

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: CS3 Dr. Mihail Lungu

Raport Științific și Tehnic

Ianuarie – Decembrie 2021

1. Rezumat etapă

În etapa de față, depunerile metalice (W, Be, W:Be), de oxizi (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Er_2O_3 și SiO_2) și de metal-oxizi (W/B: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Er_2O_3 și SiO_2) realizate în cadrul proiectului prin tehnicile care au constat în arcul termoionic în vid (TVA), magnetron (CMSII, RF- radio frecvență, DC- în curent continuu) și metalizare (jet de plasmă) au fost investigate în funcție de parametrii structurali (morfologie, aderență, duritate, desorbție) în vederea validării depunerilor și a configurațiilor candidate spre includerea acestora în viitoare măsurători de permeație. Motivația principală a costant în faptul că morfologia suprafeței influențează parametrii relevanți precum solubilitatea, difuzia și nu în ultimul rând permeația prin stratul depus. Așadar, aplicabilitatea depunerilor ca bariere de permeație poate fi evaluată prin realizarea unor analize complexe asupra morfologiei de suprafață, puternic influențată de structură chimică și fizică a depunerilor.

În vederea studiului morfologiei de suprafață și a micro analizei compoziției elementale, în etapa curentă au fost aplicate metode precum microscopia electronică cu baleiaj (SEM) și spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). Parametrii relevanți precum rugozitatea și duritatea filmelor depuse au fost studiați prin microscopia de forță atomică (AFM) și microdurimetrie. Calibrarea ratelor de depunere și a grosimii filmelor a fost realizată prin tehnica SEM prin analiză în secțiune transversală. Adicional, au fost aplicate metode alternative de validare a grosimilor precum tehnica fluorescenței de raze X (XRF) și profilometrie în adâncime prin spectroscopia de emisie optică (GDOES). Integritatea structurală la nivel micrometric a fost realizată prin tehnica de laminografie prin raze X (XCL), astfel încât s-a urmărit stratul depus cât și interfața film-substrat. Studiul desorbției prin care s-a determinat prezența gazelor adsorbite pe suprafața și în structurile filmelor a fost realizat prin spectroscopia de desorbție termică (TDS).

Așadar, s-a urmărit prin studiul morfologiei, structurii fizico-chimice și a proprietăților mecanice a straturilor depuse, validarea configurațiilor de filme realizate în vederea propunerii acestora în viitoare măsurători de permeație incluse în următoarea etapă a proiectului.

2. Investigații microstructurale, morfologice, chimice și mecanice ale straturilor depuse

În etapa 2 a prezentului proiect au fost realizate analize multi-fizice asupra filmelor depuse în vederea validării acestora ca straturi de puritate înaltă și fără defecte structurale. În următoarele subcapitole s-a urmărit descrierea succintă a rezultatelor determinate în urma derulării activităților cuprinse în etapa curentă. Obiectivele au fost atinse în totalitate, iar diseminarea rezultatelor s-a realizat prin 3 participări la conferințele internaționale și 2 publicații în articole cotate ISI.

2.1 Caracterizarea morfologică și compozițională prin metodele: SEM, EDX, GDOES, XPS și XRF

În urma analizei de suprafață prin tehnica **SEM** au fost observate diferențe în funcție de configurațiile filmelor studiate și anume: Suprafețe uniforme cu particule sferice izolate Al_2O_3 , SiO_2 ; Rugozitate ridicată cu ($\text{SiO}_2\text{:Be}$, $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:Be}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:W}$) și fără (Er_2O_3 , $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:W}$, $\text{SiO}_2\text{:W}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Be}$) artefacte vizibile; Nucleații aleatorii cu creșteri de structuri sferice ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Be}$) și piramidale ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:W}$); Structuri cvasi-omogene (W , Be și W:Be). Aceste variații pot fi atribuite structurii cristaline a elementelor implicate: Be (hexagonal close-packed), W (body-centered cubic), Al_2O_3 (trigonal), SiO_2 (tetrahedral), Cr_2O_3 (trigonal), Er_2O_3 (cubic).

Concentrația elementelor a fost măsurată prin tehnica **EDX** pentru configurațiile propuse. Rezultatele astfel determinate au indicat un conținut de O (at.%) la valori apropiate raportului din configurația stoichiometrică, confirmând existența configurației oxid-metal în filmele analizate.

Metoda de analiză prin **XRF** a indicat faptul că depunerile nu au conținut impurități de alte materiale și a contribuit în cuantificarea grosimilor straturilor depuse (de până la $5\mu\text{m}$). Grosimile straturilor de W depuse prin CMSII au fost măsurate și validate prin tehnica **GDOES**.

De asemenea, morfologia și rugozitatea filmelor a fost evaluată prin **AFM**. Imaginile AFM și valorile parametrului de rugozitate au contribuit la obținerea unor informații importante referitoare la schimbările realizate dintre straturile de oxizi puri și configurațiile oxid metalice. Așadar, configurațiile care au implicat Er_2O_3 au determinat o morfologie cu granularitate mixtă, în timp ce prezența beriliului a determinat creșterea granularității, respectiv a mediei pătratice (RMS). Acest rezultat a fost confirmat și prin imaginile SEM de suprafață pe configurația $\text{Er}_2\text{O}_3\text{:Be}$ care prezintă artefacte în comparație cu oxidul pur (suprafața netedă). Prezența Be în configurațiile cu Er_2O_3 și SiO_2 a determinat o creștere cu peste (50%) a parametrului RMS. De asemenea, în cazul acestor oxizi s-a observat faptul că wolframul determină o omogenizare a suprafeței stratului, în timp ce beriliul determină formarea unor nucleații izolate, astfel determinând apariția artefactelor confirmate prin tehnica SEM. Rezultate diferite s-au putut observa în cazul Cr_2O_3 , prin structuri tip delaminari („flakes”), acestea fiind reduse prin co-depuneri cu W și Be . Cea mai mică variație a factorului RMS a fost observat în cazul co-depunerilor implicând Al_2O_3 , în timp ce imaginile SEM au aratat o suprafață netedă și uniformă cu zone izolate în formă de conuri, fapt observat și prin investigații de suprafață prin AFM.

