



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00589

(22) Data de depozit: 23/08/2017

(41) Data publicării cererii:
28/02/2019 BOPI nr. 2/2019

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

(72) Inventatori:
• GRIGOROȘCUȚĂ MIHAI ALEXANDRU,
STR.VALEA OLTULUI NR.24, BL.D31, SC.B,
ET.1, AP.20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;

• BURDUȘEL MIHAIL, BD.UNIRII NR.64,
BL.K4, SC.2, AP. 39, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• 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

(54) METODĂ DE PROCESARE ȘI BANDĂ/FIR
SUPRACONDUCTOARE ÎN TEACĂ METALICĂ UȘOARĂ
CU MIEZ PE BAZĂ DE MgB_2

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de prelucrare a unei benzi supraconductoare sau a unui fir supraconductor în teacă metalică ușoară, cu miez pe bază de MgB_2 , și la banda/firul astfel obținut. Metoda de prelucrare, conform invenției, combină deformarea plastică și metoda sinterizării asistate de un câmp electric intens (SPS), utilizând un montaj cu pulbere de nitru de bor hexagonală, h-BN, în care sunt imersate firele/benzile, în

vid, fiind supuse unui tratament termic cu o viteză de încălzire de $100^\circ C/min$, la o presiune maximă aplicată de 95 MPa, la o temperatură maximă de $1150^\circ C$, menținută timp de 3 min.

Revendicări: 2

Figuri: 4



Descrierea brevetului de invenție

36
Nr. 9201700589
23.08.2017

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

elaborata de

Mihai Alexandru GRIGOROȘCUȚĂ, Mihail BURDUȘEL,
Gheorghe Virgil ALDICA, Petre BĂDICĂ

1. Stadiul tehnicii

Prezenta invenție se referă la

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

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)].

Benzile/firele de MgB₂ se produc prin diferite metode. Industrial metoda *pulberilor in tub metalic* este cea mai utilizata si dezvoltata. Aceasta consta in: 1. intr-un lingou metalic se incarca pulberea/pulberile precursorare; 2. se efectueaza operatii de deformare plastica pentru a obtine firul/banda; 3. se realizeaza tratamentul termic pentru sinteza/sinterizarea miezului de MgB₂. MgB₂ sub forma de fire/benzi/cabluri este produs prin diferite tehnologii, cu diferite arhitecturi si cu diferite materiale (teci, bariere, adaosuri, materii prime, etc).

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. Domeniul de aplicabilitate al MgB₂ este apreciat a fi in zona temperaturilor ~10-30 K si in campuri magnetice pana la 10-20 T [C. Buzea si colab., Supercond. Sci. Technol. 14(11) R115-R146 (2001)]. Acesta se datoreaza faptului ca pentru conditiile indicate, valorile densitatii critice de curent sunt superioare celor obtinute in supraconductori clasici – LTS (low temperature superconductors). Pe de alta parte, 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:

- (i) densitatii sale foarte scazute (2.6 g/cm³) comparativ cu LTS sau HTS (densitati > 6 g/cm³), fiind, astfel, foarte util in aplicatiile portabile;
- (ii) cand este complet densificat, rezistenta mecanica la intindere, incovoiere sau compresiune a MgB₂ este superioara celor ale HTS.

(iii) 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 impune ca miezul supraconductor HTS sa fie similar unui strat subtire monocristalin ceea ce necesita tehnici sofisticate si scumpe de depunere.

(iv) MgB_2 nu contine elemente scumpe, cum ar fi Nb, in cazul LTS si pamanturi rare, cum ar fi Y, Sm, Gd, in cazul HTS.

2. Problema tehnica rezolvata de inventie

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., Supercond. Sci. Technol. **17** L41-L46 (2004); W. Goldacker si colab., Supercond. Sci. Technol. **14** 787-793 (2001); J. M. Hur si colab., Supercond. Sci. Technol. **21** 032001 (2008)], respectiv a limitarilor in obtinerea densitatilor masice mari ale miezului datorate reactiilor chimice intre materiile prime pe baza de Mg si B (metodele "in-situ") si datorita volatilitatii mari a Mg. Utilizarea ca materie prima a compusului MgB_2 (metoda "ex-situ") este avantajoasa daca se depasesc problemele legate de necesitatea unor temperaturi mai ridicate de procesare pentru sinterizarea MgB_2 care pot duce la interdifuzii puternice nedorite intre miez si teaca metalica. La nivel mondial, benzile/firele performante produse in diferite firme sau laboratoare folosesc in general metoda 'in-situ' si tecile sunt de fier [S. Soltanian si colab., Physica C **361**(2) 84-90 (2001)], aliaje fier-nichel [H. L. Suo si colab., Appl. Phys. Lett., vol. **79** 3116-3118 (2001)], monel (aliaje de Cu-Ni cu minim 63 wt% Cu) [<http://www.hypertechresearch.com>], GlidCop® (Cu aditivat cu 0.3 wt% Al_2O_3) [<http://www.hoganas.com>] si titan [M. Alessandrini si colab., Supercond Sci. Technol. **19**(1) 129-132 (2006)] .

