

Participarea Romaniei la EUROfusion WPPWIE si cercetari complementare

Realizarea de esantioane de referinta pentru pachete de lucru din cadrul WPPWIE

Perioada de desfasurare: 2024-2026

Obiective:

- Analiza probelor de la JET
- Sinteza probelor cu conținut de B și W și activități legate de pulberi ale acestor materiale
- Acoperiri pe bază de B cu compoziție și morfologie predefinite pentru experimente în instalații cu plasmă liniară
- **Analiza compozitionala a acoperirilor cu W expuse la plasma WEST**
- Acoperiri pe bază de W cu compoziție și morfologie predefinite pentru experimente în instalații cu plasmă liniară
- Analiza probelor din plăcile divertoarelor JET cu TDS și GDOES
- Producerea și caracterizarea filmelor W-N prin tehnica HiPIMS (High Power Magnetron Sputtering)
- Finalizarea calculelor DFT pentru determinarea barierelor energetice pentru difuzia deuteriului. Simulări NEB pentru determinarea energiei de activare
- Simulări de dinamică moleculară pentru captarea și eliberarea deuteriului din structuri B-D și B-O-D. Raport final pentru studiile computaționale
- Producerea și caracterizarea filmelor de W-N-O prin HiPIMS (High Power Magnetron Sputtering)
- Interacția plasmei de D₂/N₂ cu suprafețe de W în configurație cu catod cavitat: studii privind cordarea suprafeței, formarea de particule (praf) și retenția combustibilului.

Etape si activitati:

- Analiza materialelor expuse la plasmă de fuziune (JET și WEST) prin tehnicile XPS, GDOES, pentru investigarea fenomenelor de eroziune, depunere și retenție a combustibilului în cadrul WPPWIE SPE.
- Obținerea și caracterizarea straturilor subțiri pe bază de bor, cu și fără deuteriu, depuse pe substraturi de wolfram, Eurofer și siliciu prin pulverizare magnetron RF și Arc Termoionic în Vid, analizate morfologic prin SEM.
- Producerea și studiul pulberilor de wolfram și bor prin pulverizare în arc și metoda MSGA, în atmosfere reactive (H₂, D₂, N₂), pentru simularea condițiilor accidentale din reactoare de fuziune.
- Evaluarea retenției de combustibil și realizarea probelor de referință, incluzând filme monofazice de wolfram și studii TDS asupra prafului, pentru corelarea compoziției gazului cu proprietățile materialelor relevante pentru ITER.

- Obținerea și caracterizarea straturilor W cu incluziuni gazoase (W-N, W-N-O) Producerea acoperirilor W-N și W-N-O prin tehnica HiPIMS, cu variația duratei de puls și a tensiunii de polarizare; caracterizarea structurală și morfologică prin SEM și analiza formării compușilor W-N relevanți pentru interacția plasmă–perete.
- Studii teoretice asupra retenției și difuziei hidrogenului în structuri pe bază de bor Determinarea energiilor de activare pentru procesele de captare și eliberare a H/D prin DFT și NEB, utilizând codul SIESTA; analiza traiectoriilor de difuzie și a dependenței energiilor de structura borului.
- Simulări de dinamică moleculară pentru H și D în bor cristalin și amorf Simulări MD sistematice pe structuri α -B₁₂, α -B₂₄, α -B₉₆ și bor amorf, incluzând studiul efectelor temperaturii, pozițiilor interstițiale și influenței oxigenului; analiza difuziei utilizând algoritmul Landscape Flooding Algorithm (LFA).
- Investigații experimentale privind retenția și eliberarea de deuteriu Expunerea probelor de W la plasmă D₂/N₂ (RF, 13,56 MHz) pentru evaluarea retenției de deuteriu și a modificărilor morfologice, structurale și tribologice; studii de eliberare a deuteriu din straturi B/D prin LIA, LID și comparație cu măsurători TDS.

