

Obținerea și caracterizarea straturilor compozite de interes pentru fuziunea nucleară

Corneliu-Constantin Poroșnicu, Cristian Petrică Lungu, Ionuț Jecu

Atunci când bei apă, amintește-ți izvorul
Vechi proverb chinezesc.

*Mulțumiri pline de recunoștință domnului
cercetător științific Dr. Ion Mustață pentru
deceniile de activitate științifică pe care ni
le-a oferit.*

CUPRINS

Introducere.....	9
-------------------------	----------

Capitolul I

Descrierea materialelor de interes pentru acest studiu	14
---	-----------

I.1. Beriliu	14
I.2. Carbon	26
I.3. Wolfram	41
I.4. Carburile de beriliu și de wolfram	49
I.5. Oxizii de beriliu și de wolfram	55

Capitolul II

Metoda arcului termoionic în vid folosită pentru obținerea filmelor compozite de interes pentru fuziune	59
--	-----------

II.1. Introducere	59
II.2. Metodologie	60
II.3. Avantajele arcului termoionic în vid	60
II.4. Controlul parametrilor plasmei TVA	63
II.4.1. Influența modificării distanței interelectrodice	63
II.4.2. Rolul curentului de încălzire al filamentului catodului	66
II.5. Condițiile de depunere folosind metoda arcului termoionic în vid	72
II.6. Metodologia de depuneri simultane	76

Capitolul III

Metode și tehnici de investigare structurală și morfologică ale filmelor compozite de interes pentru fuziune	81
III.1. Tehnici de investigare de suprafață și în adâncime	81
III.2. Studii asupra retenției și disorpției deuteriului ale filmelor compozite de interes pentru fuziune	82

Capitolul IV

Stadiul actual al cercetărilor în domeniul interacției plasmă- perete reactor de fuziune	88
IV.1. Obținerea și caracterizarea materialelor mixte de tip Be-W	88
IV.2 Consecințele retenției și eliberării de deuteriu din materialele mixte pe bază de Be folosite pentru gestionarea cantității de tritium în ITER	90

Capitolul V

Obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a filmelor compozite de interes pentru fuziune de tip C –W	100
V.1. Montajul experimental	100
V.2. Rezultate experimentale	102
V.3. Analiza compozițională prin GDOES	106
V.4. Analize compoziționale și chimice prin metoda ESCA a filmelor de tip C-W	107

Capitolul VI

Obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a filmelor

compozite de interes pentru fuziune de tip Be –W	112
VI.1. Montajul experimental	112
VI.2. Sistematizarea probelor	113
VI.3. Calcule privind variația concentrațiilor probelor obținute	115
VI.4. Caracterizarea morfologică și compozițională a filmelor preparate..	117
VI.5. Studii asupra retenției și desorpției	126

Capitolul VII

Obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a

filmelor compozite de interes pentru fuziune de tip Be –C ...

VII.1. Montaj experimental	131
VII.2. Caracterizarea morfologică și compozițională a filmelor preparate.	132
VII.3. Studii privind retenția și desorbția în filmele compozite de tip Be- C	133

Capitolul VIII

Obținerea și caracterizarea morfologică și structurală a filmelor compozite de interes pentru fuziune de

tip Be – C- W.....	141
VIII.1. Prepararea straturilor mixte de Be-C-W	141
VIII.2. Caracterizarea morfologică și compozițională a filmelor preparate	144
VIII.3. Studii privind retenția desorbția deuteriului	156
Concluzii.....	161
Bibliografie.....	165

Introducere

Dezvoltarea experimentală a reactoarelor de fuziune nucleară controlată este o sarcină extrem de dificilă. Prima metodă tehnologică propusă pentru realizarea fuziunii definește reactorul cu confinare magnetică. În cadrul acestei metode, combustibilul nuclear este plasat în interiorul unui electromagnet toroidal (Tokamak), al cărui scop este realizarea unei confinări de lungă durată a nucleelor în zona activă a reactorului (câmpul magnetic al Tokamak-ului curbează prin forța Lorentz traiectoriile nucleelor încărcate electric și nu le permite să părăsească volumul de reacție). A doua metodă tehnologică definește reactorul cu confinare inerțială.

Dispozitivele tokamak au fost inventate în anii 1950 de către fizicienii ruși Igor Tamm și Andrei Sakharov, inspirați de ideea originală a lui Oleg Lavrentyev.

O instalație **tokamak** este un tip de dispozitiv care utilizează camp magnetic pentru a confina plasma sub forma unui tor (toroidală). Atingerea echilibrului unei plume stabile necesită linii de câmp magnetic care se deplasează în jurul unui tor în formă elicoidală. Un astfel de câmp elicoidal poate fi generat prin adăugarea unui câmp toroidal (călătorind în jurul torului în cerc) și a unui câmp poloidal (călătorind în cercuri ortogonal față de câmpul toroidal). Într-un tokamak, câmpul toroidal este produs de către electromagneții care înconjoară torul, iar câmpul poloidal este rezultatul unui curent electric toroidal care curge în plasmă. Acest curent este indus în plasmă cu ajutorul unui al doilea set de electromagneți. Într-un tokamak, nucleii sunt prinși în mijlocul unui câmp magnetic de formă toroidală (vezi figura). Această formă a camerei reactorului împiedică particulele să scape din câmpul magnetic, readucându-le “în mijlocul acțiunii” atunci când au tendința să scape câmpului magnetic.

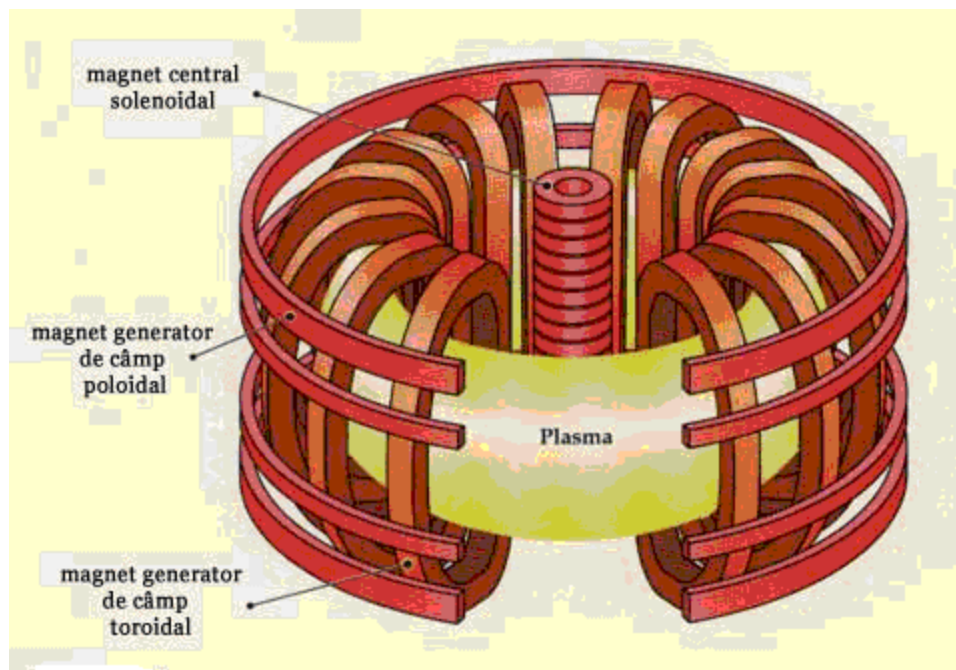


Figura 1. Reprezentarea schematica a tokamakului

Tokamakul este unul dintre cele câteva tipuri de dispozitive de confinare a plasmei și reprezintă unul dintre candidații cei mai cercetați din punct de vedere științific pentru producerea energiei termonucleare de fuziune care poate fi controlată. Câmpurile magnetice se folosesc pentru confinare deoarece niciun alt material solid nu a putut rezista temperaturii extrem de ridicate a plasmei.

