

اصلاح مورفولوژی سطحی پوشش تنگستنی ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری به

منظور کاربرد در لامپ تولید پرتو ایکس

ساسان اژدری^۱، فرهاد شهریاری نوگورانی^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۰، ش.ص ۱۳۷-۱۴۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۶)

چکیده

پوشش‌های ضخیم تنگستن در ساخت آند لامپ‌های تولید پرتو ایکس مورد استفاده در تجهیزات تشخیص پزشکی کاربرد دارند. با توجه به اهمیت صافی سطح آند در کیفیت تصویر رادیولوژی حاصل، لازم است قطعه آند تا حد امکان زبری سطحی پایینی داشته باشد و بتواند این زبری پایین را در شرایط کاری دمای بالا حفظ نماید. به منظور بهبود کارایی این لامپ‌ها مورفولوژی سطحی پوشش‌های تنگستنی اعمال شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری بلافاصله پس از پوشش‌دهی، بعد از عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن و پس از نشانیدن لایه‌ای نازک از تنگستن به روش رسوب شیمیایی بخار مطالعه شد. آنیل هیدروژنی در اتمسفر هیدروژن مرطوب و دمای 1500°C به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. رسوب شیمیایی بخار به روش دفن نمونه‌ها در بستری از پودر اکسید تنگستن و سپس احیای پودر در اتمسفر هیدروژن مرطوب در 1000°C اجرا شد. ریزساختار سطحی پوشش با استفاده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی، زبری‌سنجی مکانیکی و پراش پرتو ایکس ارزیابی شد. نتایج نشان داد که عملیات تکمیلی در نظر گرفته شده قادر است ریخت سطحی را از حالت اکسید شده و زبر به یک ساختار ستونی ظریف با زبری میانگین کم‌تر از ۱ میکرومتر تغییر دهد.

واژه‌های کلیدی: پاشش پلاسمایی اتمسفری، رسوب شیمیایی بخار، آنیل در اتمسفر هیدروژن، پوشش تنگستنی، لامپ تولید اشعه ایکس.

۱- کارشناس ارشد خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

۲- استادیار، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

*- نویسنده مسؤل مقاله: shahriari@sutech.ac.ir

پیشگفتار

لامپ تولید پرتو ایکس در کاربردهای تشخیص پزشکی (مانند رادیوگرافی و توموگرافی) و کاربردهای مهندسی (نظیر بلورشناسی و رادیوگرافی‌های صنعتی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. آند این لامپ یک صفحه فلزی چرخان است که سطح آن در اثر بمباران با پرتو الکترونی تا حدود دمای 2000°C گرم می‌شود. آند از یک بدنه اصلی از جنس فلزی با استحکام حرارتی بالا (مثل مولیبدن) و یک پوشش سطحی از جنس آلیاژ یا فلزی با قابلیت تولید پرتو ایکس (مثل تنگستن و آلیاژ تنگستن-رنیوم) ساخته می‌شود و مجموعه لامپ درون یک حباب شیشه‌ای با خلأ بالا قرار می‌گیرد [۱]. فلز تنگستن به دلیل نقطه ذوب بسیار بالا (3410°C)، فشار بخار پایین (10^{-7}Pa در دمای ذوب) [۲]، هدایت حرارتی بالا (180 W/mK)، پایداری بالای شیمیایی و حرارتی در این کاربرد کاملاً رایج است [۳-۵]. پوشش‌های تنگستنی با روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) [۶]، رسوب شیمیایی بخار (CVD) [۷] و رسوب‌دهی الکتریکی از نمک‌های مذاب [۸] قابل اعمال هستند؛ اما این روش‌ها نرخ رسوب‌دهی و انعطاف‌پذیری فرایندی و اقتصادی لازم برای تبدیل به فرایندهای تجاری را ندارند. به همین دلیل شرکت‌های فعال در این زمینه عمدتاً از پرس گرم ایزوستاتیک برای متراکم کردن پودر تنگستن بر سطح مولیبدن استفاده می‌کنند، فرایندی که به علت کاربردهای نظامی تنها در اختیار چند کشور خاص است. فرایند دیگری که هم در بُعد پژوهشی و هم صنعتی [۹] برای اعمال پوشش تنگستن بر آند لامپ تولید پرتو ایکس مورد توجه است، فرایند پاشش پلاسمایی است. انعطاف‌پذیری تولید، قابلیت اعمال، سادگی و اقتصادی بودن فرایند جذابیت‌هایی برای بکارگیری این روش در پوشش‌دهی آند لامپ تولید پرتو ایکس ایجاد کرده است. پاشش پلاسمایی در خلأ (VPS) قادر است، لایه‌های ضخیم و نسبتاً خالص تنگستن را با سرعتی بالا بر زیرلایه‌های مختلف رسوب دهد [۱۰ و ۱۱]. با این وجود، پیچیدگی و هزینه بالای این فرایند، موجب شده برخی از محققین روش پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) را به همراه عملیات تکمیلی برای حصول پوشش مشابه ترجیح

