Tungsten Heavy Alloys: A Brief History, Industrial Applications, and Manufacturing Processes

Reza Rahmany-Gorji, Ali Reza Ebrahimi *, Nader Parvin

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

ACCEPTED MANUSCRIPT

ABSTRACT

Tungsten is a strategic metal that has found an irreplaceable position in engineering and industrial applications due to its unique combination of properties. The consumption and use of this metal became more widespread with the advent of tungsten heavy alloys, which are actually two-component metal-metal composites (tungsten particles+binder). Tungsten heavy alloys date back 90 years. The application areas of heavy alloys range from critical industries such as defense and ordnance, aerospace, shipbuilding, racing cars, energy, radiation and nuclear medicine, to other industries such as computers, plastic injection and die casting, machine tools, watchmaking, and sporting goods. Because of the very high melting point of tungsten, powder-based techniques are used to manufacture these parts. The most common industrial manufacturing process is conventional powder metallurgy (press-and-sinter), followed by powder injection molding. Recently, a prominent company has begun producing commercial heavy alloy parts by additive manufacturing. Commercial heavy alloys of the W–Ni–Cu, W–Ni–Fe, and W–Ni–Co systems usually liquid-phase sinter at temperatures of about 1500 °C. The W–Ni–Fe system is the most widely used one. Due to their significance from both scientific and technological perspectives, heavy alloys have attracted considerable attention over the years. In the present article, an attempt has been made to introduce tungsten metal and tungsten heavy alloys, to give a brief history of the development of commercial heavy alloys, and to provide an overview of the industrial applications and manufacturing processes of this class of advanced materials.

KEYWORDS

Tungsten, Powder Metallurgy, Powder Injection Molding, Additive Manufacturing, Liquid-Phase Sintering.

* Corresponding author's email: arebrahimi@aut.ac.ir

1. Introduction

Tungsten, the seventy-fourth element of the periodic table, has unique properties. Tungsten possesses the highest melting and boiling points, the lowest vapor pressure, and the lowest coefficient of thermal expansion of all pure metals. Its density, elastic modulus, hardness, and strength are also among the highest of all metals [1,2]. Such characteristics have led to numerous engineering applications for this heavy, refractory metal [3]. Tungsten is also regarded by many countries and organizations as a strategic metal and a critical raw material in the supply chain [1,2]. However, this metal has a very high ductile-to-brittle transition temperature (DBTT) and is brittle at room temperature [4]. Therefore, it cannot be expected to have high fracture toughness at ambient temperature.

An important category of tungsten-based materials is known as tungsten heavy alloys (WHAs), which are essentially two-component composites consisting of tungsten particles embedded in a matrix of metals with lower melting points [5], referred to as the binder phase. Compared to monolithic tungsten, WHAs are easier to machine and require significantly lower temperatures for fabrication (during sintering) [6]. Therefore, the manufacturing cost of WHAs is lower, and there are fewer limitations regarding the size and shape of parts [7]. Furthermore, the fracture toughness of WHAs is significantly higher (approximately 9 to 13 times higher at room temperature) [8]. However, due to the presence of the binder phase, WHAs have a lower operating temperature (service temperature) [9], and their density, hardness, and elastic modulus are lower than those of monolithic tungsten.

2. History of WHA development

Before and around 1920, tungsten was used solely as an alloying element in certain steels or as a filament in incandescent lamps [10]. In 1935, the first heavy tungsten alloys were fabricated and introduced. McLennan and Smithells employed copper alone, nickel alone, and a copper–nickel mixture as the binder phase [11]. Subsequently, in 1937, Smithells succeeded in fabricating a functional component by sintering W–Ni–Cu, and he further reported that this heavy alloy had already found several industrial applications [12]. He patented the results of these investigations in 1939 [13]. Later, in 1954, Green *et al*. replaced copper with iron, thereby producing and introducing W–Ni–Fe heavy alloys. They stated that the purpose of this substitution was to develop WHAs whose mechanical properties would be less sensitive to the cooling rate from the sintering temperature. This substitution also permitted a higher solubility of tungsten in the binder (matrix), which increased the tensile strength while simultaneously maintaining adequate elongation [14]. A few years later, in 1957, they patented these W–Ni–Fe heavy alloys [15]. In 1977, Margaria *et al.* substituted cobalt for iron with the aim of enhancing hardness, thereby producing the W–Ni–Co heavy alloy [16]. In the same year, Dickinson and Riley patented a tungsten heavy alloy with a Ni–Co binder, in which the nickel–cobalt alloy was applied as an electroless coating onto the tungsten particles [17]. At present, W–Ni–Cu, W–Ni–Fe, and W–Ni–Co heavy alloys are produced and supplied commercially, and extensive research on these three systems continues to be published in scientific conferences and journals.

3. Applications

The current applications of tungsten heavy alloys are highly diverse, spanning a wide range of customers and industries.

- Balance weights:
  in aircraft, helicopters, missiles, satellites, submarines, ships and boats, tanks, race cars, diving equipment, ski equipment, tennis rackets, saddles, golf clubs, fishing rods, and darts.

- Vibration and inertial damping weights:
  in aircraft, helicopters, race cars, computers, gyroscopes, propellers and turbines, self-winding watches, and machining toolholders.

- Radiation shielding components against X-rays and gamma rays:
  in high-energy beam systems, transport or storage containers for radioactive sources, CT scanners and PET scanners, injection syringes for medical isotopes, and oil/gas prospection and well logging instrumentation.

- Ordnance and weaponry:
  in kinetic energy penetrators (KEPs), hunting cartridge shots, grenades, and fragmentation warheads.

- Components of injection molds:
  in plastic injection molding and die-casting.

ACCEPTED MANUSCRIPT

This list is by no means exhaustive, and research and development (R&D) on potential applications is ongoing. One such example is the prospective use of WHAs as plasma-facing materials, which has opened up a new horizon for this class of advanced materials and will most likely extend their application area to nuclear energy and reactor engineering in the future. Furthermore, serious environmental and health concerns have directed the increasing attention of manufacturers and researchers toward WHAs as substitutes for lead and depleted uranium.

4. Manufacturing processes

At present, commercial parts of tungsten heavy alloys are manufactured using three processes: i. conventional powder metallurgy (PM) (commonly referred to as press-and-sinter); ii. Powder Injection Molding (PIM); and iii. Binder Jet 3D Printing (BJ3DP). Beyond commercial production, researchers have employed other novel advanced powder metallurgy processes such as hot pressing [18], hot isostatic pressing (HIP) [19], microwave sintering [20], and spark plasma sintering (SPS) [21] as well as powder-based additive manufacturing techniques, including LMD [22], LDED [23], SLM [24], and BMD [25] in order to fabricate heavy alloys for research purposes.

5. Outlook

The advent of tungsten heavy alloys has led to a broader consumption and utilization of tungsten metal. Following a brief overview of the historical development of heavy alloys, an assessment of their current status and the associated technologies—from an analytical perspective encompassing alloy systems, application areas, manufacturing processes, and related challenges—can delineate an outlook on the future of heavy alloys for manufacturers and researchers.

Each of these three commercial WHA systems has now secured a well-established and clearly defined position. Commercial manufacturers from all corners of the world supply products based on these three systems to the market. The active standards on the specifications of heavy alloys (SAE AMS 7725 and ASTM B777) impose no restriction on the chemical composition of the binder (matrix), which gives researchers considerable latitude to enhance the current properties and performance of heavy alloys through materials design and the development of novel binders. Research efforts in this respect are directed toward incorporating various alloying elements into the binder composition or employing emerging materials, such as high-entropy and medium-entropy alloys, as the binder. These efforts are currently at the research level; it is anticipated that the commercial market will witness the introduction of new WHA systems. In that case, new and more diverse application fields will become accessible to heavy alloys.

