

PACS: 78.30.-j, 61.43.Er, 68.35.-p

## VOLFRAM ƏSASLI Co BİRLƏŞMƏSİNDƏ İON ŞÜALANMANIN TƏSİRİ ALTINDA SƏRBƏST KARBON RABİTƏLƏRİNİN DEQREDASIYA XÜSUSİYYƏTLƏRİ

A.H.VƏLİZADƏ

*Elm və Təhsil Nazirliyi, Radiasiya Problemləri İnstitutu  
AZ1143, Bakı ş., B. Vahabzadə küç., 9  
aygul.veli.1996@gmail.com*

Daxil olub: 06.01.2023  
Çapa verilib: 16.03.2023

Açar sözlər: WC/Co birləşməsi, səth morfologiyası, Raman spektroskopiyası, amorfizasiya, monoklinik və ortorombik faza.

### REFERAT

Tədqiqat işində WC/Co birləşməsi 167 MeV enerjili Xe ionları ilə otaq temperaturunda şüalanmadan sonra səth morfologiyasında kimyəvi rabitələrin təbiəti, sərbəst və struktur daxili karbon atomlarının formalaşdığı amorfizasiya mexanizmi Raman spektroskopiyası metodu ilə öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, WC/Co birləşməsinin aktiv səthi sərbəst oksigen atomları ilə zəif kimyəvi qarşılıqlı təsiri WO fazasının monoklinik və ortorombik strukturlarını yaradır.

### GİRİŞ

Nüvə texnologiyaları sahəsində aparılan elmi tədqiqat işləri göstərir ki, gələcəyin enerji tələbatı məhz nüvə araşdırmaları ilə bağlıdır. Radiasiya materialşünaslığının fundamental tədqiqatlarının əsas problemlərindən biri radiasiyaya dayanıqlı nüvə materiallarının alınması və onlar üzərində müxtəlif enerji və intensivlikli şüalanma effektlərinin tədqiq edilməsidir. Tədqiqat nüvə reaktorlarında və atom elektrik stansiyalarında plazma üzvlüklü komponentlər yüksək enerjili zərəcəklərin intensivliyinə, hidrogen izotoplarının və helium ionlarının şüalanmasına məruz qalır [1-4]. Plazma üzvlüklü komponentlər üçün müxtəlif materiallar tədqiq olunmaqdadır. Müxtəlif materiallar sırasında ilk növbədə yüksək temperatura davamlı, oksidləşmə müqaviməti yüksək olan karbon əsaslı materiallar və volframın karbid əsaslı birləşmələri ən perspektivli materiallar hesab olunur. Dünyanın müxtəlif tədqiqat mərkəzlərində istifadə olunan nüvə qurğularında termofiziki xassələrinə və sintez metodunun sadə olmasına görə karbon əsaslı material daha geniş istifadə olunur [1,5-8]. Volfram yüksək ərimə temperaturuna malik olması, aşağı eroziyaya və hidrogen izotopunun absorbsiya qabiliyyətinin aşağı olması səbəbindən termonüvə təcrübə reaktorlarında və gələcək nüvə qurğuların-

da plazma üzvlüklü material olaraq qəbul olunmuşdur. Bununla belə, karbon əsaslı materialların aşınması, reaktorların divarlarında sərbəst karbon aşqarlarının çökməsinə gətirib çıxarır və yüksək atom kütləsi olan volfram divarlarında əlavə aşqarların olması plazma mühitinin tədqiqi üçün çox vacibdir [9-10]. Beləliklə, yüksək zərrəcik intensivliyi və yüksək istilik yükü olan bir mühitdən plazma üzvlüklü materiallara dair təcrübə məlumatlarının toplanması və divarlarının üzərində sərbəst karbon aşqarlarının öyrənilməsi, qarşılıqlı təsir araşdırılması tədqiqat işinin əsas mahiyyətini təşkil edir.