دهند [۱۱-۱۳].

در ایران طی سال‌های گذشته به دلیل مشکلات مراکز پزشکی در تأمین قطعات تجهیزات تشخیصی در دوره تحریم‌ها و به منظور تأمین سلامت جامعه، بومی‌سازی تعدادی از این قطعات در دستور کار قرار گرفت. در پژوهش حاضر به‌عنوان بخشی از این فعالیت‌ها، تأثیر عملیات تکمیلی بر پوشش APS-W مورد استفاده در لامپ‌های پرتو ایکس پزشکی بررسی شده است.

در کاربرد آند لامپ پرتو ایکس، بهینه‌سازی ریزساختار نواحی سطحی و نزدیک سطح پوشش اهمیت بیشتری دارد. به‌عنوان نمونه حضور منابع گاز محبوس مانند حفرات و اکسیدها (اکسید تنگستن در شرایط کاری لامپ تصعید می‌شود) در مناطق سطحی، منجر به افت خلأ و کاهش کیفیت تصاویر خواهد شد. لذا عملیات تکمیلی به منظور کاهش این عیوب ضروری است.

از سوی دیگر، زبری بخشی از آند که تولید پرتو ایکس را به عهده دارد (نوار کانونی^۳) باید بهینه گردد. افزایش زبری، موجب افت شدت پرتو ایکس تولیدی خواهد شد [۱۴]. معمولاً زبری اولیه کم‌تر از ۳ میکرومتر توصیه می‌شود. آندهای مستعمل به دلیل ترک‌های شبکه‌ای ناشی از خستگی حرارتی در نوار کانونی زبر شده و این امر افت شدت پرتو را به دنبال خواهد داشت. به‌عنوان نمونه ترک‌های با عمق ۸ میکرومتر موجب ۵ درصد افت در شدت پرتو ایکس شده‌اند [۱۵].

مواد و روش‌ها

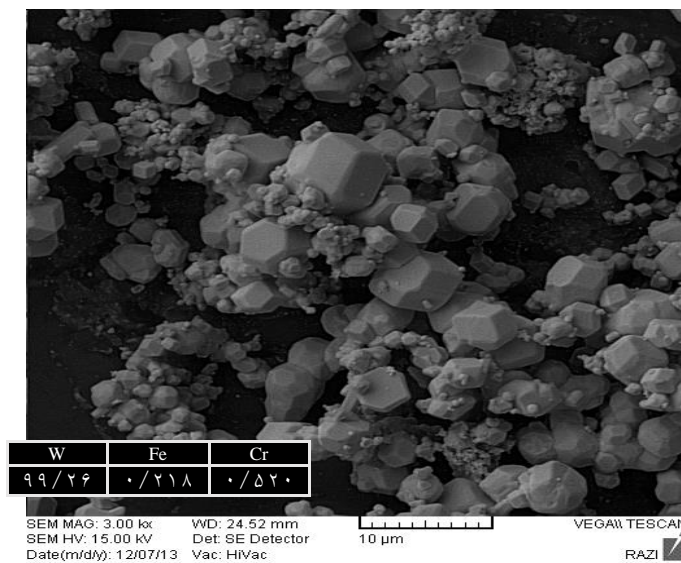
پودر تنگستن با اندازه دانه و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در شکل ۱ به‌عنوان ماده پوشش مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه متکو M3B برای انجام فرایند APS استفاده شد. پارامترهای بهینه پوشش‌دهی (فاصله پاشش و نرخ تغذیه پودر) پس از انجام طیفی از آزمون‌های اولیه به‌دست آمد و در نهایت رسوب‌دهی روی زیرلایه‌های مولیبدنی (با ابعاد $15 \times 10 \times 4\text{mm}$) تحت شرایط نشان داده شده در جدول ۱ انجام شد. به‌منظور از بین بردن آلودگی‌ها و لایه‌های اکسیدی سطحی و همچنین افزایش چسبندگی پوشش، زیرلایه‌های مولیبدنی