Parteneri externi:

- IST, Portugalia
- CEA, Franta
- IPP Garching, Germania
- VTT, Finlanda
- Universitatea Latvia, Letonia
- UT, Tartru, Estonia
- ISJ Ljubljana, Slovenia
- RBI Croatia
- ENEA-F, Italia
- VR Suedia

Rezultate obținute:

Producerea prafului de wolfram (W) cu un conținut ridicat de H₂ utilizând metoda MSGA este puternic influențată de scurgerile de aer și apă. În primul rând, aceste scurgeri conduc la o scădere rapidă a ratei de sinteză a prafului, în principal din cauza otrăvirii țintei. Acest fapt sugerează că, pe lângă modificarea purității plasmei, scurgerile pot determina și schimbări ale stării chimice a pereților tokamakului. De asemenea, compoziția chimică a prafului de W este afectată de aceste scurgeri, fiind observată prezența oxizilor de W și a azotului adsorbit. Nu în ultimul rând, prezența scurgerilor de aer și apă conduce la aglomerarea nanoparticulelor de W (în absența scurgerilor, praful de W obținut în descărcări MSGA dominate de H₂ este format din nanoparticule individuale de W). Producerea prafului de W utilizând sursa MSGA operată cu un conținut ridicat de D₂ (85%, 90%, 95%) a fost investigată sistematic. Rata de sinteză a prafului de W și retenția de deuteriu au fost evaluate în funcție de diverși parametri ai procesului MSGA: conținutul de D₂ în descărcare, puterea

aplicată descărcării, distanța de agregare, precum și influența aerului introdus în cantități reziduale în descărcare. Studiile efectuate arată că, prin creșterea cantității de D_2 în descărcare, crește și retenția acestuia în praf. Menținând constant conținutul de D_2 (90%), s-a observat o creștere a retenției de deuteriu în condiții experimentale care conduc la o scădere a ratei de sinteză a prafului de W. Această observație sugerează că retenția combustibilului nuclear poate atinge valori semnificative atunci când este produs praf nanometric de W, chiar și la concentrații foarte scăzute de Ar în descărcare. De asemenea, introducerea intenționată a unor cantități reziduale de aer în descărcare a condus la o creștere neașteptată (contraintuitivă) a retenției de deuteriu. Acest fapt sugerează o posibilă stimulare a incorporării combustibilului nuclear în praf atunci când sinteza acestuia este însoțită de interacțiunea cu componentele aerului (rezultând oxizi, nitruri și oxinitruri de W). Rezultatele obținute constituie punctul de plecare pentru crearea unei baze de date care să conțină proprietățile prafului de W obținut în condiții de laborator.

Praful de W obținut utilizând tehnica MSGA operată cu un conținut ridicat de D_2 (90%) în prezența scurgerilor de apă (0–9,8%) a fost investigat, iar primele teste pentru sinteza prafului de bor utilizând MSGA au fost realizate. Rezultatele arată că creșterea nivelului de scurgeri de apă determină o creștere a dimensiunii particulelor de praf, concomitent cu creșterea gradului de oxidare a prafului de W (WO_3 fiind faza dominantă). De asemenea, incorporarea deuteriu în praf crește odată cu creșterea scurgerilor de apă, chiar dacă rata de sinteză a prafului scade. Investigațiile de desorbție termică au evidențiat, în particulele de praf, prezența speciilor H_2O , D_2O și HDO . Testele preliminare privind sinteza nanoparticulelor de bor prin MSGA sugerează că acest proces este favorizat în principal de impuritățile de oxigen prezente în plasmă. Rezultatele obținute completează baza de date inițiată în etapele anterioare ale proiectului.

Intr-o alta etapa importanta a proiectului a avut ca scop realizarea de straturi de bor cu microstructuri distincte („poroase” și „dense”), la o grosime de 5000 nm. Au fost efectuate patru depuneri prin varierea energiei ionilor (prin tensiunea de polarizare a substratului) și a temperaturii. Configurația experimentală a inclus o cameră de vid de mari dimensiuni și un sistem de tip TVA cu catod din sârmă de wolfram. Depunerea straturilor de bor a aratat un grad ridicat de puritate, posibil datorită condițiilor de vid înalt.