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

WC+6%Co birləşməsi təcrübələr üçün diametri 5.2mm, qalınlığı 2mm olan təbəqə şəklində hazırlanmışdır. Təbəqənin üzərindəki oksid qatı üzvi birləşmələrdən tamamilə təmizlənmişdir. Tədqiqat nümunələrinin şüalandırılması Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun, Nüvə Reaksiyaları Lobaratoriyasının İC-100 siklotronunda 167MeV enerjili, Xe ionları ilə otaq temperaturunda yerinə yetirilmişdir. Raman spektroskopik tədqiqatlar NTEGRA Spectra PNL (SNOM-spectrometry) cihazında yerinə yetirilmişdir.

## NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

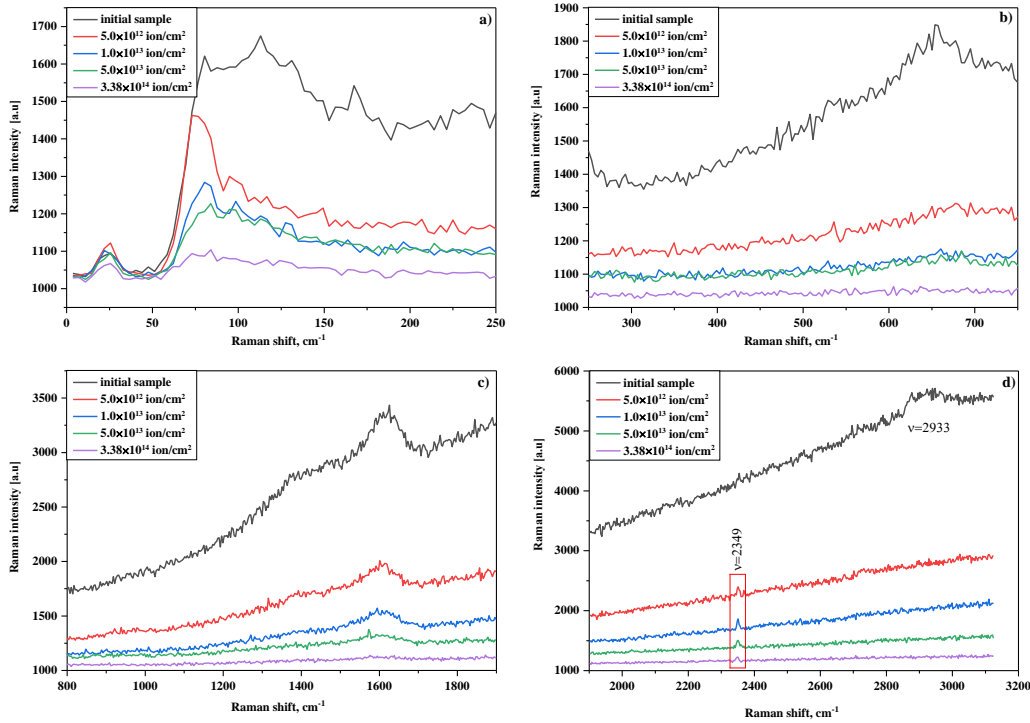
Yerinə yetirilmiş eksperimental tədqiqatlar da, birləşmənin kristallik struktur və tipi müəyyən olunmuşdur [11-13]. Romboedrik fəza quruluşu WC birləşməsinin elementar qəfəs zənciri üç volfram və üç karbon atomundan ibarətdir. Kristallik birləşmədə 27, 628, 1530 və  $2349\text{sm}^{-1}$  intensiv və  $1488\text{sm}^{-1}$ -də zəif Raman sürüşmələrin müşahidə olunmuşdur (Şəkil 1). Kristallik strukturunda atomlar arası yüksək nizamlılığın saxlandığı WC+6%Co birləşməsində W-C, C-C, C-Co, Co-Co və W-Co kimyəvi rabitələrdə dislokasiya xarakterli sürüşmə baş verir [14-19]. Eksperimental tədqiqatlar göstərir ki, vahid zəncirdə sayın artması karbon atomunun sayını azaldır ki, nəticədə kristallik anizotropiyanın yaranması meydana çıxır.

