

Effect of Secondary Reduction of Tungsten Powder on the Properties of W-Ni-Fe Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering

Mohammad Hosein Kaveh, Gholam Hossein Borhani*  and Saeed Reza Bakhshi 

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran

* Corresponding author, Email: borhani_g@yahoo.co.uk, borhanigholam@gmail.com

ABSTRACT

Introduction and Objective: The aim of this research is to investigate the effect of secondary tungsten powder reduction on the physical and mechanical properties of tungsten heavy alloys (WHAs) consolidated by the spark plasma sintering (SPS) method.

Materials and Methods: Commercial tungsten powder was reduced at 900 °C for one hour in a hydrogen atmosphere. The type of tungsten oxide was investigated using SEM, EDS, Raman spectroscopy, and XRD analysis. The reduced tungsten powders were pre-sintered in a hydrogen atmosphere at 1150 °C for one hour and finally sintered at 1400 °C using the SPS method (30 MPa, 15 min).

Results: The oxygen level of the commercial powder was successfully reduced from 3000 ppm to 770 ppm. SEM and EDS results revealed a uniform microstructure with minimal porosity and oxide dispersion. The hardness and compressive strength were measured to be 340 Vickers and 1611 MPa, respectively.

Conclusion: This study confirms that secondary hydrogen reduction of commercial tungsten powder effectively decreases oxygen content and leads to a more homogeneous microstructure with reduced porosity and oxide dispersion. As a result, the spark plasma sintered WHAs exhibited improved hardness and compressive strength.

Keywords: Tungsten heavy alloys, Hydrogen reduction, Spark plasma sintering, Physical properties, Mechanical properties.

How to Cite: Kaveh MH, Borhani GH, Bakhshi SR. Effect of secondary reduction of tungsten powder on the properties of W-Ni-Fe alloy fabricated by spark plasma sintering. J Adv Mater Eng. 2026;45(2):69–80. <https://doi.org/10.47176/jame.45.2.1143>

تأثیر احیای ثانویه پودر تنگستن بر خواص آلیاژ W-Ni-Fe تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه‌ای

محمدحسین کاوه، غلامحسین برهانی* و سعیدرضا بخشی^{id}

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: borhani_g@yahoo.co.uk, borhanigholam@gmail.com

چکیده

مقدمه و اهداف: هدف از این پژوهش، بررسی تأثیر احیای ثانویه پودر تنگستن بر خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن (W-4.9Ni-2.1Fe) است که با روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، تولید شده‌اند.

مواد و روش‌ها: پودر تنگستن تجاری به مدت یک ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هیدروژن احیا شد. نوع اکسید تنگستن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان و آنالیز پراش پرتو ایکس بررسی شد. پودرهای تنگستن احیا شده، به مدت یک ساعت در اتمسفر هیدروژن در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد پیش‌تفجوشی شدند و در نهایت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (۳۰ مگاپاسکال، ۱۵ دقیقه) تولید شدند.

یافته‌ها: اکسیژن پودر تنگستن با موفقیت از ۳۰۰۰ ppm به ۷۷۰ ppm کاهش یافت. نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، نشان‌دهنده ریزساختاری یکنواخت با حداقل تخلخل و پراکندگی فازهای اکسیدی بود. سختی و استحکام فشاری، به ترتیب برابر با ۳۴۰ ویکرز و ۱۶۱۱ مگاپاسکال اندازه‌گیری شد.

نتیجه‌گیری: این پژوهش تأیید می‌کند که احیای ثانویه هیدروژنی پودر تنگستن، به‌طور مؤثری مقدار اکسیژن این پودر را کاهش می‌دهد و منجر به تشکیل ریزساختاری همگن‌تر با تخلخل و پراکندگی اکسید کمتر در نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن می‌شود. در نتیجه آلیاژهای تنگستن تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه‌ای، سختی و استحکام فشاری بهبودیافته‌ای را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ سنگین تنگستن، احیای هیدروژنی، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، خواص فیزیکی، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

در حال حاضر، روش‌های گوناگونی برای تولید پودر تنگستن وجود دارد که از جمله می‌توان به احیای کربوترمال^۱ (۱-۳)، الکترولیز در نمک‌های مذاب^۲ (۴ و ۵) و روش سل-ژل^۴ (۶)، اشاره کرد. با این حال، این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، بازده پایین و پیچیدگی فرایند هستند که مانع از تولید صنعتی پودر تنگستن با کیفیت بالا می‌شود. روش احیای کربوترمال، نیازمند دماهای بسیار بالا (معمولاً بیش از ۱۳۰۰-۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) می‌باشد و بازده تبدیل آن وابسته به نسبت کربن به اکسید تنگستن (WO_3) است؛ به عنوان مثال، برای نسبت $WO_3:C$ برابر با ۱:۴، انجام کامل احیا امکان‌پذیر است، در حالی که در نسبت ۱:۲، بازده احیا تنها حدود ۶/۶ گزارش شده است. علاوه بر این، احتمال تشکیل فازهای جانبی کاربیدی مانند WC و W_2C نیز وجود دارد (۳). همچنین برخی از پژوهشگران از WO_3 برای تولید کامپوزیت‌های WC به صورت درجا با استفاده از روش کربوترمال استفاده کرده‌اند (۴). در برخی کاربردها، احیای کربوترمال تنها به عنوان مرحله اولیه در نظر گرفته می‌شود و مرحله نهایی احیا با هیدروژن برای دستیابی به پودر تنگستن خالص و حذف کامل فازهای اکسیدی به کار می‌رود (۱). روش الکترولیز در نمک‌های مذاب نیز به عنوان روشی نوین برای احیای اکسیدهای تنگستن مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند قادر است پودرهایی با اندازه ذرات بسیار ریز (کمتر از ۲۰۰ نانومتر) تولید کند که از نظر ریزساختاری یک مزیت محسوب می‌شود. با این حال، بازده جریان در بسیاری از مطالعات پایین گزارش شده است؛ به عنوان مثال، در سیستم $NaCl-CaCl_2-CaWO_4$ در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و ولتاژ ۲/۵ ولت، به مدت زمان ۲۴ ساعت، راندمان جریان حدود ۷۲ درصد اعلام شده است (۵). همچنین مسائل مرتبط با خوردگی و تولید گازهای خورنده در آند، محدودیت‌هایی را در مسیر مقیاس‌پذیری صنعتی ایجاد کرده است (۵ و ۶). روش سل-ژل نیز یکی از روش‌های پیشرفته برای تولید پودر تنگستن است که مزیت اصلی آن، تولید ذرات نانومتری با اندازه و خلوص کنترل‌شده می‌باشد. با این حال، این