După cum se știe, în reactorul termonuclear se manifestă un puternic flux caloric, ionic și mai ales de neutroni care poate deteriora peretele prin generarea de crăpături, pulverizări, transporturi de material dintr-o parte în alta a reactorului, desprinderi de straturi superficiale, schimbarea compoziției chimice a pereților, etc. Așa cum este prevăzut să funcționeze reactorul de fuziune ITER, funcționarea efectivă începând în anul 2018, plasma de tritium și deuteriu atinge o temperatură de peste 100 milioane de grade și principala problemă a funcționării o reprezintă contaminarea plasmei cu materialele peretelui prin mecanismele amintite mai sus.

Primul perete este unul dintre componentele principale ale ITER și trebuie proiectat astfel încât să înlăture fluxul caloric din plasmă, să reducă efectele nucleare în camera de vidare și să protejeze bobinele supraconductoare contra încălzirii și acțiunii radiațiilor. Puterea de fuziune emisă este de ordinul a 1500 MW cu un flux de neutroni

mediu la perete de 1MW/m^2 . De asemenea, primul perete trebuie să reziste la sarcinile termice și electromagnetice cauzate de disruptiile de plasmă.

În majoritatea reactoarelor de fuziune existente azi, pereții interiori sunt căptușiți cu plăci de fibre de carbon compozite (CFC) care pot face față la temperaturi foarte înalte, dar care absorb tritiu, având drept rezultat deteriorarea acestora dar și îndepărtarea unei mari cantități de tritiu (combustibil nuclear) din volumul de reacție nucleară (plasmă).

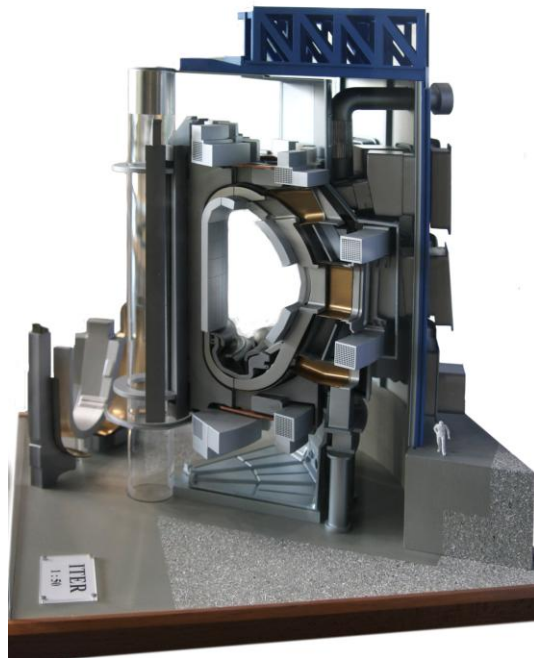


Figura 2. Macheta instalației ITER

De aceea în ITER plăcile din CFC vor fi montate doar în părțile cele mai fierbinți ale reactorului (puncte de lovitură ale divertorului) unde plasma este deflectată de la perete. În celelalte porțiuni ale divertorului se vor folosi plăci de wolfram care au rolul de a ghida căldura și particulele în jurul torului. Celelalte părți ale camerei de reacție vor fi acoperite cu plăci de beriliu, un metal ușor (eventualele particule ce ar putea ajunge în plasmă ar provoca absorbție mică de energie datorată numărului atomic mic), capabil să transmită căldură în exterior (pentru a fi folosită) și destul de puțin pulverizabil.

Depunerile de filme subțiri combinatoriale formate din două componente se folosesc pentru obținerea unor structuri cu caracteristici asemănătoare celor care se depun în diferite zone ale unui reactor de fuziune. Filmele de acest tip se pot genera în condițiile de funcționare ale reactoarelor termonucleare unde o parte a unora dintre pereți este formată din plăci din beriliu, sau inconel acoperit cu beriliu, iar alte regiuni sunt formate din plăci din carbon, sau wolfram; interacția lor cu plasma de energie mare produce migrarea și amestecul acestor elemente în locuri nedorite.

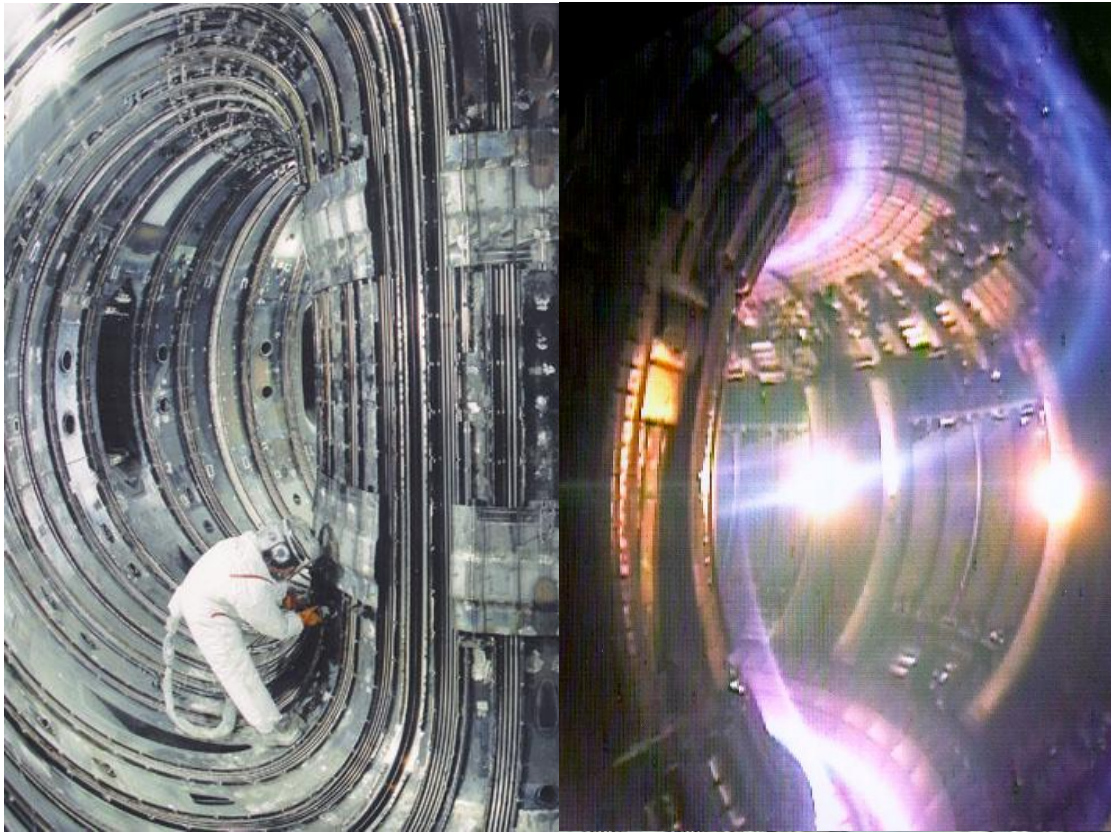


Figura 3. Imagini ce ilustrează reactorul JET (Joint European Torous) de la Culham, Anglia
(stânga – în perioada de întreținere; dreapta – în perioada de funcționare)