Condițiile de depunere au influențat semnificativ microstructura și proprietățile mecanice ale straturilor. De exemplu, aplicarea unei tensiuni de polarizare negative de -700 V a îmbunătățit curentul ionic și a crescut mobilitatea ad-atomilor, rezultând straturi mai dense, cu proprietăți mecanice superioare. În contrast, aplicarea unei tensiuni de polarizare pozitive ($+700$ V) a avut ca scop reducerea energiei ionilor, conducând la o creștere columnară și la o porozitate mai ridicată. Imaginile SEM au evidențiat morfologii de suprafață netede pentru majoritatea probelor, în timp ce stratul depus la 300°C a prezentat o suprafață mai rugoasă, datorită formării granulelor.

Testele mecanice, incluzând nano-indentarea, au demonstrat că modulul elastic și duritatea au fost semnificativ mai mari pentru probele depuse cu polarizare de -700 V, în special la temperaturi ridicate. Proprietățile mecanice ale acestor straturi au fost superioare celor depuse fără polarizare sau la temperatura camerei. Acest comportament a fost atribuit mobilității atomice crescute și unei împachetări mai eficiente a stratului. În mod notabil, o

probă depusă la +700 V a prezentat o duritate neașteptat de mare, probabil datorată contaminării cu aer atmosferic în timpul procesului de depunere.

Studiul a concluzionat că proprietățile mecanice ale straturilor de bor, incluzând duritatea și modulul elastic, sunt strâns corelate cu parametrii de depunere. Straturile depuse sub polarizare negativă și la temperaturi ridicate au prezentat cea mai mare densitate și rezistență mecanică. Etapele următoare vor viza utilizarea acestor parametri pentru obținerea de straturi de bor de 5 μm , cu structuri atât „dense”, cât și „poroase”, destinate studiilor viitoare în domeniul fuziunii nucleare, în special pe substraturi de wolfram relevante pentru cercetările ITER.

De asemenea, într-o etapă ulterioară s-a studiat praful de bor și wolfram, obținut utilizând o metodă de arc electric între un vârf de wolfram și discuri-țintă de bor/wolfram cu diametrul de 50 mm și colectat pe plachete de siliciu. Forma și dimensiunea particulelor de praf (între 1 și 10 μm) obținute prin metoda de arc sunt similare cu cele colectate din tokamakul JET. Spectrul EDS validează eficient compoziția elementară a prafului de bor și wolfram colectat, evidențiind puritatea și confirmând succesul metodei de generare a particulelor prin procesul de arc.

Pe de altă parte, straturi subțiri de bor și bor-deuteriu au fost depuse cu succes pe substraturi de wolfram, Eurofer și siliciu utilizând pulverizarea magnetron RF și tehnica Arc Termoionic în Vid (TVA). Ambele metode s-au dovedit eficiente pentru obținerea de acoperiri cu grosimi controlate între 100 nm și 5 μm , demonstrând o bună reproductibilitate în condiții stabile de depunere. Pulverizarea magnetron RF a permis un control precis al incorporării deuteriu prin reglarea debitului de gaz, permițând fabricarea fiabilă a straturilor B+D₂ la diferite grosimi. În contrast, tehnica TVA a permis depunerea de straturi de bor de înaltă puritate în vid ultra-înalt, fără utilizarea gazelor tampon, rezultând filme cu contaminare minimă. Analiza SEM a evidențiat morfologii compacte și continue ale filmelor, cu o bună aderență la substraturi. Imaginile în secțiune transversală au confirmat grosimi uniforme și o interfață bine definită între strat și substrat, indicând o creștere stabilă a filmului. Morfologia suprafeței a prezentat o rugozitate moderată și caracteristici direcționale asociate geometriei plasmei și regimului de depunere.

