

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01199

(22) Data de depozit: 23.11.2011

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. 4/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI
INFLRP, STR. ATOMIȘTILOR NR. 409,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• LUNGU PETRICĂ CRISTIAN,
CALEA MOȘILOR NR.241, BL.47, SC.3,
ET.7, AP.92, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• POROSNICU CORNELIU CONSTANTIN,
STR.GEORGE BACOVIA NR.10, SC.A,
AP.5, ONEȘTI, BC, RO;
• JEPU IONUȚ, STR.STIRENULUI NR.14,
SC.B, AP.6, ONEȘTI, BC, RO;

• CHIRU PETRICĂ, STR. BUJORȚILOR NR.8,
BL.G4, SC.1, AP.6, COMUNA MĂGURELE,
IF, RO;
• LUNGU ANA MIHAELA, CALEA MOȘILOR
NR.241, BL.47, SC.3, AP.92, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ZAROSCHI VALER NICOLAE,
ALEEA PRAVĂȚ, NR.6, BL.M2, SC.A, ET.5,
AP.21, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• TIRON VASILE, STR. BURIDAVA NR. 16,
BL. U3, SC. C, AP. 25, IAȘI, IS, RO;
• VLADOIU RODICA, STR.ELIBERĂRII
NR.29, BL.AE1, AP.2, CONSTANȚA, CT,
RO;
• CIUPINA VICTOR, STR.SUCEAVA NR.8,
BL.U2, AP.36, CONSTANȚA, CT, RO

(54) ALIAJE NANOSTRUCTURATE DIN BERILIU-CARBON,
BERILIU-WOLFRAM ȘI METODĂ DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la obținerea unor aliaje nanostructurate de Be-C, Be-W, la o instalație experimentală de depunere simultană și la un procedeu de depunere a unor filme compozite subțiri din aceste aliaje, bazat pe metoda arcului termoionic în vid, printr-un proces de depunere fizică prin vapori ionizați, filmele de aliaj fiind folosite pentru a împiedica retenția combustibilului utilizat pentru reacția de fuziune din reactoarele nucleare. Aliajele conform invenției sunt constituite din amestecuri de faze pure de Be, W, C și din cel puțin o fază $Be_{22}W$, în cazul aliajului Be-W, și o fază Be_2C , în cazul aliajului Be-C, și sunt nanostructurate, având dimensiunea particulelor de ordinul a 10 nm. Instalația conform invenției este formată din două generatoare (1 și 14) de curent continuu și tensiune înaltă, două rezistențe (2 și 13) de balast, doi anozii (3 și 12), doi cilindri (4) de focalizare tip Wehnelt, o bară anodică (5) din W sau C, cu diametrul de 10 mm și 150 mm lungime, o nacelă (11) din $TiBe_2$ umplută cu pulbere (10) de Be, doi catodii (6 și 9) circulari, realizați din sârmă de W cu diametrul de 1 mm, un suport (8) de probe și două microbalanțe (16 și 17) de cuarț. Procedeu conform invenției constă în încălzirea prin fascicul electronic a părții superioare a barei (5) de W și a pulberii (10) de $TiBe_2$ din nacelă (11), prin aplicarea unei tensiuni alternative pe catodii (6 și 9) de W, urmată de aplicarea unei tensiuni înalte între anod (5) din W și catodul corespunzător, până când între aceștia apare o descărcare electrică, controlată de fascicul de electroni emis de catod; se

procedează similar și cu evaporatorul din Be, se reglează parametrii de proces în așa fel încât vitezele de depunere să fie de 0,05 nm/s pentru W și de 1 nm/s pentru Be, grosimea totală a filmului compozit depus fiind de 200 nm.

Revendicări: 3
Figuri: 9

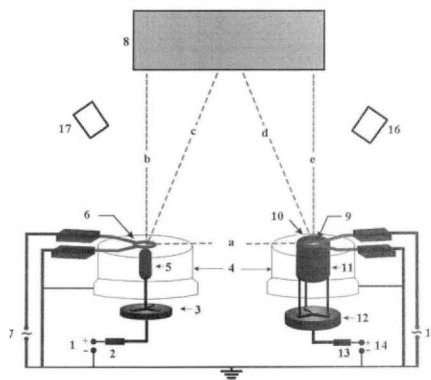
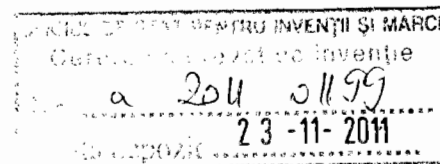


Fig. 1



Aliaje nanostructurate din beriliu-carbon, beriliu-wolfram si metoda de obtinere



Domeniul inventiei

Prezenta inventie se refera la un set de aliaje Be-C, Be-W si procedeu de preparare bazat pe metoda arcului termoionic in vid (TVA) si se refera in special la un proces de depunere fizica prin vapori ionizati dezvoltat de la tehnica de baza de evaporare anodica. Implica un proces care cuprinde o depunere fizica prin vapori pentru depunerea unor filme cu compozitii asemanatoare celor care rezulta din functionarea instalatiilor de fuziune.

Introducere

Plasma de fuziune produsa in reactoarele actuale intalneste componentele din primul perete al acestora, perete constituit din trei elemente principale: beriliu (Be), wolfram (W) si fibra de carbon compozita [H. Maier, T. Hirai, M. Rubel, R. Neu, Ph. Mertens, H. Greuner, Ch. Hopf, G. F. Matthews, O. Neubauer, G. Piazza, E. Gauthier, J. Likonen, R. Mitteau, G. Maddaluno, B. Riccardi, V. Philipps, C. Ruset, C. P. Lungu, I. Uytdenhouten and JET EFDA contributors, Nucl. Fusion 47 (2007) 222–227]. Interactia acestor materiale cu plasma de fuziune conduce la formarea straturilor de materiale mixte care pot modifica proprietatile privind retentia combustibilului utilizat pentru reactia de fuziune (D, T). Pentru a simula formarea straturilor de materiale mixte, in prezent se realizeaza foarte multe studii dedicate sintezei filmelor din metal-carbon folosind diferite metode precum pulverizare magnetron [K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen and M. Weber, Thin Solid Films, Volumes 447-448, 30 January 2004, Pages 142-147]¹, depunere din faza de vapori chimici si in vapori de plasma (CVD si respectiv PACVD) [Wei-Na Li, Yun-Shuang Ding, Steven L. Suib, Joe F. DiCarlo and Francis S. Galasso, Surface and Coatings Technology, **190** 2005 366-371; A. Lamperti and P. M. Oss, Applied Surface Science, 205, 2003, 113-120], rezonanta electronica ciclotron (ECR) [T. Yajima, S. Umemura, S. Hirono, A. Imoto and R. Kaneko, Surface and Coatings Technology, 169-170, 2003, 274-276], arc catodic filtrat in vid (FCVA) [Bilek, M. M. M.

