

ROMANIA
OFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI
MĂRCI

BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ **79015**

⁽¹²⁾ **DESCRIEREA INVENȚIEI**

(21) Cerere de brevet nr: **103284**
(22) Data înregistrării: **03.02.1981**
(61) Complementară la invenția

brevet nr:
(45) Data publicării: **28.06.2002**

(86) Cerere internațională(PCT)
nr.: data:
(87) Publicarea cererii internaționale
nr.: data:
(89)

(51)Int.Cl.⁷: **C 22 C 1/10;**
C 22 C 27/04;
C 22 F 1/02;
B 21 C 1/02

(30) Prioritate:
(32) Data:
(33) Țara:
(31) Certificat nr.

(71) Solicitant: **MIU LUCICĂ, BUCUREȘTI, RO; NICULESCU DIDONA, BUCUREȘTI, RO;**
POPA STELIAN, BUCUREȘTI, RO; CRUCEANU EUGEN, BUCUREȘTI, RO
(73) Titular: **INSTITUTUL CENTRAL DE FIZICĂ , BUCUREȘTI, RO**
(72) Inventator: **MIU LUCICĂ, BUCUREȘTI, RO; NICULESCU DIDONA, BUCUREȘTI, RO;**
POPA STELIAN, BUCUREȘTI, RO; CRUCEANU EUGEN, BUCUREȘTI, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A FIRELOR ȘI BENZILOR SUPRACONDUCTOARE, DUCTILE, DIN SULFURI METALICE DE TIPUL $M_xMo_yS_z$.

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a firelor și benzilor supraconductoare, ductile, din sulfuri metalice de tipul $M_xMo_yS_z$, în care M este Pb sau un aliaj bimetalic de Pb și Sn, prin introducerea amestecului de pulberi, luate în proporții dozate, într-o fiolă care se sudează, sub vid, de 10^{-5} mm col Hg și amestecul se supune tratamentului termic, pentru sintetizarea sulfurii complexe, după care produsul obținut este deformat plastic, la rece, în mod uzual, pentru obținerea firelor sau benzii de profil

prestabilit, caracterizat prin aceea că, în scopul obținerii unor fire sau benzi calitativ superioare, de orice lungime, efectuează sinteza compusului, direct în matricea metalică a componentului M, prin dozarea componentilor introduși în amestec, astfel încât raportul masic, între compusul ce se obține și matricea metalică, să fie cuprins între 1/4 și 1/2, urmată de încălzirea amestecului de pulberi în două trepte consecutive, prima la 500°C, timp de 20...24 h, iar a doua, la 1100°C, timp de 4...5 h.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a firelor și benzilor supraconductoare ductile din sulfuri metalice de tipul $M_xMo_yS_z$, în care M este Pb sau aliaj de Pb și Sn.

Sunt cunoscute fazele cu compoziția generală $M_xMo_yS_z$, în care M este Pb, Sn, Cu sau Zn care se disting prin temperaturi de tranziție spre starea supraconductoare T_c înalte de 10...15 K, dar mai ales prin valorile cele mai ridicate ale câmpului critic superior H_{c2} , care pentru $M=Pb$, $x=1$, $y=5,1$ și $z=6$ atinge 598 KG la 0 K și 510 KG la 4,2 K, fapt ce le conferă o perspectivă deosebită în utilizarea lor la fabricația de magneți supraconductori pentru crearea câmpurilor magnetice intense.

Din calcule elementare rezultă posibilitatea creerii pe baza acestor faze a unor câmpuri magnetice de 300...350 kG, ceea ce în momentul de față se realizează doar cu instalații în impulsuri, cu magneți hibridi sau cu magneți de tip special, care necesită consumuri foarte ridicate de energie.

Tendința accentuată spre fragilitate constatată în majoritatea materialelor supraconductoare ca H_{c2} înalt și a compuşilor intermetalici, de tipul $M_xMo_yS_z$ mai ales, prezintă o serie de dezavantaje pentru utilizarea lor practică.