Un set de plăci expuse la plasmă de fuziune în tokamakul WEST, în campaniile experimentale C1–C5, a fost analizat prin GDOES. Măsurătorile au indicat zonele de eroziune și depunere pe plăcile investigate. În general, plăcile OSP sunt caracterizate de fenomene de eroziune, în timp ce pe ISP s-au observat, în general, fenomene de eroziune redusă. Totuși, la coordonate s mai mici pe ISP au fost evidențiate fenomene de depunere. În general, grosimea depunerilor este de până la 6 μm (placa ISP 21), iar adâncimea maximă a eroziunii a fost de aproximativ 5 μm (placa OSP 21).

Un strat de referință constând din filme de wolfram cu grosimea de 5 μm a fost produs și analizat. Acoperirile prezintă o structură monofazică de W, fără orientare preferențială. Aceste acoperiri au fost ulterior trimise către diferite unități de cercetare Eurofusion pentru experimente și investigații suplimentare.

Probe secționate din *Inner Divertor Louvre Clip* au fost analizate utilizând XPS, cu accent pe distribuția elementară în direcția poloidală. Analizele au indicat prezența Be, C și O la suprafața probelor, în proporții variabile.

În stadiul actual al proiectului, praful de W obținut utilizând tehnica MSGA operată cu un conținut ridicat de D₂ sau H₂ (90% și peste) a fost investigat în prezența gazelor adăugate (Ne sau N₂ 10% și Kr 1,3%). Testele au arătat că adăugarea a 10% N₂ într-o descărcare dominată de H₂ conduce la obținerea unui praf detectabil, însă cu o rată redusă. Pentru toate gazele adăugate, praful obținut este nanometric (9–15 nm pentru N₂ sau Ne și 12–25 nm pentru Kr). De asemenea, au fost observate particule mai mari, de până la 200 nm pentru N₂ și Kr și până la 100 nm pentru Ne, rezultate din aglomerarea nanoparticulelor. Investigațiile compoziției chimice (XPS) ale probelor depuse în amestec de 10% N₂ cu 90% H₂ au evidențiat prezența W₂N (aproximativ 27%), fără a se observa W metallic. Investigațiile TDS au arătat că probele de praf depuse cu Ne și Kr prezintă un comportament de desorbție în mai multe etape, însă proba depusă cu Ne reține o cantitate semnificativ mai mare de deuteriu. Aceste rezultate sugerează că compoziția amestecului de gaze joacă un rol esențial în determinarea eficienței de captare și a caracteristicilor de desorbție ale materialului.

Straturile de referință pe bază de wolfram (W), cu incluziuni gazoase, sunt deosebit de importante în studiul proceselor care au loc la interfața dintre plasma de fuziune și primul perete în reactoarele de fuziune. Aceste tipuri de acoperiri sunt utilizate atât în studiile de materiale, cât și în experimentele destinate măsurării cantității de combustibil nuclear reținut în materialele expuse plasmei de fuziune, sau în evaluarea fenomenelor de transport (eroziune și/sau depunere). În faza actuală a proiectului, s-a dorit obținerea de acoperiri W-N utilizând tehnica HiPIMS (High Power Magnetron Sputtering). Producerea unor astfel de probe cu conținut de azot prezintă un interes deosebit, deoarece azotul poate fi utilizat în echipamentele de fuziune ca seeding gas, folosit pentru controlul plasmei în diferite etape ale funcționării **instalatiilor** de fuziune. Utilizarea azotului în exploatarea **instalatiilor** de fuziune poate conduce la formarea compușilor W-N la suprafața elementelor din wolfram sau acoperite cu wolfram.

