T și 5...50 K, folosind un sistem de măsură PPMS (Quantum Design, SUA):

27 (i) în cazul măsurătorilor magnetice, pentru eliminarea contribuției magnetice a mantalei  
de fier, s-a separat o porțiune de miez de circa  $0,8 \times 0,2 \times 0,15 \text{ mm}^3$ , care a fost fixată în capul  
29 de măsură al instalației, pe un suport nemagnetic din plexiglas. Câmpul magnetic a fost aplicat  
perpendicular pe suprafața cea mai mare a eșantionului, și a fost variat cu 0,0005 T/s în  
31 domeniul de măsură corespunzător. Pentru fiecare curbă  $M(B)$ , temperatura a fost fixată cu  
eroarea de 0,01 K. În fig. 4a este reprezentată densitatea critică de curent în funcție de câmpul  
33 aplicat la diverse temperaturi. Aceasta este o mărime derivată a magnetizării  $M(B)$ , folosind  
modelul Bean [C. P. Bean, *Physical Review Letters* **8** 250 (1962)];

35 (ii) în cazul măsurării rezistenței electrice s-a folosit un cap de măsură având patru  
contacte. Proba bandă - produs finit a fost prinsă cu adeziv criogenic cu secțiunea cea mai mare  
37 pe partea centrală a formei discoidale a capului de măsură (puc). Contactele de curent (2) și  
tensiune (2) pe eșantion au fost făcute cu pasta de argint, folosind fire de aur de 0,05 mm dia-  
39 metru. Apoi firele au fost lipite cu aliaj comercial de Sn-Pb de contactele pucului. După mon-  
tarea în PPMS proba a fost adusă la 5 K, în câmp magnetic nul. De aici a început măsurarea  
41 rezistenței ridicând temperatura până la 50 K și folosind un curent de comandă de 0,002 A.  
După scăderea temperaturii la 5 K și fixarea unui câmp diferit de zero (1 T), s-a reluat măsu-  
43 rarea rezistenței electrice încălzind proba până la 50 K. Ciclul prezentat a fost repetat aplicând  
câmpuri magnetice diferite până la 14 T.

45 Folosirea benzii se face prin alegerea temperaturii de lucru și fixarea unui câmp  
magnetic ( $B \geq 0 \text{ T}$ ), cât și a unui curent electric. Câmpul magnetic și curentul electric nu vor  
47 depăși câmpul de ireversibilitate și, respectiv, curentul critic determinate experimental, și care  
depind de tipul de bandă. Modificarea câmpului magnetic sau a curentului se va realiza cu o

# RO 132174 B1

viteză optimă, deoarece mișcarea liniilor de câmp magnetic (salturi) depinde de dinamica acestora în supraconductorul aflat în stare mixtă. Mișcarea liniilor de câmp magnetic produce disipare și, deci, nu este de dorit în aplicații. Regimul stabil de funcționare al benzii depinde de banda și cerințele de funcționare ale aplicației, și trebuie determinat experimental. 1  
3

*Modul în care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial* 5

Exemplele de utilizare a benzilor de  $MgB_2$  în teaca metalică sunt multiple [**M. Tomsic și colab., International Journal of Applied Ceramic Technology 4 3 (2007)**]. Invenția poate fi aplicată industrial pentru a produce continuu benzi lungi, prin adaptarea și modificarea acestei metode [**P. Bădica și colab., Science and Technology of Advanced Materials 12 013001 (2011)**]. 7  
9

# RO 132174 B1

## Revendicări

1

3

1. Metodă de procesare a unei benzi pe bază de  $MgB_2$  pur sau aditivat cu diferite adaosuri, obținută prin introducerea pulberii de  $MgB_2$  pură sau aditivată într-o teacă metalică, urmată de deformarea plastică, **caracterizată prin aceea că** este supusă unei sinterizări asistată în câmp electric intens, folosind BN hexagonală pentru transferul mecano-termic, la o temperatură maximă de  $1050^\circ C$ , timp de 3 min, și la o presiune de 95 MPa.

7

9

2. Bandă supraconductoare obținută prin metoda definită în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită dintr-un miez supraconductor din  $MgB_2$  pur sau aditivat, și o manta metalică, și poate fi obținută în diferite forme.

(51) Int.Cl.

