

ROMÂNIA



DUPLICAT

ELIBERAT COTITULARULUI
BREVETULUI DE INVENȚIE
NR. 127300

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI

Brevet de invenție

Nr. 127300

Acordat în temeiul Legii nr.64/1991 privind brevetele de invenție, republicată în Monitorul Oficial al României, Partea I, nr.613, din 19 august 2014.

Titular: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, MĂGURELE, IF, RO; UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI, IAȘI, IS, RO; UNIVERSITATEA "OVIDIUS" DIN CONSTANȚA, CONSTANȚA, CT, RO

Titlul invenției: ALIAJ NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ DE BERILIU

Inventatori: LUNGU PETRICĂ CRISTIAN, BUCUREȘTI, B, RO; POROSNICU CORNELIU-CONSTANTIN, ONEȘTI, BC, RO; JEPU IONUȚ, ONEȘTI, BC, RO; CHIRU PETRICA, MĂGURELE, IF, RO; LUNGU ANA MIHAELA, BUCUREȘTI, B, RO; ZAROSCHI VALER-NICOLAE, BUCUREȘTI, B, RO; TIRON VASILE, IAȘI, IS, RO; VLADOIU RODICA, CONSTANȚA, CT, RO; CIUPIŢA VICTOR, CONSTANȚA, CT, RO

Descrierea invenției, revendicările și desenele la care se face referință în acestea, fac parte integrantă din prezentul brevet de invenție.
Durata brevetului de invenție este de 20 ani, cu începere de la data de 23/11/2011, cu condiția plății taxelor anuale de menținere în vigoare a brevetului.



Confirm cele de mai sus prin
semnarea și aplicarea sigiliului

Director General

Alexandru - Ioan Andrei

București, Data eliberării 30/04/2015



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01199**

(22) Data de depozit: **23.11.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2015** BOPI nr. 4/2015

(41) Data publicării cererii:

30.04.2012

BOPI nr. 4/2012

(73) Titular:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;
- UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I NR.11, IAȘI, IS, RO;
- UNIVERSITATEA "OVIDIUS" DIN CONSTANȚA, BD.MAMAIA NR.124, CONSTANȚA, CT, 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.BUJORILOR NR.8, BL.G 4, SC.1, AP.6, 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.M 2, SC.A, ET.5, AP.21, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• TIRON VASILE, STR.BURIDAVA NR.16, BL.U 3, SC.C, AP.25, IAȘI, IS, RO;

• VLĂDOIU RODICA, STR.ELIBERĂRII NR.29, BL.AE 1, AP.2, CONSTANȚA, CT, RO;

• CIUPINA VICTOR, STR.SUCEAVA NR.8, BL.U 2, AP.36, CONSTANȚA, CT, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

M.A.CASTRO, A.J.ALLER ET AL., "CHARACTERIZATION OF CONDENSED PHASE BERYLLIUM SPECIES IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM AND SILICON MATRICES DURING ELECTROTHERMAL HEATING ON GRAPHITE AND TUNGSTEN PLATFORMS", CAP.26, PP.1722-1732, ED. J. ANAL. AT. SPECTROM., 2011;
A.MARCU, C.M. TICOȘ ET AL., "SIMULTANEOUS CARBON AND TUNGSTEN THIN FILM DEPOSITION USING TWO THERMIONIC VACUUM ARCS", VOL.519, P.4074, PP. 4074-4077, ED. THIN SOLID FILMS, 2011;
WO 01/30689 A1

(54) **ALIAJ NANOSTRUCTURAT PE BAZĂ DE BERILIU**



1 Invenția se referă la un aliaj nanostructurat pe bază de beriliu, obținut prin aliere cu
C sau/și W, prin depunere fizică prin vapori ionizați.