Așa se explică faptul că în ciuda proprietăților lor deosebite, fazele $M_xMo_yS_z$ nu și-au găsit aplicarea în construcția de dispozitive supraconductoare.

Posibilitățile largi de utilizare a acestui tip de materiale, au determinat multe încercări de a le obține sub formă de fire sau benzi care să poată fi folosite la bobinarea magneților supraconductori sau a altor dispozitive.

Astfel, este cunoscută o tehnică de difuzie în stare gazoasă a sulfului în fire subțiri de Mo aflate la temperatura de 680°C, după care are loc procesul de difuzie a Pb la aproximativ 1000°C. Perioadele de difuzie sunt însă foarte lungi, de ordinul a zeci de ore, motiv pentru care

această tehnologie nu se aplică la producerea de fire de lungime utilă, densitatea critică de curent J_c fiind insuficientă pentru utilizarea lor în aplicații curente: $J = 4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ ($H=0$).

Este cunoscută o altă tehnologie de producere a firelor de Pb $Mo_{5,9}S_6$, în care se pornește de la pulberi sintetizate de Pb și recoacerea lor la 950°C timp de 5 zile se obțin fire cu $T_c = 14 \text{ K}$, dar cu o densitate critică de curent insuficientă, $J_c = 4,5 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ la 4 T.

Este cunoscută și o tehnică asemănătoare, însă care utilizează tuburi de Tantal, în locul celor de argint. J_c obținut a fost $2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ la $H=0$.

După cum s-a arătat mai sus, dezavantajul acestor procedee constă, pe de o parte, în faptul că nu se pot aplica la o producție pe scară largă, conducând deci la prețuri de cost ale materialelor extrem de ridicate, iar pe de altă parte, că prin utilizarea lor se obțin fire cu o densitate critică de curent insuficientă.

Procedeul de obținere a firelor și benzilor supraconductoare ductile din sulfuri metalice de tipul $M_xMo_yS_z$ în care M este Pb sau un aliaj bimetalic PbSn, conform invenției, prin introducerea amestecului de pulberi luate în proporție dozată într-o fiolă care se sudează sub vid de $10^{-5} \text{ mm col Hg}$ și amestecul se supune tratamentului termic pentru sintetizarea sulfurii complexe, după care produsul obținut este deformat plastic la rece în mod uzual pentru obținerea firelor sau benzii de profil prestabilit, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în scopul obținerii unor fire sau benzi calitativ superioare de orice lungime, efectuează sinteza compusului direct în matricea metalică a componentului M prin dozarea componentilor introduși în amestec, astfel încât raportul mare între compusul ce se obține și matricea metalică să fie cuprins între 1/4 și 1/2, urmată

de încălzirea amestecului de pulberi în două trepte consecutive, prima la 500°C timp de 20...24 h, iar a doua la 1100°C timp de 4...5 h.

Se, dau mai jos, două exemple de realizare a invenției în legătură și cu fig.1...3, care reprezintă:

- fig. 1 diagrama dependenței rezistenței de temperatura de tranziție spre starea semiconductoare în cazul benzii de PbMo_6S_8 /Pb în raport de 1/3,

- fig. 2 - diagrama dependentei densității critice de curent de temperatura de tranziție a benzii PbMo_6S_8 /Pb în raport de 1/3 la $\text{H}=\text{O}$,

- fig. 3 - diagrama din fig. 2 în cazul benzii $\text{PbMo}_{6,55}\text{S}_8 + \text{Sn Mo}_{6,35}\text{S}_8$ /Pb + Sn = 1:3, la $\text{H}=\text{O}$.

Exemplul 1. Procedeu conform invenției prevede ca sinteza compusului din elemente componente să aibă loc direct în matricea metalului M, ceea ce îi conferă proprietățile ductile pentru fabricarea firelor și benzilor prin tehnologiile clasice de tipul extruderii și laminării.