Research and development (R&D) on the manufacturing processes of heavy alloys continues, with the objectives of improving the processes currently in use and pursuing the commercialization of novel processes. In particular, additive manufacturing (AM) technology is presently attracting considerable attention. Following the successful entry of BJ3DP into commercial production, a strong motivation has arisen for transitioning from research-scale to industrial-scale production with other AM processes, and it is expected that further AM processes will be adopted for commercial production of heavy alloys in the future. Notably, owing to their capacity for simultaneous printing and sintering, laser-based AM processes hold substantial potential for viable competition with traditional processes; if this potential be realized, it will profoundly transform the future of tungsten heavy alloys.

In the nearly ninety years since the invention of tungsten heavy alloys, remarkable progress has been achieved, elevating this class of advanced materials to its present prominent standing. Nevertheless, numerous challenges persist, and the ongoing and expanding research directed at resolving them will shape the future path of tungsten heavy alloys and the associated technologies.

References

[1] A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, N. Strigul, A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, Journal of Hazardous Materials, 136 (2006) 1-19.

[2] L. Shen, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen, Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability, Minerals Engineering, 142 (2019) 105934.

[3] S. Omole, A. Lunt, S. Kirk, A. Shokrani, Advanced processing and machining of tungsten and its alloys, Journal of Manufacturing and Materials Processing, 6 (2022) 15.

[4] Z.Z. Fang, C. Ren, M. Simmons, P. Sun, The effect of Ni doping on the mechanical behavior of tungsten, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 92 (2020) 105281.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[5] X. Gong, J.L. Fan, F. Ding, M. Song, B.Y. Huang, Effect of tungsten content on microstructure and quasi-static tensile fracture characteristics of rapidly hot-extruded W-Ni-Fe alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 30 (2012) 71-77.

[6] P. Samal, J. Newkirk (Eds.), ASM Handbook, Volume 7: Powder metallurgy, ASM International, Materials Park, Ohio, 2015.

[7] U.R. Kiran, G. Prabhu, T.K. Nandy, Cooling rate effects on microstructure and mechanical behaviour of tungsten heavy alloys, Materials Today: Proceedings, 26 (2020) 1631-1637.

[8] M.E. Alam, G.R. Odette, On the influence of specimen size and geometry on the fracture toughness of tungsten heavy metal alloys, Journal of Nuclear Materials, 571 (2022) 154025.

[9] M. Rieth, R. Doerner, A. Hasegawa, Y. Ueda, M. Wirtz, Behavior of tungsten under irradiation and plasma interaction, Journal of Nuclear Materials, 519 (2019) 334-368.

[10] E. Lassner, W.-D. Schubert, Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Springer Science+Business Media, New York, 1999.

[11] J.C. McLennan, C.J. Smithells, A new alloy specially suitable for use in radium beam therapy, Journal of Scientific Instruments, 12 (1935) 159-160.

[12] C.J. Smithells, A new alloy of high density, Nature, 139 (1937) 490-491.

[13] C.J. Smithells, the General Electric Company Limited, Method of manufacture of heavy metallic material, U.S. Patent 2183359, 1939.

[14] E.C. Green, D.J. Jones, W.R. Pitkin, Developments in high-density alloys, in: Symposium on Powder Metallurgy, Special Report No. 58, 1954, pp. 253-256.

[15] E.C. Green, D.J. Jones, W.R. Pitkin, the General Electric Company Limited, Powder metallurgical process for producing dense tungsten alloys, U.S. Patent 2793951, 1957.

[16] T. Margaria, C. Allibert, J. Driole, Caractérisation structurale d'alliages frittés à base de W: W-Ni-Fe, W-Ni-Co ET W-Ni-Cr, Journal of the Less Common Metals, 53 (1977) 85-95. (in French)

[17] J.M. Dickinson, R.E. Riley, the United States Energy Research and Development Administration, Tungsten-nickel-cobalt alloy and method of producing same, U.S. Patent 4012230, 1977.

[18] R. Manikandan, A.R. Annamalai, Evolution of crystallographic texture and grain boundary character in hot press sintered tungsten heavy alloy as a function of sintering temperature, Materials Letters, 339 (2023) 134125.

[19] B. Hu, G. Cai, J. Fu, Y. Xin, D. Zhang, Y. Yuan, S. Guo, Densification behavior of tungsten alloy powders during hot isostatic pressing, Materials Today Communications, 31 (2022) 103576.

[20] G. Prabhu, M. Sankaranarayana, T.K. Nandy, Microwave sintering of tungsten heavy alloys, Journal of Applied Research and Technology, 16 (2018) 115-125.

[21] N. Senthilnathan, A.R. Annamalai, G. Venkatachalam, Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered tungsten heavy alloys, Materials Science and Engineering A, 710 (2018) 66-73.

[22] C. Li, Y. Wang, S. Ma, X. Yang, J. Li, Y. Zhou, X. Liu, J. Tang, X. Wang, G. Le, Densification, microstructural evolutions of 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloys during laser melting deposition process, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 91 (2020) 105254.

[23] C. Wei, H. Ye, Z. Zhao, J. Tang, X. Shen, G. Le, K. Ye, F. Le, Microstructure and fracture behavior of 90W-7Ni-3Fe alloy fabricated by laser directed energy deposition, Journal of Alloys and Compounds, 865 (2021) 158975.

[24] D. Zhang, Q. Cai, J. Liu, J. He, R. Li, Microstructural evolvement and formation of selective laser melting W-Ni-Cu composite powder, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 67 (2013) 2233-2242.

[25] A. Bose, J.P. Reidy, N. Tuncer, L. Jorgensen, Processing of tungsten heavy alloy by extrusion-based additive manufacturing, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 110 (2023) 106021.

ACCEPTED MANUSCRIPT

آلیاژهای سنگین تنگستن: تاریخچه‌ای مختصر، کاربردهای صنعتی و فرایندهای ساخت

رضا رحمانی گرجی، علیرضا ابراهیمی*، نادر پروین

دانشکدهٔ مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی‌تکنیک تهران)، تهران، ایران

* نویسندهٔ عهده‌دار مکاتبات: دکتر علیرضا ابراهیمی arebrahimi@aut.ac.ir

چکیده

تنگستن، فلزی راهبردی بوده که با دارا بودن مجموعه‌ای از خواص منحصر به فرد، جایگاه بی‌بدیلی در کاربردهای مهندسی و صنعتی پیدا کرده است. مصرف و استفاده از این فلز با پا به عرصه گذاشتن آلیاژهای سنگین تنگستن که در حقیقت کامپوزیت‌های فلز-فلز دوجزئی (ذرات تنگستن+همگیر) هستند، گسترده‌تر شد. قدمت آلیاژهای سنگین تنگستن به ۹۰ سال می‌رسد. حوزه‌های کاربردی آلیاژهای سنگین از صنایع حساسی نظیر دفاع و مهمات‌سازی، هوافضا، کشتی‌سازی، خودروسازی مسابقه‌ای، انرژی، پرتوزایی و پرتوپزشکی، تا صنایع دیگر مانند رایانه، تزریق پلاستیک و دایکاست، ماشین‌ابزار، ساعت‌سازی و لوازم ورزشی را در بر می گیرد. به دلیل نقطهٔ ذوب بسیار بالای تنگستن، روش‌های مبتنی بر پودر برای ساخت این قطعات به کار گرفته می‌شود. متداول‌ترین فرایند ساخت صنعتی، متالورژی پودر معمول (پرس-و-تفجوشی) بوده و پس از آن قالب‌گیری با تزریق پودر می‌باشد. به تازگی یک شرکت مطرح مبادرت به تولید قطعات تجاری آلیاژ سنگین با روش ساخت افزایشی نموده است. آلیاژهای سنگین تجاری که جزو سیستم‌های W–Ni–Cu، W–Ni–Fe و W–Ni–Co هستند، معمولاً در دمای حدود °C ۱۵۰۰ تفجوشی فاز مایع می‌شوند. پرکاربردترین سیستم، W–Ni–Fe می‌باشد. به دلیل اهمیت از هر دو جنبهٔ علمی و فناوری، در طول سالیان متمادی توجه زیادی به آلیاژهای سنگین جلب شده است. در مقالهٔ پیش رو، تلاش شده تا ضمن معرفی فلز تنگستن و آلیاژهای سنگین تنگستن، تاریخچهٔ مختصری از توسعهٔ آلیاژهای سنگین تجاری ارائه گردد و نگاهی به کاربردهای صنعتی و فرایندهای ساخت این دسته از مواد پیشرفته انداخته شود.