3 Plasma de fuziune produsă în reactoarele actuale întâlnește componentele din primul
perete al acestora, perete constituit din trei elemente principale: beriliu (Be), wolfram (W) și
5 fibră de carbon compozită, (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.
7 Maddaluno, B. Riccardi, V. Philipps, C. Ruset, C. P. Lungu, I. Uytendhouwen and JET
P1FDA contributors, Nuci. Fusion 47 (2007) 222-227). Interacția acestor materiale cu plasma
9 de fuziune conduce la formarea unor straturi de materiale mixte, care pot modifica
proprietățile privind retenția combustibilului utilizat pentru reacția de fuziune. Pentru a simula
11 formarea straturilor de materiale mixte, în prezent se realizează foarte multe studii dedicate
sintezei filmelor din metal-carbon folosind diferite metode, precum pulverizare magnetron (K.
13 Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen and M. Weber, *Thin Solid Films J.*, Vol. 447-448, 30
January 2004, pp. 142-147), depunere din faza de vapori chimici și în vapori de plasmă
15 (CVD și, respectiv, PACVD- Wei-Na Li, Yun-Shuang Ding, Steven L. Suib, Joe F. DiCarlo
and Francis S. Galasso, *Surface and Coatings Technology J.*, 190 2005 366-371; A.
17 Lamperti and P. M. Oss, *Applied Surface Science J.*, 205, 2003, 113-120), rezonanță
electronică ciclotronică (ECR) (T. Yajima, S. Umemura, S. Hirono, A. Imoto and R. Kaneko,
19 *Surface and Coatings Technology J.*, 169-170, 2003, 274-276), arc catodic filtrat în vid
(FCVA) (Bilek, M. M. M. Chhowalla, M. Milne, W. I., *Applied Physics Letters*, (1997), Volume:
21 71 Issue: 13 . pp. 1777-1779] și depunere prin pulverizare laser (PLD) (J. Budai, Z. Toth, A.
Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, and M. Koos, *Appl. Phys.* 100, 2006, 043501).
23 Metoda arcului termoionic în vid (TVA) (C. P. Lungu, I. Mustață, G. Musa, A. M. Lungu, V.
Zaroschi, K. Iwasaki, R. Tanaka, Y. Matsumura, I. Iwanaga, H. Tanaka, T. Oi, K. Fujita, *Suif*
25 *and Coat. Techn.*, 200, 2005, 399-402) s-a dovedit foarte eficientă în prepararea materialelor
refractare pure și compozite, tribologice și magnetorezistente, folosite în aplicațiile
27 industriale, inclusiv pentru acoperirea primului perete al dispozitivelor de fuziune. Această
metodă oferă un grad ridicat de flexibilitate, datorită proprietăților unice, numărându-se
29 printre ele depunerea în mediu de vid ultra-înalt și controlarea energiei ionilor în timpul
depunerii. Unul dintre principalele avantaje pe care le oferă această metodă de depunere
31 constă în posibilitatea de a evapora materialele din mai multe ținte (anozi realizați din
anumite materiale) și de a le depune pe substraturi diferite. Procedul de depunere
33 simultană, din mai multe ținte, nu este neapărat echivalent cu procedul de depunere
secvențială, din ținte individuale, deoarece există mai multe procese de plasmă implicate în
35 procedeu, care pot afecta ratele de depunere. Controlarea grosimii și a compoziției devine
o provocare atunci când se depun filme subțiri din ținte multiple. Se propune realizarea de
37 filme compozite Be-C și, respectiv, Be-W utilizând surse separate de evaporare, respectiv,
anozi de tip bare din carbon (grafit) și wolfram și năclă cu conținut de beriliu.

39 Metoda folosită are la bază arcul termoionic în vid (TVA) pentru depunerea de filme
de carbon, wolfram și beriliu simultan sau secvențial. Se folosesc două montaje identice,
41 care produc fascicule de electroni separate, emise de catodi încălziți extern. Fiecare catod
este confecționat din sârmă de wolfram de 1 mm diametru. Fasciculele de electroni sunt
43 accelerate de tensiuni anodice ridicate, și bombardează simultan o bară din wolfram (sau din
carbon) de 10 mm diametru și 150 mm lungime și, respectiv, o năclă din TiB_2 de volum
45 4 cm^3 în care s-a pus pulbere din beriliu. În ambele montaje, se folosește câte un cilindru
Wehnelt, conectat la masă, care focalizează fasciculul de electroni pe anod într-o zonă de
47 câțiva mm^2 .

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui aliaj nanostructurat, pe bază de beriliu cu structură compactă, fără structuri columnare, cu proprietăți mecanice și de rezistență termică bune.

Aliajul nanostructurat pe bază de beriliu, conform invenției, având minim un element de aliere tip C sau W și minim un compus chimic de aliere, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, având în componență faze pure nanostructurate, are structură compactă, fără structuri columnare, compusă dintr-un amestec de particule de Be de dimensiuni nanometrice, minim o fază pură din un component chimic de aliere tip C sau W, și minim un compus chimic de aliere de tipul Be_2C sau Be_{22}W .

Pentru obținerea produsului, au fost formate două plasmă diferite în vapori puri de wolfram (sau carbon) și, respectiv, de Be, aplicând pe fiecare set anod-catod o tensiune înaltă, de la 1 kV până la 2 kV. În camera de depunere s-a realizat o presiune de $5 \cdot 10^{-4}$ Pa cu ajutorul pompelor mecanice și de difuzie. Metoda TVA este extrem de eficientă în obținerea plasmelor lipsite de variații bruște ale tensiunii și curentului, în vaporii puri ai materialului dorit a se depune, datorită încălzirii, realizată prin bombardament electronic și evaporare simultană, a anodului materialelor respective.