Deși materialele supraconductoare $\text{M}_x\text{Mo}_y\text{S}_z$ sunt casante în stare masivă, ele prezintă proprietăți mecanice bune atunci când sunt sub forta de benzi și fire subțiri cu o cantitate suplimentară de metal M.

Astfel, se realizează un amestec mecanic din Pb (3,1993 g) Mo (0,5539 g) și S (0,2468 g). Amestecul se introduce în fiola de cuarț care se sudează sub un vid de 10^{-5} mm col Hg. Tratamentul termic constă în menținerea timp de 24 h la 500°C și timp de 5 h la 1100°C. Se formează astfel compusul $\text{Pb Mo}_6\text{S}_8$ într-o matrice de Pb.

Materialul se transformă prin laminarea la rece în benzi de 50 μm grosime ajungându-se la această dimensiune prin 3...4 laminări succesive.

O altă variantă a aceluiași exemplu este extruderea materialului, realizându-se un fir de 1 mm diametru.

Măsurătorile electrice efectuate în curent constant într-un criostat prevăzut cu un rezistor de carbon ca sensor de temperatură, au indicat o temperatură critică de 14,5 K (fig. 1), iar din caracteristicile I-V, prin convenția de 1 μV , s-a determinat J_{c5} la $\text{H}=\text{O}$ (fig. 2) găsindu-se la 4,2 K și la $\text{H}=\text{O}$ valoarea $4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$.

Exemplul 2. Se realizează un amestec mecanic din Pb (0,8465 g), Sn (1,8206), Mo (0,5678 g), S (0,2391 g). Amestecul se introduce în fiolă de cuarț care se sudează sub un vid de 10^{-5} mm col Hg.

Tratamentul termic se efectuează în 2 etape: 24 h la 500°C și 5 h la 1100°C. Se formează astfel un amestec de doi compuși supraconductori: $\text{Pb Mo}_{6,35}\text{S}_8$ și $\text{Sn Mo}_{6,35}\text{S}_8$ în matrice de aliaj Sn + Pb. Materialul se transformă prin laminare la rece în benzi de 50 μm grosime. Temperatura critică de tranziție spre starea supraconductoare este $T_c=13,7 \text{ K}$, iar densitatea critică de curent la $\text{H}=\text{O}$ și $T=4,2 \text{ K}$ este $J_c=3,10^5 \text{ A/cm}^2$ (fig. 3).

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- se produc fire sau benzi supraconductoare de orice lungime;
- se utilizează compoziții bogate în elemente accesibile (Pb, Sn, etc);
- prețul de cost al materialului este scăzut datorită utilizării tehnologiilor convenționale de înaltă productivitate ca laminarea și extruderea la rece;
- valorile densității critice de curent sunt superioare celor obținute prin procedeele uzuale.

Revendicare

Procedeu de obținere a firelor și benzilor supraconductoare ductile din sulfuri metalice de tipul $\text{M}_x\text{Mo}_y\text{S}_z$, în care M este Pb sau un aliaj bimetalic de Pb și Sn, prin introducerea amestecului de pulberi luate în proporții dozate într-o fiolă

RO 79015

5

care se sudează sub vid de 10^{-5} mm col Hg și amestecul se supune tratamentului termic pentru sintetizarea sulfurii complexe, după care produsul obținut este deformat plastic la rece în mod uzual, pentru obținerea firelor sau benzii de profil prestabilit, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii unor fire sau benzi calitativ superioare de orice lungime, efectuează

6

sinteza compusului direct în matricea metalică a componentului M, prin dozarea componentilor introduși în amestec, astfel încât raportul masic între compusul ce se obține și matricea metalică să fie cuprins între $1/4$ și $1/2$, urmată de încălzirea amestecului de pulberi în două trepte consecutive, prima la 500°C timp de 20...24 h, iar a doua la 1100°C timp de 4...5 h.