Chhowalla, M. Milne, W. I., Applied Physics Letters, (1997), Volume: 71 Issue: 13, pp.: 1777 – 1779] si depunere prin pulverizare laser (PLD) [J. Budai, Z. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, and M. Koós, Appl. Phys. 100, 2006, 043501]. Metoda arcului termoionic in vid (TVA) [C. P. Lungu, I. Mustata, G. Musa, A. M. Lungu, V. Zaroschi, K. Iwasaki, R. Tanaka, Y. Matsumura, I. Iwanaga, H. Tanaka, T. Oi, K. Fujita, Surf and Coat. Techn, 200, 2005, 399-402] s-a dovedit foarte eficienta in prepararea materialelor refractare pure si compozite, tribologice si magnetorezistente folosite in aplicatiile industriale inclusiv pentru acoperirea primului perete al dispozitivelor de fuziune. Aceasta metoda ofera un grad ridicat de flexibilitate datorita proprietatilor unice, numarandu-se printre ele depunerea in mediu de vid ultra inalt si controlarea energiei ionilor in timpul depunerii. Unul dintre principalele avantaje pe care le ofera aceasta metoda de depunere consta in posibilitatea de a evapora materialele din mai multe tinte (anozi realizati din anumite materiale) si de a le depune pe substraturi diferite. Procedul de depunere simultana din mai multe tinte nu este neaparat echivalent cu procedul de depunere secventiala din tinte individuale, deoarece exista mai multe procese de plasma implicate in procedeu care pot afecta ratele de depunere. Controlarea grosimii si a compozitiei devine o provocare atunci cand se depun filme subtiri din tinte multiple. Se propune realizarea de filme compozite Be-C si respectiv Be-W utilizand surse separate de evaporare, respectiv anodi de tip bare din carbon (grafit) si wolfram si nacela cu continut de beriliu.

Metodologie

Metoda folosita are la baza arcul termoionic in vid (TVA) pentru depunerea de filme de carbon, wolfram si beriliu simultan sau secvential. Se folosesc doua montaje identice care produc fascicule de electroni separate emise de catodi incalziti extern. Fiecare catod este confectionat din sarma de wolfram de 1 mm diametru. Fasciculele de electroni sunt accelerate de tensiuni anodice ridicate si bombardeaza simultan o bara din wolfram (sau din carbon) de 10 mm diametru si 150 mm lungime si respectiv o nacela din TiB_2 de volum 4 cm^3 in care s-a pus pulbere din beriliu. In ambele montaje, se foloseste cate un cilindru Wehnelt, conectat la masa, care focalizeaza fasciculul de electroni pe anod intr-o zona de cativa mm^2 .

Potrivit inventiei au fost formate doua plasmе diferite in vapori puri de wolfram (sau carbon) si respectiv Be aplicand pe fiecare set anod-catod o tensiune inalta de la 1 kV pana la 2

kV. In camera de depunere s-a realizat o presiune de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa cu ajutorul pompelor mecanice si de difuzie. Metoda TVA este extrem de eficienta in obtinerea plasmelor lipsite de variatii bruste ale tensiunii si curentului, in vaporii puri ai materialului dorit a se depune, datorita incalzirii realizata prin bombardament electronic si evaporare simultana, al anodului materialelor respective.

Potrivit inventiei, sistemul de evaporare simultana, prezentat in Fig.1 este format din: generatoarele de curent continuu si tensiune inalta 1 si 14, rezistentele de balast 2 si 13, anozii 3 si 12, cilindrii de focalizare tip Wehnelt 4, bara anodica din wolfram sau carbon 5, nacela din TiB_2 11 umpluta cu pulbere din beriliu 10, catozii incalziti realizati din fir de wolfram de geometrie circulara 6 si 9, sursele de alimentare cu curent alternativ ale catozilor 7 si 15, suportul de probe 8 si microbalantele de cuarț 16 si 17 care monitorizeaza ratele de depunere ale elementelor evaporate.

Intreg ansamblul este montat intr-o camera de depuneri in vid cu volum de aproximativ 1000 l, presiunea minima necesara functionarii arcului termoionic fiind de $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Distantele dintre elementele prezentate in Fig. 1 sunt: a =12 cm, b= 27 cm, c = 27.65 cm, d=29,61 cm, e=29 cm.

Curentul folosit pentru a incalzi filamentele catod a avut valori intre 58.2 si 59 A pentru evaporatorul de Be si intre 52.5 si 63.7 A pentru evaporatoarele de wolfram sau carbon. Curentul descarcarii aprinsa in vaporii de Be a fost $I_{desc} = 0.50 \div 0.65$ A cu o tensiune $U_{desc} = 1.05 \div 1.22$ kV. Pentru descarcarea aprinsa in vaporii de W, sau C intensitatea curentului a fost $I_{desc} = 1.5 \div 2.05$ A iar tensiunea $U_{desc} = 1.6 \div 2.2$ kV. Ratele de depunere au fost in domeniul 1-1.5nm/s pentru beriliu si 0.03 -0.1 pentru W sau C.