Un mare interes pentru funcționarea viitorului reactor termonuclear îl reprezintă simularea condițiilor apărute în reactor la interacția plasmă - perete și studiul schimbărilor ce pot apărea în structura materialelor folosite pentru a se putea lua măsuri care să asigure pierderi energetice și de materiale cât mai mici.

Combinațiile carbon-wolfram, beriliu-wolfram, beriliu-carbon și beriliu-carbon-wolfram nu au fost niciodată testate în tokamak; materialele fiind interesante. În timp ce

wolframul este rezistent la temperaturi foarte înalte (se topește la 3695 K) având un număr atomic mare, se ionizează foarte ușor ceea ce face ca eventualii atomi de wolfram ajunși în plasmă să provoace o mare absorbție de energie de la ionii de tritii și deuteriu.. Aceste materiale vor fi confecționate sub formă de plăci cel puțin din două considerente:

- face posibilă înlocuirea rapidă a plăcilor deteriorate mai puternic de plasmă;
- împiedică formarea curenților turbionari în pereții camerei reducându-se astfel forțele electromagnetice mari ce pot acționa asupra acestora și le pot distruge.

Analize teoretice privind erodarea prin pulverizare a acestor plăci, combinate cu transportul particulelor evaporate de către plasmă și apoi depunerea lor în alte locuri ale pereților au fost făcute și prin simulări teoretice dar datele obținute prin aceste metode trebuie verificate în cadrul unor experimente care să producă straturi cu diferite amestecuri de wolfram, beriliu, carbon al căror comportament la interacția cu plasma energetică și cu fluxul de ioni, electroni, neutroni poate fi studiat pentru a obține materialele cele mai adecvate pentru peretele ce interacționează cu plasma de fuziune.

Procedura sugerată pentru îndepărtarea tritiului din reactor este coacerea peretelui ITER la temperatură de 515K și coacerea camerei principale la temperatura de 625 K. Depunerile combinatoriale de filme subțiri sunt folosite pentru a obține structuri care se presupun a avea caracteristici similare cu suprafețele straturilor mixte obținute în timpul funcționării ITER.

Depunerile de filme subțiri combinatoriale se folosesc pentru obținerea structurilor care prezintă caracteristici similare cu cele ale filmelor depuse în diferite zone ale reactorului de fuziune. Acest tip de filme poate fi produs în condițiile de funcționare ale reactoarelor termionucleare, în care unii pereți sunt acoperiți cu plăci din beriliu, sau plăci de inconel acoperite cu beriliu, iar alte regiuni ale reactorului sunt realizate din carbon sau wolfram iar energia ridicată a plasmei determină migrarea și amestecul acestor elemente în locuri nedorite.

Compozitele depuse prin metoda propusă vor fi studiate prin supunerea lor la condiții experimentale asemănătoare cu cele existente în ITER în timpul funcționării (bombardament cu ioni, electroni, neutroni, cu pulsuri termice mari etc.).

Capitolul I

Descrierea materialelor de interes și a diferiților compuși pentru acest studiu

I.1. Beriliu

Element bivalent, beriliul se găsește în stare naturală în minerale, dar numai în combinație cu alte elemente. Pietre prețioase importante care conțin beriliu includ berilul (acvamarinul, smaraldul) și crisoberilul. Elementul liber este un metal de pământ alcalin, casant și ușor, de culoare cenușie. Este folosit cu precădere în aliaje cu rol de agent de întărire, în special în aliajul beriliu cupru. Ca structură, beriliul este un metal cu densitate scăzută (de 1.85 de ori mai greu decât apa), prezintă un punct de topire ridicat (1560 K), este stabil la temperaturi ridicate și are un coeficient de dilatare termică scăzut, proprietăți care îl recomandă ca material ideal în domeniul aerospațial, fiind folosit la realizarea ajutorajelor reactive pentru rachete și reprezintă un component semnificativ în crearea telescoapelor spațiale. Datorită transparenței relativ ridicate la raze X și la alte tipuri de radiații ionizate, beriliul este întrebuințat în experimentele cu radiații precum filtre și ferestre și în experimentele realizate în fizica particulelor.



Figura I.1. Minereu de beriliu

Comercializarea metalului beriliu prezintă provocări tehnice din cauza toxicității (în special prin inhalare) prafului de beriliu. Beriliul produce țesuturilor un efect coroziv

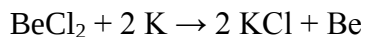
direct și poate cauza persoanelor sensibile o alergie care pune viața în pericol, numită berilioză.

Deoarece nu este sintetizat în stele, beriliul este un element relativ rar atât pe Pământ cât și în Univers. Informațiile deținute despre element nu confirmă necesitatea sau utilitatea acestuia pentru viața animalelor sau plantelor.

Istorie

Analizele recente realizate pe smarald și beril au condus permanent la elemente similare, ajungându-se la concluzia greșită că ambele substanțe sunt silicat de aluminiu. René Just Haüy a descoperit că ambele cristale prezintă asemănări puternice și l-a rugat pe chimistul Louis-Nicolas Vauquelin să realizeze o analiză chimică. Vauquelin a putut separa aluminiul de beriliu dizolvând hidroxidul de aluminiu în alcali suplimentari. Vauquelin a numit noul element obținut „glucinum”(beriliu) datorită gustului dulce al unora dintre elementele sale [1].

În anul 1828, Friedrich Wöhler și Antoine Bussy au izolat beriliul folosind reacția chimică a potasiului metalic cu clorura de beriliu:



Potasiul însuși a fost produs prin electroliza compușilor săi, un procedeu nou descoperit. Această metodă chimică le-a oferit numai bobite mici de beriliu din care nu a putut fi adunat sau forjat niciun lingou de metal. În anul 1898, Paul Lebeau a încercat să realizeze electroliza directă a unui amestec topit din fluorură de beriliu și fluorură de sodiu în urma căruia a rezultat prima probă semnificativă de beriliu pur. A durat până la Primul Război Mondial (1914-18) pentru a se produce cantități importante de beriliu, dar producția sa la scară largă s-a produs abia la începutul anilor 1930. Cererea tot mai mare pentru aliajele beriliu-cupru și de materiale fluorescente utilizate pentru producerea luminii fluorescente în timpul celui de-al doilea război mondial a accelerat producerea de beriliu.