În această etapă a proiectului au fost prezentate metodele și rezultatele privind determinarea energiilor de activare în anumite structuri de bor. Calculele DFT indică energii de legătură relativ ridicate, de aproximativ 3 eV, care se adaugă energiei de difuzie pentru a determina energia de eliberare a izotopilor de hidrogen din starturi de bor. Stările de tranziție și reacție au fost determinate utilizând tehnica NEB. Pentru diferite configurații inițiale și finale ale imaginilor utilizate, precum și pentru diferite metode de interpolare, au fost determinate energiile de difuzie pentru D și H. S-a concluzionat că, pe lângă un proces tipic de difuzie, legătura chimică puternică dintre hidrogen și bor conduce la creșterea energiei necesare procesului, borul fiind chimic activ și formând numeroase legături cu H pe parcursul mișcării acestuia prin structură. Valorile obținute reflectă atât procese de difuzie posibile ($\approx 1,4$ eV), cât și procese de rupere a legăturilor B–H ($\approx 4,09$ eV). În referința [4], energia de legătură B–H este raportată în intervalul 3,4–5,8 eV, valori comparabile cu rezultatele obținute în acest studiu. Ca etapă următoare, este necesară luarea în considerare a unei structuri amorfe de bor, pentru a oferi o descriere mai apropiată de structurile experimentale.

Tot în această etapă a proiectului, sistemele α -B₁₂ și α -B₂₄ au fost investigate din punct de vedere computațional. Simulările de dinamică moleculară (MD) au evidențiat diferențe de energie de 1,0–1,5 eV, iar creșterea temperaturii conduce la o pierdere progresivă

a cristalinității. Atunci când atomii de bor nu sunt constrânși, structura devine foarte dinamică și se poate amorfiza parțial, cuplând mișcarea hidrogenului cu rearanjările borului. Constrângerea atomilor de bor permite o analiză mai clară, cu bariere de difuzie cuprinse între aproximativ 0,5 și 1,2 eV. În ansamblu, borul cristalin prezintă o difuzie anisotropă, cu bariere de aproximativ 0,35 eV și 1,5 eV corespunzătoare canalelor de energie joasă și ridicată, paralele și perpendiculare pe planurile de bor. În contrast, borul amorf prezintă o difuzie izotropă, cu bariere predominant mai ridicate, având o valoare medie de aproximativ 1,4 eV, ceea ce demonstrează influența puternică a dezordinii structurale și a chimiei locale asupra mobilității hidrogenului.

Din punct de vedere experimental, s-au realizat și o serie de acoperiri de referință constând din filme W-N-O, cu grosimea de aproximativ 2,0 μm, conținând 10 at.% azot și 18 at.% oxigen, obținute utilizând tehnica HiPIMS. A fost analizată influența “duty cycle” și a tensiunii de polarizare asupra parametrilor cristalini ai acoperirilor. Investigațiile SEM au evidențiat o structură compactă a acoperirilor W-N-O, cu o zonă de tranziție columnară la interfața cu substratul.

Această etapă a proiectului a investigat interacțiunea plasmei D₂/N₂ (13,56 MHz, RF) cu suprafețele de W utilizând o descărcare cu catod gol (hollow-cathode discharge). Probele de W au fost expuse direct plasmei conținând 2–10% N₂, iar particulele generate în timpul funcționării au fost colectate pentru analize ulterioare. Studiul a evaluat retenția de deuteriu, precum și modificările morfologice, structurale și tribologice induse de variația conținutului de N₂. Rezultatele arată că azotul, deși cunoscut pentru rolul său de răcire radiativă în plasmă de fuziune, modifică chimic wolframul prin formarea de nitruri, afectând stabilitatea mecanică și capacitatea de captare a deuteriu. Concentrațiile scăzute de azot (2–4%) au condus la modificări limitate ale suprafeței, în timp ce concentrațiile mai ridicate (≥8%) au produs o nitrurare accentuată și o reducere a durității. Măsurătorile TDS indică faptul că desorbția deuteriu depinde de conținutul de N₂ și de condițiile de expunere, cea mai intensă eliberare fiind observată la 6% N₂.