³- Focal path

منظور، ابتدا سطح پوشش APS-W توسط سنباده کاغذی شماره ۶۰۰ در جریان آب صاف شد و سپس نمونه‌ها درون یک بوته آلومینایی در بستری از پودر WO_3 دفن و در اتمسفر هیدروژن مرطوب تا $1000^\circ C$ گرم شدند [۱۶]. نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در این شرایط نگهداری شدند تا فیلم تنگستن بر سطح تشکیل شود.

توسط دستگاه سند بلاست با دانه‌های SiC در اندازه $700 \mu m$ و در فشار ۴ bar کوبش شد. با توجه به نیاز کاربردی پوشش تنگستن در تولید پرتو ایکس که باید محتوای اکسید آن حداقل باشد، تعدادی از نمونه‌ها پس از اتمام فرایند APS در اتمسفر هیدروژن مرطوب به مدت ۹۰ دقیقه در دمای $1500^\circ C$ آنیل شد.

به منظور کاهش زبری سطحی، لایه نازکی از تنگستن به روش CVD بر پوشش نهایی نشانده شد. به این



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی و نتایج آنالیز شیمیایی به روش طیف‌نگاری فلورسانس اشعه ایکس (XRF) از پودر تنگستن مورد استفاده در پاشش پلاسمایی اتمسفری

جدول ۱- پارامترهای پاشش پلاسمایی اتمسفری

| | |
|-----|-----------------------------------|
| ۶۵ | ولتاژ (V) |
| ۵۰۰ | آمپر (A) |
| ۰/۷ | فشار گاز آرگون (MPa) |
| ۰/۷ | فشار گاز هیدروژن (MPa) |
| ۲/۴ | جریان گاز آرگون (m^3/h) |
| ۰/۴ | جریان گاز هیدروژن (m^3/h) |
| ۰/۶ | جریان گاز حامل، آرگون (m^3/h) |
| ۹۰ | زاویه پاشش ($^\circ$) |
| ۱۰ | فاصله پاشش (cm) |

در فرایندهای پاشش فلزات شامل ذرات اکسیدی، ذرات ذوب نشده و انواع حفرات هستند. ذرات ذوب نشده باید تا حد امکان در مرحله تشکیل پوشش ممانعت شوند. با توجه به ابعاد اسپلت‌ها که چندین برابر ابعاد ذرات پودر اولیه است، میزان ذوب‌شدگی و امتزاج ذرات پودر تنگستن مناسب بوده است.

ذرات اکسیدی که در دسترس اتمسفر باشند به کمک تصعید در خلاء [۱۳] یا احیاء با هیدروژن [۳] قابل حذف هستند. عملیات آنیل هیدروژنی با توجه به نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (شکل ۳) در حذف اکسیدهای سطحی موفق بوده است.