Amorfizasiya mexanizminin təhlili üçün ən uyğun metodlardan biri Raman spektroskopiyasıdır. WC+6%Co birləşməsində C-C kimyəvi rabitənin deqredasiyası səbəbindən  $E_{2g}$  mərkəzli  $\Gamma$ -nöqtəli və  $A_{1g}$  mərkəzli K-nöqtəli fononların rəqsi hərəkəti haqqında geniş məlumat əldə etmək mümkündür. Raman spektroskopik tədqiqatlar kimyəvi rabitələrin nümunənin səthindən dərinliyinə nüfuz

etmə vəziyyətindən asılı olaraq dəyişməsinə, nano ölçülü qrafen hissəcikləri üçün  $100\text{nm}$ -ə qədər ətraflı xarakterizə etməyə imkan yaradır.

Şüalanmamış və müxtəlif intensivliklərdə şüalanmış WC+6%Co nümunələrinin Raman spektrləri Şəkil 1-də göstərilmişdir. Karbon tərkibli materialların Raman spektrində G, D və 2D zolaqları kimi təyin olunan üç əsas xüsusiyyəti (bir çox digərləri arasında dəqiq karbon vəziyyəti) mövcuddur. G zolağı  $sp^2$  hibridləşmə ilə bağlı karbon atomlarının müstəvidə hərəkətlər, D zolağı isə struktur defektlərinin mövcudluğunu təyin edən kənar hərəkətlərlə bağlıdır.

2D zolağı D piklərindən sonra formalaşan və G zolağı ilə birlikdə nizamlı karbonabənzər strukturların Raman spektrində meydana çıxır. Şüalanmamış nümunənin spektrində G zolağı  $1613\text{sm}^{-1}$ -də, 2D Raman xətti  $2714\text{sm}^{-1}$ -də və nizamsız karbon rabitələri D-zolağının  $1372\text{sm}^{-1}$ -də müşahidə olunur.  $1650\text{sm}^{-1} - 2650\text{sm}^{-1}$  spektral bölgənin bütün Raman xüsusiyyətləri karbonabənzər strukturlar üçün xarakterikdir. G-zolağının D-zolağına nisbətən yüksək intensivliyinə əsasən demək olar ki, şüalanmamış materialda nizamlı karbon fazası səth təbəqəsində mövcuddur.



Şəkil 1

Volfram əsaslı Co birləşməsində ion şüalanmanın təsiri altında Raman spektrləri.

D-zolağının görünüşü ilə təsdiqlənən defektlərin olması karbon matrisində yayılmış təsadüfi W və Co atomlarının olması və əsasən WC fazası ilə təmasda olan karbon atomlarının sərhədi ilə bağlıdır. Bütün Raman spektrlərində mərkəzi  $98\text{sm}^{-1}$  olan aşağı tezlikli bölgədə yüksək intensivlikli, geniş yayılmış zolaq müşahidə olunur. Raman lazerinin yaxınlığında güclü fonun təsiri və mövcud spektrin kəsilməsi “həqiqi olmayan pikin” yaranmasına gətirib çıxarır. Təəssüf ki,  $\text{WO}_3$  və C-də burulmuş ikiqatlı karbonşəkili, müxtəlif qəfəsli vibrasiya rejimləri həmin intervalda öz xarakterik xətlərinə malikdir. Buna baxmayaraq, göstərilən fazaların hər ikisi tədqiq olunan nümunənin Raman spektrlərində aşağı tezlikli regiondan başqa spektral xüsusiyyətlərə malikdir.  $\text{WO}_3$ -ün ən xarakterik piki (həm monoklinik, həm də ortorombik faza),  $50\text{-}300\text{sm}^{-1}$  bölgəsindən kənarda  $808\text{sm}^{-1}$  səviyyəsindədir. Bükülmüş ikiqatlı karbon, əsas ZO rejimində ((Z) “müstəvidən kənar”, (O) “optik”),  $815\text{sm}^{-1}$  tezliyində yerləşir.

Şüalanmayan nümunənin spektrində  $5.0 \times 10^{12}\text{ion/sm}^2$ -ə qədər şüalanma zamanı ikiyə bölünməyə meyilli olan  $814\text{sm}^{-1}$ -də mərkəzləşdirilmiş zolaq görünə bilər (Şəkil1). Adətən bükülmüş ikiqatlı karbon D və G diapazonu arasında yerləşən  $1475\text{sm}^{-1}$  zirvəsində, karbon təbəqələri arasında qarşılıqlı hərəkət nəticəsində yaranan fırlanma rejiminə aid edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zolaqların intensivliyi kifayət qədər aşağı olduğundan, mərhələlərin hər ikisi temperatura bağlı hesab olunmalıdır.