روش چند مرحله‌ای و زمان‌بر است و محصول نهایی آن معمولاً اکسید تنگستن هیدراته ($WO_3 \cdot xH_2O$) در مقیاس بسیار پایین است که با حرارت‌دهی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به اکسید تنگستن (WO_3) تبدیل می‌شود. با این حال، برای دستیابی به پودر تنگستن فلزی، همچنان یک مرحله احیای هیدروژنی نهایی لازم است (۷). احیای اکسید تنگستن با هیدروژن همچنان به عنوان رایج‌ترین روش صنعتی تولید پودر تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرد، چراکه این فرایند ساده بوده و کنترل ناخالصی‌ها در طول واکنش به آسانی امکان‌پذیر است (۸-۱۲). لاسر و شوپرت (۱۳)، گزارش کردند که احیای اکسیدهای تنگستن با هیدروژن، یک فرایند صنعتی ایده‌آل برای تولید پودر تنگستن با کیفیت بالا به‌شمار می‌رود. با این حال، تحقیقات در زمینه احیای اکسید تنگستن نشان داده است که در طول این فرایند تبدیل، چندین واکنش میانی^۵ رخ می‌دهد (۱۴-۱۶). وو و همکاران (۱۷)، مشاهده کردند که در طی احیای هیدروژنی اکسید تنگستن تجاری (WO_3)، ابتدا اکسیدهای میانی مانند WO_2 و $WO_{2.72}$ تشکیل می‌شوند و در نهایت به تنگستن خالص تبدیل می‌شوند. وجود اکسیدهای تنگستن، تأثیر منفی بر خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای سنگین تنگستن^۶ تولیدشده به روش متالورژی پودر دارد. در بررسی پودر تنگستن حاصل از احیای هیدروژنی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷، مشاهده شد که علاوه بر ذرات مکعبی تنگستن، ذرات سوزنی‌شکل^۸ $WO_{2.72}$ و خوشه‌ای‌شکل^۹ WO_2 نیز حضور دارند (۱۷-۲۰). شودرپوک (۲۱) نیز واکنش‌های میانی و مورفولوژی‌های مربوط به $WO_{2.72}$ و WO_2 را در فرایند احیای هیدروژنی اکسید تنگستن (WO_3) بررسی کرد. دینگ و همکاران (۲۲)، گزارش دادند که چگالی نسبی^{۱۰} پایین (۹۳ درصد) آلیاژهای سنگین تنگستن تفجوشی‌شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای^{۱۱}، ناشی از حضور مولکول‌های گازی O_2 و H_2O روی سطح پودرهای اولیه است. چورن و همکاران (۲۳)، عنوان کردند که یکی از چالش‌های اصلی در تولید آلیاژهای سنگین تنگستن، تشکیل فاز اکسیدی به‌علت میزان بیش‌ازحد اکسیژن است. ترکیبات اکسیدی و

جدول ۱- نتایج ICP پودرهای عنصری

پودر	W	Ni	Fe	Cr	Ca	Zn	Mn	سایر
تنگستن	۹۹/۸۱	-	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴	-	-	۰/۰۵
نیکل	-	۹۹/۹	۰/۰۱	-	۰/۰۱	۰/۰۵	-	۰/۰۳
آهن	-	-	۹۹/۸۸	۰/۰۴	۰/۰۲	-	۰/۰۲	۰/۰۴

(SEM)، در شکل (۱) نشان داده شده است. ذرات پودر تنگستن به شکل مکعبی و چندوجهی هستند (شکل ۱-ب)، ذرات نیکل کروی (شکل ۱-ج) و ذرات آهن نامنظم (شکل ۱-د) می‌باشند. اندازه متوسط ذرات پودرهای تنگستن، نیکل و آهن به ترتیب ۵، ۲۰ و ۳۵ میکرومتر اندازه‌گیری شد. ترکیب شیمیایی پودرهای عنصری اولیه که با روش طیف‌سنجی پلاسمای القایی^{۱۵} مورد بررسی قرار گرفته‌اند، در جدول (۱) ارائه شده است.

برای کاهش میزان اکسیژن، پودر تنگستن در کوره لوله‌ای برنامه‌ریزی‌شده‌ای قرار گرفت که جریان ثابت گاز هیدروژن با نرخ ۵ لیتر در دقیقه در آن برقرار بود. دمای کوره با نرخ ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و به مدت ۱۵ دقیقه نگه داشته شد، سپس با نرخ ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته و به مدت یک ساعت حفظ شد. پس از آن، پودر احیاشده در همان اتمسفر هیدروژن به صورت کوره‌ای خنک شد.