ریخت سطحی پوشش تنگستنی

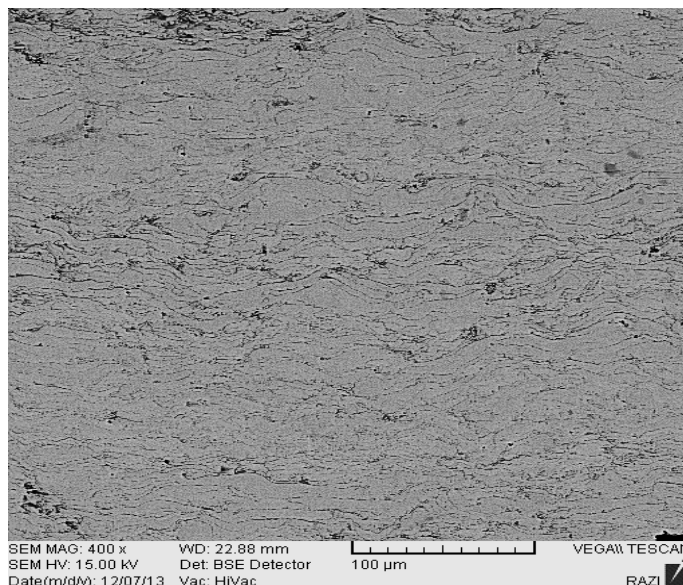
شکل ۴-الف ریخت سطحی پوشش تنگستنی رسوب کرده روی زیرلایه مولیبدنی را در حالت بلافاصله پس از فرایند APS نشان می‌دهد. مشخصه غالب این تصویر حضور ذرات چند وجهی و نسبتاً درشت است که در زیر کردن سطح نیز سهم دارند. ابعاد این ذرات مشابه ابعاد پودر اولیه است. به نظر می‌رسد بخشی از پودر تنگستن تغذیه شده به تفنگ پاشش که در جریان اصلی پاشش قرار نگرفته بصورت گرد روی سطح اسپلت‌ها نشسته و با آن‌ها کاملاً ممزوج نشده است. این ذرات به دلیل دمای بالا و مجاورت با اتمسفر هوا به سرعت و بطور کامل اکسید شده‌اند (شکل ۳-الف).

زبری سطح نمونه‌ها توسط زبری‌سنج مکانیکی مدل SJ-210 ساخت شرکت Mitutoyo اندازه‌گیری شد و میانگین سه اندازه‌گیری با طول سنج ۲/۵ میلی‌متر گزارش شد. فازشناسی نمونه‌ها با دستگاه XRD ساخت شرکت بروکر واقع در دانشکده علوم دانشگاه شیراز ارزیابی شد. آزمایش XRD روی نمونه‌ها با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده $2\theta = 30^\circ - 90^\circ$ و با گام روبش و زمان پرتو دهی هر گام روبش به ترتیب برابر 0.05° و ۱ sec انجام پذیرفت. ریخت سطحی و مقطع عرضی پوشش‌ها بعد از آماده‌سازی به کمک تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU و سامانه آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) متصل به آن واقع در پژوهشگاه متالورژی رازی مشخصه‌یابی شد.

نتایج و بحث

ریزساختار مقطع پوشش تنگستنی

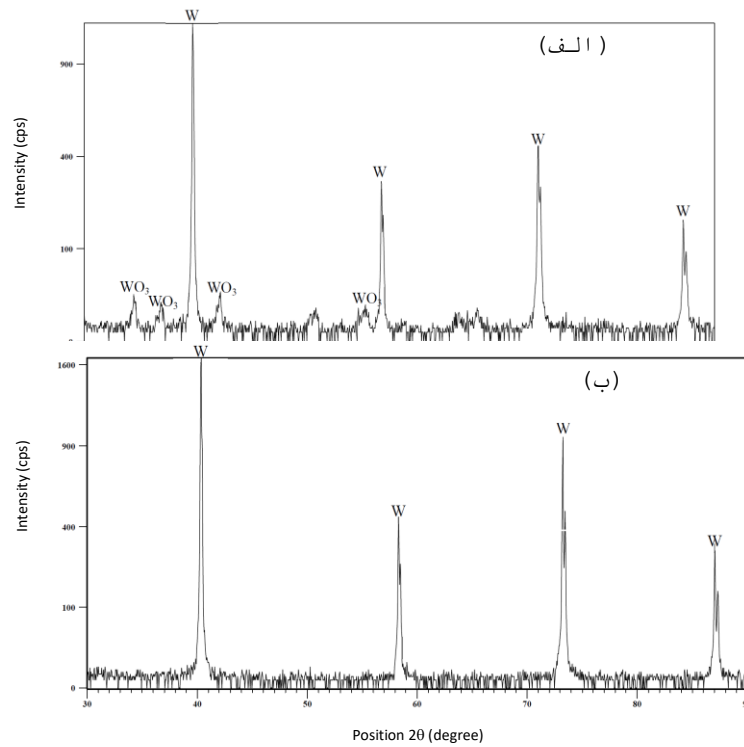
ضخامت پوشش تنگستنی توسط SEM در محدوده $50 \pm 550 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. ضخامت در پوشش‌های APS در حالت پس از پوشش‌دهی چندان یکنواخت نیست و در صورت لزوم برای کاربردهای مختلف با عملیات سنگ‌زنی و پالایش به یکنواختی مورد نظر رسانیده می‌شود. شکل ۲ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش تنگستنی را بلافاصله پس از فرایند APS نشان می‌دهد. عیوب معمول ریزساختاری