Alegerea metodei de procesare (in situ sau ex-situ), teaca si tratamentul termic (metoda si parametrii tehnologici) sunt esentiali in controlul/imbunatatirea parametrilor functionali al benzii supraconductoare.

Inventia propune o banda supraconductoare monofilamentara de MgB_2 cu teaca usoara si procesarea acesteia. Procesarea este de tip *ex-situ a pulberilor in tub metalic* si consta din etapele 1-3 prezentate in Stadiul Tehnicii (paragraful 2) avand specific faptul ca inventia aplica in etapa 3 - tratamentul termic final pentru obtinerea (sinterizarea) miezului- metoda de *sinterizare asistata de camp electric intens* (cunoscuta international sub denumirea Spark Plasma Sintering (SPS) sau Field Assisted Sintering (FAST)).

3. Avantajele inventiei in raport cu stadiul tehnicii

A. Alegerea unei teci usoare si convenabile in procesele si etapele de procesare pentru producerea benzii supraconductoare este critica. Alegerea Ti ca material usor (4.5 g/cm^3) avantajos in special pentru aplicatii portabile, deformabil si procesabil termic prin SPS (in componenta benzii de MgB_2) permite obtinerea supraconductibilitatii cu caracteristici functionale optimizate/imbunatatite. Metoda de obtinere a miezului supraconductor foarte dens si cu proprietatile supraconductoare optimizate din acest brevet este metoda ex situ, care presupune folosirea compusului MgB_2 sub forma de pulbere. Pentru obtinerea in forma masiva (cu sau fara adaosuri) cu caracteristici functionale optime/imbunatatite, temperatura optima de procesare SPS este de $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ [G. Aldica si colab., *Physica C* 477 43-50 (2012); P. Badica si colab., *Correlated Functional Oxides: Composites and Heterostructures*, Eds. H. Nishikawa, N. Iwata, T. Endo, Y. Takamura, G-H Lee, P. Mele, Springer, 75-116 (2017)]. Titanul raspunde excelent conditiilor optime de procesare a miezului de MgB_2 . Pentru scaderea in continuare a densitatii se pot utiliza aditivi cu densitati scazute.

B. Procesul de procesare propus in aceasta inventie beneficiaza de avantajele impuse de specificul/unicitatea SPS. Aceasta tehnica de procesare termica sub presiune si in camp electric a materialelor este recunoscuta pentru flexibilitate sa si efectele de activare a proceselor fizico-chimice [S. Grasso si colab., *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 053001 (2009); Z. A. Munir, *J. Mater. Sci.* 41(3) 763-777 (2006)]. Consecintele acestor aspecte constau in faptul ca metoda produce miezuri de MgB_2 pur sau cu diferite adaosuri cu densitati mari si uniforme, 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.

4. 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) – A- semifabricat 1: tub metalic de Ti $\phi_{\text{ext}}=6 \text{ mm}/\phi_{\text{int}}=4 \text{ mm}$, umplut cu pulberi de MgB_2 si aditivi, cu capace cu filet de Ti sau Cu; – B-semifabricat 2: fir $2 \times 2 \text{ mm}^2$ C-E- benzi la grosimea de 1 mm, 0.5 mm si, respectiv, la 0.25 mm obtinute din semifabricatul 2 prin deformare plastica cu treceri succesive;

(b) – produs finit: banda supraconductoare dupa procesarea termica finala 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 variatia magnetizarii in functie cu cresterea temperaturii intre 5 si 42 K la un camp static de 0.01 T; Fig. 4c arata zona tranzitiei supraconductoare prin variatia rezistentei electrice in functie de temperatura la diverse campuri magnetice aplicate in domeniul 0 – 12 T pe un esantion de banda de tip produs finit (dimensiuni 20 x 4 x 0.4 mm³).