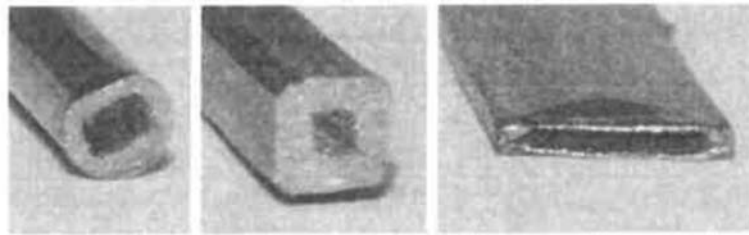
*H01L 39/12* (2006.01);

*H01L 39/14* (2006.01);

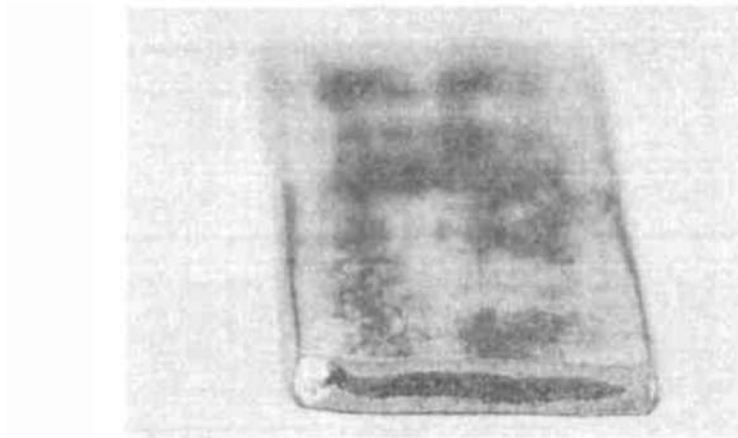
*H01B 12/06* (2006.01)



**a**



**b**



**c**

**Fig. 1**

(51) Int.Cl.

*H01L 39/12* (2006.01);

*H01L 39/14* (2006.01);

*H01B 12/06* (2006.01)

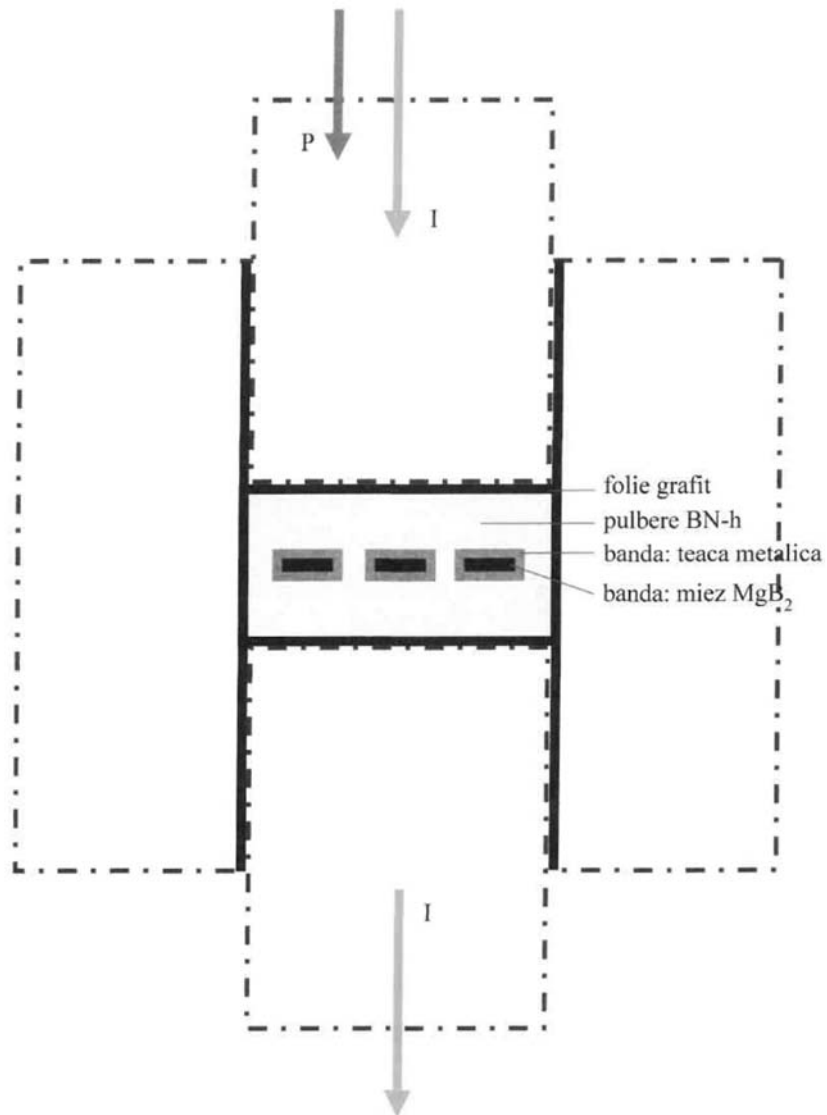


Fig. 2



(51) Int.Cl.