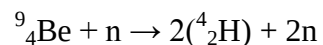
Proprietăți fizice

Beriliul deține unul dintre cele mai ridicate puncte de topire dintre metalele ușoare. Prezintă o rigiditate excepțională la îndoire (modulul lui Young - 287 GPa). Modulul de elasticitate al beriliului este cu aproximativ 50% mai ridicat decât al oțelului. Combinația acestuia la care se adaugă densitatea relativă scăzută îi conferă beriliului o viteză a sunetului prin el neobișnuită în condiții standard (aproximativ 12.9 km/s). Alte proprietăți semnificative sunt reprezentate de valorile ridicate pentru căldura specifică ($1925 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) și conductivitatea termică ($216 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), recomandând beriliul ca metalul cu caracteristicile cele mai bune în disiparea căldurii per unitatea de greutate [2].

La temperaturi și presiuni standard, beriliul rezistă oxidării în momentul expunerii la aer (abilitatea acestui metal de a rezista la zgârierea cu sticlă se datorează formării unui strat subțire de oxid greu BeO). Rezistă corodării cu acidul nitric concentrat [3].

Proprietăți nucleare

Beriliul prezintă o secțiune transversală mare de difuziune pentru electronii de energii înalte, întârziind astfel efectiv neutronii să ajungă în intervalul de energie termică unde secțiunea transversală este scăzută (aproximativ 0.008 barn). Izotopul predominant de beriliu, $^9\text{Be}(n,2n)$, suferă de asemenea o reacție de neutroni cu izotopul ^8Be , ceea ce înseamnă că beriliul este un multiplicator de neutroni, eliberând mai mulți neutroni decât absoarbe. Această reacție nucleară este:



De asemenea, beriliul este transparent la majoritatea lungimilor de undă ale razelor X și gamma, fiind astfel util în realizarea ferestrelor pentru tuburile cu raze X și alte astfel de aparate.

Astfel, beriliul constituie o sursă foarte bună de cantități relativ mici de neutroni liberi pentru activitatea desfășurată în cadrul laboratorului. Aceștia sunt eliberați atunci când nucleele de beriliu sunt bombardate de particule energetice alfa [2], producând această reacție nucleară:



unde ^4_2He este o particulă alfa iar $^{12}_6\text{C}$ reprezintă un nucleu de carbon-12 [4].

Izotopi și nucleosinteză

În ceea ce privește izotopii de beriliu, numai ^9Be este stabil iar ceilalți sunt relativ instabili sau rari. Cu toate acestea, beriliul este un element monoizotopic.

^{10}Be produs de razele cosmice este produs în atmosfera Pământului prin spalația oxigenului și azotului de către razele cosmice. ^{10}Be cosmic se acumulează la suprafața solului, unde timpul sau de înjumătățire relativ lungă (1.36 milioane ani) îi permite o ședere îndelungată înainte de a se descompune în ^{10}B . Astfel, ^{10}Be și produsele de filiație sunt folosite pentru a examina erodarea naturală a solului, formarea solului și dezvoltarea solurilor lateritice, dar și ca reprezentant pentru măsurarea variațiilor în activitatea solară și în epoca calotelor glaciare.

Producerea de ^{10}Be este invers proporțională cu activitatea solară, deoarece vântul solar întesit în timpul perioadelor de activitate solară magnetică intensă diminuează fluxul razelor cosmice galactice care ajung pe Pământ.

De asemenea, exploziile nucleare formează ^{10}Be prin reacția neutrinilor rapizi cu ^{13}C în dioxidul de carbon din aer. Aceasta reprezintă unul dintre indicatorii activității din trecut în zonele în care au fost testate arme nucleare [5].

Faptul că izotopii ^7Be și ^8Be au timpi de înjumătățire foarte mici a avut consecințe cosmice semnificative. Elementele mai grele decât beriliul nu au putut fi produse prin fuziune nucleară în Big Bang. Aceasta se datorează timpului insuficient din faza de nucleosinteză a Big Bangului pentru a produce carbon prin fuziunea nucleelor ^4He și concentrațiilor foarte scăzute de beriliu-8 disponibile. Astronomul britanic Sir Fred Hoyle a demonstrat în primul rând că nivelele de energie ale izotopilor ^8Be și ^{12}C permit producerea de C prin procesul numit triplu-alfa în stelele cu heliu unde este necesar un timp mai îndelungat pentru a se realiza nucleosinteza, făcând așadar posibilă viața pe bază de carbon din gazul și praful emis de supernove. ^7Be se descompune prin captarea de electroni, așadar rata de descompunere este dependentă de configurația electronică – un fenomen rar în descompunerea nucleară [6].

Izotopul de beriliu cu viața cea mai scurtă, ^{13}Be , se descompune prin emisie de neutroni. Are un timp de înjumătățire de 2.7×10^{-21} secunde. Izotopul ^6Be perzintă de asemenea un timp de înjumătățire foarte mic și anume 5.0×10^{-21} secunde [7].

Izotopii exotici ^{11}Be și ^{14}Be sunt cunoscuți pentru manifestarea unei *aureole* nucleare [8]. Pe scurt, nucleele ^{11}Be și respectiv ^{14}Be , neutronii 1 și 4 orbitează

substanțial în afara modelului nuclear clasic al lui Fermi, „picătura de apă”. Izotopii instabili ai beriliului sunt creați în stele dar aceștia nu durează mult timp. Se consideră că mare parte din beriliul stabil a fost creat atunci când razele cosmice au indus fisiunea în elementele mai grele din gazele și praful interstelare.

Proprietăți chimice

Beriliul are configurația electronică $[\text{He}] 2s^2$. Metalul beriliu ocupă poziția de deasupra aluminiului în seriile electrochimice și se estimează a fi un metal reactiv, dar este pasivizat de un strat de oxid și nu reacționează în contact cu aerul sau apa, chiar și la incandescență [9]. Însă odată aprins, beriliul arde luminos formând un amestec de oxid de beriliu și nitrit de beriliu. Beriliul se dizolvă ușor în acizi neoxidanți precum HCl și H_2SO_4 , dar nu și în acid azotic deoarece împreună cu acesta formează oxidul iar acest comportament este similar cu cel al aluminiului. Din nou, asemeni aluminiului, beriliul se dizolvă în alcali calzi pentru a forma anionul berilat $\text{Be}(\text{OH})_4^{2-}$ și hidrogen.

Concentrația de beriliu din rocile de la suprafața Pământului este de aproximativ 4-6 ppm. Beriliul este un component ce se găsește în 100 din 4000 de minerale cunoscute, cele mai importante fiind bertrandita ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$), berilul ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), crisoberilul (Al_2BeO_4) și fenacit (Be_2SiO_4). Forme prețioase de beril sunt acvamarin, bixbit și smarald [10],[11].