Au fost realizate măsurători XPS pentru a determina legăturile chimice dintre atomii aflați la suprafața depunerilor. Astfel, au fost investigate pentru co-depunerile de metal-oxizi spectrele stărilor de legătură ale atomilor corespunzători, caracterizând straturile ca fiind un amestec de metale oxidate. În mod notabil a fost observat faptul că datorită afinității beriliului față de oxigen, acesta poate proteja stratul co-depus față de procesul de oxidare.

2.2 Studii volumetrică (XCT), structurale (XRD) și de desorbție (TDS); Studii mecanice prin micro-indentare

Au fost realizate studii în vederea efectuării investigațiilor multiscală. Acest obiectiv a avut în vedere validarea depunerilor de straturi de puritate înaltă și dense, fără conținut de artefacte în volum.

Așadar, măsurătorile volumetrică efectuate prin laminografie de raze X (XCL) au contribuit la o analiză nedistructivă asupra integrității structurale ale straturilor analizate aplicate ca o alternativă la imagistica de suprafață prin SEM, oferind informații asupra prezenței porilor și a fisurilor în depunerile groase, cât și a aderenței la substrat. În cazul configurației de W/Si ($5\mu\text{m}$): au fost realizate măsurători prin XCL în urma cărora s-a determinat prezența unor pori pe configurația de W depusă prin tehnica pulverizare magnetron (CMSII), atât la nivelul suprafeței, cât și la interfața dintre strat și substrat.

Prezența porilor poate determina apariția structurilor tip „capcană” pentru atomii de H din timpul procesului de depunere. Având în vedere acest aspect, au fost realizate investigații asupra straturilor de oxizi prin spectroscopia desorbție la temperatura (TDS) ținând cont de contaminanți precum: H₂, N₂, CO₂, O₂, Ar și H₂O. În filmul de SiO₂ au fost raportate cele mai multe gaze desorbție. Printre alți contaminanți desorbiți în cantități notabile au fost observați: Ar pentru Cr₂O₃, Er₂O₃, SiO₂; O₂ pentru Er₂O₃ și H₂O pentru Be;

De asemenea, au fost analizate prin tehnica difracției de raze X (XRD), structurile cristalografice asupra depunerilor de oxizi și a oxizilor metalici. Au fost raportate formarea de faze metastabile de diferite tipuri pentru oxizi. În schimb, pentru co-depuneri metal-oxizi s-a observat spre exemplu pentru Al₂O₃:W faptul că W rupe stabilitatea fazei κ-Al₂O₃, dar nu influențează structura în mod semnificativ.

Studii mecanice de duritate au fost efectuate prin micro-indentare (utilizând un micro-durimetru). Printre oxizi, valoarea maximă a fost raportată pentru alumină, iar pentru straturile metalice a fost pentru wolfram. În cazul filmelor co-depuse, a fost observată o scădere a durității acestora în comparație cu straturile depuse cu elemente în configurație pură.

Având în vedere rezultatele efectuate în cadrul acestei etape, au fost alese depunerile din W, Be și Al₂O₃ depuse prin TVA și RF magnetron ca fiind de interes în măsurătorile de permeație propuse în următoarea etapă a proiectului.

2.3 Diseminarea rezultatelor

Diseminare în cadrul conferințelor internaționale:

- **M. Lungu** et. al., “Synthesis and morphology characterization of Hydrogen Permeation Barriers (HPBs) candidates applicable as a safety measure for future fusion reactors”, 18th International Conference on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications (17th - 21st) May 2021, poster;
- **M. Lungu** et. al., “RF Magnetron Sputtering Co-deposition and Characterization of Hydrogen Permeation Barrier Oxides in Tungsten & Beryllium Metallic Reinforced Matrix Composites”, 19th International Conference on Plasma Physics and Applications, August 31 – September 3, Magurele, Bucharest, ROMANIA, poster;
- **M. Lungu** et. al., “Microstructural and Microchemical Evaluation of Hydrogen Permeation Barriers-like Candidates Deposited with Thermionic Vacuum Arc and RF Magnetron Sputtering”, European Materials Research Society (EMRS), Fall Meeting 20th-23rd September 2021, Conferința virtuală, poster.

Diseminare activități finanțate prin proiect în reviste cotate ISI:

- **M. Lungu**, C. Staicu, F. Baiasu, A. Marin, B. Butoi, D. Cristea, O. G. Pompilian, C. Locovei and C. Porosnicu, „Deposition, morphological and mechanical evaluation of W and Be - Al₂O₃ and Er₂O₃ as mixed films in comparison with pure oxides”, *Coatings* 2021, 11, 1430, <https://doi.org/10.3390/coatings11111430>, IF = 2.881;
- V. Malinovski, A. Marin, C. Ducu, V. Andrei, E. Coaca, V. Craciun, **M. Lungu**, „Influence of sodium aluminate concentration and process duration on microstructure, mechanical and electrochemical behavior of PEO coatings formed on CP-Ti”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 418, 25 July 2021, 127240, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127240>, IF = 4.158.

Director de proiect,
Lungu Mihail