5. 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, de exemplu B₄C. Pulberile se amesteca automat intr-o moara de tip kiln intr-un recipient de plastic cilindric, avand ca elementele de amestecare bile de carbura de wolfram in raport volumic 2:1 (pulbere:bile) cca. 20 ore. O cantitate din amestecul mojarat, de 0,5 g, se incarca intr-un tub (manta) metalic(a) de Ti de 6 mm diametru exterior si 4.5 mm diametru interior intr-o incinta cu atmosfera controlata (suprapresiune de argon puritate 5N, umiditate 0.1 ppm, oxigen 1 ppm). Initial, tubul a fost degazat in vid de 10⁻⁶ mbari, 580 °C, timp de 12 ore. 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. 1a-B), de dimensiuni cuprinse intre 0.5 si 2 mm diametru exterior si, respectiv, latura. Apoi, prin laminare repetata sau/si presare statica la 80-150 kN se realizeaza o banda – semifabricat (Fig. 1a-C-E) avand grosimea cuprinsa intre 0.25 si 1.0 mm si latimea pana la 3-5 mm.

Esantioanele (2, 3 buc.) de banda - semifabricat de cca 2-3 cm lungime sunt plasate intr-o matrita de grafit, intre doua straturi (~1mm grosime) realizate din pulbere de BN hexagonal (h-BN) (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

1150 °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 95 MPa la inceputul palierului de la temperatura maxima de procesare. La racire presiunea este scazuta treptat in 5 minute pana la ~15 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 obtine 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 (arhitectura, materiale, deformarea plastica, 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 raziuire usoara a pulberii nesinterizate 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 (Fig. 4a, 4b) pentru caracterizarea benzilor din Fig. 1b au fost efectuate intre 0 – 7 T si 5 – 42 K, folosind un sistem de masura MPMS (Quantum Design, SUA). Masuratorile electrice (Fig. 4c) pentru caracterizarea benzilor din Fig. 1b au fost efectuate intre 0 – 12 T si 5 – 65 K, folosind un sistem de masura PPMS (Quantum Design, SUA).

(i) In cazul masuratorilor magnetice pentru determinarea densitatii critice de current, J_c , s-a decupat o portiune de banda de cca. $1.5\text{-}3.0 \times 1\text{-}3 \times 0.4 \text{ mm}^3$, 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/s 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, Phys. Rev. Lett. 8 250 (1962)].

(ii) In cazul masurarii magnetice pentru determinarea temperaturii critice, T_c , dupa montarea in MPMS proba a fost adusa la 5 K, in camp magnetic nul. De aici a inceput masurarea magnetizarii ridicand temperatura pana la 42 K si folosind un camp magnetic static de 0.01 T.

(III) 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 forme 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 65 K si folosind un curent de comanda de 0.001 A. Dupa scaderea temperaturii la 5 K si fixarea unui camp diferit de zero (1 T) s-a reluat masurarea rezistentei electrice incalzind proba pana la 65 K. Ciclul prezentat a fost repetat aplicand campuri magnetice diferite pana la 12 T.

Folosirea benzii se face prin alegerea temperaturii de lucru si fixarea unui camp magnetic ($B \geq 0$ 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.

6. 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., Sci Technol Adv. Mater. 12 013001 (2011)].

Revendicarile inventiei

1. Metoda de procesare a unei benzi pe baza de MgB_2 pur sau aditivat cu diferite adaosuri usoare si in teaca metalica usoara de Ti 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 95 MPa, (v) la o temperatura maxima de $1150^{\circ}C$ (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 amestecat cu aditivi usori, plasat in
- tub-manta de Ti prelucrabila mecanic prin deformare plastica in forme de fire si benzi.