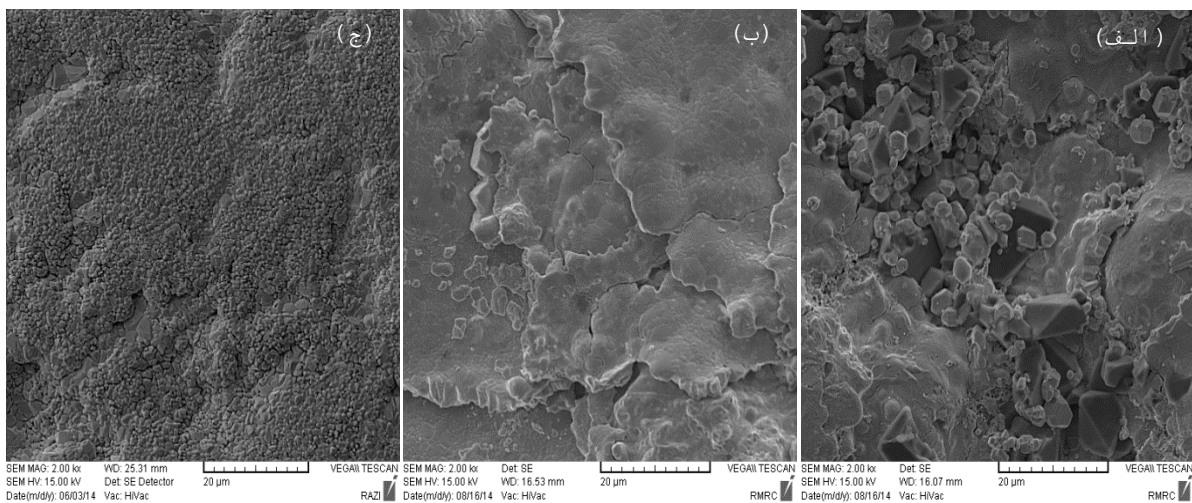
شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مقطع عرضی پوشش تنگستنی بلافاصله پس از فرآیند APS

به خوبی قابل مشاهده است. اسپلت‌های تنگستنی بدون حضور ذرات اکسید شده قابل مشاهده هستند و ناهمواری سطح پوشش نسبت به شکل ۴-الف کمتر شده است.

شکل ۴-ب ریخت سطحی پوشش تنگستنی را پس از عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن نشان می‌دهد. در مقایسه با شکل ۴-الف که پس از فرایند پوشش‌دهی تهیه شده است، تاثیر عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از سطح الف: پوشش APS-W، ب: پوشش APS-W پس از آنیل هیدروژنی

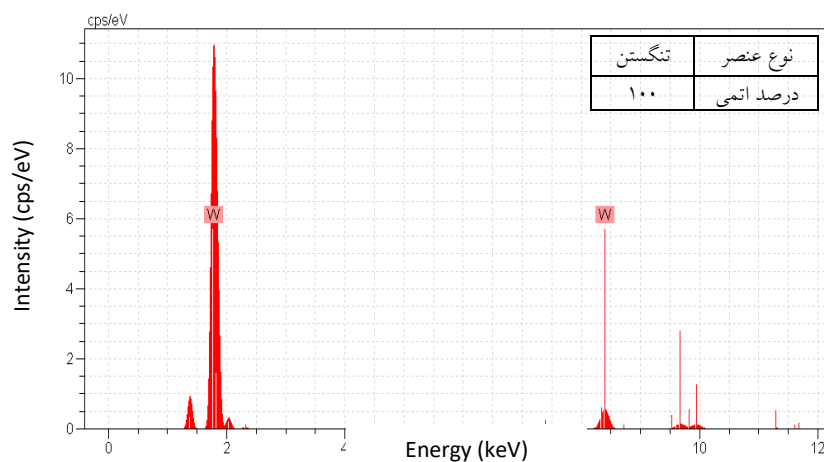


شکل ۴- تصویر SEM از ریخت سطحی پوشش تنگستنی در حالت الف: بلافاصله پس از فرآیند APS، ب: بعد از عملیات