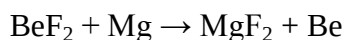
Producere

Datorită afinității ridicate pentru oxigen la temperaturi înalte și abilității de a reduce cantitatea de apă atunci când i se îndepărtează filmul de oxid, extragerea beriliului din compușii săi este foarte dificilă. Deși în secolul al XIX-lea s-a folosit electroliza amestecului topit de fluorură de beriliu și fluorură de sodiu pentru a izola beriliul, punctul de topire foarte ridicat al metalului îngreunează acest proces prin consumul mai mare de energie față de procesele analoage pentru metalele alcaline. La începutul secolului al XX-lea, producerea de beriliu prin descompunerea termică a iodurii de beriliu a fost investigată urmărind succesul unui proces similar folosit pentru producerea zirconiului, dar acest proces s-a dovedit nerentabil pentru producerea de în cantități mari [12].

Metalul pur de beriliu nu a fost disponibil până în anul 1957, deși fusese folosit ca metal de aliaj pentru a întări și solidifica cuprul mult mai devreme. Beriliul putea fi

produs prin reducerea compușilor săi precum clorura de beriliu cu potasiu metalic sau sodiu, obținut prin electroliză.

În prezent, marea parte din cantitatea de beriliu este obținută prin reducerea fluorurii de beriliu cu magneziu purificat, magneziu obținut prin electroliză. În 2001, prețul pe piața americană pentru lingoul de beriliu era de aproximativ de 338 \$ livra (745\$ pe kilogram) [13]. Ecuația chimică pentru reacția cheie este:



Mineritul și producerea de beriliu sunt dominate de o companie americană. Această companie extrage minereul de beriliu, care conține minereu de bertrandită și care provine în mare parte de la depozitul companiei din Spor Mountain, Utah. Extragerea de minereu și celelalte procese de rafinare a beriliului sunt realizate într-o fabrică din nordul localității Delta, Utah.

În anul 1998, producția mondială de beriliu a fost de aproximativ 344 tone dintre care 243 t (71%) proveneau din minele și extracțiile din Statele Unite ale Americii. Din 2008, producția mondială de beriliu a scăzut oarecum, la o cantitate de aproximativ 200t, dintre care 176 t (88%) provin din Statele Unite [14].

Compuși

În compoziția sa chimică, beriliul manifestă exclusiv două stări de oxidare +2. Singura dovadă pentru valența mai mică a beriliului se găsește în solubilitatea metalului în BeCl_2 . Întinderea atomică mică asigură că ionul Be^{2+} polarizează conducând la un caracter covalent semnificativ în legătura beriliului.

Soluțiile din săruri de beriliu, ex. sulfat de beriliu și nitrat de beriliu, sunt acide din cauza hidrolozei ionului $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$:



Beriliul formează compuși binari cu multe non metale. Toți cei patru derivați halogenați sunt cunoscuți. BeF_2 prezintă o structură asemănătoare siliciului (cub cu fețe centrate), cu un colț comun cu tetraedrul BeF_4 . BeCl_2 și BeBr_2 au structuri în lanț cu vârfuri comune tetraedrice. Toți au faze gazoase monomerice lineare.

Oxidul de beriliu, BeO , este un solid alb, cu punct de topire ridicat, cu structură wurtzit și conductivitate termică la fel de ridicată cu a altor metale. BeO este amfoter

(capabil de reacție). Hidroxidul de beriliu, $\text{Be}(\text{OH})_2$ este greu solubil în apă și este amfoteric. Sărurile de beriliu se pot obține prin tratarea $\text{Be}(\text{OH})_2$ cu acid.

Sulfuratul, seleniura și telurura de beriliu prezintă structură de sfalerit.

Nitrura de beriliu, Be_3N_2 este un compus cu punct de topire ridicat care poate fi hidrolizat ușor. Azidul de beriliu, BeN_6 este cunoscut drept fosfidul de beriliu, Be_3P_2 are o structură similară cu Be_3N_2 .

Se cunosc câteva boruri de beriliu: Be_5B , Be_4B , Be_2B , BeB_2 , BeB_6 , BeB_{12} .

Carbura de beriliu, Be_2C , este un compus ceramic roșu cu punct de topire ridicat care reacționează cu apa și formează metanul. Nu a fost identificat niciun siliciu de beriliu.

Nitratul de beriliu de bază și acetatul de beriliu de bază prezintă structuri tetraedrice similare cu patru atomi de beriliu coordonați de către un ion central de oxid.

Aplicații

Beriliul se folosește în mare parte în aplicațiile militare, așadar informațiile despre acesta nu sunt ușor de obținut [15].

Ferestre de raze X



Figura I.2. Fereastra raze X din beriliu

O foiță de beriliu de formă pătrată montată într-un suport de oțel pentru a se folosi drept fereastră între camera de vid și un microscop cu raze X. Datorită numărului atomic scăzut, beriliul este foarte transparent la razele X.

Datorită numărului atomic scăzut și absorbției foarte scăzute pentru raze X, cea mai veche și încă cea mai importantă aplicație a beriliului este în domeniul ferestrelor de radiații pentru tuburile cu raze X. Măsurile extreme vizează puritatea și curățenia Be pentru a evita urmele în imaginile cu raze X. Foițe subțiri de beriliu sunt folosite drept ferestre detector pentru raze X iar absorbția extrem de scăzută minimizează efectele încălzirii cauzate de intensitatea ridicată, raze X cu energie scăzută tipice radiațiilor din sincrotron. Ferestrele pentru vid și tuburile de fascicule destinate experimentelor cu radiații în sincrotrone sunt manufacturate exclusiv din beriliu. În montajul științific pentru diverse studii privind emisia de raze X (ex. spectroscopia de dispersie a energiei cu raze X), suportul pentru probe este realizat de obicei din beriliu deoarece razele X emise au energii mult mai scăzute (~ 100 eV) decât razele X din majoritatea materialelor studiate [2].

Datorită numărului atomic scăzut, beriliul este aproape transparent pentru majoritatea particulelor energetice. Așadar este folosit la construirea nucleului din jurul regiunii de ciocnire în experimentele de ciocnirea particulelor. De notat că toate cele patru experimente principale din detector de la acceleratorul Large Hadron Collider (ALICE, ATLAS, CMS, LHCb) folosesc beriliu în interior (nucleu) [16].

De asemenea, multe experimente privind ciocnirile de particule de energie înaltă precum Large Hadron Collider, Tevatron, SLAC și altele conțin conducte principale din beriliu. Densitatea scăzută a beriliului permite particulelor rezultate în urma ciocnirilor să ajungă la detectorii din jur fără interacții semnificative, rigiditatea permițându-i să producă pe conducta principală un vid înalt pentru a minimaliza interacția cu gazele; stabilitatea termică îi permite să funcționeze corect la temperaturi de numai câteva grade peste zero absolut, iar natura diamagnetică nu îi permite să interfereze cu sistemele complexe cu magneți cu mai mulți poli folosite pentru a conduce și focaliza fasciculul de particule [17].

