

PACS: 29.20.dg, 29.27.Ac, 68.37.Ps, 78.30.-j, 61.05.cp

## AĞIR İONLARLA ŞÜALANDIRILMIŞ (SS GRADE 321) +B<sub>4</sub>C+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BİRLƏŞMƏSİNİN ATOM DİNAMİKASININ ÖYRƏNİLMƏSİ

M.N. Mirzəyev<sup>1,2</sup>, B.A. Skuratov<sup>2</sup>, E. Demir<sup>3</sup>, N.V. Tiep<sup>2</sup>, E.B. Əsgərov<sup>2,4</sup>, S.H. Cabarov<sup>5</sup>,  
X.F. Məmmədov<sup>1</sup>, R.N. Mehdiyeva<sup>1</sup>, A.B. Tuğrul<sup>3</sup>, R.Q. Qəribov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>AMEA, Radiasiya Problemləri İnstitutu,

<sup>2</sup>Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutu,

<sup>3</sup>İstanbul Texniki Universiteti,

<sup>4</sup>Milli Nüvə Tədqiqatları Mərkəzi,

<sup>5</sup>AMEA, Fizika İnstitutu,

[matlab@jinr.ru](mailto:matlab@jinr.ru)

**Xülasə:** Təqdim olunan işdə müasir APS (Air Plasma Spray) metodu əsasında sintez olunmuş və paslanmayan polad (SS GRADE 321) altlığı üzərinə bor-karbid (B<sub>4</sub>C) ilə alminium oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) birləşməsinin müxtəlif konsentrasiyalarda çökdürülmüş 200 mkm qalınlıqlı təbəqəsi 167 MeV enerjili,  $\Phi=10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>.san intensivlikli Xe ionları ilə şüalandırıldıqdan sonra səth morfolojiyası və Raman effektləri tədqiq olunmuşdur. Səth morfolojiyasında müfəviq dinamikasının müşahidə olunmamasına baxmayaraq, Raman spektrlərində dəyişmələr hiss olunur. Məlum qurluş strukturlarına malik (SS GRADE 321, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) birləşmələrinin üçlü halda yaratdığı qurluş strukturu ağır ionlarla şüalandırıldıqdan sonra müqayisəli təhlili aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, (B<sub>4</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) konsentrasiyadan aslı olaraq Raman dubletlərində deqredasiya baş verir.

**Açar sözlər:** SS GRADE 321, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ağır ionlarla şüalandırma, raman effektləri.