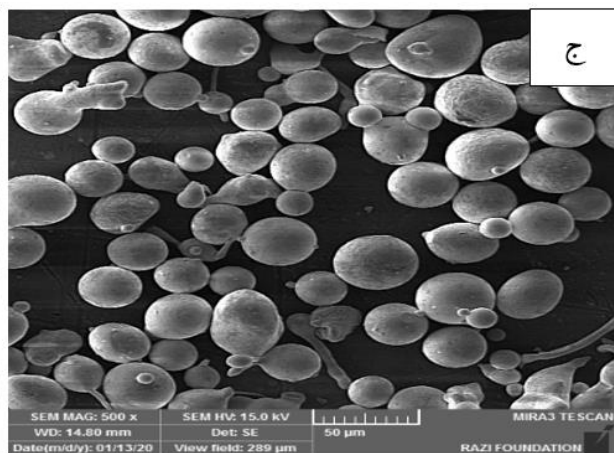
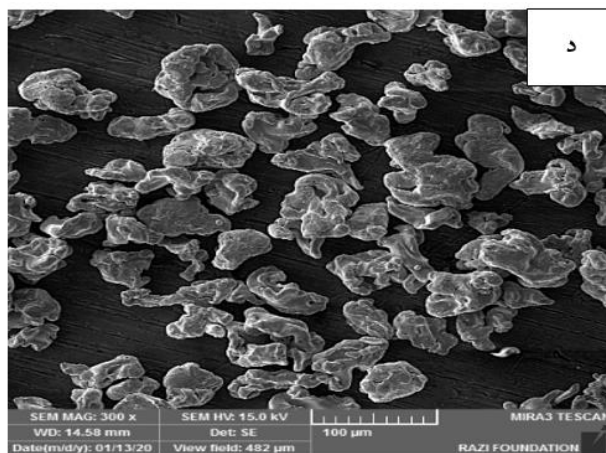
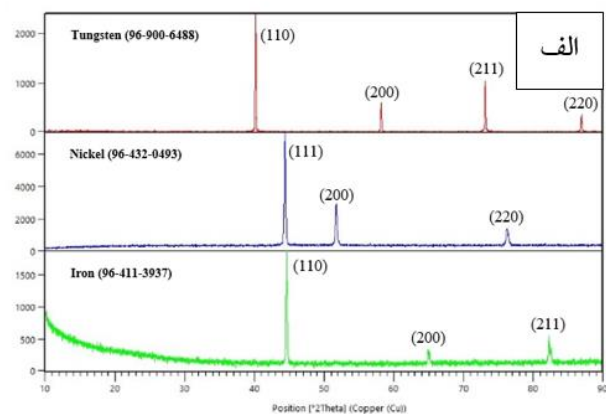
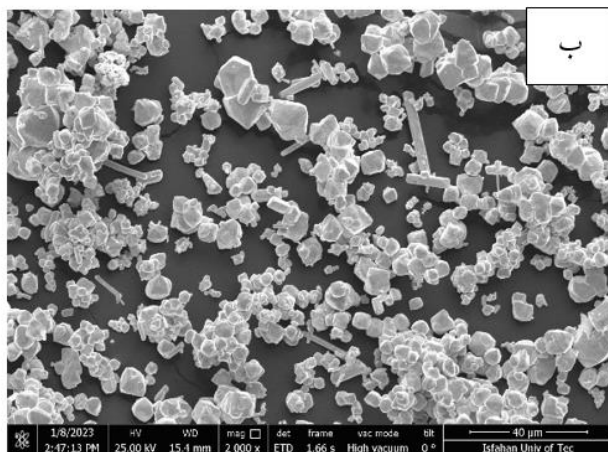
پودرهای تنگستن احیاشده و تنگستن تجاری (۹۳ درصد وزنی)، به صورت جداگانه در آسیاب گلوله‌ای (با نسبت گلوله به پودر ۲۰ به ۱) همراه با ۴/۹ درصد وزنی نیکل و ۲/۱ درصد وزنی آهن، به مدت ۷۵ دقیقه و با سرعت ۳۵ دور در دقیقه مخلوط شدند. پودرهای مخلوط‌شده در یک پرس هیدرولیک تک‌محوره با فشار ۳۰۰ مگاپاسکال فشرده شده و به شکل قطعات استوانه‌ای با قطر ۱۵ میلی‌متر در آمدند. قطعات فشرده‌شده به مدت یک ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هیدروژن پیش‌تفجوشی شدند تا فاز اتصال‌دهنده (Ni-Fe) تشکیل شود. سپس نمونه‌های پیش‌تفجوشی‌شده به مدت ۱۵ دقیقه در دمای

چسبندگی ضعیف آن‌ها با فاز اتصال‌دهنده^{۱۲} (فاز گاما) و دانه‌های تنگستن، موجب کاهش چشمگیر استحکام و چقرمگی آلیاژهای سنگین تنگستن می‌شود. وجود این ترکیبات اکسیدی در نمونه‌های تفجوشی‌شده باعث کاهش استحکام فشاری و کرنش شکست، به ترتیب تا ۲۰۰ مگاپاسکال و صفر درصد گردید. لی و همکاران (۲۴) نیز وجود تخلخل^{۱۳} در ریزساختار نمونه‌های آلیاژ سنگین تنگستن پس از فرایند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۳۲۰ درجه سانتی‌گراد را مشاهده کرده و آن را به اکسیژن اضافی در پودرهای اولیه نسبت دادند.

در این تحقیق، تلاش شد تا میزان اکسیژن موجود در پودر تنگستن تجاری کاهش یابد. برای این منظور، پودرهای تنگستن در کوره‌ای لوله‌ای در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و در اتمسفر هیدروژن قرار گرفتند. سپس پودر تنگستن احیاشده ثانویه با پودرهای نیکل و آهن مخلوط شد. مخلوط پودری پرس شده و در دماهای بالا (۱۱۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) پیش‌تفجوشی و تفجوشی گردید. نتایج نشان داد که میزان اکسیژن در پودر تنگستن احیاشده تا ۷۷۰ ppm کاهش یافته است. این کاهش باعث بهبود چشمگیر خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌های تفجوشی‌شده گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

پودرهای عنصری تنگستن تجاری (شرکت Buffalo Tungsten)، نیکل و آهن (شرکت MHC)، به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس^{۱۴} و مورفولوژی پودرهای عنصری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی



شکل ۱- (الف) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پودرهای عنصری و مورفولوژی پودرهای (ب) تنگستن، (ج) نیکل و (د) آهن.

نرم افزار ImageJ و پس از اندازه گیری حداقل ۵۰ دانه، با در نظر گرفتن بزرگ ترین قطر هر دانه محاسبه شد. طیف سنجی رامان^{۱۷} (Senterra, Bruker) با منبع لیزر ۷۸۵ نانومتر و محدوده اندازه گیری 200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} برای شناسایی اکسیدهای تنگستن به کار رفت. سختی سه نمونه تفجوشی شده با سه مرتبه تکرار با استفاده از دستگاه سختی سنج ویکرز (UV1, Koopa) به صورت HV30 در دانشگاه صنعتی مالک اشتر اندازه گیری شد. استحکام فشاری سه نمونه تفجوشی شده (با نسبت طول به قطر برابر با ۱/۵) توسط دستگاه تست فشاری سنتام (STM-400) با نرخ بارگذاری یک میلی متر بر دقیقه در دمای محیط، واقع در دانشگاه صنعتی مالک اشتر اندازه گیری شدند.