Probele investigate au fost pozitionate coliniar, deasupra celor doi anozii. Ratele de depunere si grosimea filmelor realizate au fost masurate si controlate in timpul depunerilor folosind doua microbalante de cuarț FTM7, prima pozitionata in unghiul de vedere a nacelui cu continut de Be iar cea de-a doua in unghiul de vedere al barei de W, sau C. Fiecare microbalanta a fost calibrata pentru masurarea vitezelor de depunere pentru wolfram, carbon si beriliu, introducand in memoria aparatului masle atomice ale elementelor respective. O placa metalica cu efect de ecranare a fost asezata langa fiecare microbalanta pentru a bloca cat mai mult posibil fluxul de ioni emis de anodul opus in timp ce spatiul anodului corespondent a fost lasat liber.

Se prezinta in continuare 2 exemple de realizare a aliajelor Be-W, Be-C

Exemplul 1

Conform schemei prezentate in Fig.1 se efectueaza incalzirea prin fascicul electronic a partii superioare a barei de W si a continutului nacelei din TiB_2 , respectiv pulbere din beriliu, prin aplicarea unei tensiuni alternative pe filamentele din wolfram care constituie catodii sistemelor de evaporare. Se aplica o tensiune inalta intre anodul din W si catodul corespunzator, pana cand intre acestia apare o descarcare electrica controlata de fasciculul de electroni emis de catod. Se procedeaza in mod similar si cu evaporatorul din beriliu. Se ajusteaza parametrii de proces (tensiunea de functionare, curentul in descarcare, curentul de incalzire al filamentului) in asa fel incat vitezele de depunere sa fie sa fie in domeniul 0,05 nm/s pentru W si 1 nm/s pentru beriliu. Grosimea totala a filmului compozit depus, masurata cu un profilometru DEKTAK a fost de 200 nm.

Compozitia filmelor din aliaj Be-W, determinata cu ajutorul unui modul EDS (spectroscopie de energie dispersiva) este prezentata in Tabelul 1.

Morfologia suprafetei aliajului Be-W depus pe un substrat din Si (111), analizata cu ajutorul uni microscop electronic de baleiaj (SEM) este prezentata in Fig.2

Structura aliajului Be-W, determinata cu ajutorul unui microscop de transmisie electronica (TEM) este prezentata in fig 3. Dimensiunea nanometrica (9 nm) a particulelor obsevate este prezentata in Fig. 4.

Natura legaturilor chimice a fost determinata folosind un spectrometru de fotoelectroni (XPS). Intensitatea relativa a liniilor spectrale si deplasarea acestora a fost utilizata pentru identificarea compusilor rezultati respectiv aliaj $Be_{22}W$. Linia spectrala $W4f$ a wolframului este prezentata in Fig. 5:

Exemplul 2

Se efectueaza incalzirea prin fascicul electronic a partii superioare a barei de carbon (grafit) si a continutului nacelei din TiB_2 , respectiv pulbere din beriliu, prin aplicarea unei tensiuni alternative pe filamentele din wolfram care constituie catodii sistemelor de evaporare. Se aplica o tensiune inalta intre anodul din C si catodul corespunzator, pana cand intre acestia apare o descarcare electrica controlata de fasciculul de electroni emis de catod. Se procedeaza

in mod similar si cu evaporatorul din beriliu. Se ajusteaza parametrii de proces (tensiunea de functionare, curentul in descarcare, curentul de incalzire al filamentului) in asa fel incat vitezele de depunere sa fie sa fie in domeniul 0,05 nm/s pentru C si 1 nm/s pentru beriliu.

Grosimea totala a filmului compozit depus, masurata cu un profilometru DEKTAK a fost de 200 nm.

Compozitia filmelor din aliaj Be-C, determinata cu ajutorul unui modul EDS (spectroscopie de energie dispersiva) este prezentata in Tabelul 2.

Morfologia suprafetei aliajului Be-C depus pe un substrat din Si (111), analizata cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj (SEM) este prezentata in Fig. 6.

Structura aliajului Be-C, determinata cu ajutorul unui microscop de transmisie electronica (TEM) este prezentata in fig 7. Dimensiunea nanometrica a particulelor (dimensiune medie 8 nm) observate este prezentata in Fig.8

Natura legaturilor chimice a fost determinata folosind un spectrometru de fotoelectroni (XPS). Intensitatea relativa a liniilor spectrale si deplasarea acestora a fost utilizata pentru identificarea compusilor rezultati. A fost identificat aliajul Be_2C utilizand rapoartele ariilor liniilor spectrale ale Be si C. Linia spectrala $C1s$ a carbonului este prezentata in Fig. 9:

Concluzii

Inventia prezinta aliaje din Be-C si Be-W care constau in mod esential din amestecuri de faze pure de beriliu, wolfram, carbon si din cel putin o faza $Be_{22}W$, in cazul aliajului Be-W si o faza Be_2C in cazul aliajului Be-C. Aceste aliaje sunt nanostructurate, cu dimensiunea particulelor (grauntilor) de ordinul a 10 nm spre deosebire de aliajele similare produse prin evaporare termica sau depuneri chimice din faza de vapori care sunt compuse din particule columnare.

Inventia prezinta de asemenea metoda de realizare a acestor aliaje, metoda bazata pe arcul termoionic in vid, in care compozitia relativa a aliajelor este controlata prin modificarea parametrilor de proces, respectiv curentul de filament, tensiunea de ardere si curentul in descarcare.

Tabelul 1: Concentratia masica si atomica a aliajului Be-W

| Element | Concentratia masica wt% | Concentratia atomica at% |
|---------|----------------------------|-----------------------------|
| Be | 90.49 | 96.63 |
| C | 2.06 | 1.65 |
| O | 2.12 | 1.27 |
| Si | 0.56 | 0.19 |
| W | 4.77 | 0.25 |

Tabelul 2: Concentratia masica si atomica a aliajului Be-C

| Element | Concentratia masica wt% | Concentratia atomica at% |
|---------|----------------------------|-----------------------------|
| Be | 91.44 | 94.55 |
| C | 2.83 | 2.20 |
| O | 5.39 | 3.14 |
| Si | 0.34 | 0.11 |
| W | 0.00 | 0.00 |

Aliaje nanostructurate din beriliu-carbon, beriliu-wolfram si metoda de obtinere

Revendicari

1. Aliaj nanostructurat din beriliu-carbon, cu structura compacta, fara structuri columnare, produsul consistand dintr-un amestec de carbon si particule de beriliu de dimensiuni nanometrice, precum si faze de tip Be_2C .