آنیل در اتمسفر هیدروژن و ج: پس از نشان دادن لایه نازک تنگستنی به روش CVD روی پوشش APS-W

مشابه تولید پودر تنگستن در صنعت توسط احیاء پودر اکسید تنگستن بهره‌گیری شد [۳]. شکل ۴-ج ریخت سطحی را پس از لایه‌نشانی مذکور نشان می‌دهد. در این شکل سطح پوشش قبلی با لایه نازکی از ستون‌های کوچک تنگستنی پوشیده شده است. آنالیز شیمیایی EDS تهیه شده از سطح لایه CVD در شکل ۵ نشان دهنده خلوص بالای آن است.

چنانچه کاهش بیش‌تر زبری سطح مد نظر باشد، عملیات پالیش به تنهایی کافی نیست. با ساییدن سطح، برآمدگی‌ها از بین می‌روند؛ اما بطور همزمان عیوب جدیدی از زیر سطح هویدا می‌شوند که بصورت فرورفتگی (تخلخل) یا شیار (مرز اسپلت) هستند. بنابراین لازم است یک فرایند لایه‌نشانی برای تنگستن با قابلیت تسطیح پیشنهاد شود تا بتواند در مناطق فرورفته بیش‌تر از مناطق تخت رسوب ایجاد نماید. به این منظور از روشی



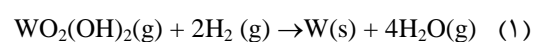
شکل ۵- آنالیز شیمیایی EDS از سطح لایه نازک CVD-W (از پنجره $100 \times 100 \mu\text{m}$)

ازدحام و تداخلات حرکتی ناشی از مولکول‌های مجاور واکنش خود را کامل نمایند.

ارزیابی کمی اثر عملیات تکمیلی بر زبری سطح

شکل ۶ پروفیل‌های سطح پوشش‌های تنگستنی را در حالات مختلف مورد بررسی در این تحقیق نشان می‌دهد. زبری متوسط پوشش تنگستنی بلافاصله پس از فرایند APS حدود $7/5 \mu\text{m}$ است. انجام عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن تغییر اندکی در زبری سطح ایجاد کرده ($6/5 \mu\text{m}$) که عمدتاً ناشی از احیای اکسیدهای سطحی است؛ اما تشکیل لایه نازک تنگستنی به روش CVD روی پوشش APS-W، سبب کاهش قابل ملاحظه زبری سطح شده است ($0/9 \mu\text{m}$). این مقادیر نتایج ارزیابی‌های میکروسکوپی را در ابعاد بزرگ‌تر و بصورت کمی تأیید می‌نماید.

مکانیزم اعمال پوشش با توجه به اطلاعات موجود از واکنش‌های احیاء اکسیدهای تنگستن [۳] قابل توصیف است. در اتمسفر هیدروژن مرطوب بخار آب با اکسیدهای تنگستن واکنش می‌دهد و فاز گازی $(\text{OH})_2\text{WO}_2$ را ایجاد می‌نماید. این گاز به علت اختلاف فشار به سمت فلز تنگستن در پوشش حرکت کرده و در آنجا مطابق واکنش زیر توسط هیدروژن به تنگستن و بخار آب تبدیل می‌شود [۳]:

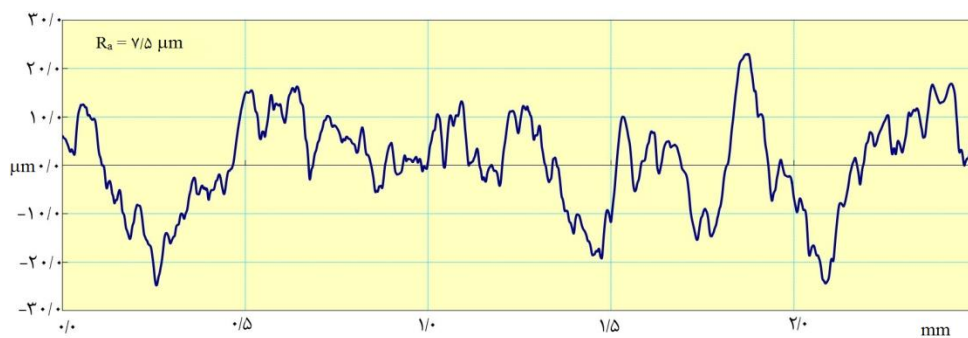


موفقیت این واکنش به جذب سطحی مولکول‌های گازی $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ و H_2 بستگی دارد. بنظر می‌رسد که مناطق فرورفته در سطح پوشش به عنوان پناهگاهی برای این مولکول‌ها عمل می‌کنند و اجازه می‌دهند بدون

