

**Proiect:** „Sinteza, caracterizarea și testarea barierelor de permeație a hidrogenului (HPB) aplicate ca măsură de siguranță în viitoarele reactoare de fuziune”;

**Tipul proiectului:** Proiecte de cercetare postdoctorală (PD);

**Cod proiect / acronim:** PN-III-P1-1.1-PD-2019-0745 / SCTHPB

**Director proiect:** CS Dr. Mihail Lungu

## Raport Științific și Tehnic

Septembrie – Decembrie 2020

### 1. Rezumat

În cadrul acestei etape s-a urmărit sinteza de straturi cu proprietăți eficiente de reducere a permeației izotopilor de hidrogen în pereții metalici cu relevanță în domeniul fuziunii nucleare. Au fost implementate numeroase activități de sinteză prin care s-a urmărit depunerea barierelor de permeație atât din elemente aplicabile cunoscute în literatură, cât și din diferite aliaje care ar putea avea proprietăți îmbunătățite de permeație.

Au fost realizate acoperiri metalice, de oxizi și de compozite metalice îmbunătățite prin aplicarea diferitelor tehnici de depunere prin plasmă: **TVA** (Thermionic Vacuum Arc), **AP-plasma** (Atmospheric Pressure-Plasma Jet) și **CMSII** (Combined Magnetron Sputtering with Ion Implantation). În vederea obținerii unor straturi de înaltă puritate, compacte și aderente s-au efectuat optimizările necesare asupra parametrilor de depunere și a substraturilor. Suplimentar, în vederea obținerii unor straturi de oxizi metalici cu densitate ridicată, prin menținerea unei stări de plasmă netermalizată, a fost folosită metoda **HiPIMS** (High Power Impulse Magnetron Sputtering). Aceasta a fost aplicată în sinteza oxizilor metalici ca alternativă la metoda **CMSII**.

### 2. Descrierea științifică și tehnică

**2.1 Managementul proiectului:** Au fost realizate activitățile necesare atât în vederea asigurării logisticii prin achiziția materialelor (substraturi), consumabilelor (materiale de depus), cât și prin stabilirea configurațiilor experimentale și confecționarea suporturilor de probe. Astfel, au fost achiziționate materialele necesare în vederea realizării sintezelor propuse: ținte oxizi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) pentru depuneri prin metode magnetron; pulveri ( $\text{W}$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) pentru depunere prin AP-plasma; inox austenitic 316L cu conținut scăzut de carbon, V, Zr și Al de diferite mărimi și grosimi din care s-au realizat substraturi.

În vederea diseminării rezultatelor a fost realizată pagina oficială a proiectului SCTHPB: „<http://scthpb.inflpr.ro/>”, în care se regăsesc informațiile care urmează să fie actualizate în permanență pe parcursul derulării proiectului.

**2.2 Prepararea substraturilor:** diferite materiale precum inox (316L), V, Zr, Mo, Si și Al au fost pregătite în vederea îmbunătățirii aderenței stratului depus și în funcție de metoda de depunere folosită. În vederea caracterizării depunerilor sintetizate din punctul de vedere al permeației izotopilor de hidrogen, s-a ținut cont de constrângerile geometrice impuse de instalația de măsură. Substraturile pe care au loc depunerile trebuie să fie de  $\varnothing$  40mm și o grosime de  $\sim 0.5\text{mm}$  (*valoare indicată de laboratorul din Slovenia*). A fost realizată debitarea abrazivă cu jet de apă a substraturilor (*figura 1.a*) cu o rugozitate nominală de  $1.6\mu\text{m}$  (<http://www.sidora.ro/date-tehnice.html>).