Aliajul nanostructurat pe bază de beriliu, conform invenției, prezintă avantajul că are structură compactă, fără structuri columnare, care îi conferă proprietăți mecanice și de rezistență termică bune.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...10, ce reprezintă:

- fig. 1, instalație experimentală pentru realizarea aliajului compozit Be-C sau Be-W;
- fig. 2, morfologia depunerii din Be-W (microscopie electronică de baleiaj, SEM, x50.000);
- fig. 3, structura nanometrică a aliajului Be-W (microscop cu transmisie electronică, TEM, x87.000);
- fig. 4, dimensiunea particulelor din W formate în filmul compozit Be-W, determinată folosind funcția lognormal (dimensiune medie - 9nm);
- fig. 5, linia spectrală W4f a wolframului, utilizată la determinarea legăturilor chimice cu spectrofotometrul de fotoelectroni (XPS) (identificare compus de aliere Be_{22}W);
- fig. 6, morfologia filmului din Be-C, determinată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM, x50.000);
- fig. 7, structura nanometrică a aliajului Be-C, realizată cu microscop cu transmisie electronică (TEM, x145.000);
- fig. 8, dimensiunea particulelor din Be formate în filmul compozit Be-C, determinată folosind funcția lognormal (dimensiune medie, 8 nm);
- fig. 9, linia spectrală C1s a carbonului, utilizată la determinarea legăturilor chimice cu spectrofotometrul de fotoelectroni (XPS) (identificare compus de aliere Be_2C);
- fig. 10, tabelele 1 și 2, concentrația masică și atomică a aliajului Be-W, respectiv, Be-C.

Conform invenției, aliajul nanostructurat pe bază de beriliu are structură compactă, fără structuri columnare, compusă dintr-un amestec de particule de Be de dimensiuni nanometrice, minim o fază pură din un component chimic de aliere tip C sau W, și minim un compus chimic de aliere de tipul Be_2C sau Be_{22}W .

Potrivit invenției, sistemul de evaporare simultană, prezentat în fig. 1, este format din: două generatoare de curent continuu și tensiune înaltă 1 și 14, niște rezistențe de balast 2 și 13, niște anodi 3 și 12, niște cilindri de focalizare tip Wehnelt 4, o bară anodică din wolfram sau carbon 5, o nacelă din TiB_2 11, umplută cu pulbere din beriliu 10, niște catozi încălziți,

realizați din fir de wolfram de geometrie circulară 6 și 9, niște surse de alimentare cu curent alternativ a catodilor 7 și 15, un suport de probe 8 și microbalanțe de cuarț 16 și 17, care monitorizează ratele de depunere a elementelor evaporate.

Întreg ansamblul este montat într-o cameră de depuneri în vid, cu volum de aproximativ 1000 l, presiunea minimă necesară funcționării arcului termoionic fiind de 2×10^{-3} Pa.

Distanțele dintre elementele prezentate în fig. 1 sunt: $a=12$ cm, $b=27$ cm, $c=27,65$ cm, $d=29,61$ cm, $e=29$ cm.

Curentul folosit pentru a încălzi filamentele-catod a avut valori între 58,2 și 59 A - pentru evaporatorul de Be, și între 52,5 și 63,7 A - pentru evaporatoarele de wolfram sau carbon. Curentul descărcării aprinse în vapori de Be a fost $I_{desc} = 0,50 \div 0,65$ A, cu o tensiune $U_{desc} = 1,05 \div 1,22$ kV. Pentru descărcarea aprinsă în vapori 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 în domeniul 1...1,5 nm/s - pentru beriliu și 0,03...0,1 - pentru W sau C.

Probele investigate au fost poziționate coliniar, deasupra celor doi anodi. Ratele de depunere și grosimea filmelor realizate au fost măsurate și controlate în timpul depunerilor, folosind două microbalanțe de cuarț FTM7, prima poziționată în unghiul de vedere a nacelei cu conținut de Be, iar cea de-a doua, în unghiul de vedere al barei de W sau C. Fiecare microbalanță a fost calibrată pentru măsurarea vitezelor de depunere pentru wolfram, carbon și beriliu, introducând în memoria aparatului masele atomice ale elementelor respective. O placă metalică cu efect de ecranare a fost așezată lângă fiecare microbalanță, pentru a bloca maximum posibil fluxul de ioni emis de anodul opus, în timp ce spațiul anodului corespondent a fost lăsat liber.

Se prezintă în continuare 2 exemple de realizare a aliajelor Be-W și Be-C.