2. Aliaj nanostructurat din beriliu-wolfram, cu structura compacta, fara structuri columnare, produsul consistand dintr-un amestec de beriliu si particule de wolfram de dimensiuni nanometrice, precum si faze de tip Be_{22}W .

3. Metoda de preparare a aliajelor de tip Be-C si Be-W, bazata pe arc termoionic in vid (TVA)

DESENE

Aliaje nanostructurate din beriliu-carbon, beriliu-wolfram si metoda de obtinere

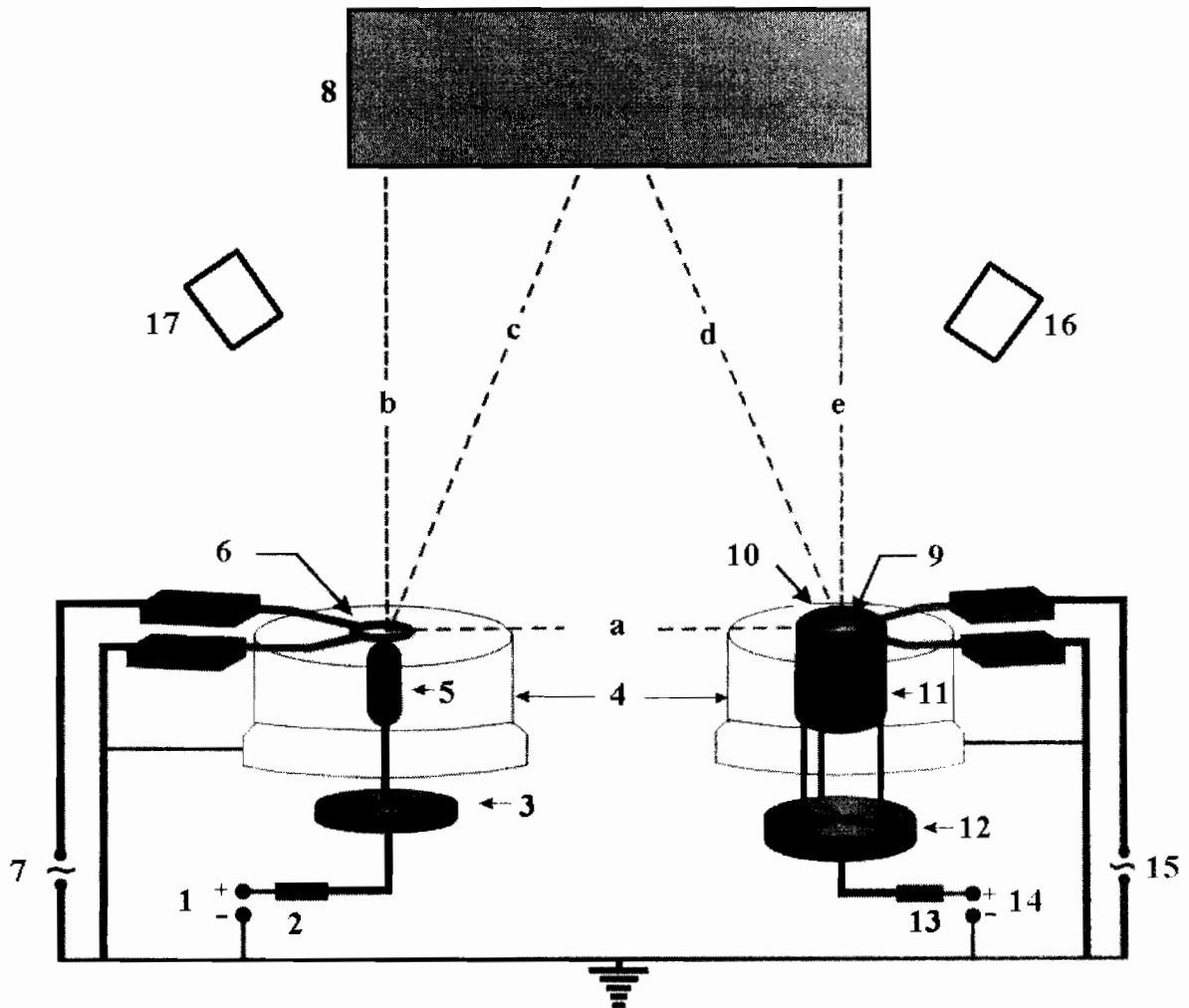


Fig. 1 Schema aranjamentului experimental pentru realizarea depunerilor compozite: generatoarele de curent continuu si tensiune inalta 1 si 14, rezistentele de balast 2 si 13, anozii 3 si 12, cilindrii de focalizare tip Wehnelt 4, bara anodica din wolfram, sau carbon 5, nacela din TiB_2 11 umpluta cu pulbere din Be 10, catozii incalziti realizati din fir de wolfram de geometrie circulara 6 si 9, suportul de probe 8, microbalantele de cuarț 16 si 17



Fig. 2 Morfologia filmului din Be-W, determinata prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) la o marire x 50.000.