Şüalanma zamanı spektrlərin  $1475\text{sm}^{-1}$  və  $815\text{sm}^{-1}$  rejimlərinin eyni vaxtda yoxa çıxması, ən kiçik intensivlikdə G ( $1613\text{sm}^{-1}$ ;  $5.0 \times 10^{12}\text{ion/sm}^2$ ) rejiminin intensivliyinin sürətlə azalması ilə müşayiət olunur. Beləliklə, görünür ki, karbon növlərinin amorflaşmasına şüalanmanın təsiri nizamlı karbonabənzər fazada rabitələrin qırılması ilə

başlayır. D ( $1372\text{sm}^{-1}$ ) və 2D ( $2714\text{sm}^{-1}$ ) rejimləri daha yüksək intensivliklərdə ( $5.0 \times 10^{13}\text{ion/sm}^2$ ) müşahidə olunmur. Beləliklə, daha yüksək intensivliklərdə digər növ atomları (W və Co) əhatə edən karbon fazası daha da böyük təsirə məruz qalır. Ən yüksək intensivlikdə ( $3.83 \times 10^{14}\text{ion/sm}^2$ ) WC+6%Co nümunəsinin spektri səthdə karbon fazasının tam amorfizasiyasını aydın göstərir.

Təqdim olunan spektrdə şüalanmayan nümunənin səthində oksidləşmə səviyyəsini göstərən bir çox spektral xüsusiyyətlər müşahidə olunur. Raman sürüşməsinin  $98\text{sm}^{-1}$  və  $535\text{sm}^{-1}$  qiymətlərində W-O-W rabitəsinin uzununa rəqsləri təyin olunmuşdur.  $948\text{sm}^{-1}$  Raman sürüşməsi simmetrik  $\nu(\text{W}=\text{O})$  uzununa rəqsləri xarakterizə edir. Volf-ram və oksigen atomları arasındakı kimyəvi rabitələr şüalanma zamanı qırılmağa başlayır ki, bu zaman  $948\text{sm}^{-1}$  zolağının intensivliyinin azalması və  $5.0 \times 10^{12}\text{ion/sm}^2$  intensivliyində Raman spektrindən  $220\text{sm}^{-1}$  və  $535\text{sm}^{-1}$  zolaqlarının yox olması müşahidə olunur. Səthin tam deoksidləşməsi WC+6%Co nümunəsinin spektrlərində tədqiq edilmiş və şüalanmanın ən yüksək qiymətlərində ( $5.0 \times 10^{13}\text{ion/sm}^2$  və  $3.83 \times 10^{14}\text{ion/sm}^2$ ) aydın görünür.

## NƏTİCƏ

Müxtəlif metodlarla WC+6%Co birləşməsində  $167\text{MeV}$  enerjili  $^{132}\text{Xe}$  ionları ilə şüalanmadan sonra (şüalanma intensivliyindən asılı olaraq) struktur dəyişməsi yaranır. Yüksək enerjili sürətli ağır ionların  $3.83 \times 10^{14}\text{ion/sm}^2$  intensivliyi WC+6%Co birləşməsinin səthində struktur defektlər və lokal amorflaşma izləri yaradır. Eyni zamanda şüalanma nəticəsində enerji paylanması müxtəlif daxili defekt paketinin əmələ gəlməsinə və yenidən formalaşmasına səbəb olmuşdur.

1. J.Linke, F.Escourbiac, I.V.Mazul, R.Nygren, M.R.Èodig, J.Schlosser, S.Suzuki. *High heat flux testing of plasma facing materials and components - Status and perspectives for ITER related activities*, *Journal of Nuclear Materials*, **367-370** (2007) 1422-1431.
2. M.Shimada, R.Pitts, A.Loarte, D.J.Campbell, M.Sugihara, V.Mukhovatov, A.Kukushkin,

V.Chuyanov. Influence of irradiation with low-energy helium ions on graphite and tungsten for fusion applications, *Journal of Nuclear Materials*, **390-391** (2005) 282.