Exemplul 1

Conform schemei prezentate în fig. 1, se efectuează încălzirea prin fascicul electronic a părții superioare a barei de W și a conținutului nacelei din TiB_2 , respectiv, a pulberii din beriliu, prin aplicarea unei tensiuni alternative pe filamentele din wolfram care constituie catodii sistemelor de evaporare. Se aplică o tensiune înaltă între anodul din W și catodul corespunzător, până când între aceștia apare o descărcare electrică ce este controlată de fasciculul de electroni emis de catod. Se procedează în mod similar și cu evaporatorul din beriliu. Se ajustează parametrii de proces (tensiunea de funcționare, curentul în descărcare, curentul de încălzire al filamentului) în așa fel încât vitezele de depunere să fie în domeniul 0,05 nm/s pentru W, și 1 nm/s pentru beriliu. Grosimea totală a filmului compozit depus, măsurată cu un profilometru DEKTAK, a fost de 200 nm.

Compoziția filmelor din aliaj Be-W, determinată cu ajutorul unui modul EDS (spectroscopie de energie dispersivă), este prezentată în tabelul 1 (fig. 10).

Morfologia suprafeței aliajului Be-W depus pe un substrat din Si (111), analizată cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj (SEM), este prezentată în fig. 2.

Structura aliajului Be-W, determinată cu ajutorul unui microscop de transmisie electronică (TEM), este prezentată în fig. 3. Dimensiunea nanometrică (9 nm) a particulelor observate este prezentată în fig. 4.

Natura legăturilor chimice a fost determinată folosind un spectrometru de fotoelectroni (XPS). Intensitatea relativă a liniilor spectrale și deplasarea acestora au fost utilizate pentru identificarea compușilor rezultați, respectiv, aliaj $Be_{22}W$. Linia spectrală W4f a wolframului este prezentată în fig. 5.

Exemplul 2

Se efectuează încălzirea prin fascicul electronic a părții superioare a barei de carbon (grafit) și a conținutului nacelei din TiB_2 , respectiv, pulbere din beriliu, prin aplicarea unei tensiuni alternative pe filamentele din wolfram care constituie catodii sistemelor de evaporare. Se aplică o tensiune înaltă între anodul din C și catodul corespunzător, până când între aceștia apare o descărcare electrică ce este controlată de fasciculul de electroni emis de catod. Se procedează în mod similar și cu evaporatorul din beriliu. Se ajustează parametrii de proces (tensiunea de funcționare, curentul în descărcare, curentul de încălzire a filamentului) în așa fel încât vitezele de depunere să fie în domeniul 0,05 nm/s - pentru carbon și 1 nm/s - pentru beriliu.

Grosimea totală a filmului compozit depus, măsurată cu un profilometru DEKTAK, a fost de 200 nm.

Compoziția filmelor din aliaj Be-C, determinată cu ajutorul unui modul EDS (spectroscopie de energie dispersivă), este prezentată în tabelul 2.

Morfologia suprafeței aliajului Be-C depus pe un substrat din Si (111), analizată cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj (SEM), este prezentată în fig. 6.

Structura aliajului Be-C, determinată cu ajutorul unui microscop de transmisie electronică (TEM), este prezentată în fig 7. Dimensiunea nanometrică a particulelor (dimensiune medie 8 nm) observate este prezentată în fig. 8.

Natura legăturilor chimice a fost determinată folosind un spectrometru de fotoelectroni (XPS). Intensitatea relativă a liniilor spectrale și deplasarea acestora au fost utilizate pentru identificarea compușilor rezultați. A fost identificat aliajul Be_2C utilizând rapoartele ariilor liniilor spectrale ale Be și C. Linia spectrală C1s a carbonului este prezentată în fig. 9.

Aliajele din Be-C și Be-W obținute constau, în mod esențial, din amestecuri de faze pure de beriliu, wolfram, carbon și din cel puțin o fază $Be_{22}W$, în cazul aliajului Be-W, și o fază Be_2C , în cazul aliajului Be-C. Aceste aliaje sunt nanostructurate, cu dimensiunea particulelor (grăunților) de ordinul a 10 nm, spre deosebire de aliajele similare, produse prin evaporare termică sau depuneri chimice din faza de vapori, care sunt compuse din particule columnare.

Metoda de realizare a acestor aliaje, bazată pe descărcare tip arc termoionic în vid, permite controlarea compoziției relative a aliajelor, prin modificarea parametrilor de proces, respectiv, a curentului de filament, a tensiunii de "ardere" și a curentului la descărcare.

1

Revendicare

3

Aliaj nanostructurat pe bază de beriliu, având minimum un element de aliere tip C sau W, și minimum un compus chimic de aliere, **caracterizat prin aceea că** are structură compactă, fără structuri columnare, compusă dintr-un amestec de particule de Be de dimensiuni nanometrice, minimum o fază pură dintr-un component chimic de aliere tip C sau W, și minimum un compus chimic de aliere de tipul Be_2C sau Be_{22}W .

5

7