### 1. Giriş

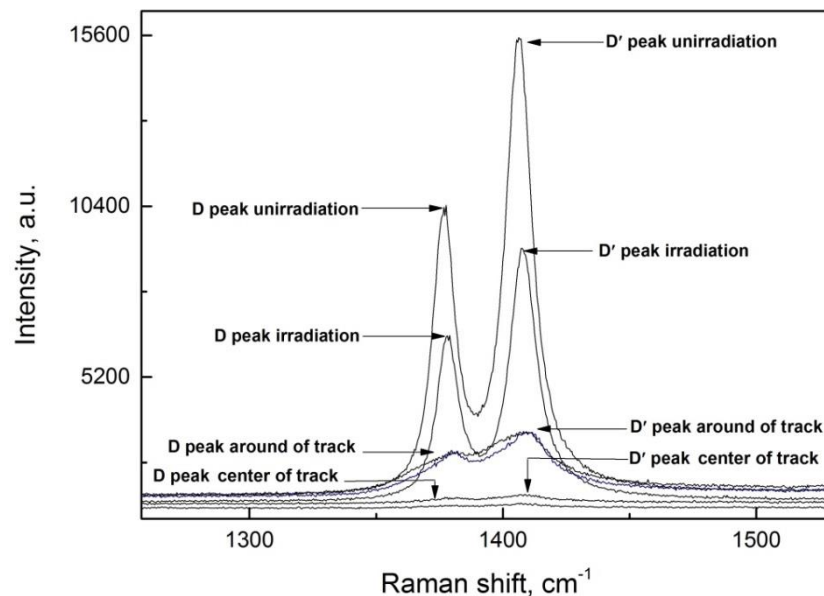
Materialşünaslıq və radiyasiya materialşünaslığı istiqamətində son zamanlar bor tərkibli BSi<sub>n</sub>, B<sub>n</sub>C, SiBC, BC-ZrC, ZrC+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və BSi-ZrC birləşmələri nüvə texnologiyalarında geniş istifadə olunmaqdadır [1-5]. Borun karbon atomları ilə əmələ gətirdiyi müxtəlif konsentrasiyalarda birləşmələrindən fərqli olaraq B<sub>4</sub>C bir sıra üstün fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə nüvə texnologiyalarında daha çox neytron uducuların hazırlanması və birinci istinad divarında üzlük qatının hazırlanması üçün geniş tədqiq olunur [6-11]. Həmçinin neytron mənbəyə malik radioaktiv materialların saxlanması üçün kameraların hazırlanmasında, eyni zamanda hərbi sənayedə geniş istifadə olunmaqdadır [12]. Bor karbid birləşməsi ilə paralel nüvə texnologiyasında müxtəlif növlü paslanmayan polad (Stainless Steel) və Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birləşmələri də geniş istifadə olunmaqdadır [13-18]. Hər üç birləşmənin ayrı-ayrılıqda üstün xüsusiyyətlərini nəzərə alaraq onların birlikdə və müxtəlif konsentrasiyalarda əmələ gətirdiyi (SS GRADE 321) + B<sub>4</sub>C + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birləşməsinin səth morfolojiyasında və qurluş dinamikasında baş verən dəyişikliklərin öyrənilməsi mühüm tədqiqatlardan hesab etmək olar. Eyni zamanda ağır ionları ilə şüalandırmadan sonra yerinə yetiriləcək elmi tədqiqat işlərində enerji və selin intensivliyindən aslı olaraq ionların nüfuz etmə dərinliyinin (keV/nm) öyrənilməsi, həmçinin səthdən həcmi doğru ağır ionların yaratdığı izlərin öyrənilməsi mühüm tədqiqatlardan biridir. Struktur baxımdan daha da mürəkkəbləşdirilmiş (SS GRADE 321) + B<sub>4</sub>C + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üçlü birləşmənin tədqiqi istiqamətdə elmi tədqiqat işlərinin çox az olması baxımından, ağır ionların təsiri ilə həmin birləşmədə yaranan effektlərin ətraflı tədqiq çox vacibdir. Məhz təqdim olunan iş üçlü birləşmədə 167 MeV enerjili Xe ionlarının təsirinin tədqiqinə əsaslanmışdır.