Bucuresti-Magurele, 16 August 2017

Figuri explicative pentru inventie

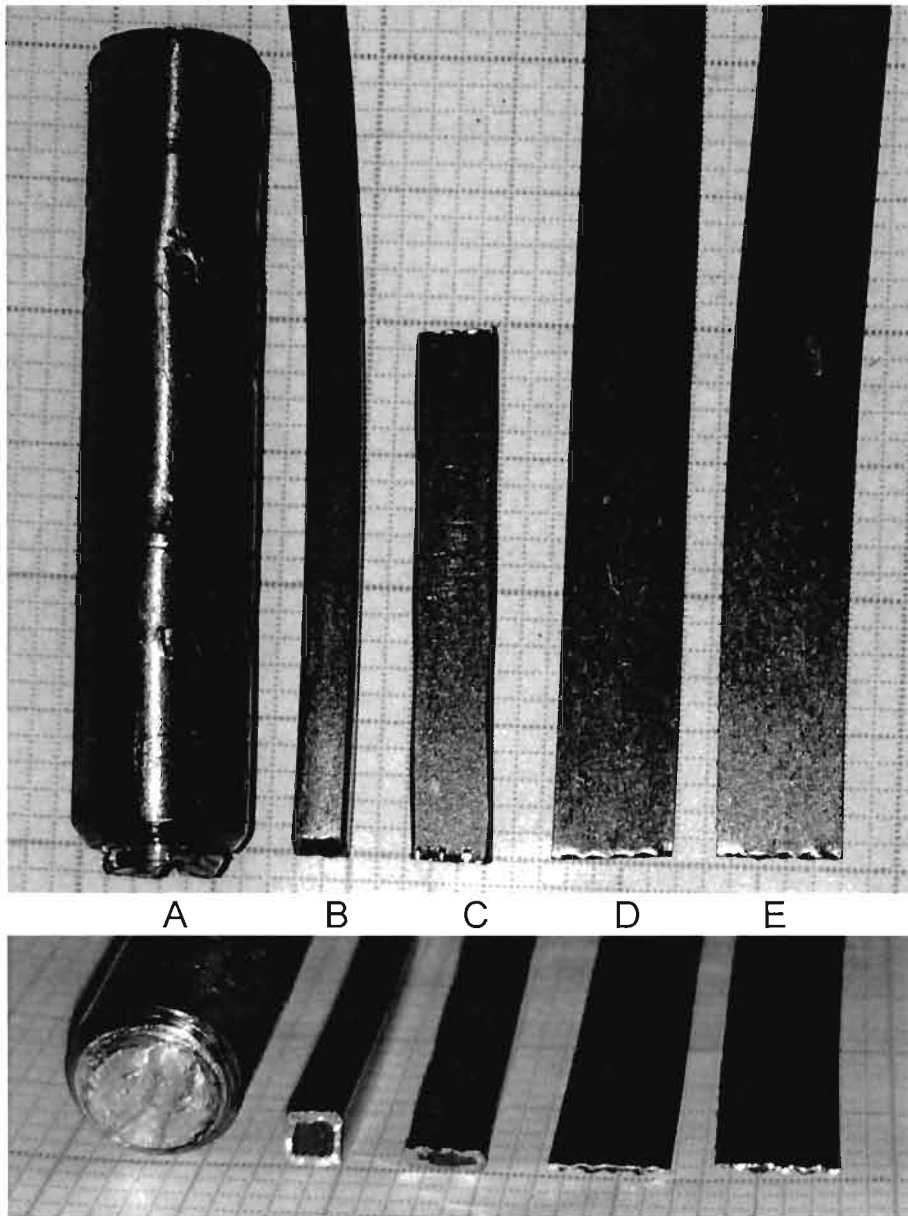


Fig. 1a.