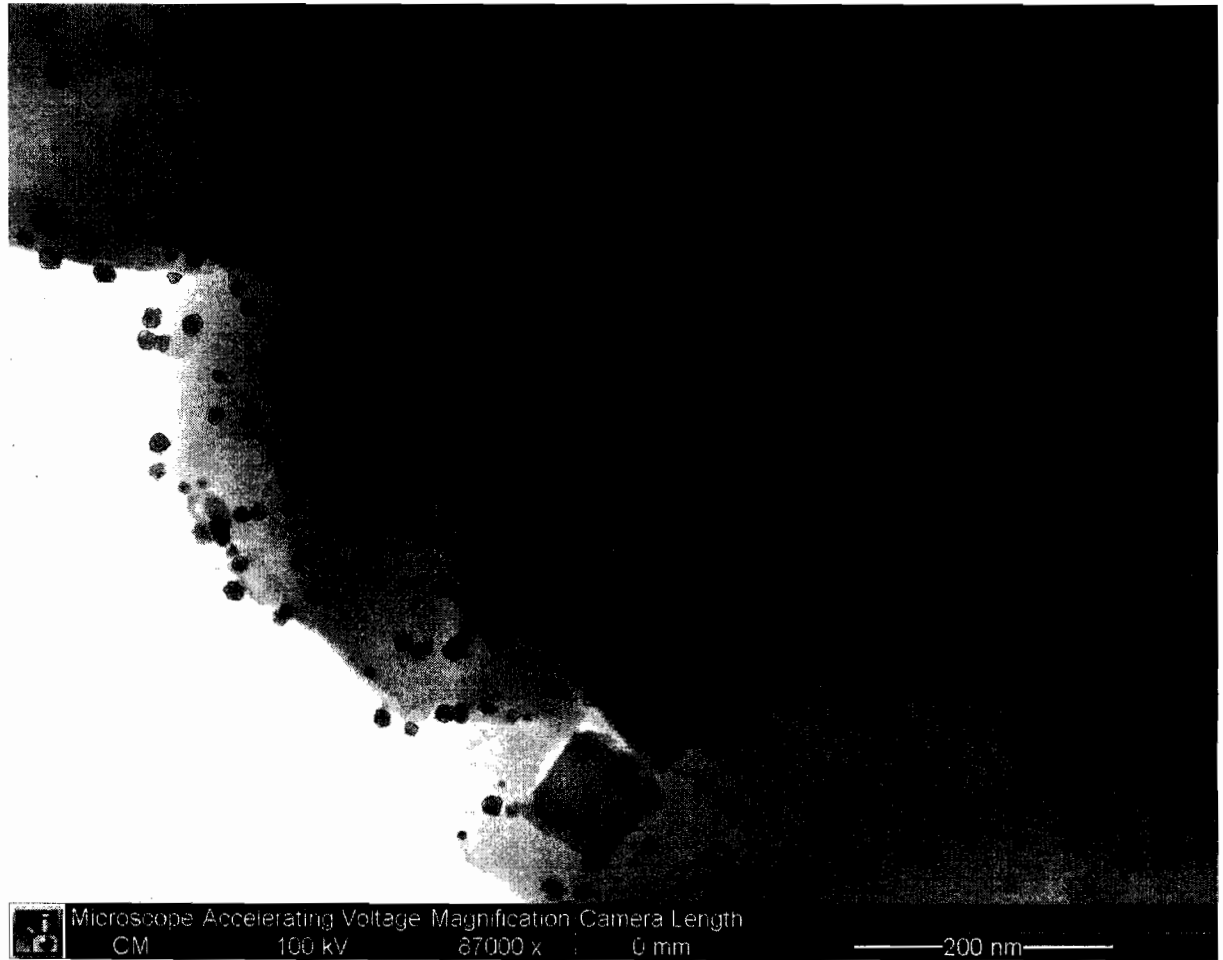


Fig.3 Structura nanometrica a aliajului Be-W realizata cu ajutorul unui microscop de transmisie electronica (TEM) la o marire de x 87.000