Figura.1 (a) Debitarea substraturilor din diferite materiale prin jet de apă; (b) Confecționarea suportilor speciali (exemplu suport folosit la depunerile AP-plasma);

În funcție de metoda de depunere și de procedura necesară în pregătirea suprafeței substraturilor pentru obținerea unei aderențe mărite, substraturile au fost achiziționate având grosimile de 0.5mm respectiv 2mm. În special, metoda AP-plasma necesită o rugozitate pronunțată a suprafeței prin sablare, iar testele efectuate au demonstrat necesitatea folosirii unui substrat de grosime mai mare (2mm). În viitoarele măsurători de permeație se va ține cont de faptul că mărirea grosimii stratului va influența timpul de măsurare și contribuția substratului în raport cu depunerea analizată. S-a stabilit o grosime de referință a straturilor sintetizate de 5  $\mu\text{m}$ .

**2.3 Sinteza straturilor metalice:** Au fost realizate depuneri de W și Be prin metoda TVA (figura 2.a), depuneri din W prin metoda CMSII (figura 2.b) și depuneri de W prin AP-plasma. Prin TVA s-au obținut filme subțiri de W, Be și compozit W:Be (50:50 wt%) (figura 2.a). S-au aplicat următorii parametri: pentru W: o tensiune de arc 1.8kV, curent de arc 1.9A și un curent de filament cu o valoare medie de 69.2A; pentru Be: tensiune anodică de 1.28kV, curent de 0.5A iar curentul de filament a avut o valoare medie de 36.6A. Pentru W sau Be, substraturile folosite au fost Al, Inox, Si, Mo; pentru W+Be, Al, Inox, V, Zr. Pentru creșterea aderenței, substraturile au fost încălzite la 100°C.



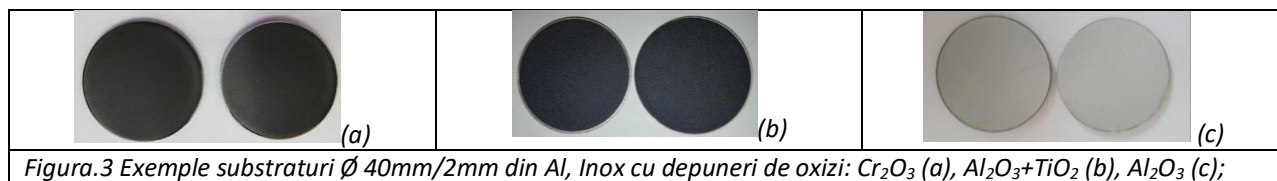
Figura 2(a) Imagine interior din incinta de depunere a instalației TVA cu suport montat cu substraturi (pre-depunere); (b) Imagine instalație CMSII cu substraturi montate (post-depunere);

Au fost realizate depuneri de W prin aplicarea metodei CMSII la o presiune de lucru de  $5 \times 10^{-3}$ , curent pe magnetron de 1.5A, durata de depunere fiind de 3.5 ore, iar debitul de Ar fost de 41 sccm. Menționăm faptul că polarizarea a avut loc la o tensiune de 100V, iar substraturile depuse au fost din inox, Al, V și Zr. Depunerile de W prin metoda AP-plasma au fost realizate utilizând pulberi de W (99.95%, granulație  $< 44 \mu\text{m}$ ) depuse pe substraturi de Inox și Al (s-a utilizat instalația GTV 100kV, colaborator industrie: <https://plasmajet.ro/en/hardware/>).

**2.4 Sinteza depunerilor de oxizi:** Diferite tipuri de oxizi au fost depuși prin metodele AP-plasma, CMSII și HiPIMS;

Pe lângă depunerile de straturi metalice, prin AP-plasma au fost realizate și depuneri de oxizi folosind tot instalația GTV 100kW. Fiecare depunere s-a efectuat cu parametri diferiți, constantă fiind distanța