Eliberarea de deuteriu din straturi B/D depuse pe substraturi de siliciu a fost investigată utilizând metodele de spectrometrie de masă LIA și LID. Cantitatea de deuteriu eliberată a fost evaluată în funcție de parametrii unei surse laser nanosecundă, respectiv energia impulsului laser și frecvența de repetare. Aceste date au fost comparate cu inventarul de deuteriu determinat prin măsurători TDS.

Persoane de contact: Corneliu Porosnicu, Eduard Grigore, Tomy Acsente

Publicatii:

Articole:

1. A. Hakola, J. Likonen, T. Vuoriheimo, E. Grigore, I. Jogi, P. Paris, A. Lagoyannis, K. Mergia, P. Tsavalas, E. Fortuna-Zalesna, M. Balden, E. Bernard, M. Diez, E. Tsitrone, Evolution of elemental depth profiles on co-deposited layers at the divertor region of the WEST tokamak during its Phase 1 operations, Nuclear Materials and Energy, art no. 101998, vol. 45, 2025
2. I. Jogi, P. Paris, MM. Muru, M. Diez, E. Tsitrone, J. Likonen, A. Hakola, E. Grigore, Ex-situ LIBS study for the determination of boron content in WEST divertor tiles after the 2019 campaign, Nuclear Materials and Energy, vol. 45, art no. 102004, 2025
3. J. Ristkok, S. Almaviva, J. Likonen, J. Karhunen, I. Jögi, P. Paris, S. Soni, P. Veis, S. Atikukke, J. Butikova, R. Yi, I. Jepu, P. Gasior, C. Porosnicu, M. Bojan, B. Solomonea, S. Brezinsek Preparing LIBS for in-situ measurements in JET tokamak: system overview and co-deposited layer thicknesses, Nuclear Materials and Energy, Volume 44, <https://doi.org/10.1016/j.nme.2025.101968>, September 2025, 101968
4. Sasa-Alexandra Yehia-Alexe, Mihai Serbanescu, Paul Dinca, Bogdan Butoi, Maria Elena Zarif, Corneliu Porosnicu, Andreea Groza , Deuterium release from beryllium layers by laser induced plasma ablation and laser induced desorption coupled with quadrupole mass spectrometry, SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY Volume 229 DOI 10.1016/j.sab.2025.107197 Article Number 107197 Published JUL 2025

Conferințe:

1. "32nd European Fusion Programme Workshop", January 27th-31st, Granada, Spain
2. Participare la "WPPWIE Meeting " 24-27 March 24-27th 2025, Prague, Cech Republic 3. WPPWIE Review Meeting on November 17th – 21st 2025, Forschungszentrum Jülich, Germany
3. T. Acsente , D. Stoica , V. Satulu , E. Matei , G. Dinescu, WN-containing dust generated by MSGA cluster source operated in N₂/H₂ mixtures, 10th Central – European Symposium on Plasma Chemistry , Bucharest, Romania, oral presentation O16, 1-5 September 2025, https://cespc.inflpr.ro/wp-content/uploads/2025/08/CESPC-CPPA-BoA-2025_Final.pdf , p58 ;
4. S.D. Stoica, T. Acsente, C. Constantin, G. Dinescu, Characteristics of the plasma used for the synthesis of nanometric W dust in an H₂/N₂ magnetron discharge, 23rd International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2025, Constanta, Romania, 9-12 July 2025, Poster presentation S2 P8. <https://ibwap.ro/wp-content/uploads/2025/07/IBWAP-2025-book-of-abstracts.pdf>
5. **V. Marascu**, C. Stancu, M. Mihailescu, S. Nita, C. Constantin, C. Staicu, A. Bonciu, D. Stoica, A. Bercea, *An overview of cold plasma interactions with tungsten and titanium surfaces for laboratory investigations relevant to fusion research studies*, Virtual Poster Session II, Poster 28, American Physical Society (APS).