۱۴۰۰ درجه سانتی گراد، تحت فشار ۳۰ مگاپاسکال و با نرخ حرارتی ۱۰۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در محیط خلأ، به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای، تفجوشی شدند. چگالی نظری^{۱۶} کامپوزیت W-4.9Ni-2.1Fe به میزان ۱۷/۴۷ گرم بر سانتی متر مکعب محاسبه شد. چگالی نمونه های تفجوشی شده، با استفاده از روش اندازه گیری ارشمیدس محاسبه گردید. میزان اکسیژن موجود در پودرهای تنگستن، با استفاده از دستگاه آنالیزی TCH 600 مطابق استاندارد ASTM E1409 تعیین شد. مورفولوژی پودرها و ریزساختار نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (QUANTA FEG-450, FEI) مجهز به دستگاه طیف سنجی پراش پرتو ایکس (Octane Elite, Amtec) مورد بررسی قرار گرفت. متوسط اندازه دانه های تنگستن با استفاده از

جدول ۲- نتایج اکسیژن سنجی پودرهای تنگستن

نمونه	مقدار اکسیژن (ppm)
پودر تنگستن تجاری	3050 ± 170
پودر تنگستن احیاء شده	770 ± 70

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پودری

جدول (۲)، مقدار اکسیژن موجود در پودرهای تنگستن تجاری و احیاء شده را نشان می‌دهد. واضح است که پس از فرایند احیاء هیدروژنی، میزان اکسیژن تا 770 ppm کاهش یافته است. معمولاً در طول فرایند احیاء، اکسیژن آزاد موجود در پودر احیاء شده در جو هیدروژن به بخار آب تبدیل می‌شود. اما پس از احیاء اولیه هیدروژنی، اکسیژن به شکل آزاد نیست؛ بلکه اکسیدهای تنگستنی وجود دارند که در حین فرایند احیاء مقاومت نشان داده‌اند. به نظر می‌رسد این اکسیدهای باقیمانده تنگستن در پودر تنگستن تجاری حضور دارند. این پدیده را می‌توان به ناقص بودن فرایند احیاء در هنگام تولید پودر تنگستن نسبت داد. این موضوع ممکن است ناشی از کوتاه بودن زمان احیاء هیدروژن یا ناکافی بودن میزان هیدروژن در برخی از بخش‌های پودر تنگستن باشد. در نتیجه، مقدار کمی اکسیژن (300 ppm) در پودرهای تنگستن تجاری باقی می‌ماند. برخی از این اکسیدهای تنگستن احیاء نشده در شکل (۲-الف) نشان داده شده‌اند.

با توجه به مقدار بسیار کم اکسیژن در پودر تنگستن (در حد ppm)، در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) هیچ پیکی از فازهای اکسید تنگستن مشاهده نشد. از این رو برای بررسی حضور اکسیژن در ذرات و ارتباط آن با مورفولوژی، از پودرهای تنگستن آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس گرفته شد. لازم به ذکر است که این روش قادر به تعیین قطعی فازهای مختلف اکسید تنگستن نیست، اما حضور اکسیژن در ذرات مختلف را نشان می‌دهد. ذرات سوزنی شکلی (شکل ۲-الف) در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مشاهده شد. این مورفولوژی سوزنی شکل قبلاً توسط پژوهشگران دیگر نیز مشاهده شده و به

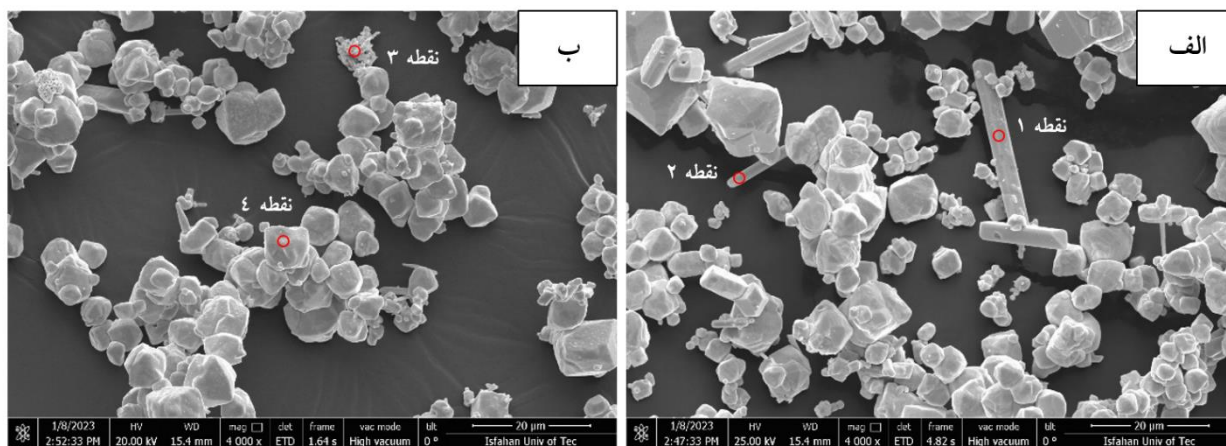
عنوان $\text{WO}_{2.72}$ شناخته شده است (۲۱). شکل (۲-ب)، مورفولوژی پودر تنگستن احیاء شده ثانویه را نشان می‌دهد. ذرات سوزنی شکل مشاهده شده در پودرهای تنگستن تجاری، از بین رفته و ذرات خوشه‌ای جدیدی در پودرهای احیاء شده تشکیل شده‌اند. ذرات خوشه‌ای توسط پژوهشگران قبلی به عنوان WO_2 شناسایی شده‌اند (۱۷). واکنش شیمیایی نشان داده شده در رابطه (۱)، فرایند چندمرحله‌ای احیاء هیدروژنی اکسیدهای تنگستن را نشان می‌دهد (۲۵) که براساس دی‌گرام الینگهام تنگستن و اکسیدهای آن (۱۳ و ۱۷)، می‌توان محدوده تقریبی دما و فشار جزئی یا فشار بخار آب نسبت به فشار هیدروژن ($\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$)، برای احیاء مرحله‌ای اکسیدهای تنگستن را محاسبه کرد. این محاسبات توسط وو و همکاران (۱۷) گزارش شده است. براساس نتایج آن‌ها، مقادیر لگاریتمی نسبت فشار جزئی بخار آب به هیدروژن ($\log \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$)، به ترتیب برای احیاء WO_3 به $\text{WO}_{2.9}$ در محدوده دمایی $660-710$ درجه سانتی‌گراد، احیاء $\text{WO}_{2.9}$ به $\text{WO}_{2.72}$ در دمای $810-710$ درجه سانتی‌گراد، احیاء $\text{WO}_{2.72}$ به WO_2 در دمای $900-810$ درجه سانتی‌گراد و احیاء WO_2 تنگستن در دمای $1000-900$ درجه سانتی‌گراد، در محدوده‌های 0.2 الی 0.6 ، 0.2 الی 0.4 ، 0.2 الی 0.4 و 0.2 الی 0.4 می‌باشد.