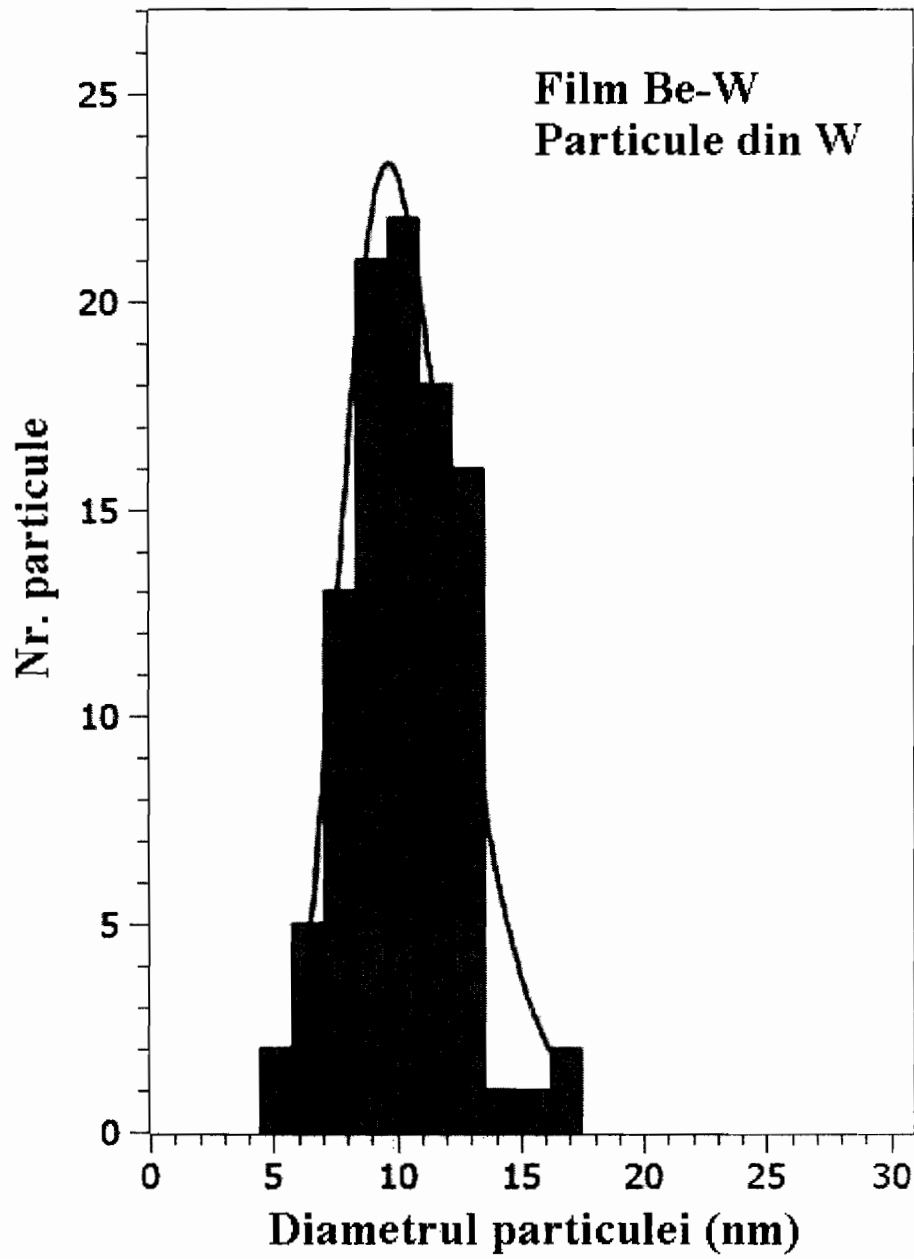


Fig. 4. Dimensiunea particulelor din W formate in filmul compozit Be-W, determinata folosind functia lognormal. (dimensiune medie, 9 nm)

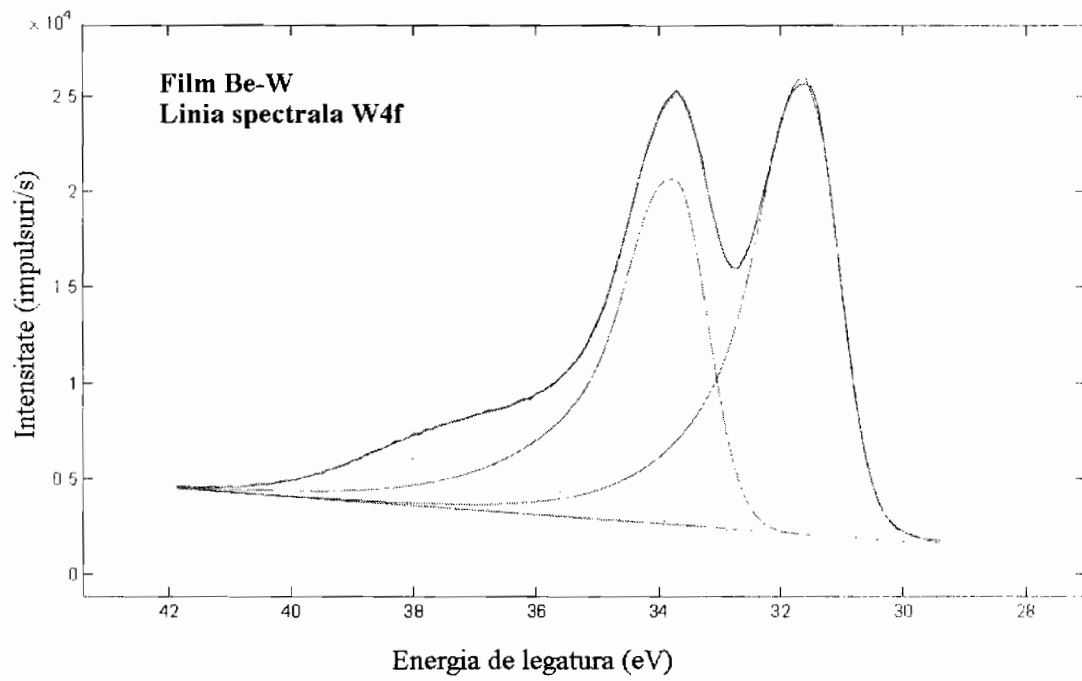


Fig. 5 Linia spectrala W4f a wolframului utilizata la determinarea legaturilor chimice cu spectrometrul de fotoelectroni (XPS). A fost identificat aliajul cu formula Be_{22}W .