## 2. Təcrübi hissə

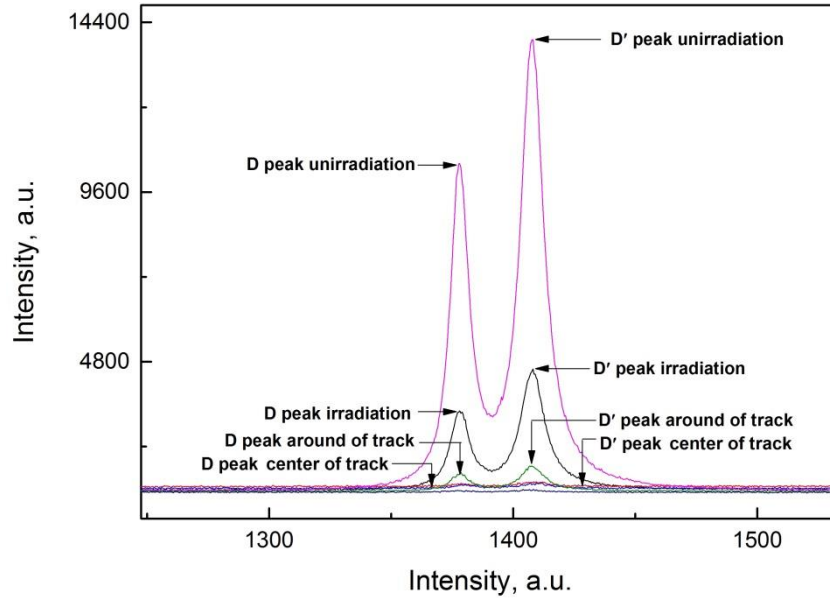
(SS GRADE 321) +  $B_4C$  +  $Al_2O_3$  birləşməsi APS (Air Plasma Spray, Istanbul Technical University) metodu ilə diametri 25.4 mm, qalınlığı 2 mm olan (SS GRADE 321) markalı paslanmayan polad altlığının üzərinə 200 mkm qalınlığı  $B_4C$  +  $Al_2O_3$  təbəqəsi əlavə etməklə alınmışdır. İstifadə olunmuş  $B_4C$  +  $Al_2O_3$  təbəqəsindən əvvəl paslanmayan polad ilə  $B_4C$  +  $Al_2O_3$  qarşılıqlı təsirin gücləndirmək məqsədi ilə oksid təbəqəsinin tamamilə təmizlənmişdir. Nümunələrin şüalandırılması Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun, Flerov adına Nüvə Reaksiyaları Lobaratoriyasının İC-100 siklotronunda 167 MeV enerjili, sel sıxlığı  $\Phi=10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>·san olan Xe ionları ilə otaq temperaturundan şüalandırılmışdır. Raman və səth morfologiyasının tədqiqi NTEGRA Spectra PNL (SNOM-spectrometry və AFM-spectrometry) cihazında yerinə yetirilmişdir.

## 3. Nəticələr və müzakirələr

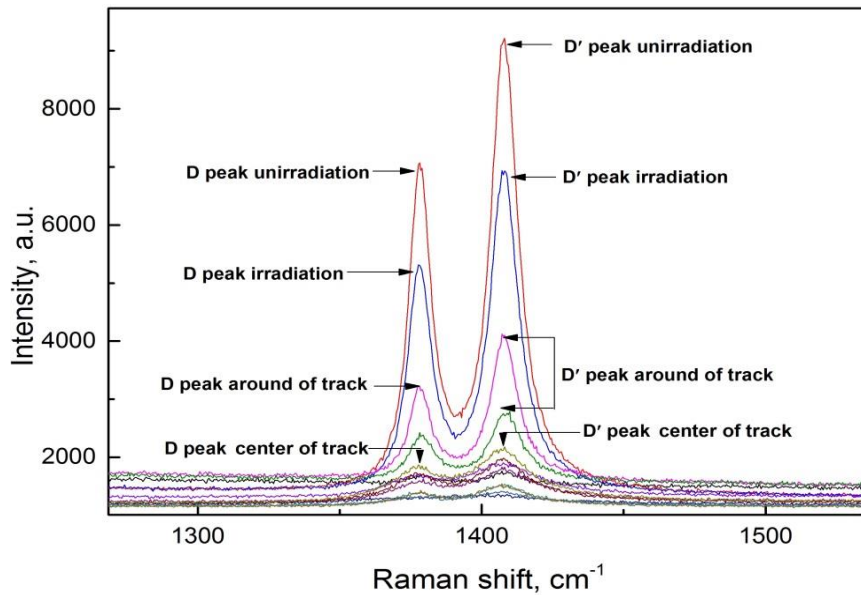
Eksperimental tədqiqatlardan məlumdur ki,  $R3m$  kristallik struktur tipinə malik, romboedrik qurluşlu  $B_4C$  birləşməsinin elementar qəfəs zənciri üç karbon və on iki bor atomundan ibarətdir. Kristallik  $B_{4.3}C$  birləşməsinin xarakterik raman pikləri uyğun olaraq 270, 320, 481, 531, 728, 830, 1000 və 1088 cm<sup>-1</sup> tezliklərinə rast gəlinməsinə baxmayaraq  $B_4C$  strukturunun zəyif raman piki 1088 cm<sup>-1</sup> müşahidə olunmuşdur [19-20]. Struktur dinamikasında homogenliliyin saxlandığı bor karbid birləşməsində C-C, C-B və B-B zəncirində  $B_{12}$  və  $B_{11}C$  “icosahedra”sında konsentrasiya nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir [21-22]. Eksperimental tədqiqatlar göstərir ki, vahid zəncirdə sayın artması karbon atomunun sayını azaldır ki, nəticədə kristallik anizotropiyanın yaranmasına səbəb olur [23-24]. Bor karbidən fərqli olaraq müxtəlif fazaya malik  $Al_2O_3$  birləşməsinin Raman pikləri 424 və 514 cm<sup>-1</sup> tezliklərində müşahidə olunur [25-26]. Məhz ağır ionların iştirakı ilə baş verən mexanizimdə C-C, C-B və B-B zəncirindən əlavə Al-O, B-O, Al-B zəncirinin rəqsi hərəkətinin öyrənilməsi çox vacibdir. Şəkil 1-3. də otaq temperaturunda şüalanmamış və 167 MeV enerjili, sel sıxlığı  $10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup>·san olan Xe ionları ilə şüalandırılmış  $SS\ GRADE\ 321 + B_4C + Al_2O_3$  birləşməsinin raman spektrləri verilmişdir.