کلمات کلیدی:

تنگستن، متالورژی پودر، قالب‌گیری با تزریق پودر، ساخت افزایشی، تفجوشی فاز مایع.

ACCEPTED MANUSCRIPT

۱- معرفی تنگستن

عنصر تنگستن در گروه ۶ (VIB) و تناوب ۶ از جدول تناوبی عناصر قرار دارد. نماد شیمیایی آن W است زیرا در ابتدا ولفرام نیز نامیده می‌شد و همچنان در زبان آلمانی و سوئدی از همین نام استفاده می‌شود. اما در حال حاضر اتحادیهٔ بین‌المللی شیمی محض و کاربردی[1] (IUPAC) کلمهٔ تنگستن را به عنوان نام این عنصر به رسمیّت می‌شناسد [۲،۱]. بارزترین ویژگی‌های این فلز نقطهٔ ذوب و چگالی بسیار بالای آن است [۳]. تنگستن در واقع بالاترین نقطهٔ ذوب و جوش، کمترین فشار بخار و پایین‌ترین ضریب انبساط حرارتی را در میان فلزات خالص داراست. از دیگر خصوصیات برجستهٔ آن می‌توان هدایت حرارتی زیاد، مدول کشسانی بسیار بالا، سختی و استحکام بالا را برشمرد. ضمناً از استحکام بالا در دماهای زیاد و مقاومت خزشی بالا نیز برخوردار است [۵،۴،۲،۱]. مقاومت به خوردگی اسیدی و اکسیداسیون آن در دمای پایین نسبتاً خوب تلقی می‌شود [۴،۳،۱]. چنین ویژگی‌هایی باعث شده تا این فلز دیرگداز و سنگین کاربردهای مهندسی متعددی بیابد [۲]. به دلیل نبود جایگزین مناسب در برخی کاربردها، کشورها یا سازمان‌های بسیاری تنگستن را در زمرهٔ فلزات راهبردی و مواد خام حیاتی در زنجیرهٔ تأمین طبقه‌بندی می‌کنند [۵،۴]. در جدول ۱ برخی از خواص غیرحساس به ریزساختار تنگستن درج شده است. در مورد خواص حساس به ریزساختار، پراکندگی زیادی به چشم می‌خورد. در شکل ۱ نمودار تنش-کرنش مهندسی برای تنگستن بسیار خالص در شرایط دمای اتاق و دمای بالا آورده شده است. این فلز دمای تبدیل نرمی-به-تردی[2] (DBTT) بسیار بالایی دارد. به دلیل تنوع و تفاوت روش‌های آزمون و معیارهای تغییرشکل مومسان، مقادیر گزارش شده در مراجع دقیق نبوده یا همخوانی چندانی ندارند [۶]. این دما از شرایط مکانیکی، ریزساختاری و شیمیایی متعددی تأثیر می‌پذیرد و یک مقدار تکرارپذیر واضح و مشخص نیست [۱]. برای DBTT تنگستن مقادیر مختلفی از جمله محدودهٔ دمایی حدوداً ۲۰۰-۱۰۰ °C برای ورق نورد شده و ۳۶۰ °C برای حالت تبلور مجدد یافته [۱]، بیش از ۲۰۰ °C در اکثر موارد [۲]، حدود ۳۰۰ °C [۷]، ۳۱۵ °C برای حالت تاب‌کاری شده [۳]، بیش از ۴۰۰ °C [۸] یا معمولاً بیش از ۶۰۰ °C [۶] ذکر شده است. پس می‌توان گفت DBTT تنگستن عموماً چند صد درجهٔ سانتی‌گراد است [۹] و این فلز در دمای محیط ترد است [۶]. از این رو، نمی‌توان انتظار داشت از چقرمگی شکست بالایی در دمای محیط برخوردار باشد. برخی مقادیر گزارش شدهٔ K_Q در واحد $MPa.m^{0.5}$ عبارتند از ۵~ در حالت تف‌جوشی شده، ۶~ در حالت نورد شده [۱۰]، ۵/۱ در حالت تف‌جوشی شده [۱۱]، ۸~ در حالت تف‌جوشی شده، ۱۵-۵ در حالت نورد شده (اصولاً وابسته به جهت ترک نسبت به جهت نورد)، ۱۱~ در حالت پرس شدهٔ ایزواستاتیک داغ (HIP)، ۵~ در حالت تبلور مجدد یافته [۱۲] و همچنین $MPa.m^{0.5}$ $K_{Ic} \approx 8$ [۱۳].

هر چند با استفاده از فرایندهای ذوب قوسی و ذوب با پرتو الکترونی اقدام به ریخته‌گری تنگستن شده است، نقطهٔ ذوب بسیار بالای آن، تولید قطعه به طور گسترده با روش ذوب و ریخته‌گری را نامعقول می‌سازد و بدین منظور روش متالورژی پودر به کار گرفته می‌شود [۱۴،۳]. در برخی موارد شکل‌دهی سرد یا داغ نیز انجام می‌گیرد. مهم‌ترین فرایندهای شکل‌دهی برای تنگستن عبارتند از آهنگری[3]، آهنگری شعاعی[4]، نورد و کشش سیم [۱۴]. محصولات پایه تنگستنی که به طور تجاری عرضه می‌شوند را می‌توان از نظر ترکیب و ساختار به صورت شکل ۲ دسته‌بندی نمود. بدیهی است که این محصولات عمر معینی دارند. محصولات مستعمل و ضایعات تنگستنی، منبع ثانویه جهت تأمین بخش قابل توجهی از تقاضا برای این فلز از طریق بازیافت هستند. به دلیل اهمیت راهبردی تنگستن و محدودیت منابع اولیهٔ آن (ذخائر معدنی) همراه با نگرانی‌های زیست‌محیطی از استخراج و فراوری مواد معدنی، پژوهش‌های شایان توجهی پیرامون

[1] International Union of Pure and Applied Chemistry
[2] Ductile-to-Brittle Transition Temperature
[3] Forging
[4] Swaging

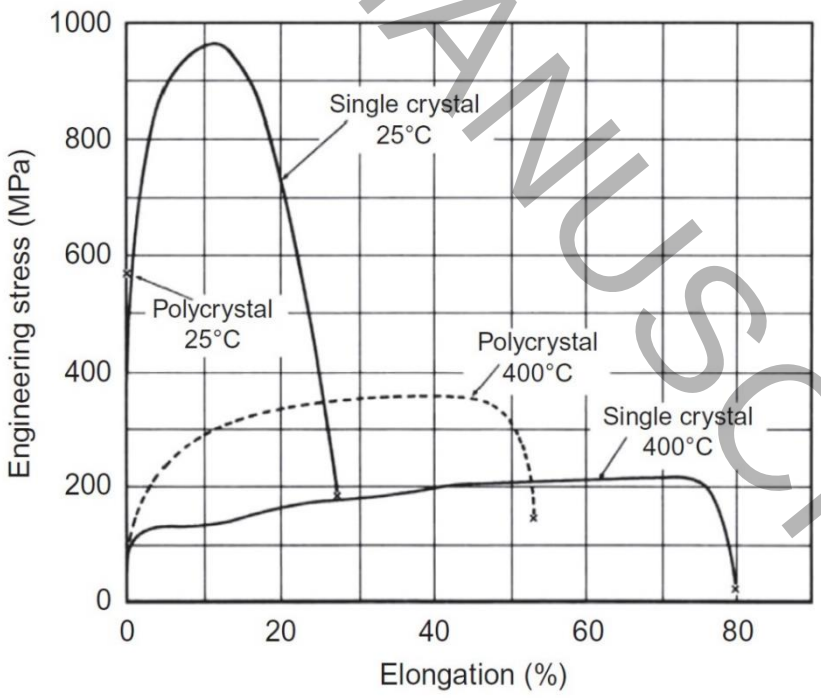
ACCEPTED MANUSCRIPT

بازیافت تنگستن انجام شده است. مرورهای جامعی بر این پژوهش‌ها [۱۶،۱۵] به نگارش در آمده و در دسترس قرار دارد. موضوعی کلیدی در این خصوص، نقش ارزیابی چرخهٔ حیات[1] (LCA) در بهبود سامانه‌های جمع‌آوری و بازیافت و همچنین در بررسی پیامدهای زیست‌محیطی خود فرایند بازیافت است؛ که لزوم شناخت هر چه بیشتر چرخهٔ حیات تنگستن را برجسته می‌سازد. مطالعات کم‌شماری در این باره انجام پذیرفته که می‌توان به مطالعهٔ چرخهٔ حیات تنگستن در ایالات متحده [۱۷] و چرخهٔ حیات بازیافت تنگستن در چین [۱۸] اشاره کرد.