Aplicații mecanice

Datorită rigidității, greutateii ușoare și stabilității dimensionale la o scală largă de temperaturi, metalul beriliu este folosit pentru componente structurale ușoare în domeniul

apărării și în domeniul industriei aerospațiale pentru navele rapide, proiectilele de rachete, vehicule spațiale și sateliți folosiți în comunicare. Câteva rachete pe combustibil ușor folosesc ajutaje din beriliu pur [18] [19].

Beriliul este folosit ca agent în crearea aliajelor în producerea de beriliu-cupru, aliaj care conține până la 2.5% beriliu. Aliajele beriliu-cupru sunt folosite în multe aplicații datorită combinării proprietăților de conductivitate electrică și termică ridicată, rezistență și duritate ridicate, proprietăților nonmagnetice împreună cu rezistență bună la corodare și uzură. Aceste aplicații includ fabricarea electrozilor folosiți pentru sudarea electrică prin puncte, arcuri, unelte care nu produc scântei și contacte electrice.

Extraordinara rigiditate elastică a beriliului a condus la uzul extins al acestui metal în instrumentele de precizie, ex. sisteme giroscopice de ghidare inertă și în structura suporturilor pentru sisteme optice.

Beriliul a fost de asemenea utilizat pentru pistoalele Jason folosite pentru a curăța vopseaua de pe fuzelajele avioanelor. În acest caz, beriliul a fost utilizat în aliaj cu cuprul și folosit ca agent de întărire.

Oglinzi

Oglinzile din beriliu prezintă un interes particular. Oglinzile cu suprafață mare, frecvent întâlnite cu structură de fagure, se folosesc pentru sateliții meteorologici unde dimensiunile de stabilitate pe termen lung și de greutate scăzută sunt critice. Oglinzile mici de beriliu se folosesc în sistemele de ghidare optică și în sistemele de controlare a focului, ex. tancuri de luptă fabricate în Germania Leopard 1 și Leopard 2. În aceste sisteme, se cere o mișcare foarte rapidă a oglinzii care impune din nou masă mică și rigiditate ridicată. De obicei, oglinda din beriliu este acoperită cu electrozi placați cu nichel care pot fi mai ușor șlefuiți până se obține o finisare optică mai fină decât beriliul. Unele aplicații cer ca bucata de beriliu să fie polizată fără a fi acoperită. Acest tip de procedeu se aplică în mod particular funcționării criogenice unde dezechilibrele de dilatare termică pot cauza îndoirea stratului superficial.

Telescopul spațial James Webb va avea 18 secțiuni hexagonale din beriliu pentru ferestre. Deoarece JWST poate rezista unei temperaturi de 33K, oglinda este realizată din beriliu, capabilă să reziste unei temperaturi extrem de scăzute mult mai bine decât sticla. La astfel de temperaturi beriliul se contractă și se deformează mai puțin decât sticla – și

se menține mai uniform. Din același motiv, componentele optice ale telescopului spațial Spitzer sunt în întregime din metal – beriliu [20],[21].

O aplicație majoră mai veche a beriliului a fost dispozitivul de frânare al aeronavelor militare datorită durității sale, a punctului de topire ridicat și capacității extraordinare de disipare a căldurii. Considerentele de mediu au condus la substituirea lui cu alte metale [2].

Aplicații magnetice

Beriliul este un metal non magnetic. Prin urmare, instrumentele fabricate din beriliu sunt folosite în domeniul militar sau naval de către echipele care se ocupă cu artileria explozivă pentru a desfășura activități în sau în apropierea minelor navale deoarece aceste mine au de obicei fitile de amorsare magnetice. Se regăsește de asemenea în întreținerea și construirea materialelor pentru mașinile de imagistică a rezonanței magnetice (MRI).

Aplicații nucleare

Plăci subțiri sau folii de beriliu sunt folosite uneori în crearea armelor nucleare asemeni stratului exterior al miezului de plutoniu din fazele primare ale bombelor termonucleare, poziționat astfel încât să înconjoare materialul care fisionează. Aceste straturi de beriliu sunt buni reflectori de neutroni așa cum se comportă în reactoarele nucleare moderate de beriliu.

Beriliul este folosit de asemenea în mod obișnuit ca sursă de neutroni în experimentele realizate în cadrul laboratoarelor care necesită un număr relativ mic de neutroni (decât să se folosească un întreg reactor nuclear). În aceste experimente, o țintă de beriliu-9 este bombardată cu particule energetice alfa dintr-o sursă radioactivă. În cadrul reacției nucleare care se creează, nucleii de beriliu sunt transmutați în carbon-12, și se emite un neutron liber care călătorește în aproape aceeași direcție în care erau particulele alfa.

Uneori beriliul mai este folosit ca sursă de neutroni pentru armele nucleare, sursă în care beriliul este combinat cu un emițător de particule alfa, asemeni poloniu-210, radium-226 sau americium-241. Așa numitul inițiator de neutroni folosit la crearea bombelor atomice timpurii folosea o combinație de beriliu și poloniu.

Beriliul se folosește de asemenea și în reactorul de cercetare privind fuziunea nucleară JET și va fi folosit și în ITER pentru confectionarea primului perete care va fi în apropierea plasmă de fuziune[22]. De asemenea, acest metal se utilizează în fabricarea tecilor de combustibil nuclear utilizate în reactoarele de tip CANDU, datorită bunei combinații a proprietăților mecanice, chimice și nucleare.

Aplicații în domeniul acusticii

Caracteristicile beriliului (greutate scăzută și rigiditate ridicată) îl fac util ca material pentru realizarea traductoarelor de frecvență înaltă care convertesc energia electrică în unde de sunet. Până de curând, majoritatea difuzoarelor foloseau un aliaj de beriliu cu alte metale din cauza prețului prea mare al beriliului și a dificultății de formare. Aceste provocări, la care se adaugă înalta performanță a beriliului, au determinat câțiva producători să pretindă nejustificat folosirea beriliului pur. Câteva companii care comercializau produse audio au realizat difuzoare sau microfoane din beriliu pur. Deoarece de multe ori beriliul este mai costisitor decât titaniul, greu de prelucrat din cauza fragilității și toxic dacă este utilizat necorespunzător, aceste difuzoare sunt limitate uzului casnic, în aplicațiile audio și publice.

Aplicații electronice

Beriliul este un dopant de tipul p în semiconductoarele compuse III-V. Este folosit la scară largă în materiale precum GaAs, AlGaAs, InGaAs și InAlAs crescute prin epitaxie cu fascicul molecular (MBE).

În aplicațiile electronice critice, beriliul îndeplinește atât rolul de suport structural cât și de rezervor de căldură. Aplicația necesită de asemenea un coeficient de dilatare termică care se potrivește foarte bine substraturilor de alumina și sticlă polimidă. „E-materialele” care folosesc oxidul compozit beriliu-beriliu au fost create special pentru aceste aplicații electronice și prezintă avantajul suplimentar al coeficientului de dilatare termică care poate fi ajustat pentru a se potrivi diferitelor materiale din care este realizat substratul.