Şək. 1.  $SS\ GRADE\ 321 + 30\% B_4C + 70\% Al_2O_3$  birləşməsinin raman spektri



Şək. 2. SS GRADE 321 + 20% B<sub>4</sub>C + 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birləşməsinin raman spektri



Şək. 3. SS GRADE 321 + 10% B<sub>4</sub>C + 90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> birləşməsinin raman spektri

Şüalanmamış nümunənin Raman dubletləri ilə şüalanmış nümunələr arasında fərq aydın şəkildə müşahidə olunur. Eksperimental tədqiqatlarda uyğun ardıcılıqla atom qüvvət mikroskopu ilə ağır ionların yaratdığı “treklərə yaxınlaşma” metodu ilə tədqiq olunmuş raman spektlərində degradasiya, həmçinin elementar qəfəsdə atomlar arası dinamikanın pözulması müşahidə olunmuşdur. Eksperimental tədqiqatlarda kiçik 100-600 cm<sup>-1</sup> tezlik intervalında RBM “Radial Breathing Modes” modları müşahidə olunmur. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və B<sub>4</sub>C birləşməsinin ayrı ayrılıqda modları 100-600 cm<sup>-1</sup> intervalına daxil olmasına baxmayaraq üçlü sistem şəklində onlara rast gəlinmir [27]. Orta tezlik oblastında müəyyən olunmuşdur ki, 1376 və 1406 cm<sup>-1</sup> tezliklərində intensiv və dublet piklər C-C əlaqəsinin D “band peak”lərinin sp<sup>2</sup> hibridləşmiş

zəncirini xarakterizə edir [28].  $D$  qrup modalar adətən  $1300\text{ cm}^{-1}$  tezlik intervalında sonra rast gəlinir və pikin eni  $30\text{-}60\text{ cm}^{-1}$  aralığında dəyişir [29]. Həmçinin  $D$  qrupa modalar məxsus piklər daha çox  $1300\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  tezlik intervalında amorflaşmış  $C\text{-}C$  əlaqəsini və yaxud defekt xarakterlidir. Müəyyən olunmuşdur ki, həyəcanlaşmış defektlərin tezlik intervalından aslı olaraq həyəcanlaşma enerjisi  $1.5\text{-}3.5\text{ eV}$  aralığında dəyişir. Yuxarı tezliklərdə  $2450\text{-}2650\text{ cm}^{-1}$  intervalında  $G$  qrupuna məxsus piklər daha çox  $C\text{-}C$  əlaqəsinin yüksək nizamlılığından xarakterizə edir. Lakin  $SS\text{ GRADE } 321 + B_4C + Al_2O_3$  üçlü birləşməsi üçün  $G$  qrup modalar rast gəlinməmişdir. Orta tezliklərdə müşahidə olunmuş dublet piklər üçün xarakterik “quality parameter” kəmiyyəti hesablanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, üçlü sistem üçün keyfiyyət parametrini ( $I_D/I_{D'}$ ) qiymətinin dəyişməsi  $B_4C/Al_2O_3$  konsentrasiyadan aslıdır və həmin aslılıq aşağıdakı cədvəl 1. göstərilmişdir. Mükəmməl və təmiz strukturların mövcudluğu bu nisbətənin sıfıra yaxınlaşması ilə daha da aydınlaşır.