جدول ۱: برخی خواص غیرحساس به ریزساختار برای فلز تنگستن خالص [۳]

Table 1: Some structure-insensitive properties of pure tungsten metal [3]

خاصیت	مقدار و واحد	شرایط
عدد اتمی	۷۴	
شبکهٔ بلوری	BCC	
نقطهٔ ذوب	۳۴۱۰ °C	در فشار ۱ atm
نقطهٔ جوش	۵۷۰۰ °C	در فشار ۱ atm
چگالی	۱۹/۲۵ g/cm^3	در ۲۰ °C
ضریب انبساط حرارتی	۴/۶×۱۰$^{-۶}$ $°C^{-1}$	نزدیک دمای اتاق
ضریب هدایت حرارتی	۱۵۵ W/m.K	در ۲۰ °C
هدایت الکتریکی	۳۰ IACS٪	در ۱۸ °C
مدول کشسانی	۴۰۰ GPa	
نسبت پوآسون	۰/۲۸	در ۲۵ °C



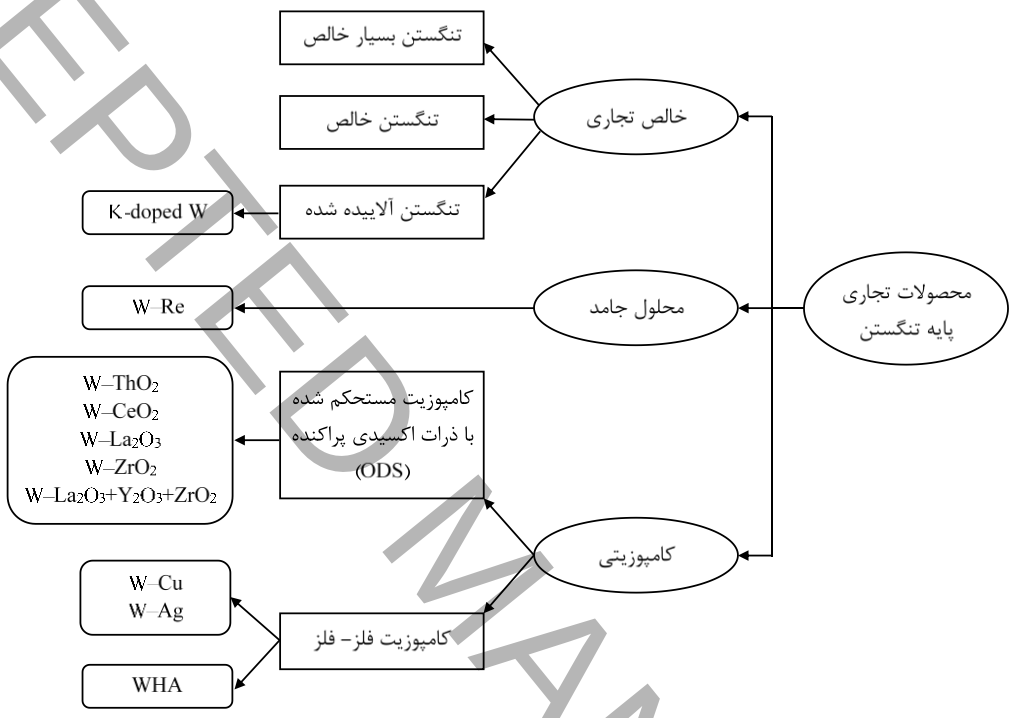
[1] Life Cycle Assessment

ACCEPTED MANUSCRIPT

شکل ۱: نمودار تنش-کرنش مهندسی در دمای ۲۵ و ۴۰۰ °C با نرخ کرنش $0.02\ min^{-1}$ برای تنگستن پربلوری و تک‌بلوری در شرایط آهنگری شعاعی شده و سپس تاب‌کاری شده به مدت ۱ h در ۲۰۰۰ °C [۲،۱].

Figure 1: Engineering stress-strain curves at 25 °C and 400 °C, with a strain rate of 0.02 min^{-1}, for polycrystalline and single-crystal tungsten swaged and subsequently annealed for 1 h at 2000 °C [1,2].

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۲: دسته‌بندی ترکیب و ساختار محصولات تجاری پایه تنگستن.

Figure 2: Classification of the composition and structure of tungsten-based commercial products.

۲- تاریخچه‌ای از توسعهٔ آلیاژهای سنگین تنگستن

تا حوالی سال ۱۹۲۰ تنگستن صرفاً به عنوان عنصر آلیاژی در برخی فولادها و یا به صورت رشتهٔ نازک در لامپ‌های التهابی کاربرد داشت [۱]. دمای تفجوشی برای تنگستن ۲۸۰۰ °C یا بیشتر بود [۱۹]. برای رسیدن به چگالی مناسب، تفجوشی تنگستن خالص به دمایی در حدود ۳۰۰۰ °C نیاز داشت که دستیابی به چنین دمایی برای قطعات بزرگ، بدون دردسر امکان‌پذیر نبود. در سال ۱۹۳۵ اولین آلیاژهای سنگین تنگستن[1] (WHA) ساخته و معرفی شدند. *مک‌لنان* و *اسمیتلز* به عنوان همگیر[2] ذرات تنگستن از مس تنها، نیکل تنها و مخلوط مس-نیکل استفاده کردند. ایشان پس از فشردن در قالب فولادی، با تفجوشی به مدت ۱ h در ۱۳۵۰ °C به چگالی‌های نسبی در محدودهٔ ٪۹۳/۶-۸۰/۸ دست پیدا کردند [۲۰]. در ادامه، در سال ۱۹۳۷ *اسمیتلز* با تفجوشی W–Ni–Cu به مدت ۱ h در °C ۱۴۵۰ به چگالی نسبی ٪۹۶/۵-۹۵/۳ رسید و موفق به ساخت قطعه‌ای کاربردی از آن شد. وی همچنین گزارش داد که این آلیاژ سنگین