3. M.Shimada, A.E.Costly, G.Federici, K.Ioki, A.S.Kukushkin, V.Mukhovatov, A.Polevoi, M.Sugihara. *Overview of goals and performance of ITER and strategy for plasma-wall interaction*

- investigation, *Journal of Nuclear Materials*, **337-339** (2005) 808-815.
4. G.D.Temmerman, J. J.Zielinski, H. van der Meiden, W.Melissen, J.Rapp, *Production of high transient heat and particle fluxes in a linear plasma device*, *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) 081502.
  5. P.B.Wright, J.W.Davis, R.G.Macaulay-Newcombe, C.G.Hamilton, A.A.Haasz. *Chemical erosion of DIII-D divertor tile specimens*, *Journal of Nuclear Materials*, **313-316** (2003)158-162.
  6. S.S.Khirwadkar, K.P.Singh, Y.Patil, M.S.Khan, J.J.U.Buch, A.Patel, S.Tripathi, P.M.Jaman, L.Rangaraj, C.Divakar. *Fabrication and characterization of tungsten and graphite based PFC for divertor target elements of ITER like tokamak application*, *Fusion Engineering and Design*, **86** (2011)1736-1740.
  7. M. Kwon, Y.K.Oh, H.L.Yang, H.K.Na, Y.S.Kim, J.G.Kwak, W.C.Kim *et al. Overview of KSTAR initial operation*, *Nuclear Fusion*, **51** (2011) 094006.
  8. S.J.Yanga *et al. Influence of H<sup>+</sup> ion irradiation on the surface and microstructural changes of a nuclear graphite*, *Fusion Engineering and Design*, **87** (2012) 344-351.
  9. V.K.Alimov, B.Tyburska-PĚuschel, S.Lindig, Y.Hatano, M.Balden, J.Roth, K.Isobe, M.Matsuyama, T.Yamanishi, *Temperature dependence of surface morphology and deuterium retention in polycrystalline ITER-grade tungsten exposed to low-energy, high-flux D plasma*. *Journal of Nuclear Materials*, **420** (2012) 519-524.
  10. W.M.Shu, K.Isobe, T.Yamanishi. *Temperature dependence of blistering and deuterium retention in tungsten exposed to high-flux and low-energy deuterium plasma*, *Fusion Engineering and Design*, **83** (2008) 1044-1048.
  11. M.N. Mirzayev, L.Slavov, A.Donkov, D.Neov, E.Popov, E.Demir, I.Genov, B.Abdurakhimov, A.Vladescu, S.Biira, T.Karaman, Z.Sharipov, A.Doroshkevich, D.Mirzayeva, I.Mustafayev, H.Mahmudov, M.Belova, F.Mamedov, T.Thang, M.Stef, C.Mita. *Effects of neutron irradiation at different fluencies on nanosized anatase titanium dioxide*, *Radiation Physics and Chemistry*, **194** (2022) 109988.
  12. M.N.Mirzayev, A.A.Donkov, E.A.Popov, E.Demir, S.H.Jabarov, L.S.Chkhartishvili, S.A.Adejo, A.S.Doroshkevich, A.A.Sidorin, A.G.Asadov, T.T.Thabethe, M.U.Khandaker, S.Alamri, H.Osman, A.V.Trukhanov, S.V.Trukhanov. *Modeling and X-ray Analysis of Defect Nanoclusters Formation in B<sub>4</sub>C under Ion Irradiation*, *Nanomaterials*, **12** (2022) 2644.
  13. E.Demir, E.Popov, M.Mirzayev, L.Slavov, D.Neov, A.Donkov, K.Siemek, T.Vershinina, I.Genov, A.Beskrovnyi, V.Skuratov, K.Krezhov, P.Horodek, F.Mamedov, A.Valizade, Ö.Vural. *Effects of swift heavy ions at different fluencies on WC-6Co hard metal alloy*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **106** (2022) 105865.
  14. A.S.Doroshkevich, A.Lyubchyk, B.L.Oksengendler, T.Yu.Zelenyak, N.O.Appazov, A.K.Kirillov, T.A.Vasilenko, A.A.Tatarinova, O.O.Gorban, V.I.Bodnarchuk, N.N.Nikiforova, M.Balasoiu, D.M.Mardare, C.Mita, D.Luca, M.N. Mirzayev, A.A.Nabiyev, E.P.Popov, A.Stanculescu, T.E.Konstantinova, Y.V.Aleksiyayenak. *Electric Energy Storage Effect in Hydrated ZrO<sub>2</sub>-Nanostructured System*, *Nanomaterials*, **12** (2022) 1783.
  15. D.Neov, L.Slavov, A.A.Donkov, M.N.Mirzayev, E.Popov, E.Demir, K.Siemek, N.Djourelou, V.A.Turchenko, Z.A.Sharipov, P.Horodek, A.I.Beskrovnyi, A.H.Valizade, O.A.Samedov, A.Vladescu, K.Krezhov, I.Felicia. *Structural study of W<sub>2</sub>B obtained via mechanical alloying of W, B<sub>4</sub>C, TiC and graphite before and after He ions irradiation*, *Nuclear Materials and Energy*, **31** (2022) 101201.
  16. D.R.Belichko, T.E.Konstantinova, G.K.Volkova, M.N.Mirzayev, A.V.Maletsky, V.V.Burkhovetskiy, A.S.Doroskevich, C.Mita, D.M.Mardare, B.Janiska, A.A.Nabiyev, A.I.Lyubchyk, A.A.Tatarinova, E.Popov. *Effects of YSZ ceramics doping with silica and alumina on its structure and properties*, *Materials Chemistry and Physics*, **287** (2022) 126237.
  17. T.T.Thabethe, S.A.Adejo, M.N.Mirzayev, V.A.Skuratov, E.G.Njoroge, O.S.Odutmowo, T.T.Hlatshwayo. *The effects of 167 MeV Xe<sup>26+</sup> swift heavy ions irradiation on chemical vapour deposited silicon carbide*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **527** (2022) 58-64.
  18. F.G.Agayev, A.V.Trukhanov, S.V.Trukhanov, S.H.Jabarov, E.L.Trukhanova, G.Sh.Ayyubova, M.N.Mirzayev, D.A.Vinnik, A.L.Kozlovskiy, M.V.Zdorovets, A.S.B.Sombra, Di.Zhou, R.B.Jotania, C.Singh, An.V.Trukhanov. *Crystal structure, magnetic properties and thermal behavior of BaFe<sub>11.9</sub>In<sub>0.1</sub>O<sub>19</sub> ferrite*, *Physica Status Solidi (b)*, **259** (2022) 2100655.