Referințe bibliografice:

brevet DE nr. 2600847;
brevet JP 49 - 43067174

Președintele comisiei invenții: **ing. Alexandra Voicu**

Examinator: **ing. Elena Panin**

RO 79015

(51)Int.Cl.⁷: C 22 C 1/10;

C 22 C 27/04;

C 22 F 1/02;

B 21 C 1/02

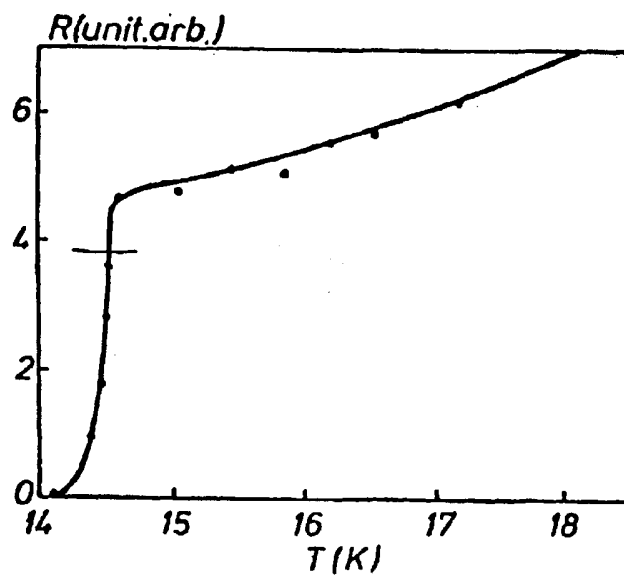


Fig. 1

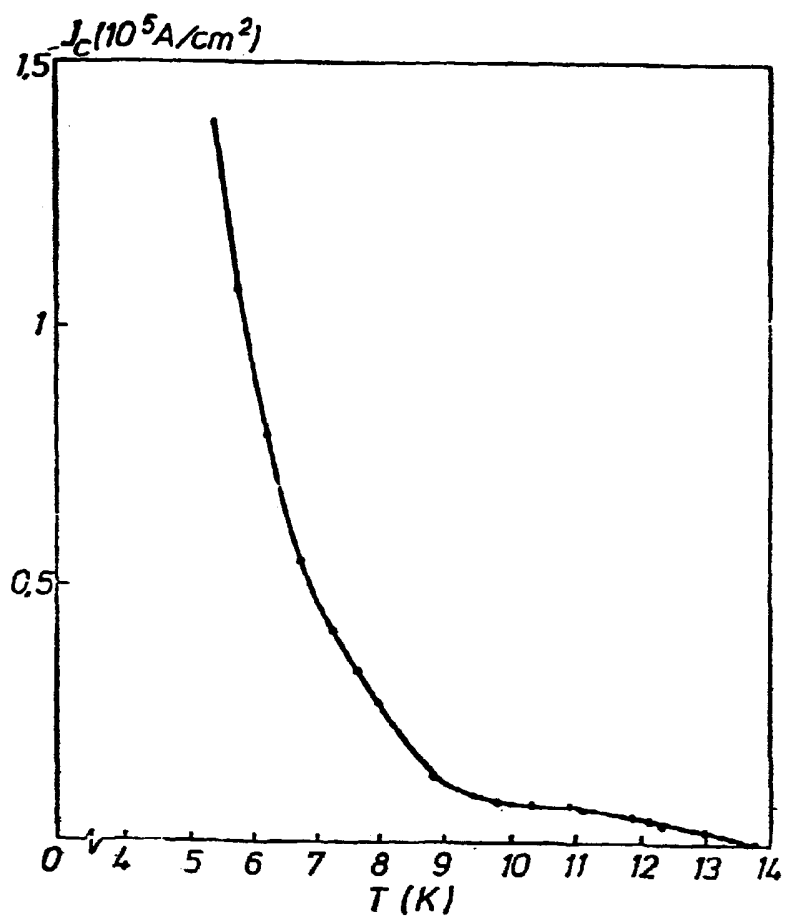


Fig. 3

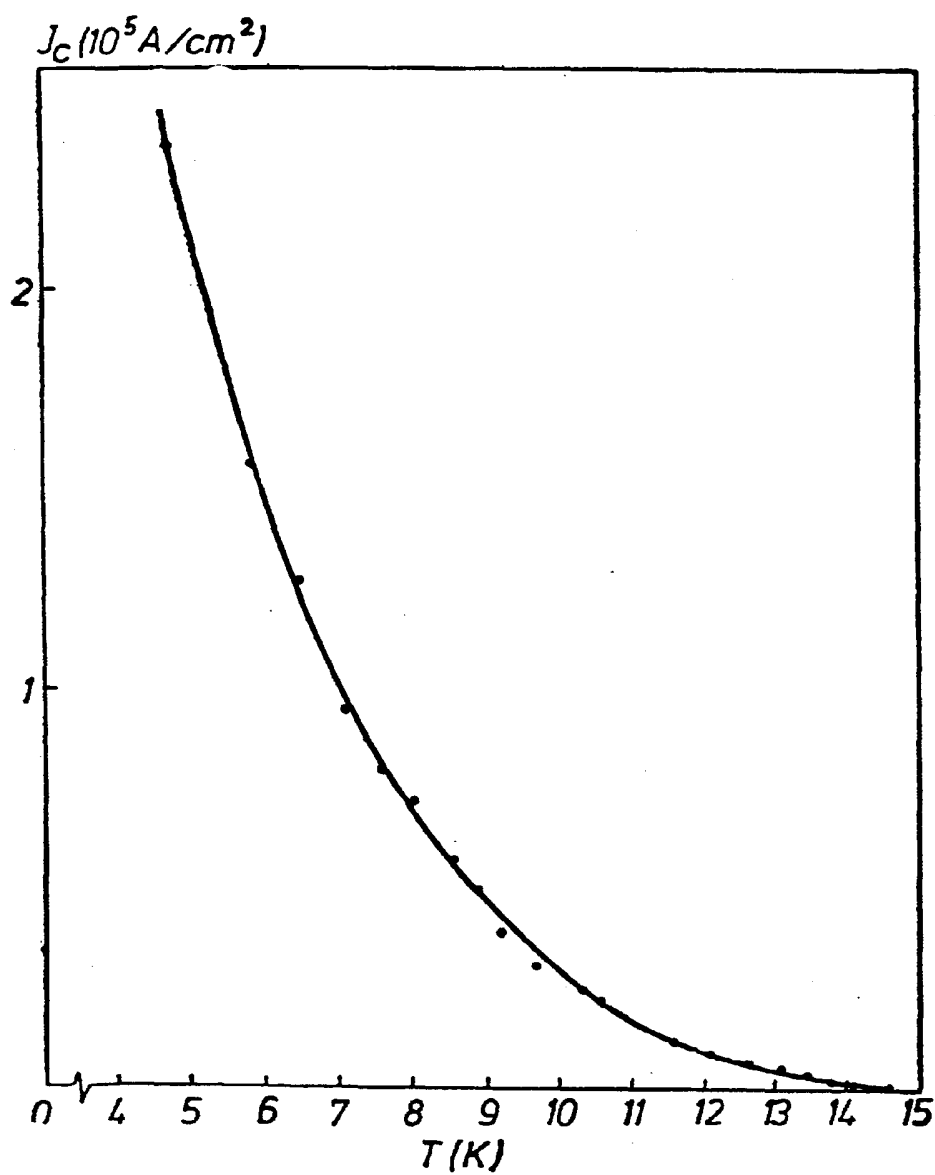


Fig. 2