مورفولوژی اکسیدهای تنگستن، براساس میزان اکسیژن آن‌ها تغییر می‌کند (۱۳). با توجه به جدول (۳)، میزان اکسیژن به 3050 درصد اتمی (نقطه ۳) کاهش یافته و مورفولوژی اکسیدهای تنگستن از شکل سوزنی به فرم خوشه‌ای تغییر یافته است.

میزان اکسیژن، در نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس پس از فرایند احیاء ثانویه کاهش یافته است (نقطه ۳، تقریباً ۲۰ درصد). این موضوع نشان‌دهنده احتمال تشکیل WO_2 در طول احیاء ثانویه است. ذرات مکعبی که به عنوان پودر تنگستن خالص شناسایی شدند، پس از فرایند احیاء شکل گرفته‌اند (نقطه ۴).

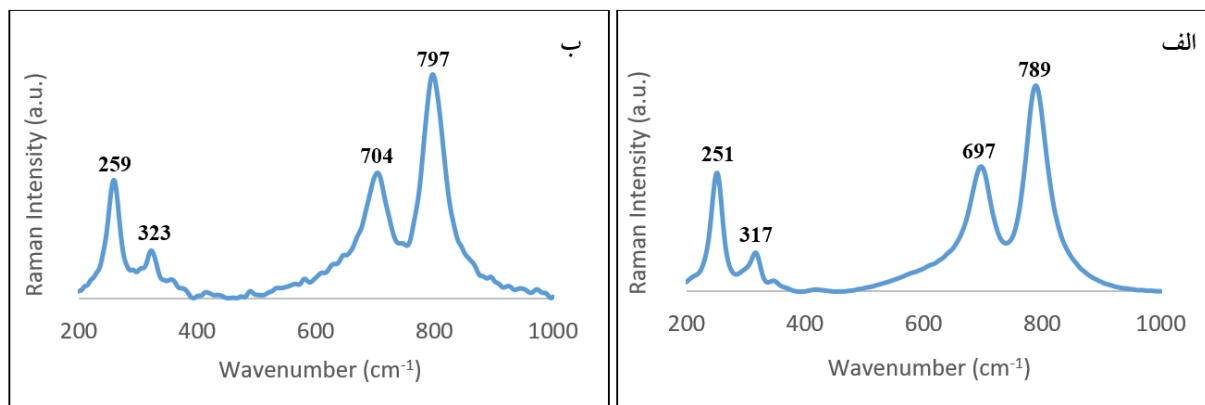
در شکل (۳)، نتایج طیف سنجی رامان از پودرهای تنگستن



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودرهای تنگستن (الف) تجاری و (ب) احیاشده ثانویه هیدروژنی.

جدول ۳- نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در نقاط علامت‌گذاری شده در شکل (۲)

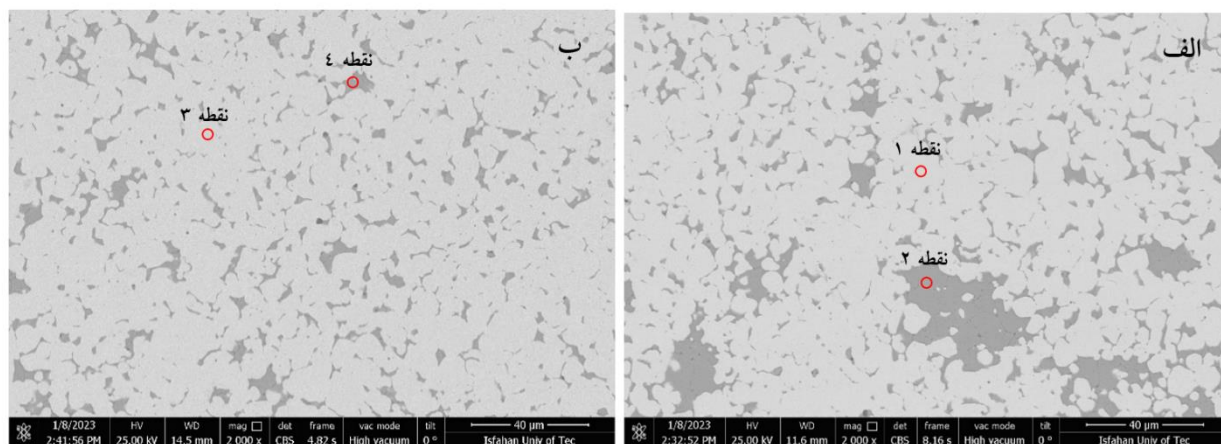
موقعیت		ترکیبات	
		درصد وزنی	
		درصد اتمی	
		O	W
نقطه ۱	۹۰/۴۲	۹/۵۸	۴۵/۱۱
نقطه ۲	۹۴/۴	۵/۶	۵۹/۴۵
نقطه ۳	۹۵/۲۳	۳/۷۷	۶۹/۴۷
نقطه ۴	۱۰۰	۰	۱۰۰



شکل ۳- نتایج طیف‌سنجی رامان: (الف) پودر تنگستن تجاری، (ب) پودر تنگستن احیاشده.

تجاری یا 797 cm^{-1} و 704 cm^{-1} برای پودر احیاشده، مربوط به حالت‌های کششی $^{18}\text{W-O-W}$ می‌باشند. باند 317 cm^{-1} برای پودر تجاری یا 323 cm^{-1} برای پودر احیاشده، به حالت‌های

تجاری و احیاشده ثانویه نشان داده شده است. اکسیدهای موجود در پودر تنگستن قبل و بعد از احیای هیدروژنی، مشابه اکسید نوع $\text{WO}_{2.72}$ هستند. باندهای 789 cm^{-1} و 697 cm^{-1} برای پودر



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های تفجوشی شده تهیه شده از پودرهای تنگستن تجاری (الف) و احیاء شده ثانویه (ب).