19. A.A.Donkov, E.P.Popov, Z.A.Sharipov, M.N.Mirzayev, A.Olejniczak, K.Siemek, P.Horodek. *Numerical study of graphene protective properties for copper, iron, or tungsten substrates under different types of irradiation (proton, alpha particles, and particle clusters), AIP Conference Proceedings, 2551 (1) (2022) 030001.*

**DEGRADATION CHARACTERISTICS OF FREE CARBON BONDS UNDER THE INFLUENCE OF ION IRRADIATION IN TUNGSTEN-BASED Co COMPOUND**

**H.VALIZADE**

The nature of chemical bonds in the surface morphology of the WC/Co compound after irradiation with 167MeV energy Xe ions at room temperature and the amorphization mechanism formed by free and internal carbon atoms were studied by Raman spectroscopy. It was determined that the weak chemical interaction of the active surface of the WC/Co compound with free oxygen atoms creates monoclinic and orthorhombic structures of the WO phase.

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕГРАДАЦИИ СВОБОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ В СОЕДИНЕНИИ Co НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА**

**A.X.ВАЛИЗАДЕ**

Методом Рамановской спектроскопии изучалась природа химических связей в поверхности морфологии соединения WC/Co после облучения ионами Хе с энергией 167МэВ при комнатной температуре, а также механизм аморфизации, образованный свободными и внутренними атомами углерода. Было выяснено, что слабое химическое взаимодействие активной поверхности соединения WC/Co со свободными атомами кислорода создает моноклинную и орторомбическую структуры фазы WO.