[1] Wolfram Heavy Alloy
[2] Binder

چند کاربرد صنعتی پیدا کرده است [۲۱]. وی حاصل این پژوهش‌ها را در سال ۱۹۳۹ ثبت اختراع نمود [۲۲]. سپس *گرین* و همکاران در سال ۱۹۵۴ با جایگزین کردن مس با آهن، آلیاژهای سنگین W–Ni–Fe را ساخته و معرفی کردند. ایشان هدف از این جایگزینی را توسعهٔ آلیاژهای سنگینی عنوان کردند که خواص مکانیکی آن‌ها به نرخ سرد شدن از دمای تفجوشی کمتر حساس باشد. همچنین این جایگزینی امکان حل شدن زیادتر تنگستن در همگیر (زمینه) را فراهم می‌کرد که موجب افزایش استحکام کششی و در عین حال داشتن ازدیاد طول مناسبی می‌شد [۲۳]. چند سال بعد، در ۱۹۵۷ ایشان این آلیاژهای سنگین W–Ni–Fe را ثبت اختراع کردند که چگالی های نسبی ٪۹۹/۷-۹۶/۷ را با تفجوشی در مدت زمان‌های min ۶۰-۱۵ در دماهای °C ۱۴۶۰-۱۴۲۰ بدست آوردند [۲۴]. در سال ۱۹۷۷ *مارگاریا* و همکاران با هدف افزایش سختی، کبالت را جایگزین آهن کردند و آلیاژ سنگین W–Ni–Co را ساختند؛ هر چند شرایط ساخت و خواص حاصله را بیان نکردند [۲۵]. در همان سال ۱۹۷۷ *دیکینسون* و *رایلی* آلیاژ سنگین تنگستن با همگیر Ni–Co را ثبت اختراع کردند. ایشان آلیاژ نیکل-کبالت را به صورت پوشش الکترولس بر ذرات تنگستن اعمال کردند. پس از فشردن ایزواستاتیکی، نمونه‌ها تحت تفجوشی دو مرحله‌ای قرار گرفتند. ابتدا در محدودهٔ °C ۱۴۰۰-۱۲۰۰ به مدت h ۲ حرارت دیدند و سپس با افزایش دما، در محدودهٔ دمایی °C ۱۵۳۰-۱۳۰۰ به مدت h ۱ نگهداری شدند. ایشان هیچ اعداد و ارقامی از خواص نمونه‌های ساخته شده به این روش گزارش نکردند [۲۶]. در حال حاضر آلیاژهای سنگین W–Ni–Cu، W–Ni–Fe و W–Ni–Co به صورت تجاری تولید و عرضه می‌شوند و همچنان کار پژوهشی گسترده روی این سه سیستم در جریان است که در همایش‌ها و مجلات علمی معتبر منتشر می شود. بازیافت [۲۸،۲۷]، خود-ترمیم کنندگی ترک [۲۹]، چقرمگی شکست [۱۳،۹،۷]، عملیات حرارتی [۳۱،۳۰]، رفتار مومسان و مدل‌های ساختمند[1] [۳۲]، شکل‌دهی از جمله آهنگری شعاعی [۳۳] و نورد [۳۴] برخی از مهم‌ترین جهات پژوهشی سالیان اخیر این سه سیستم هستند.

۳- معرفی آلیاژهای سنگین تنگستن

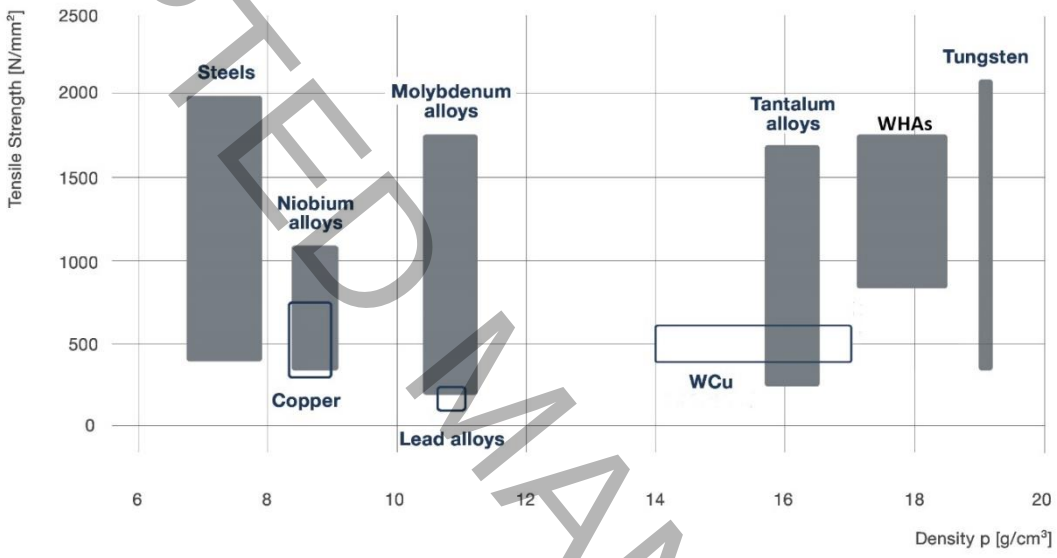
آلیاژهای سنگین تنگستن در حقیقت کامپوزیت‌های فلز-فلز دوجزئی شامل ذرات تنگستن به عنوان جزء اصلی هستند که توسط جزء همگیر (زمینه) کنار هم قرار گرفته‌اند [۱۴،۱]. ذرات تنگستن سفتی (مدول کشسانی) و سختی بالا اما انعطاف‌پذیری[2] کمی دارند. جزء همگیر از انعطاف‌پذیری خوب اما از سفتی و سختی کمی برخوردار است. بدین ترتیب یک کامپوزیت دوجزئی سفت، سخت و انعطاف پذیر تشکیل می‌شود [۳۵،۳۲]. وجود همگیر، انعطاف‌پذیری، کارپذیری و سهولت ماشین‌کاری را به این ماده می‌بخشد [۱۴،۱]. در مقایسه با تنگستن خالص، آلیاژهای سنگین آسان‌تر ماشین‌کاری می‌شوند و به دمای بسیار پایین‌تری برای ساخت (مرحلهٔ تفجوشی) نیاز دارند. تنگستن خالص در دماهای تقریباً °C ۳۲۰۰ تا °C ۲۸۰۰ تفجوشی می‌شود [۳]، در حالی که دمای تفجوشی آلیاژهای سنگین تجاری حدود °C ۱۵۰۰ است [۳۷،۳۶]. بنا به این دلایل، هزینهٔ ساخت پایین‌تر بوده و محدودیت کمتری از نظر اندازه و شکل قطعه وجود دارد [۳۰]. ضمناً چقرمگی شکست آلیاژ سنگین به طور چشمگیری بالاتر است (در دمای محیط حدود ۹ تا ۱۳ برابر) [۱۳،۹]. البته به دلیل وجود همگیر، آلیاژ سنگین تحمل دمای کاری (دمای سرویس) پایین‌تری حین کارکرد دارد [۱۴] و چگالی، سختی و مدول کشسانی کمتر از تنگستن خالص است. در شکل ۳ محدودهٔ چگالی و استحکام کششی آلیاژهای سنگین با فلز تنگستن و برخی دیگر از آلیاژهای مهندسی از جمله فولادها مقایسه شده است.

مشخصات آلیاژهای سنگین تنگستن استانداردسازی شده است. به این منظور، استانداردهای MIL T-۲۱۰۱۴ [۳۹]، SAE ۲۱۰۱۴ AMS T-[۴۰]، ASTM B۴۵۹ [۴۱]، SAE AMS ۷۷۲۵ [۴۲] و ASTM B۷۷۷ [۴۳] تدوین شده‌اند؛ که سه مورد نخست

[1] Constitutive models
[2] Ductility

ACCEPTED MANUSCRIPT

منسوخ گشته و دو مورد اخیر همچنان فعال هستند. خاطر نشان می‌شود که MIL و SAE AMS به ترتیب استانداردهای نظامی و هوافضا هستند. هر دو استاندارد SAE AMS ۷۷۲۵ و ASTM B۷۷۷ آلیاژهای سنگین تنگستن را از نظر ترکیب شیمیایی بر حسب مقدار اسمی تنگستن در چهار کلاس دسته‌بندی می‌کنند (جدول ۲). استانداردهای مذکور برای ترکیب شیمیایی همگیر الزام محدود کننده‌ای قائل نشده‌اند. اما برای چگالی، سختی و خواص کششی (شامل استحکام تسلیم، استحکام کششی نهایی (UTS) و ازدیاد طول) الزاماتی را تصریح نموده‌اند. محدودهٔ چگالی و حداکثر سختی قابل قبول در جدول ۲ و حداقل خواص کششی قابل قبول در جدول ۳ آورده شده است. هر دو استاندارد این مقادیر را برای حالت تف‌جوشی شده یا تاب‌کاری شده ارائه کرده‌اند. از هم‌پوشانی زیاد این دو استاندارد گذشته، تفاوت‌هایی نیز بین این دو به چشم می‌آید. تنها استاندارد ASTM B۷۷۷ بیان داشته که مقدار سختی برای حالت کار مکانیکی شده یا پیرکرنشی شده می‌تواند زیاد تا HRC ۴۹ باشد. استاندارد SAE AMS ۷۷۲۵ برای عملیات حرارتی تاب‌کاری پساتف‌جوشی، رویه‌ای را قید کرده است. در حالی که در ASTM B۷۷۷ چنین چارچوبی وجود ندارد.