جدول ۴- نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در نقاط علامت گذاری شده در شکل (۴)

ترکیبات			موقعیت
درصد وزنی			
Fe	Ni	W	
–	–	۱۰۰	نقطه ۱
۲۳/۶۲	۵۴/۱۱	۲۲/۲۷	نقطه ۲
–	–	۱۰۰	نقطه ۳
۲۸/۶۲	۵۹/۹۹	۱۱/۳۹	نقطه ۴

خمشی $^{19} \text{W-O-W}$ نسبت داده شده است. باند 251 cm^{-1} برای پودر تجاری یا 259 cm^{-1} برای پودر احیاء شده، با حالت‌های خمشی O-W-O مخصوص $\text{WO}_{2.72}$ مرتبط است (۲۶). باندهای کوچک در بازه فرکانسی 300 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} برای پودر احیاء شده مثلاً در 350 cm^{-1} ، 515 cm^{-1} ، 600 cm^{-1} و 620 cm^{-1} به باندهای WO_2 نسبت داده می‌شوند (۲۷). به نظر می‌رسد که پس از فرایند احیای هیدروژنی، برخی ذرات $\text{WO}_{2.72}$ به ذرات WO_2 تبدیل شده‌اند که همین امر توضیح‌دهنده باندهای اضافی مشاهده شده در طیف رامان پودر تنگستن احیاء شده است.

۳-۲- بررسی ریزساختار

در شکل (۴) و جدول (۴)، به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ریزساختارها و نتایج آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه‌های W-Ni-Fe متراکم شده با روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای نشان داده شده است. این ریزساختارها، نمونه‌های معمول آلیاژهای سنگین تنگستن هستند که توسط چندین پژوهشگر دیگر نیز گزارش شده‌اند (۲۸ و ۲۹). به‌طور کلی، این ساختارها شامل دانه‌های تنگستن است که توسط فاز اتصال‌دهنده احاطه شده‌اند. شکل (۴-الف)، ریزساختار نمونه تفجوشی شده از پودر تنگستن تجاری را نشان می‌دهد. نقاط مختلفی توسط آزمون طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شد که نتایج آن در جدول (۴) نشان داده شده است. نقاط

۱ و ۲، حضور تنگستن و فاز اتصال‌دهنده را نشان می‌دهند. فاز اتصال‌دهنده به‌صورت یکنواخت در اطراف دانه‌های تنگستن توزیع نشده و در برخی از مناطق تجمع موضعی از این فاز در داخل ساختار مشاهده می‌شود.

شکل (۴-ب)، ریزساختار نمونه تفجوشی شده از پودر تنگستن احیاء شده ثانویه را نشان می‌دهد. نقاط ۳ و ۴ طبق جدول (۴)، مقدار تنگستن و فاز اتصال‌دهنده را در این نمونه مشخص می‌کنند. فاز اتصال‌دهنده در این نمونه نسبت به شکل (۴-الف)، توزیع‌پذیری بهتری در اطراف دانه‌های تنگستن دارد که احتمالاً ناشی از کاهش اکسیدها پس از احیای پودر تنگستن است. فاز اتصال‌دهنده در دمای تفجوشی 1400°C درجه سانتی‌گراد، ترشوندگی^{۲۰} مناسبی با دانه‌های تنگستن از خود نشان می‌دهد که این ویژگی باعث توزیع‌پذیری بهتر آن در اطراف دانه‌های

جدول ۵- خواص مکانیکی نمونه‌های تفجوشی شده

نمونه‌های تفجوشی شده	چگالی نسبی (%)	سختی (ویکرز)	استحکام فشاری (MPa)	کرش فشاری (%)
با پودر تنگستن تجاری	۸۷/۸	280 ± 13	1096 ± 50	۲۹/۵
با پودر تنگستن احیاشده ثانویه	۹۴/۰۴	340 ± 8	1611 ± 30	۳۱/۶

تنگستن می‌شود. در مقابل، در برخی مناطق موضعی شکل (۴- الف)، جریان ضعیف فاز اتصال‌دهنده در اطراف دانه‌های تنگستن را نشان می‌دهند که این موضوع به حضور اکسیدهایی نسبت داده می‌شود که ترشوندگی ضعیفی با فاز اتصال‌دهنده دارند. واضح است که در طی فرآیند تفجوشی، رشد دانه‌های تنگستن رخ داده است. متوسط اندازه دانه‌های تنگستن در نمونه‌های تفجوشی شده از پودرهای تنگستن تجاری و احیاشده به ترتیب حدود ۷ و ۸ میکرومتر اندازه‌گیری شد. این نتایج نشان می‌دهد که مدت‌زمان کوتاه فرآیند تفجوشی پلاسمای جرفه‌ای، توانایی بهتری در کنترل رشد دانه‌های تنگستن نسبت به روش‌های مرسوم دارد (۳۲-۳۰).

۳-۳- خواص فیزیکی و مکانیکی

چگالی نمونه‌های ساخته شده از پودر تنگستن تجاری و پودر تنگستن احیاشده، به ترتیب تقریباً برابر با ۱۵/۳۴ و ۱۶/۴۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در ریزساختار نمونه‌های ساخته شده از هر دو نوع پودر تنگستن تجاری و احیاشده، تخلخل قابل توجهی وجود ندارد. حضور اکسیدهای تنگستن با چگالی‌هایی در بازه ۷/۲ تا ۱۰/۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب در پودر تنگستن تجاری، می‌تواند یکی از دلایل کاهش چگالی مشاهده شده باشد (۳۳ و ۳۴)؛ بنابراین، چگالی نسبی پایین این نمونه‌ها را می‌توان به حضور اکسیدها نسبت داد. همان‌طور که در جدول (۵) نشان داده شده است، چگالی نمونه‌های تفجوشی شده از پودر تنگستن احیاشده نسبت به نمونه‌های ساخته شده از پودر تنگستن تجاری بهبود یافته است، اما هنوز کمتر از چگالی نظری آلیاژ W-4.9Ni-2.1Fe

می‌باشد. مقادیر پایین‌تر چگالی ممکن است ناشی از وجود اکسیدهای خوشه‌ای تنگستن (WO_2) در پودر تنگستن احیاشده ثانویه باشد.