*H01L 39/12* (2006.01);

*H01L 39/14* (2006.01);

*H01B 12/06* (2006.01)

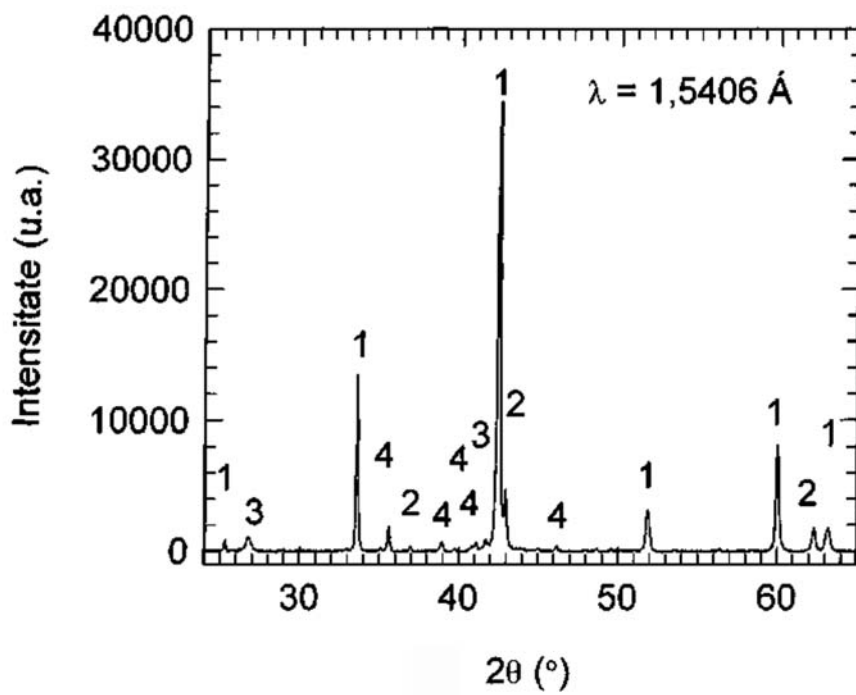


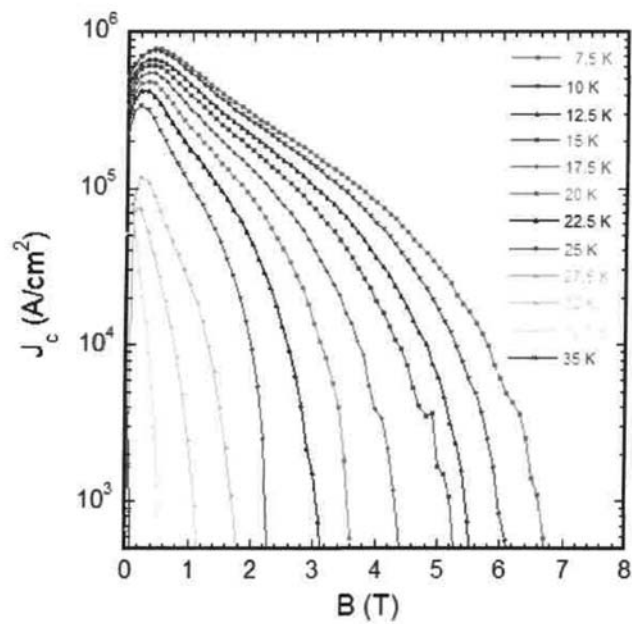
Fig. 3

(51) Int.Cl.

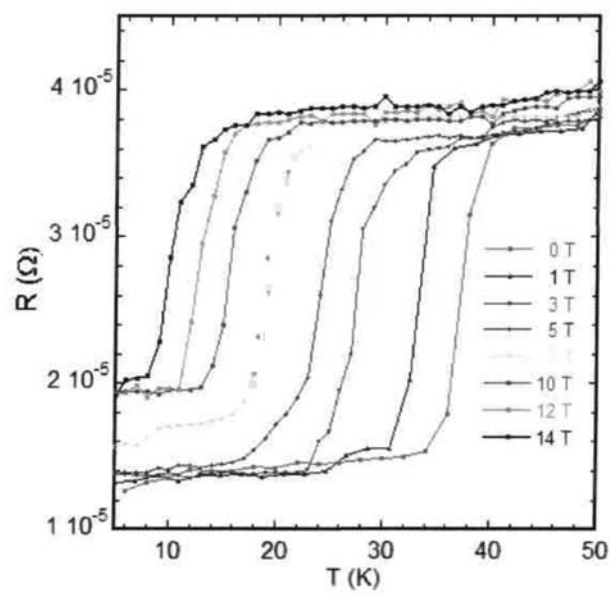
H01L 39/12 (2006.01);

H01L 39/14 (2006.01);

H01B 12/06 (2006.01)



a



b

Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
 sub comanda nr. 270/2020