Oxidul de beriliu este util în multe aplicații care necesită proprietățile combinate ale unui izolator electric și ale unui excelent conducător termic, cu rezistență și duritate ridicate dar și un punct de topire ridicat. Oxidul de beriliu se utilizează adesea ca plăcuță izolatoare în tranzistorii de putere mare ai transmițătorilor de radiofrecvență [23].

Toxicitate

Gradul de toxicitate al beriliului depinde de durata, intensitatea și frecvența expunerii (caracteristici ale dozei) precum și de forma beriliului și modul de expunere (inhalație, cutanat, ingerare). Conform Agenției Internaționale pentru Cercetarea Cancerului (IARC), beriliul și compușii săi se regăsesc în categoria 1 a carcinogenelor; pot cauza cancerul atât animalelor cât și ființelor umane. Berilioza cronică este o boală pulmonară și granulomatoasă cauzată de expunerea la beriliu. Boala acută sub formă de pneumonie chimică a fost raportată prima dată în Europa în anul 1933 iar în Statele Unite ale Americii în anul 1943. Cazuri de berilioză cronică au fost descrise pentru prima dată în anul 1946 contactată de muncitorii care lucrau în fabricile de manufacturare a lămpilor fluorescente în Massachusetts. În multe cazuri, berilioza cronică produce sarcoidoza iar stabilirea unui diagnostic diferențial este adesea dificil de realizat. Ocazional a ucis muncitori care lucrau la proiectarea armelor nucleare, cum este Herbert Anderson.

Primii cercetători au gustat beriliul și diferiții compuși ai acestuia, testând astfel existența beriliului în funcție de cât de dulce este. Echipamentul modern de diagnosticare nu mai necesită această procedură extrem de riscantă și nu trebuie să existe nicio încercare de a ingera această substanță extrem de toxică. Beriliul și compușii săi trebuie mânuiți cu grijă deosebită și trebuie luate măsuri speciale de siguranță atunci când se întreprind acțiuni care ar putea avea drept rezultat eliberarea de praf de beriliu (poate apărea cancerul pulmonar ca rezultat al expunerii prelungite la praful de beriliu). Deși utilizarea compușilor de beriliu în tuburile cu lumină fluorescentă a fost întreruptă începând cu anul 1949, există însă potențial pentru expunerea la beriliu în cadrul industriilor nucleare și aerospațiale, în rafinarea metalului beriliu și topirea aliajelor pe bază de beriliu, manufacturarea dispozitivelor electronice și mânuirea altor materiale care conțin beriliu[24].

Recent, a fost realizat cu succes un test pentru a verifica concentrația de beriliu în aer și pe suprafețe, publicat ca standard internațional de acord voluntar (ASTM D7202; www.astm.org). Procedura utilizează diflorură de amoniu diluată pentru dizolvarea și detectarea fluorescentă a legăturii de beriliu în hidroxibenzochinolina sulfonată, permițând detectarea de până la 100 de ori mai mică decât limita recomandată pentru

concentrația de beriliu la locul de muncă. Fluorescența crește odată cu creșterea concentrației de beriliu. Noua procedură a fost testată cu succes pe o varietate de suprafețe și este eficientă în dizolvarea și ultra detectarea urmelor de oxid de beriliu refractar și de beriliu silicic. (ASTM D7458).

I.2. Carbon

Carbonul este elementul chimic reprezentat prin simbolul C și are numărul atomic 6. Membru al grupei 14 în tabelul periodic al elementelor, carbonul este non metalic și tetravalent – având patru electroni care pot forma legături chimice covalente. Există trei izotopi care se formează natural, ^{12}C and ^{13}C stabili, în timp ce ^{14}C este radioactiv, descompunându-se cu un timp de înjumătățire care durează aproximativ 5730 de ani [25]. Carbonul este unul dintre puținele elemente cunoscute din antichitate. Denumirea acestuia provine din limba latină, *carbo*, cărbune.

Denumirea din limba engleză *carbon*, provine din latinescul *carbo*, care înseamnă cărbune și mangal și tot din latină provine și denumirea din limba franceză *charbon*, însemnând mangal. În limbile germană, olandeză și daneză, denumirile atribuite carbonului sunt *kohlenstoff*, *koolstof* și *kulstof*, însemnând literal substanță de cărbune. Carbonul a fost descoperit în preistorie și a fost cunoscut la începuturile civilizației umane sub formele de funingine și mangal. Diamantele au fost cunoscute în China probabil la începutul anilor 2500 î.H., în timp ce carbonul sub formă de mangal a apărut în jurul perioadei romane prin aceleași metode chimice cum apare și astăzi, încălzind lemnul așezat sub formă de piramidă, acoperită cu lut pentru a elimina aerul.

În anul 1722, chimistul René Antoine Ferchault de Réaumur a demonstrat că fierul poate fi transformat în oțel prin absorbirea unei substanțe, acum cunoscută ca fiind carbon. Tot în acest an, Antoine Lavoisier a demonstrat că diamantele sunt o formă a carbonului, arzând probe de carbon și de diamant și apoi a demonstrat că niciunul nu produce apă și că ambele au eliberat aceeași cantitate de dioxid de carbon per gram. Carl Wilhelm Scheele a demonstrat că grafitul, considerat o formă a plumbului, era de fapt un tip de carbon. Apoi, în anul 1786, cercetătorii de origine franceză Claude Louis Berthollet, Gaspard Monge și C. A. Vandermonde au demonstrat că această substanță

este carbon. În articolele publicate au propus denumirea de carbon (în limba latină carbonum). În anul 1789, Antoine Lavoisier a notat carbonul ca element în manualul său. În anul 1985, a fost descoperit un nou alotrop al carbonului, fullerenele, forme nanostructurale precum dom geodezic și nanotuburi. În anul 1996, descoperirea fullerinelor de către cei trei cercetători Curl, Kroto și Smalley a fost recompensată cu acordarea premiului Nobel pentru chimie.

Există câteva forme alotropice de carbon dintre care, cele mai cunoscute sunt grafitul, diamantul și carbonul amorf. Proprietățile fizice ale carbonului variază foarte mult în funcție de forma alotropică. De exemplu, diamantul este extrem de transparent în timp ce grafitul este opac și de culoare neagră. Diamantul se numără printre cele mai dure materiale cunoscute în timp ce grafitul este suficient de moale încât să lase o dungă pe hârtie (de aici și denumirea dată în limba greacă, care înseamnă „a scrie”). Diamantul este caracterizat prin conductivitate electrică scăzută spre deosebire de grafit care este un foarte bun conductor. În condiții normale, diamantul prezintă cea mai ridicată conductivitate termică dintre toate materialele cunoscute. În condiții normale, toate formele alotropice sunt solide dar grafitul este cel mai stabil din punct de vedere termodinamic.

Toate formele de carbon sunt foarte stabile, necesitând temperatură ridicată pentru a intra în reacție chiar și cu oxigenul. Cea mai comună stare de oxidare a carbonului în compușii anorganici este +4, în timp ce +2 se regăsește în monoxidul de carbon și alte complexe de tranziție metal-carbon. Cele mai mari surse de carbon anorganic sunt calcarul, dolomitul și dioxidul de carbon dar cantitățile semnificative apar în depozitele organice de cărbune, turbă, ulei și clatrat (metan). Carbonul este elementul care formează cei mai mulți compuși, având aproximativ zece milioane de compuși organici puri descriși până în prezent, reprezentând o mică parte dintre compușii care pot apărea teoretic în condiții standard.