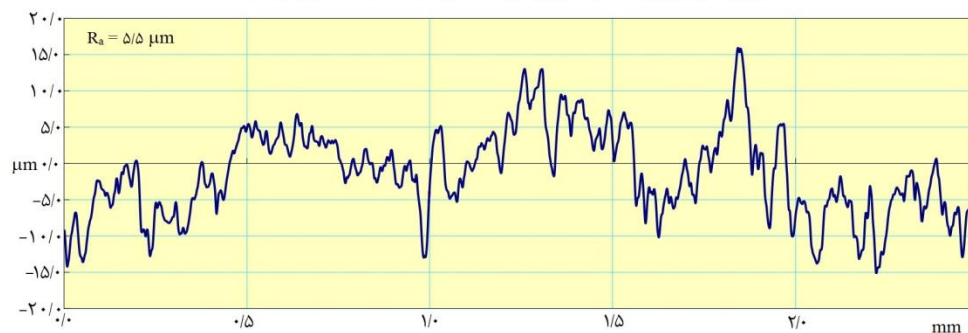
نتیجه گیری

- ۱- شرایط بهینه برای اعمال پوشش‌های تنگستنی به روش APS با پودر با اندازه کم‌تر از $10 \mu\text{m}$ پیشنهاد گردید.
- ۲- با انجام عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن اکسیدهای سطحی پوشش از بین رفته و سطح هموارتری نسبت به حالت پس از فرایند APS حاصل شد.
- ۳- ریخت سطحی پوشش APS-W پس از پاشش شامل ذرات تنگستن اکسید شده سطحی بود که پس از آنیل

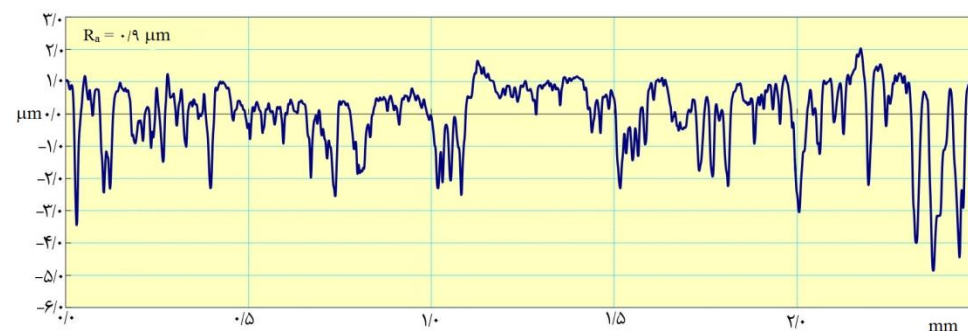
- هیدروژنی احیاء و حذف شد. پس از ایجاد لایه نازک تنگستنی ریخت سطحی کاملاً تغییر یافته و یک ساختار ستونی سطح را پوشاند.
- ۴- ناهمواری‌های سطحی پوشش APS-W با ایجاد لایه نازک تنگستنی به روش CVD روی پوشش‌های APS-W تا حد زیادی تسطیح شد.
- ۵- با عملیات پالیش مکانیکی و ایجاد لایه نازک CVD زبری متوسط سطح تا کم‌تر از $1 \mu\text{m}$ کاهش یافت.



الف) زبری سطح ارزیابی شده از سطح پوشش تنگستنی در حالت بلافاصله پس از فرآیند APS



ب) زبری سطح ارزیابی شده از سطح پوشش APS-W بعد از عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن



ج) زبری سطح ارزیابی شده از سطح لایه نازک CVD پوشش داده شده روی APS-W

شکل ۶- پروفیل سطح پوشش‌های تنگستن در حالت الف: بلافاصله پس از فرآیند APS، ب: بعد از عملیات آنیل در اتمسفر هیدروژن، ج: بعد از ایجاد لایه نازک تنگستنی به روش CVD

سپاسگزاری

از آقای مهندس حمید دهاقین به دلیل اعمال پوشش - های APS سپاسگزاری می شود. همچنین از شرکت میعادفن پویا صنعت به دلیل حمایت مالی پروژه و از "Manufacturing and high heat flux loading of tungsten coatings on fine grain graphite for the ASDEX-upgrade divertor", J.