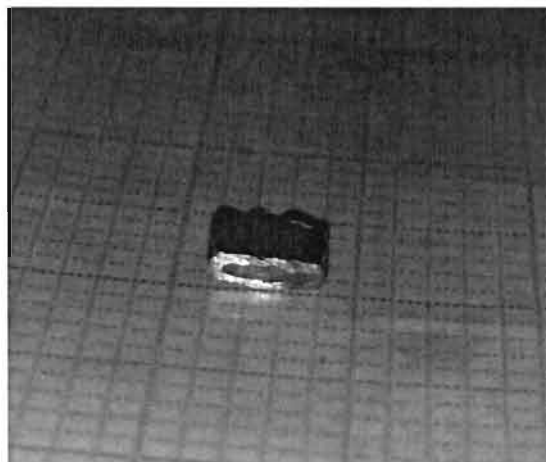


Fig. 1b

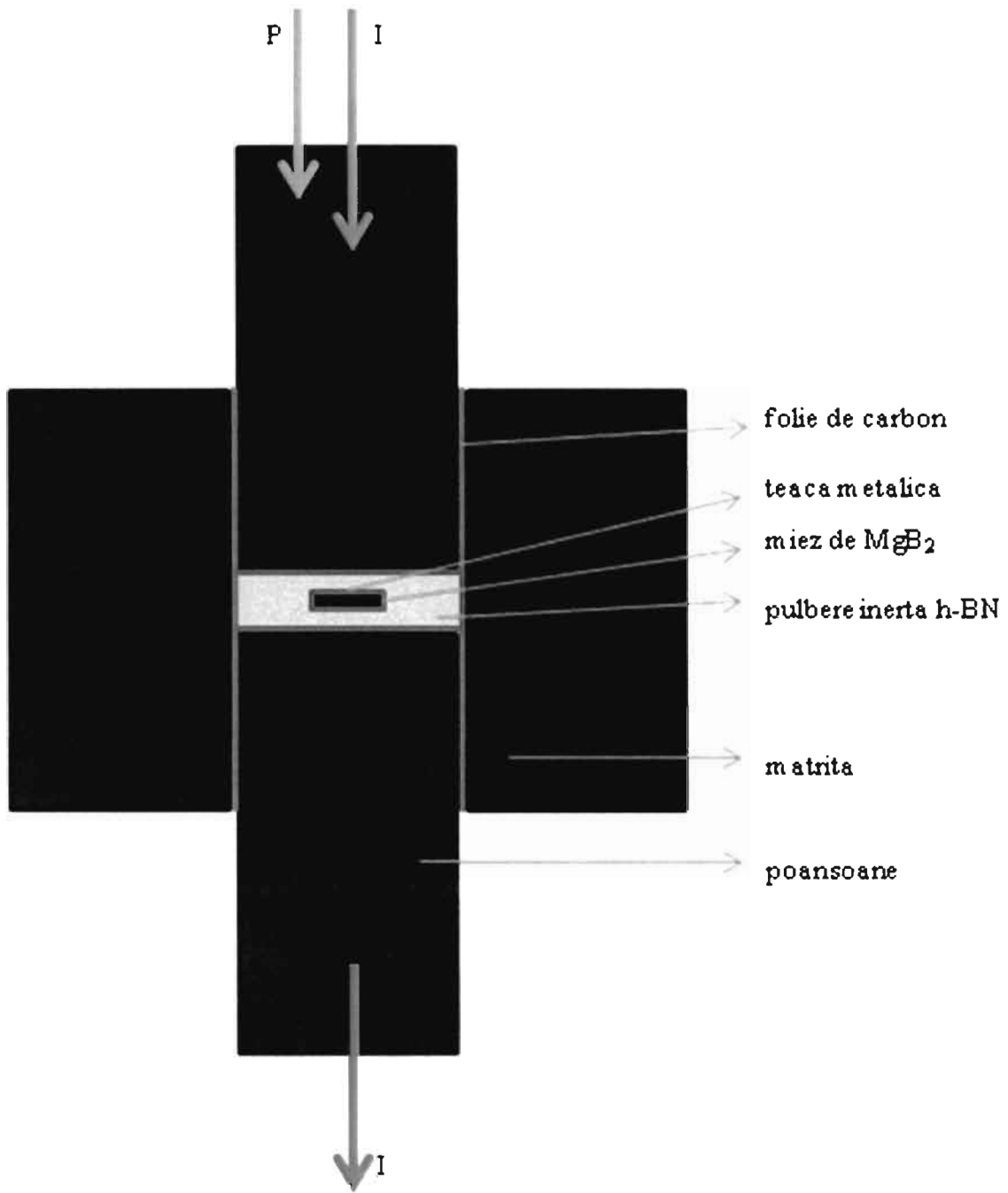


Fig. 2

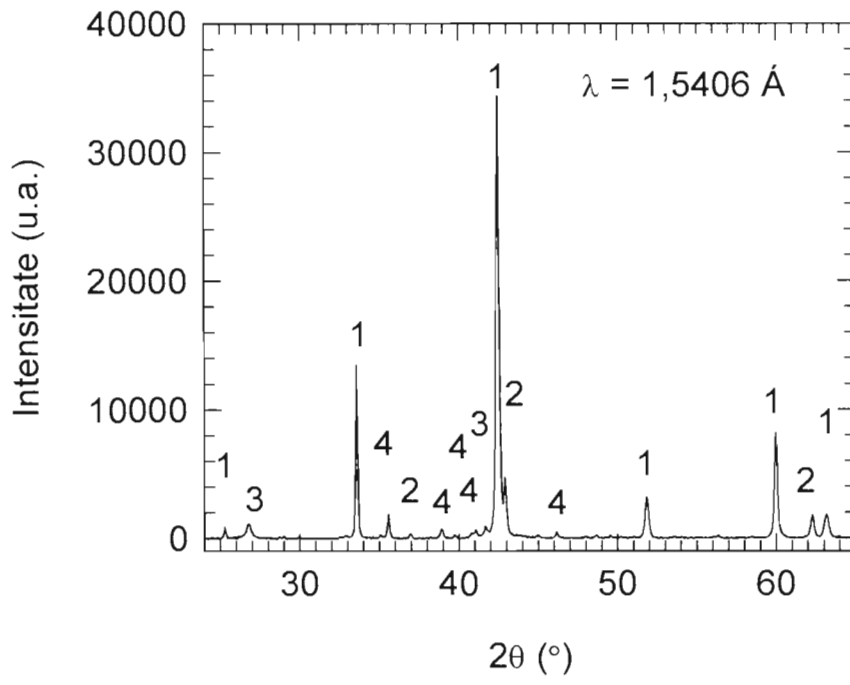


Fig. 3.