شکل ۳: مقایسهٔ چگالی و استحکام کششی آلیاژهای سنگین تنگستن با برخی از آلیاژهای مهندسی [۳۸].

Figure 3: Density and tensile strength of tungsten heavy alloys compared to some engineering alloys [38].

جدول ۲: دسته‌بندی ترکیب، چگالی و سختی آلیاژهای سنگین تنگستن طبق استانداردهای SAE AMS و ASTM [۴۳،۴۲]

Table 2: Classification of the composition, density, and hardness of tungsten heavy alloys according to SAE AMS and ASTM standards [42,43]

کلاس	مقدار اسمی تنگستن (wt.٪)	چگالی (g/cm^3)	حداکثر سختی (HRC)
۱	۹۰	۱۶/۸۵-۱۷/۳۰	۳۲
۲	۹۲/۵	۱۷/۱۵-۱۷/۸۵	۳۳
۳	۹۵	۱۷/۷۵-۱۸/۳۵	۳۴
۴	۹۷	۱۸/۲۵-۱۸/۸۵	۳۵

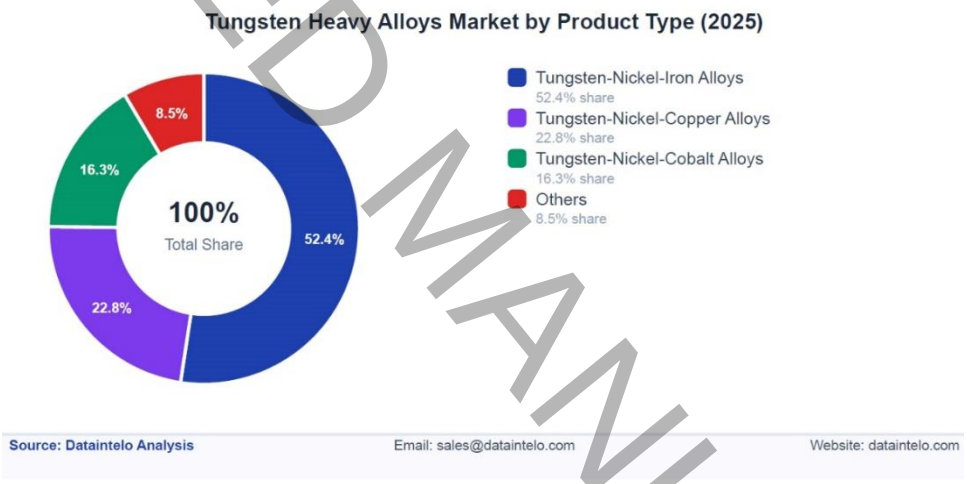
ACCEPTED MANUSCRIPT

جدول ۳: حداقل خواص کششی برای آلیاژهای سنگین تنگستن طبق استانداردهای SAE AMS و ASTM [۴۳،۴۲]

Table 3: Minimum tensile properties for tungsten heavy alloys according to SAE AMS and ASTM standards [42,43]

کلاس	آلیاژهای مغناطیسی			آلیاژهای غیرمغناطیسی		
	استحکام تسلیم قراردادی ۰/۲٪ (MPa)	استحکام نهایی (MPa)	ازدیاد طول (٪)	استحکام تسلیم قراردادی ۰/۲٪ (MPa)	استحکام نهایی (MPa)	ازدیاد طول (٪)
۱	۵۱۷	۷۵۸	۵	۵۱۷	۶۴۸	۲
۲	۵۱۷	۷۵۸	۵	۵۱۷	۶۴۸	۲
۳	۵۱۷	۷۲۴	۳	۵۱۷	۶۴۸	۱
۴	۵۱۷	۶۸۹	۲	-	-	-

به صورت تجاری از عناصر نیکل، آهن، مس و کبالت برای جزء همگیر استفاده می‌شود. در حال حاضر آلیاژهای سنگین تجاری، سیستم های W–Ni–Cu، W–Ni–Fe و W–Ni–Co هستند که در برخی موارد ممکن است حاوی مقادیری افزودنی نیز باشند. تحلیل داده های بازار نشان داده که در حال حاضر سیستم W–Ni–Fe بیش از نیمی از بازار آلیاژهای سنگین تنگستن را به خود اختصاص داده است [۴۴] که این مطلب در شکل ۴ قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۴: مقایسهٔ سهم بازار هر یک از سیستم‌های آلیاژهای سنگین تنگستن در سال ۲۰۲۵ [۴۴].

Figure 4: Comparison of the market share of each WHA system in 2025 [44].

الف) سیستم W–Ni–Cu

این سیستم از نظر تاریخی زودتر ابداع و توسعه داده شد. نسبت عناصر در آلیاژهای سنگین به نحوی انتخاب می‌شود که از تشکیل ترکیبات بین‌فلزی ترد به هنگام سرد شدن با نرخ‌های تجاری اجتناب شود [۳]. در این سیستم، نسبت مس به نیکل در محدودهٔ ۲ به ۳ تا ۱ به ۴ قرار می‌گیرد [۴۵،۱]. آلیاژهای این سیستم در قیاس با دو سیستم دیگر، رسانایی الکتریکی و هدایت حرارتی بالاتر اما تراوایی مغناطیسی، استحکام و انعطاف‌پذیری پایین‌تری را از خود نشان می‌دهند [۳،۱]. همچنین به جدایش[1] ناخالصی‌ها و تشکیل رسوب در فصل مشترک مستعدتر هستند [۴۶].

[1] Segregation

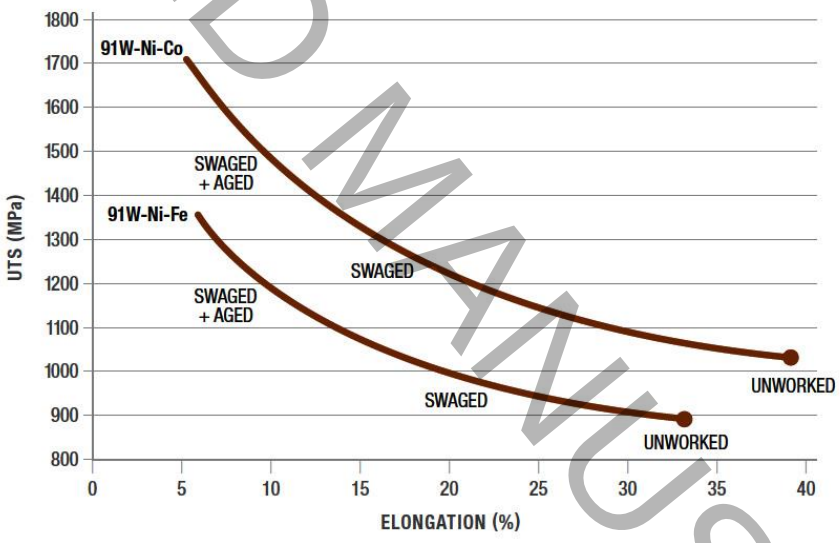
ACCEPTED MANUSCRIPT

ب) سیستم W–Ni–Fe

نیاز به خواص مکانیکی بالاتر موجب توسعهٔ این سیستم شد [۴۷] که ارزان‌ترین و پرمصرف‌ترین آلیاژ سنگین تجاری است [۴۸،۳] و نسبت آهن به نیکل عموماً در محدودهٔ بین ۱ به ۱ و ۱ به ۴ قرار دارد [۱]. نسبت ارجح ۳ به ۷ می‌باشد [۴۹،۱]. آلیاژهای این سیستم تلفیق مناسبی از قیمت، سهولت تفجوشی و خواص مکانیکی را از خود نشان می‌دهند [۳] و می‌توانند بدون تاب‌کاری[1] میانی، تا ٪۶۰ کار سرد شوند [۱].