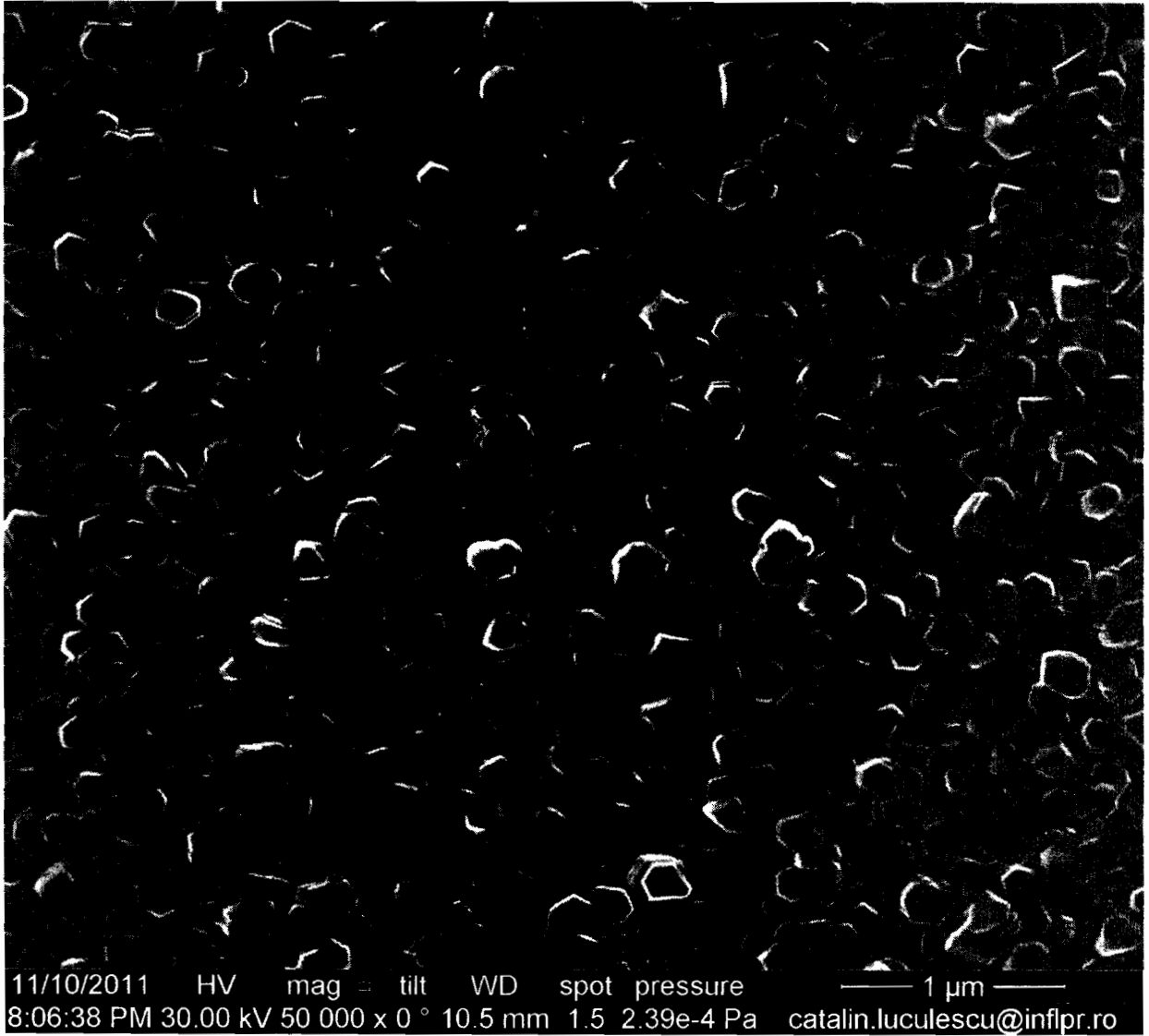


Fig. 6 Morfologia filmului din Be-C, determinata prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) la o marire x 50.000.

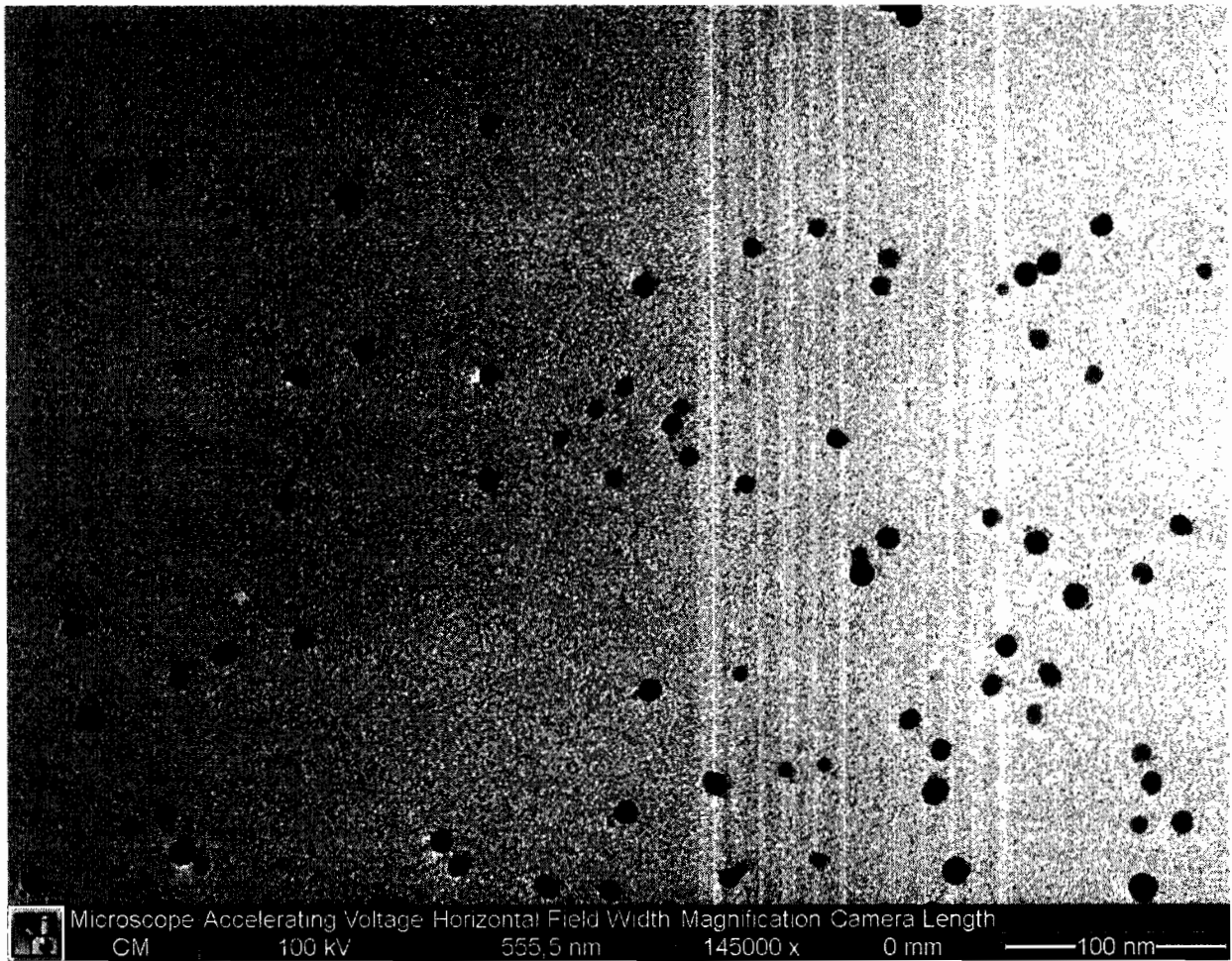


Fig. 7 Structura nanometrica a aliajului Be-C realizata cu ajutorul unui microscop de transmisie electronica (TEM) la o marire de x 145.000