Nucl. Mater., Vol. 233-237, pp. 645-649, 1996.

7- K. Nakamura, S. Suzuki, T. Tanabe, M. Dairaku, K. Yokoyama, M. Akiba, "Disruption erosions of various kinds of tungsten", Fusion Eng. Des., Vol. 39-40, pp. 295-301, 1998.

8- V.A. Pavlovskii, "Tungsten galvanic coatings deposited from salt metals", Protection of metals, Vol. 42, pp. 170-173, 2006.

9- A.A. Khan, J.C. Labbe, A. Grimaud, and P. Fauchais, "Molybdenum and Tungsten Coatings for X-Ray Targets obtained through the Low-Pressure Plasma Spraying Process", Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 6, pp. 228-234, 1997.

10- Z. Zhou, S. Song, W. Yao, G. Pintsuk, J. Linke, S. Guo, C. Ge, "Fabrication of thick W coatings by atmospheric plasma spraying and their transient high heat loading performance", Fusion Eng. Des., Vol. 85, pp. 1720-1723, 2010.

11- Z. Zhou, S. Guo, S. Song, W. Yao, C. Ge, "The development and prospect of fabrication of W based plasma facing component by atmospheric plasma

شرکت صنایع الکترونیک شیراز به دلیل عملیات حرارتی نمونه‌ها قدردانی می شود.

References:

1- M.R. Eggleston, M.R. Jackson, M.G. Benz, and G. Reznikov, "Joining ductile refractory metal inserts in X-ray tube Targets", JOM, Vol. 48, 59-64, 1996.

2- J.B. Lambert and J.J. Rausch, ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, pp. 1-6, ASM International, Vol. 2, 1990.

3- E. Lassner, W.D. Schubert, Tungsten properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, pp. 283-297, Kluwer Academic / Plenum Publications, New York, 1998.

4- J. Mathew, R.M. Mohanty, R. Sundaresan, V. Sivan, K. Balasubramanian, "Vacuum plasma etching of 1 wt% La₂O₃ dispersed tungsten", Fusion Engineering and Design, Vol. 85, pp. 824-827, 2010.

5- H. Bolt, V. Barabash, W. Krauss, J. Linke, R. Neu, S. Suzuki, N. Yoshida, "Materials for the plasma-facing components of fusion reactors", J. Nucl. Mater., Vol. 329-333, pp. 66-73, 2004.

6- S. Deschka, C. García-Rosales, W. Hohenauer, R. Duwe, E. Gauthier, J. Linke, M. Lochter, W. Malléner, L. Plöchl, P. Rödhammer, A. Salito,

spraying", *Fusion Eng. Des.*, Vol. 86, pp. 1625–1629, 2011.

12- D. Apelian, M. Paliwal, R.W. Smith, W.F. Schilling, "Melting and Solidification in Plasma Spray Deposition, Phenomenological Review", *Int. Met. Rev.*, Vol. 28, pp. 271-294, 1983.

13- H. Jianjun, L.Xinjun, C.Jun, L. Yling, Q. Bing, J. Shishou, W. Xisheng, L. Guangnan, "Vacuum annealing enhances the properties of a tungsten coating deposited on copper by atmospheric plasma spray", *J. Nucl. Mater.*, Vol. 432, pp. 16-19, 2013.

14- A. Mehranian, M. R. Ay, N. RiyahiAlam, H. Zaidi, "Quantifying the effect of anode surface roughness on diagnostic X-rayspectra using Monte Carlo simulation", *Medical Physics*, Vol. 37, pp. 742-752, 2010.

15- M. Erdélyi, M. Lajko, R. Kakonyi, and G. Szabo, "Measurement of the X-ray tube anodes' surface profile and its effects on the X-ray spectra", *Medical Physics*, Vol. 36, pp. 587–593, 2009.

16- S. Lee, M-H. H., J-W. Noh, E-P. Kim, Y-S. Park, United States patent No. 2003/0211238 A1, 2003.