مقادیر سختی، استحکام فشاری و کرش فشاری نمونه‌های تفجوشی شده نیز در جدول (۵) گزارش شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، متوسط اندازه سختی از 13 ± 280 (انحراف معیار ۹/۸) به 8 ± 340 (انحراف معیار ۶/۵) ویکرز و متوسط استحکام فشاری از 50 ± 1096 (انحراف معیار ۳۷/۴) به 30 ± 1611 (انحراف معیار ۲۱/۶) مگاپاسکال افزایش یافته است. در نمونه‌هایی که با پودر تنگستن احیاشده ساخته شده‌اند، پیوند میان دانه‌های تنگستن و فاز اتصال‌دهنده به‌طور قابل توجهی بیشتر از پیوند بین دانه‌های تنگستن با یکدیگر است. از آنجایی که پیوندهای بین دانه‌های تنگستن استحکام کمتری دارند، این نواحی بیشتر مستعد جداشدگی هستند؛ بنابراین، افزایش میزان تماس بین دانه‌های تنگستن و فاز اتصال‌دهنده در نمونه‌هایی که از پودر تنگستن احیاشده ثانویه ساخته شده‌اند، موجب بهبود چشمگیر خواص مکانیکی و افزایش استحکام نهایی آن‌ها می‌شود (۳۵ و ۳۶).

وجود برخی فازهای اکسیدی در پودر تنگستن تجاری و توزیع نامناسب فاز اتصال‌دهنده در این نمونه‌ها، از جمله عواملی هستند که باعث کاهش استحکام در مقایسه با نمونه‌های تهیه شده از پودر تنگستن احیاشده می‌شوند. در نمونه‌های ساخته شده از پودر تنگستن تجاری، توزیع غیریکنواخت و نامناسب فاز اتصال‌دهنده باعث افزایش تعداد اتصال‌های تنگستن-تنگستن نسبت به اتصال‌های تنگستن-فاز اتصال‌دهنده می‌شود که در نهایت منجر به کاهش استحکام می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

جمع بندی نتایج حاصل از این پژوهش شامل موارد زیر می باشد:

۱. بخش عمده ای از اکسیژن موجود در پودر تنگستن تجاری به صورت ترکیب $WO_{2.72}$ بوده و به عنوان ناخالصی در نظر گرفته می شود.

۲. احیای ثانویه پودر تنگستن تجاری، میزان اکسیژن را به کمتر از 770 ppm کاهش داد

۳. وجود ناخالصی های اکسیدی در پودر تنگستن، از توزیع یکنواخت فاز اتصال دهنده جلوگیری کرده و این موضوع تأثیر منفی بر خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژ W-4.9Ni-2.1Fe دارد.

۴. انجام احیای ثانویه روی پودر تنگستن تجاری، باعث بهبود قابل توجه خواص آلیاژ W-4.9Ni-2.1Fe شد؛ به طوری که چگالی آن به $16/43 \text{ گرم بر سانتی متر مکعب}$ ، سختی به 340 ویکرز و استحکام فشاری به 1611 مگاپاسکال افزایش یافت.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری مسئولین و پرسنل محترم مجتمع مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر جهت انجام این پژوهش قدردانی می کنند.

تضاد منافع

نویسندگان اذعان دارند که هیچ تضاد منافی نسبت به شخص حقیقی یا حقوقی (شرکت یا سازمانی) برای این پژوهش وجود ندارد.

سهم نویسندگان

محمدحسین کاوه: جمع آوری داده ها، تحلیل و تفسیر داده ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله. **غلامحسین برهانی:** نویسنده مسئول، راهنمایی پروژه، تحلیل و تفسیر داده ها، طراحی و ایده پردازی مطالعه. **سعیدرضا بخشی:** راهنمایی پروژه، تحلیل و تفسیر داده ها، طراحی و ایده پردازی مطالعه.

واژه نامه

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 1. carbothermal reduction | 11. spark plasma sintering (SPS) |
| 2. molten salt electrolysis | 12. binder |
| 3. ball milling | 13. porosity |
| 4. sol-gel method | 14. X-ray diffraction (XRD) |
| 5. intermediate reaction | 15. inductively coupled plasma (ICP) |
| 6. tungsten heavy alloys | 16. theoretical density |
| 7. scanning electron microscope (SEM) | 17. raman spectroscopy |
| 8. needle-shaped | 18. stretching modes |
| 9. cluster-shaped | 19. bending modes |
| 10. relative density | 20. wettability |

مراجع

1. Song C, Zhang G, Chou K, Yan B. Preparation of ultrafine W powder via carbothermic prerduction of tungsten oxide followed by deep reduction with hydrogen. Int J Refract Hard Met. 2020;72(1):379-384. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03749-5>
2. Shveikin G, Kedin N. Products of carbothermal reduction of tungsten oxides in argon flow. Russ J Inorg Chem. 2014;59:153-158. <https://doi.org/10.1134/S0036023614030206>
3. Vidales H, Abanades S, Gonzalez M, Rubio H. Carbothermal and methano-thermal reduction of WO_3 to metallic W for thermochemical production of solar fuels. Energy Technol. 2016;5(5):692-702. <https://doi.org/10.1002/ente.201600455>
4. Amiri Moghaddam A, Kalantar M. In-situ synthesis of WC-Co composite in $WO_3\text{-}Co_3O_4\text{-}C$ system by carbothermic reduction method. J Adv Mater Eng. 2022;36(1):121-130. (In Persian)