ج) سیستم W–Ni–Co

توسعهٔ این سیستم از نظر تاریخی دیرتر صورت پذیرفت. به منظور کاربردهای نظامی خاص، کبالت کاملاً جایگزین آهن شد [۴۷] و به این صورت این سیستم توسعه یافت. نسبت مورد استفادهٔ کبالت به نیکل در محدودهٔ ۱ به ۲ تا ۱ به ۹ قرار می‌گیرد [۴۷،۳] و عملیات حرارتی پساتفجوشی در تمامی موارد برای کنترل تشکیل ترکیبات بین‌فلزی لازم است. این سیستم گران ترین آلیاژ سنگین تجاری به حساب می‌آید و بالاترین خواص مکانیکی برای شرایط کاری دشوار [۳]، برای مثال بالاترین عملکرد بالستیک انتهایی[2]، را فراهم می‌آورد [۵۰]. در شکل ۵ خواص مکانیکی برتر این سیستم (استحکام کششی، انعطاف پذیری و لذا چقرمگی [۴۷]) نسبت به W–Ni–Fe به نمایش درآمده است.



شکل ۵: مقایسهٔ استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول آلیاژهای سنگین W–Ni–Co با W–Ni–Fe در حالت‌های کار نشده، آهنگری شعاعی شده و آهنگری شعاعی+پیر شده [۵۱،۵۰].

Figure 5: Comparison of the ultimate tensile strength and elongation for W–Ni–Co and W–Ni–Fe heavy alloys in the unworked, swaged, and swaged+aged conditions [50,51].

[1] Annealing
[2] Terminal ballistic performance

ACCEPTED MANUSCRIPT

۴- تولیدکنندگان تجاری

شرکت‌های متعددی از کشورهای مختلف جهان در حال حاضر مشغول تبلیغ، تولید و عرضهٔ محصولات و قطعات از جنس آلیاژهای سنگین تنگستن هستند. در جدول ۴ اسامی برخی تولیدکنندگان از کشورهای پیشرفتهٔ صنعتی (کشورهای G۷ به همراه اتریش) آورده شده است.

جدول ۴: اسامی برخی از تولیدکنندگان تجاری آلیاژهای سنگین تنگستن به ترتیب حروف الفبا

Table 4: Names of some commercial manufacturers of tungsten heavy alloys in alphabetical order

نام تولیدکننده	کشور
Agescan International Inc.	کانادا
Concept Métal	فرانسه
Elmet Technologies LLC	ایالات متحده
H.C. Starck Hermsdorf GmbH	آلمان
Kennametal Inc.	ایالات متحده
M&I Materials Ltd	بریتانیا
Nippon Tungsten Co. Ltd	ژاپن
Plansee SE	اتریش
RGP Balls S.r.l.	ایتالیا
Wolfram Industrie GmbH	آلمان

۵- کاربردها

کاربردهای کنونی آلیاژهای سنگین تنگستن بسیار متنوع بوده و طیف وسیعی از مشتریان و صنایع گوناگون را شامل می‌شود. به برخی از متداول‌ترین این کاربردها اشاره می‌شود، هر چند که صرفاً به این موارد محدود نمی‌باشد:

۵-۱- وزنه‌های تعادلی

- به منظور بهبود تعادل، تنظیم مرکز ثقل، توزیع و متعادل‌سازی وزن در هواپیما، بالگرد، موشک، ماهواره، زیردریایی، کشتی و قایق، تانک، خودروی مسابقه‌ای، تجهیزات غواصی، لوازم اسکی، راکت تنیس، زین اسب‌سواری، چوب گلف، چوب ماهی‌گیری و دارت از وزنه‌های تعادلی استفاده می‌شود [۱،۵۰،۵۲]. برای مثال، شکل ۶ برخی از سطوح کنترل پرواز هواپیما را که در آن وزنه‌هایی از جنس آلیاژهای سنگین به کار رفته، نشان می‌دهد. نمونه‌هایی از این وزنه‌ها در شکل ۷ به نمایش در آمده‌اند.

۵-۲- جاذب‌ها و میراگرهای ارتعاش و اینرسی

- در بسیاری از سامانه‌ها، وزنه‌های به کار رفته برای موازنهٔ اجزای ایستا[1] و پویا[2]، وظیفهٔ جذب ارتعاشات را نیز بر عهده دارند. به این صورت، کنترل بهینه و پایداری قطعات متحرک حاصل می‌شود [۵۳]. به عنوان مثال می‌توان به کاهش ارتعاشات هواپیما (مخصوصاً در سطوح کنترل پرواز که در شکل ۶ نشان داده شده است) و نوک دیسک-گردان‌های رایانه[3] اشاره کرد [۵۰]. در

[1] Static
[2] Dynamic
[3] Computer disk drive head

ACCEPTED MANUSCRIPT

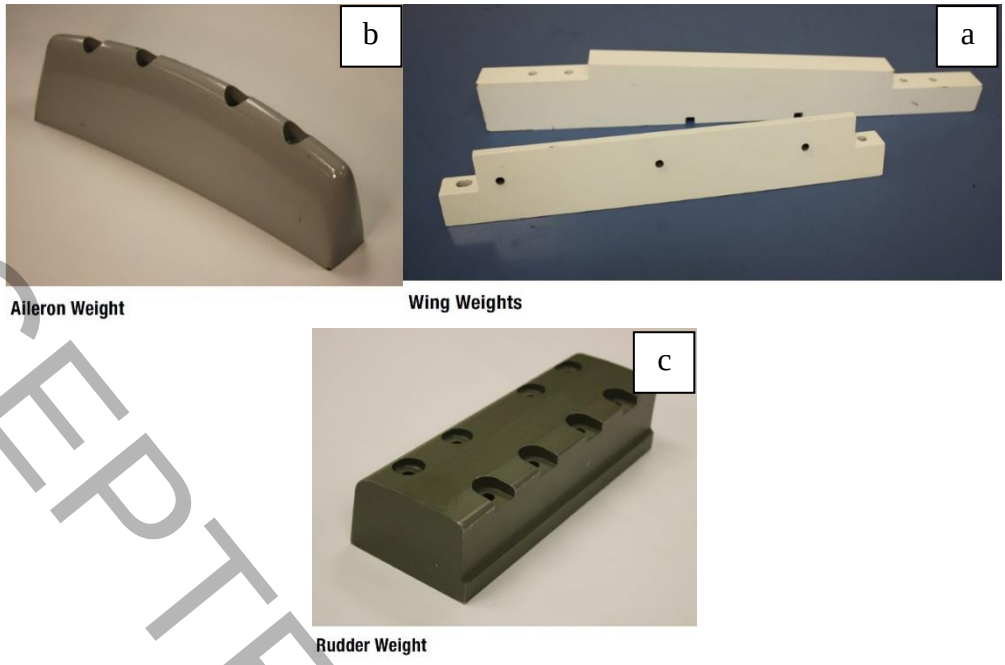
خودروهای مسابقه‌ای جنس وزنه‌های تعادلی میل‌لنگ را از آلیاژ سنگین تنگستن انتخاب می‌کنند تا علاوه بر موازنهٔ بهینه، ارتعاشات نامطلوب را که موجب تضعیف عملکرد موتور می‌شود، کاهش دهند. در شکل ۸ اجزای میل‌لنگ خودرو نشان داده شده است. در شاسی خودروهای مسابقه‌ای نیز وزنه‌های تعادلی به کار می‌رود [۵۴،۵۲]. تیغه‌های روتور بالگرد به تعادل بی نقصی نیاز دارد. هر گونه عدم توازن موجود در تیغه‌های منفرد حین فرایند ساخت یا نصب، با به کارگیری آلیاژهای سنگین قابل جبران است (شکل ۹) [۵۳]. مثال‌های دیگر عبارتند از روتور ژیروسکوپ، روتور ساعت‌های مچی خودکوک، پروانه‌ها و توربین‌ها [۵۰]. در اجزای دوّار به دلیل ماهیت دورانی، نیروهای هارمونیک موجب ارتعاشاتی با دامنهٔ مشخصی می‌شوند. نیروهای گریز از مرکز ایجاد شده توسط عدم توازن جرم و سایر نیروهای اصلی موجود روی روتور، علت ارتعاش روتور و محور آن می‌باشند [۵۵].