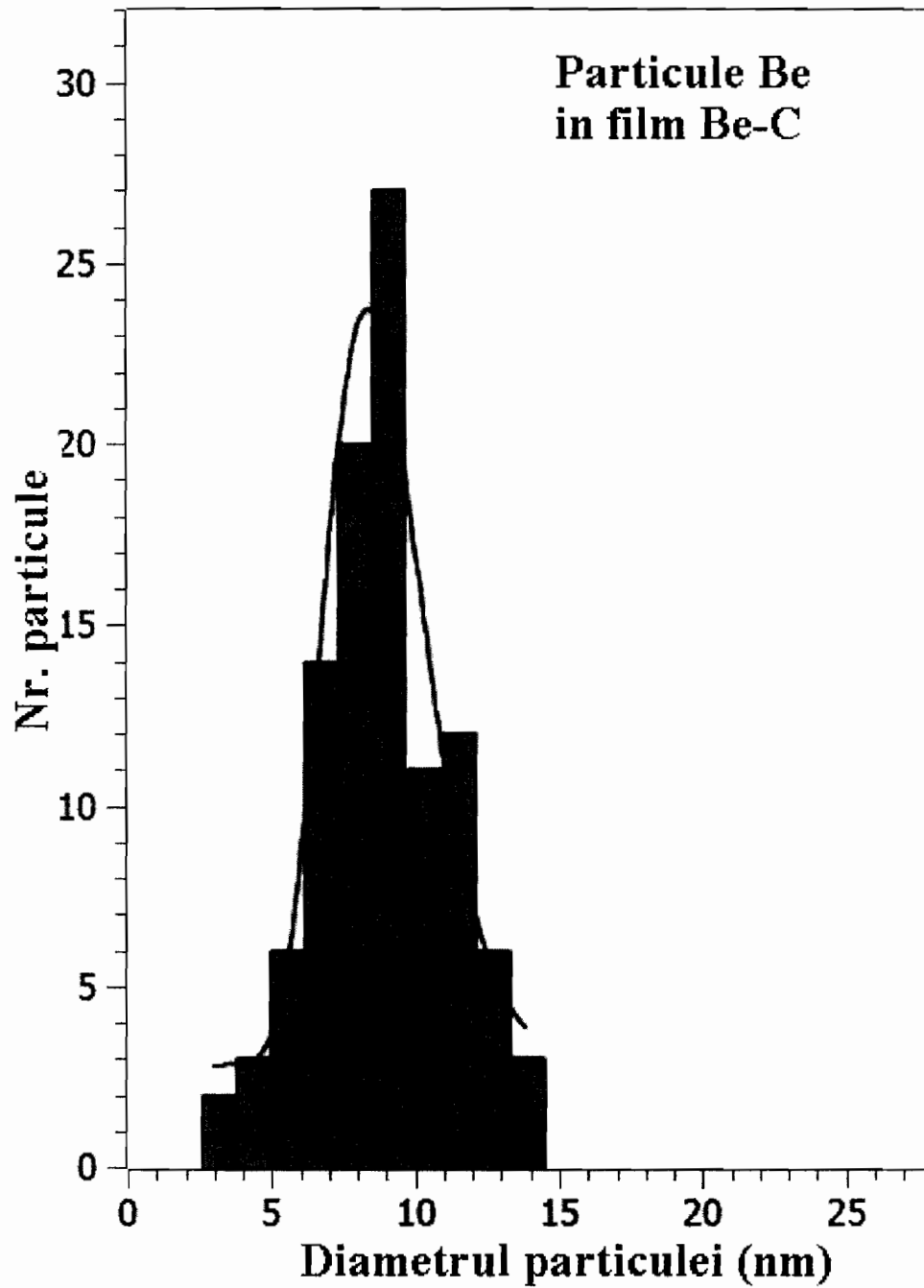


Fig. 8. Dimensiunea particulelor din Be formate in filmul compozit Be-C, determinata folosind functia lognormal. (dimensiune medie, 8 nm)

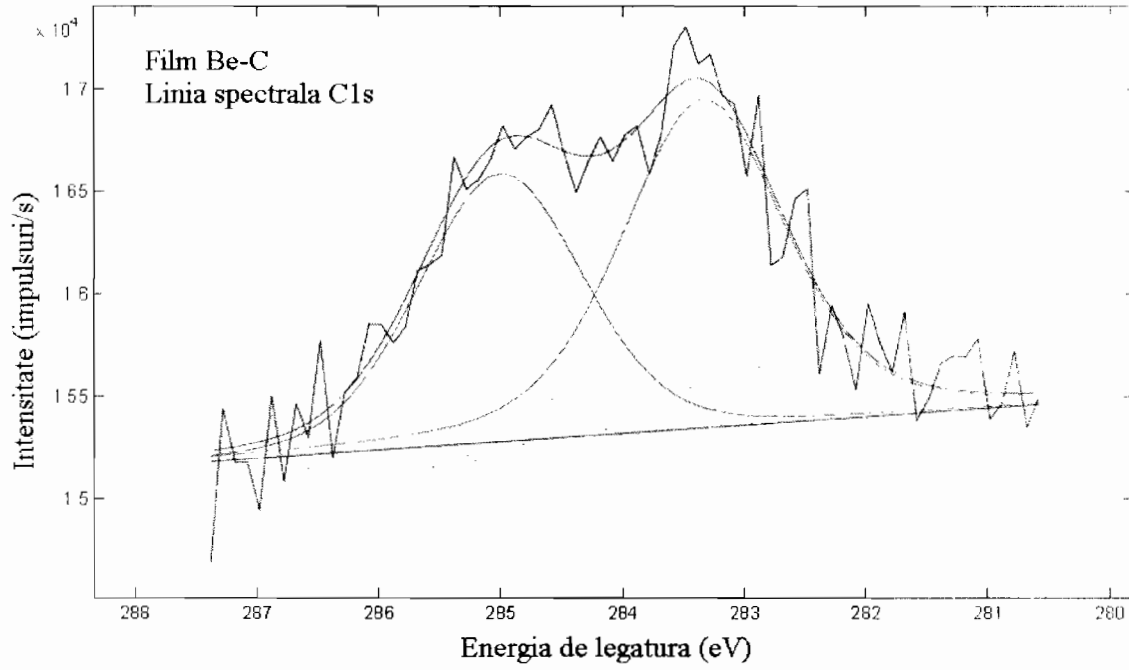


Fig. 9 Linia spectrala C1s a carbonului utilizata la determinarea legaturilor chimice cu spectrometrul de fotoelectroni (XPS). A fost identificat aliajul cu formula Be_2C .