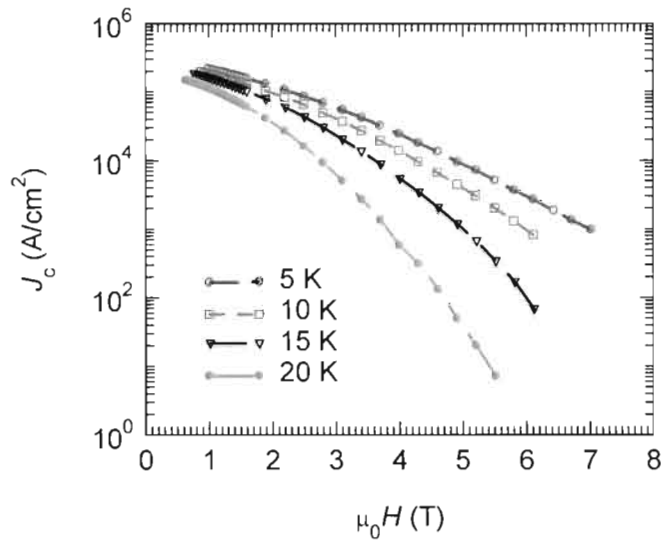


Fig. 4a

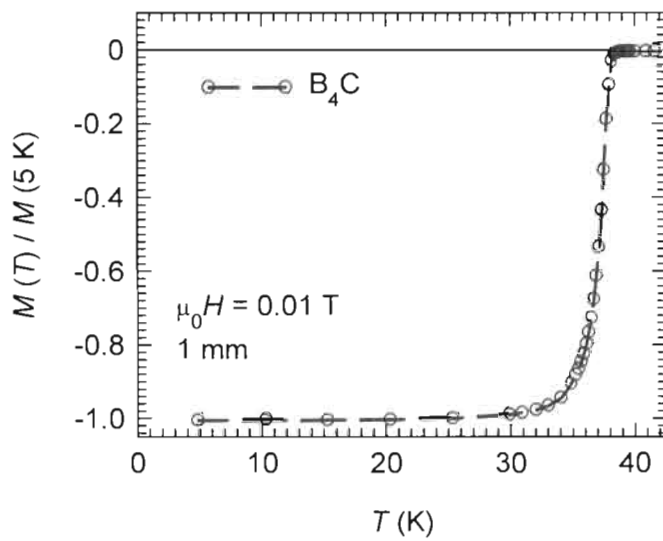


Fig. 4b

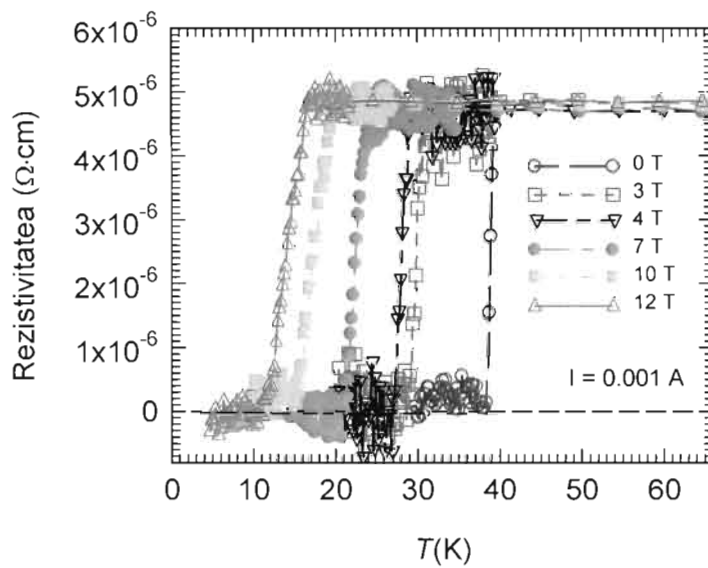


Fig. 4c.