**Cədvəl. 1.** Müxtəlif konsentrasiyalı nümunələri üçün  $D$  və  $D'$  modalarının intensivlikləri arasında əlaqə

Birləşmənin tərkibi	$I_D/I_{D'}$
$SS\text{ GRADE } 321 + 10\% B_4C + 90\% Al_2O_3$	0.71
$SS\text{ GRADE } 321 + 20\% B_4C + 80\% Al_2O_3$	0.71
$SS\text{ GRADE } 321 + 30\% B_4C + 70\% Al_2O_3$	0.61

Bütün nümunələr üçün  $I_D/I_{D'}$  nisbətində keyfiyyət parametrində müəyyən sayda defektlərin varlığını göstərir və tərkibində  $80\text{-}90\%$   $Al_2O_3$  olan nümunələrdə daha yüksək təmizlik dərəcəsinin olmasını ehtiva edir. Ağır ionların təsiri altında baş verən proseslərin mexanizmi göstərir ki, spektrlərin intensivliyi azalır, səth morfolojiyasında ionların yaratdığı treklərin ətrafında və mərkəzində piklər tamamilə deqredasiyaya olunur. Deqredasiya struktur fazanın pozulması və səthin amorflaşması ilə baş verən mexanizmlərə əsaslanır. Onuda qeyd etmək olar ki, ağır ionlarla iştirakı ilə amorflaşma mexanizminin öyrənilməsi üçün Raman spektroskopiyası metodu ən üstün metodlardan biri hesab olunur. Həm qəfəs daxili defektlərin və yaxud digər xarici faktorlardan aslı olaraq dəyişməsi aydın şəkildə müşahidə olunmuşdur.

#### 4. Nəticə

Otaq temperaturunda  $167\text{ MeV}$  enerjili, sel sıxlığı  $\Phi=10^{14}$   $\text{ion/cm}^2\cdot\text{san}$  olan  $Xe$  ionları ilə şüalandırılmış  $GRADE\ 321+B_4C+Al_2O_3$  üçlü birləşməsinin Raman spektroskopik tədqiqatları göstərir ki, dublet piklər  $sp^3$  hibridləşmiş  $C\text{-}C$  zəncirinin  $D$  və  $D'$  “band peak”lərinin xarakterizə edir. Struktur tədqiqatlarından müəyyən olunmuşdur ki, şüalanmış nümunələrdə piklərin uyğun olaraq trek ətrafı və mərkəzi trekdə tamamilə deqredasiyaya uğrayır. Bütün nümunələr üçün konsentrasiyadan aslı olaraq  $I_D/I_{D'}$  nisbətində keyfiyyət parametri birləşmədə müəyyən sayda struktur defektlərin olmasını göstərir.

#### Ədəbiyyat

1. M. Durandurdu "Amorphous silicon hexaboride: a first-principles study" Philosophical Magazine 98, 20, 2723-2733, 2018
2. D. Mallick, T. Kayal, J. Ghosh, O. Chakrabarti, S. Biswas, H. Maiti " Development of multi-phase B–Si–C ceramic composite by reaction sintering "Ceramics International 35, 1667-1669, 2009