- <https://doi.org/10.18869/acadpub.jame.36.1.121>
5. Xu W, Chunfa L. Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a $\text{CaWO}_4\text{--CaCl}_2\text{--NaCl}$ system. *Int J Refract Hard Met.* 2012;31:205-209. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.11.004>
 6. Tnag D, Xiao W, Yin H, Tian L, Wang D. Production of fine tungsten powder by electrolytic reduction of solid CaWO_4 in molten salt. *J Electrochem Soc.* 2012; 159(6):139-143. <https://doi.org/10.1149/2.113206jes>
 7. Chai Y, Ha FY, Yam FK, Hassan Z. Fabrication of tungsten oxide nanostructure by Sol-Gel method. *Procedia Chem.* 2016;19:113-118. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.123>
 8. Wilken T, Morcom W, Wert C, Woodhouse J. Reduction of tungsten oxide to tungsten metal. *Metall Mater Trans B.* 1976;7:589-597. <https://doi.org/10.1007/BF02698592>
 9. Kang H, Jeong Y, Oh S. Hydrogen Reduction behavior and microstructural characteristics of WO_3 and $\text{WO}_3\text{--NiO}$ powders. *Int J Refract Hard Met.* 2019;80:69-72. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.12.013>
 10. Fouad N, Attyia K, Zaki M. Thermogravimetry of WO_3 reduction in hydrogen: kinetic characterization of autocatalytic effects. *Powder Technol.* 1993;74(1): 31-37. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(93\)80005-U](https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)80005-U)
 11. Venables D, Brown M. Reduction of tungsten oxides with hydrogen and with hydrogen and carbon. *Thermochim Acta* 1996;285(2):361-382. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02951-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(96)02951-6)
 12. Hougen J, Reeves R, Mannella G. Reduction of tungsten oxides with hydrogen. *Ind Eng Chem.* 1956;48(2):318-320. <https://doi.org/10.1021/ie50554a042>
 13. Lassner E, Schubert W. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys and chemical compounds. New York: Plenum Press; 1999.
 14. Chang L, Phillips B. Phase relations in refractory metal-oxygen systems. *J Am Ceram Soc.* 1969;52(10):527-533. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb09158.x>
 15. Wriedt H. The O-W (oxygen-tungsten) system. *Bull Alloy Phase Diagr.* 1989;10:368-384. <https://doi.org/10.1007/BF02877593>
 16. Millner T, Neugebauer J. Volatility of the oxides of tungsten and molybdenum in the presence of water vapour. *Nature* 1949;163:601-602. <https://doi.org/10.1038/163601b0>
 17. Wu X, Luo J, Lu B, Xie C, Pi Z, Hu M, et al. Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2009;19(3):785-789. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60152-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60152-5)
 18. Al-Kelesh H, Abdel Halim K, Nasr M. Synthesis of heavy tungsten alloys via powder reduction technique. *J Mater Res.* 2016;31(19):2977-2986. <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.318>
 19. Wu C. Preparation of ultrafine tungsten powders by in-situ hydrogen reduction of nano-needle violet tungsten oxide. *Int J Refract Hard Met.* 2011;29(6):686-691. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.05.002>
 20. Sadeghi M, Rezaee S, Arman A, Tălu S, Luna C, Shakoury R. Study of the formation of tungsten powder by hydrogen reduction of ammonium paratungstate and stereometric analyses of the powder texture. *Mater Res Express* 2020;6(12):1265f7. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6763>
 21. Schoderböck P. The reduction of tungsten-VI-oxide to tungsten: A thermogravimetric microscale study with focus on the intermediates. *Thermochim Acta* 2022; 707(3):179113. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179113>
 22. Ding L, Xiang D, Li Y, Li C, Li J. Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy produced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering. *Int J Refract Hard Met.* 2012;33:65-69. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.017>
 23. Churn K, Yoon D. Pore formation and its effect on mechanical properties in W-Ni-Fe heavy alloy. *Powder Metal.* 2013;22(4):175-178. <https://doi.org/10.1179/pom.1979.22.4.175>
 24. Li X, Hu K, Qu S, Li L, Yang C. 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys with enhanced performance prepared by cyclic spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A Struct Mater.* 2014;599:233-241. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.089>
 25. Zimmerl T, Schubert W, Bicherl A, Bock A. Hydrogen reduction of tungsten oxides: Alkali additions, their effect on the metal nucleation process and potassium bronzes under equilibrium conditions. *Int J Refract Hard Met.* 2017;62:87-96. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.06.015>
 26. Xi Z, Erdosy D, Garsia A, Duchense P, Li J, Muzzio M, et al. Pd nanoparticles coupled to $\text{WO}_{2.72}$ nanorods for enhanced electrochemical oxidation of formic acid. *Nano Lett.* 2017;17(4):2727-2731. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00870>
 27. Ma Y, Lin C, Yeh C, Huang R. Synthesis and characterization of one-dimensional WO_2 nanorods. *J Vac Sci Technol B Nanotechnol Microelectron.* 2005;23:2141-2145. <https://doi.org/10.1116/1.2050668>
 28. Hu K, Li X, Qu S, Li Y. Effect of heating rate on densification and grain growth during spark plasma sintering of 93W-5.6Ni-1.4Fe heavy alloys. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2013;44(9): 4323-4336. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1789-5>
 29. Shongwe M, Diouf S, Durowoju M, Olubambi P, Ramakokovhu M, Obadele B. A comparative of spark plasma sintering and hybrid spark plasma sintering of

- 93W-4.9Ni-2.1Fe heavy alloy. *Int J Refract Hard Met.* 2016;55:16-23.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.11.001>
30. Kuncicka L, Kočich R, Klečková Z. Effect of sintering conditions on structures and properties of sintered tungsten heavy alloy. *Materials* 2020;13(10)2338.
<https://doi.org/10.3390/ma13102338>
31. Abdallah A, Fayed A, Abdo G, Sallam M. Effect of cold isostatic pressing on the physical and mechanical properties of tungsten heavy alloys. *J Eng Sci Military Technol.* 2017;17(17):1-12.
<https://doi.org/10.21608/ejmtc.2017.21724>
32. Abdallah A, Fayed A, Abdo G, Sallam M. Effect of processing parameters on the mechanical and structure properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe tungsten heavy alloys. *Int Conf Aerosp Sci Aviat Technol.* 2013;15:1-19.
<https://doi.org/10.21608/asat.2013.22217>
33. Rydosz A, Dyndal K, Kollbek K, Andrysiewicz W, Sitraz M, Marszalek K. Structure and optical properties of the WO₃ thin films deposited by the GLAD magnetron sputtering technique. *Vacuum* 2020;177(4):109378.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109378>
34. Karagoz A, Craciun V, Basim G. Characterization of nano-scale protective oxide films: application on metal chemical mechanical planarization. *ECS J Solid State Sci Technol.* 2015;4(2):1-8.
<https://doi.org/10.1149/2.0151412jss>
35. Gong X, Fan J, Ding F, Song M, Huang B, Effect of tungsten content on microstructure and quasi-static tensile fracture characteristics of rapidly hot-extruded W-Ni-Fe alloys. *Int J Refract Hard Met.* 2012;30(1): 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.014>
36. Mitkov M, Kaysser W. Influence of sintering and thermomechanical treatment on microstructure and properties of W-Ni-Fe alloys. In: Palmour H, Spriggs R, editors. *Science of sintering*. Boston: Springer; 1989. p. 243-54. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0933-6_21