dintre substratul depus și pistolul pulverizator perpendicular față de depunere (110mm). Depunerile au fost realizate pe discuri  $\varnothing$  40mm de grosime 2 mm pentru asigurarea durității mecanice la prepararea substraturilor prin sablare. Parametrii specifici pentru depuneri de  $5\mu\text{m}$  au fost:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (puritate 99%) depunerea a avut loc la  $I=580\text{A}$ ,  $U=76\text{V}$ , cu o rată de pulverizare de  $38\text{g}/\text{min}$  și gaz transport  $4\text{l}/\text{min}$ ; Adicional a fost depus un aliaj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (60%) +  $\text{TiO}_2$  (40%) (la  $I= 650 \text{ A}$ ,  $U=67 \text{ V}$ , Ar  $30 \text{ l} / \text{min}$  , H<sub>2</sub>  $10 \text{ l} / \text{min}$ ), depunere propusă ca strat alternativ de bariera la permeație;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  și  $\text{Er}_2\text{O}_3$ : s-au folosit parametrii  $U = 74\text{V}$ ,  $I=360\text{A}$ , debit Ar –  $38\text{l}/\text{min}$  și debit H<sub>2</sub> –  $13 \text{ l}/\text{min}$ .



Prin CMSII s-a încercat depunerea oxizilor cu parametri relevanți, dar durata regimul staționar al plasmii nu a facilitat pulverizarea catodului (catodul comportându-se ca un izolator). Drept urmare, plecând de la tehnica de depunerea convențională prin magnetron (CMSII) în DC, în depunerea oxizilor s-a urmărit adoptarea unei tehnici alternative de depunere precum HiPIMS, care este o metodă de depunere cunoscută în literatură pentru sinteza de straturi mai dense cu 5-15% (față de CMSII sau alte DC magnetron sputtering) și mai netede datorită ionizării puternice a materialului pulverizat [M. Samuelsson et al, doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.041], dar și pentru faptul că se pot obține filme oxidice.

Depunerile de oxizi prin tehnica HiPIMS ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ ) au fost realizate în atmosfera de Ar, cu o rata constantă de fluentă  $20 \text{ sccm}$ , la o presiune a gazului de  $1 \text{ Pa}$ , o putere medie de  $100 \text{ W}$  și o distanță țintă-substrat de  $10 \text{ cm}$ . Pentru realizarea descărcării prin HiPIMS a fost aplicată o tensiune negativă de  $900\text{V}$ , cu frecvența variabilă între  $1\text{-}4\text{kHz}$ , în regim pulsant cu pulsuri ultrascurte ( $3\text{-}5\mu\text{s}$ ), specifică regimului short-HiPIMS [Velicu, Ioana-Laura et al, doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.067].

**2.5 Sinteza compozitelor cu matrice metalică:** Straturi metalice (W, Be) ranforsate cu diverși oxizi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ ) depuse prin TVA, AP-Plasma și CMSII;

Oxizii de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$  depuși prin HiPIMS (la parametrii menționați anterior), au fost depuși simultan cu W și Be prin metode magnetron, obținându-se astfel straturi cu rol structural , îmbunătățite prin adiție metalică. Astfel, în cadrul fazei prezente au fost depuse 14 straturi metalice, 16 oxizi metalici, 8 compozite metalice (conform tabel):

Metode: Straturi metalice	Metode: Oxizi metalici	Metode: Compozite metalice
TVA:W(Al, Inox); Be(Al, Inox); W+Be(Al, Inox,V, Zr); CMSII:W (Al, Inox, V, Zr); AP-Plasma:W(Al, Inox);	AP-plasma: $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox});\text{Er}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox});\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox});\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2(\text{Al, Inox})$ HiPIMS: $\text{SiO}_2(\text{Al, Inox}),\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox}),\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox}),\text{Er}_2\text{O}_3(\text{Al, Inox})$	HiPIMS: W/[ $\text{SiO}_2(\text{Al}), \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Al}), \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}), \text{Er}_2\text{O}_3(\text{Al})$ ]; HiPIMS: Be/[ $\text{SiO}_2(\text{Al}), \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Al}), \text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}), \text{Er}_2\text{O}_3(\text{Al})$ ]

Director de proiect,

Lungu Mihail