3. B.N. Morgan, J.R. Singh, J. Mears, R.A. Wolfee "A new family of reaction bonded ceramics for armor applications" *Ceramic Transactions* 134, 527-539, 2002
4. F.M. Shi, X.W. Yin, X.M. Fan "A new route to fabricate SiB<sub>4</sub> modified C/SiC composites" *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 1955-1962, 2010
5. C. Xiaoyu, Y. Xiaowei, M. Xiaokang, F. Xiaomeng, Ch. Laifei, Zh. Litong "Oxidation behavior of SiBC matrix modified C/SiC composites with different interphase thicknesses" *Ceramics International* 41, 1695-1700, 2015
6. D. Gosset "Neutron absorber materials, in: Handbook of Nuclear Engineering, Sodium Fast Reactor Design" Springer, 2008
7. M.N. Mirzayev, S.H. Jabarov, E.B. Asgerov, R.N. Mehdiyeva, T.T. Thabethe, S. Biira, N.V. Tjep "Crystal structure changes and weight kinetics of silicon-hexaboride under gamma irradiation dose" *Results in Physics* 10, 541-545, 2018
8. E. Demir, Y.M. Gledenov, A.B. Tuğrul, M.N. Mirzayev, V.A. Turchenko, O. Yilmaz, B. Büyük, E. Sansarbayar, M.L. Öveçoğlu "Investigations on microstructure and thermal properties of tungsten-based composites" *Romanian Reports in Physics* 70, 3, 541-545, 2018
9. M.N. Mirzayev, Kh.F. Mammadov, R.G. Garibov, E.B. Askerov "Thermophysical properties of boron carbide irradiated by ionizing radiation" *High Temperature* 56, 3, 374-377, 2018
10. M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, R.G. Garibov, N.A. Ismayilova, S.H. Jabarov "Influence of gamma irradiation on the surface morphology, XRD and thermophysical properties of silicide hexaboride" *Modern Physics Letters B* 32, 14, 1850151, 2018
11. M.N. Mirzayev, R.N. Mehdiyeva, Kh.F. Mammadov, S.H. Jabarov, E.B. Asgerov "Calculation of the Thermal Parameters of Boron Silicide by Differential Scanning Calorimetry" *Physics of Particles and Nuclei Letters* 15, 6, 662-666, 2018
12. H.M. Chen, H.Y. Zheng, L.B. Liu, Z.P. Jin "Thermodynamic assessment of the B-C-Si system" *Journal of Alloys and Compounds* 481, 182-189, 2009
13. H. Nordberg, K. Fernheden "Nordic Symposium on Mechanical Properties of Stainless Steels" Avesta Research Foundation, 1990
14. M.C. McGreggor "Metals Handbook" American Society for Metals. (9:th ed), 2016
15. K.J. Blom "Press formability of stainless steels" 2007
16. H. Nordberg "Mechanical Properties of Austenitic and Duplex Stainless Steels" Innovation Stainless Steel Florens, 1993
17. S. Lederer, S. Akhmadaliev, P. Forck, E. Gütlich, A. Lieberwirth and W. Ensinger "Thermal annealing behavior of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scintillation screens" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 365, 548-552, 2015
18. B. Evans and M. Stapelbroek "Optical properties of the F<sup>+</sup> center in crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Phys. Rev. B* 18, 12, 7089-7098, 1978
19. H. Werheit et al. "IR-Active phonons and structure elements of isotopeenriched boron carbide" *J. Solid State Chem.* 154, 79-86, 2000
20. R. Lazzari, V. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, D. Corso "Atomic structure and vibrational properties of icosahedral B<sub>4</sub>C boron carbide" *Phys. Rev. Lett.* 83, 3230-3233, 1999
21. L. Suthar<sup>1</sup>, V. K. Jha<sup>1</sup>, F. Bhadala<sup>1</sup>, M. Roy<sup>1</sup>, S. Sahu "Studies on structural, electrical, thermal and magnetic properties of YFeO<sub>3</sub> ceramic" *Appl. Phys. A* 123, 668, 2017
22. M.S. Dresselhaus<sup>a</sup>, G. Dresselhaus<sup>b</sup>, R. Saito<sup>c</sup>, A. Jorio "Raman spectroscopy of carbon nanotubes" *Physics Reports* 409, 47-99, 2005.
23. U. Kuhlmann and H. Werheit "Raman Effect on Boron Carbide" *Phys. Stat. Sol. B* 175, 85, 1993