Carbonul constituie cel de-al cincisprezecelea element regăsit din abundență în scoarța Pământului și al patrulea din Univers după masă, pe primele locuri aflându-se hidrogenul, heliul și oxigenul. Acest element este prezent în toate formele de viață cunoscute iar în corpul uman carbonul este al doilea element foarte abundent prin masă (aproximativ 18.5%) după oxigen. Acest excedent, împreună cu diversitatea unică a

compușilor organici și abilitatea lor neobișnuită de a forma polimeri la temperaturi obișnuite pe Pământ, transformă acest element în baza chimică a tuturor formelor de viață cunoscute.

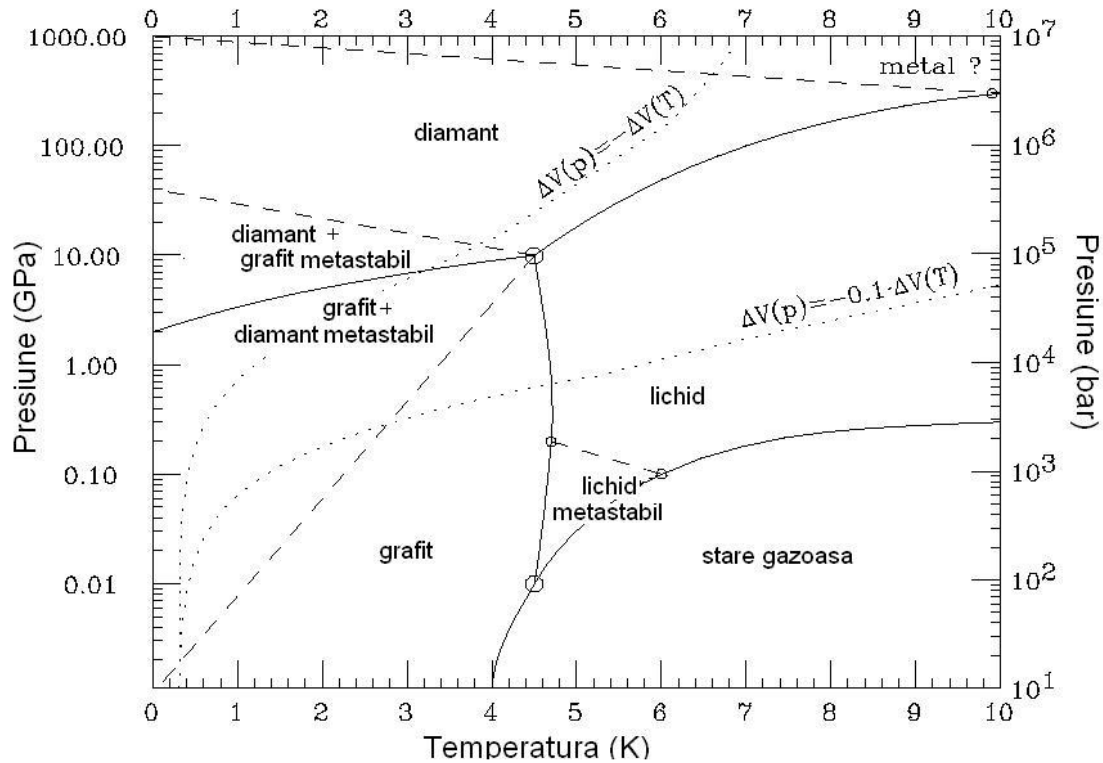


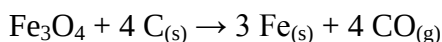
Figura I.3. Diagrama de fază a carbonului

Diferitele forme sau alotropicele carbonului includ cea mai dură materie care apare în mod natural, diamantul, dar totodată și una dintre cele mai moi, grafitul. Mai mult, are o infinitate de legături cu alți atomi mici, inclusiv alți atomi de carbon și este capabil să formeze multiple legături covalente stabile cu astfel de atomi. Ca rezultat, carbonul este cunoscut pentru formarea a aproximativ zece milioane de compuși diferiți, cei mai mulți dintre toți compușii chimici. De asemenea, carbonul are cel mai ridicat punct de topire și de sublimare dintre toate elementele. La presiune atmosferică nu are punct de topire iar punctul său triplu este la 10.8 ± 0.2 MPa și 4600 ± 300 K, așadar sublimează la aproximativ 3900K [26].

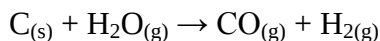
Carbonul sublimează în arc electric care are o temperatură de aproximativ 5800K. Așadar, indiferent de forma alotropică, carbonul rămâne solid la temperaturi mai ridicate decât cele ale metalelor cu cel mai ridicat punct de topire precum wolfram sau reniu. Deși

din punct de vedere termodinamic este predispus la oxidare, carbonul rezistă mai eficient oxidării spre deosebire de elemente precum fier sau cupru, care la temperatura camerei constituie agenți de reducere mai slabi.

Compușii carbonului formează baza tuturor formelor de viață cunoscute pe Pământ iar ciclul carbon-nitrogen furnizează o parte din energia produsă de Soare și alte stele. Deși formează o varietate extraordinară de compuși, în condiții normale majoritatea formelor de carbon nu intră în reacție. La temperatură și presiune normale rezistă tuturor oxidanților dintre cei mai puternici. Carbonul nu intră în reacție cu acidul sulfuric, acidul clorhidric, clorura sau orice alcal. La temperaturi ridicate, carbonul intră în reacție cu oxigenul, formând oxizi de carbon și reduce oxizii metalici precum oxidul de fier la metal. Această reacție exotermă se folosește în industria metalurgică pentru a controla conținutul de carbon al oțelului:



cu sulf pentru a forma sulfura de carbon și cu abur în reacția cărbune-gaz:



La temperaturi ridicate, carbonul se combină cu câteva metale pentru a forma carburi metalice, precum carbura de fier și cea de wolfram, folosită cu precădere ca abraziv și pentru confecționarea vârfurilor dure ale uneltelor folosite pentru tăiere.

Grafenul pare să fie cel mai puternic material care a fost testat vreodată [27]. Însă procesul de separare a acestuia de grafit necesită o îmbunătățire tehnologică înainte de a deveni suficient de profitabil pentru a fi folosit în procesele industriale.

Forme alotropice

Sistemul formelor alotropice ale carbonului acoperă o gamă de extreme:

Tabelul I.1 Sistemul formelor alotropice ale carbonului

Diamantul nanocristalin sintetic este cel mai dur material cunoscut.	Grafitul este unul dintre cele mai moi materiale cunoscute.
Diamantul este abrazivul suprem.	Grafitul este un lubrifiant foarte bun.
Diamantul este un izolator electric excelent.	Grafitul este conductor electric.