24. U. Kuhlmann and H. Werheit "Raman effect of boron carbide ( $B_{4.3}C$  to  $B_{10.37}C$ ) " Journal of Alloys and Compounds 205, 87, 87-91, 1994
25. A. Mortensen, D.H.Christensen and, O.F.Nielseo, E. Pedersen "Raman spectra of amorphous  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3/MoO_3$  obtained by visible and infrared excitation" Journal of Raman Spectroscopy 22, 4749, 1991
26. K. M. Reddy, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita M.W. Chen "Atomic structure of amorphous in boron carbide" Nature Communications 3483, 2013
27. K. R. Nagabhushana, B.N. Lakshminarasappa, F. Singh "Photoluminescence and Raman studies in swift heavy ion irradiated polycrystalline aluminum oxide" Bull. Mater. Sci. 32, 5, 515–519, 2009
28. A. C.Ferrari "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects" Solid State Communications 143, 1–2, 47-57, 2007.
29. V.Z. Baldissarelli, L.O.B. Benetoli, F.A. Cassini, I.G. Souza, N.A. Debacher " Plasma-assisted production of carbon black and carbon nanotubes from methane by thermal plasma reform" J. Braz. Chem. Soc. 25, 1, 126-132, 2014

#### STUDY OF ATOM DYNAMICS OF THE (SS GRADE 321) + $B_4C$ + $Al_2O_3$ COMPOUNDS UNDER HEAVY ION IRRADIATION

**M.N. Mirzayev, B.A. Skuratov, E. Demir, N.V. Tjep, E.B. Asgerov, S.H. Jabarov, Kh.F. Mammadov, R.N. Mehdiyeva, A.B. Tuğrul, R.G. Garibov**

**Abstract:** In the present work, the coatings which contain different concentrations aluminum oxide ( $Al_2O_3$ ) and boron carbide ( $B_4C$ ) on stainless steel 321 are produced by APS (Air Plasma Spray) method in order to investigate the surface morphologies and Raman effects of samples after 167 MeV energies and ions flux  $\Phi=10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>·sec Xe ion irradiation. The results showed that there were no morphological changes in the studied samples. On the other hand, it was observed some degenerations in the Raman spectrum analysis. It was carried out a comparative analysis of crystal structure of the (SS GRADE 321,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ ) compounds after heavy ions irradiation. The results revealed that Raman duplicates depend on the concentration of  $B_4C/Al_2O_3$  on 321 stainless steel.

**Key words:** SS GRADE 321,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ , heavy ion irradiation, effect of Raman

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ АТОМОВ (SS GRADE 321) + $B_4C$ + $Al_2O_3$ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЁЛЫМИ ИОНАМИ

**М.Н. Мирзаев, В.А. Скуратов, Э. Демир, Н.В. Тиеп, Э. Б. Аскеров, С.Н. Джабаров, Х.Ф. Мамедов, Р.Н. Мехтиева, А.Б. Тугрул, Р. Г. Гарибов**

**Резюме:** В данной работе, синтезированной современным методом на основе APS (Air Plasma Spray), изучалась поверхностная морфология и эффекты Рамана после облучения ионами Хе с энергией 167 МэВ и потоком  $\Phi = 10^{14}$  ионов/см<sup>2</sup> сек на мишень нержавеющей стали (SS GRADE 321) толщиной 200 мкм с нанесенной в различных концентрациях  $B_4C$  с  $Al_2O_3$ . В морфологии поверхности не наблюдалось динамики, а только начало дегенерации образца в спектрах комбинационного рассеяния. После облучения тяжелыми ионами проводился сравнительный анализ тройной кристаллической структуры (SS GRADE 321,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ ), и было установлено, что комбинационный дубликат зависит от соотношения концентраций  $B_4C$  и  $Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** SS GRADE 321,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ , облучение тяжёлыми ионами, эффект Рамана