شکل ۶: تصویر شمایی نشان دهندهٔ محل‌های استفاده از وزنه‌های آلیاژ سنگین تنگستن در هواپیما [۵۳].

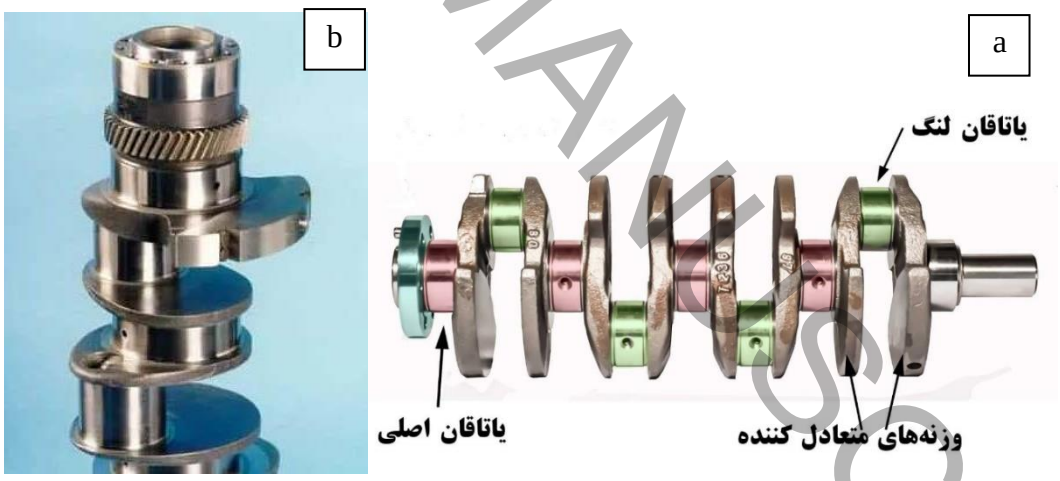
Figure 6: Schematic illustration showing where WHA weights are used in airplanes [53].

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۷: تصویر قطعات آلیاژ سنگین تنگستن به عنوان وزنه‌های مورد استفاده در الف) بال، ب) شهپر و ج) سکان عمودی [۵۰].

Figure 7: Images of WHA components used as weights in a) the wing, b) the aileron, and c) the rudder [50].



شکل ۸: تصویر میل‌لنگ الف) خودروی معمولی و ب) خودروی مسابقه‌ای.

Figure 8: Images of crankshafts in a) a normal car and b) a race car.

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۹: تصویر قطعهٔ جاذب ارتعاش برای روتور بالگرد [۵۰،۱].

Figure 9: Image of a vibration dampening weight for helicopter rotors [1,50].

- به دلیل سفتی بالا و قابلیت میرایی ارتعاش، از آلیاژ سنگین تنگستن به طور گسترده برای نگهدارنده‌های طویل ابزارهای ماشین کاری[۱] و سایر ابزارآلات «بدون صدای لرزش (تق تق)»[۲] استفاده می‌شود. به عنوان مثال می‌توان از رنده‌های داخل‌تراشی[۳] (شکل ۱۰)، نگهدارنده‌های برقو[۴]، کولت‌های بلند[۵]، کلگی‌های سنگ‌زنی و تراش‌کاری[۶] و نگهدارنده‌های تیغه فرز پولکی[۷] در ماشین دنده‌زنی نام برد [۵۴،۵۰]. در جدول ۵ خواص مواد مورد استفاده به عنوان نگهدارندهٔ ابزار آورده شده است. در مقایسه با نگهدارنده‌های مرسوم‌تر فولادی، مدول کشسانی آلیاژ سنگین تنگستن حدود ٪۷۰ بالاتر است و از میرایی ارتعاش بهتری نیز برخوردار است. اگر چه کاربید سمانته از نظر سفتی برتری دارد، آلیاژ سنگین به راحتی ماشین‌کاری می‌شود و همچنین میرایی ارتعاش بهتری بدست می‌دهد [۵۰].

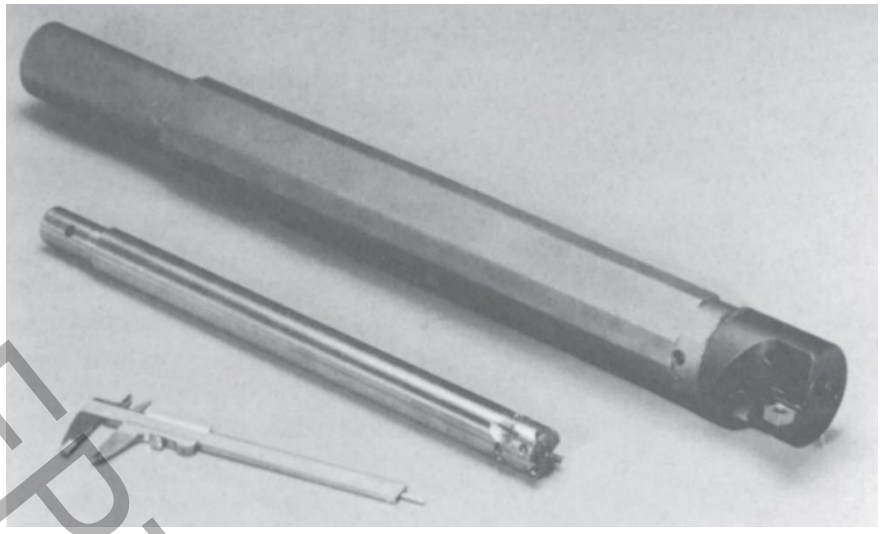
جدول ۵: مقایسهٔ خواص سه جنس مختلف برای نگهدارنده‌های ابزار [۵۰]

Table 5: Comparison of the properties for three different toolholder materials [50]

ماده	مدول کشسانی (GPa)	قابلیت میرایی ارتعاش	چگالی (g/cm^3)
فولاد ۴۱۴۰	۲۰۷	کم	۷/۹
آلیاژ سنگین تنگستن کلاس ۲	۳۵۹	متوسط	۱۷/۵
کاربید تنگستن-٪۱۰ کبالت	۶۲۱	کم	۱۴/۵

[1] Long extension toolholder
[2] "Chatter free" tooling
[3] Boring bars
[4] Reamer holders
[5] Extension shanks
[6] Grinding and turning spindles
[7] Disk-blade holders

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۱۰: تصویری از رنده‌های داخل‌تراشی طویل از جنس آلیاژ سنگین [۱].

Figure 10: An image of long boring bars made of heavy alloys [1].

۵-۳- محافظ‌ها در برابر پرتوهای ایکس و گاما

- در بسیاری از کاربردهای علمی، صنعتی، پزشکی و امنیتی سامانه‌های پرتوهای پرانرژی به کار گرفته می‌شوند [۵۰]. جذب پرتوهای ایکس و گاما مستقیماً متناسب با چگالی ماده می‌باشد [۵۷،۵۶]. ضریب تضعیف خطی[1] (μ با واحد cm^{-1}) از اساسی‌ترین کمیّت‌ها برای مقایسهٔ قابلیت حفاظتی مواد مختلف است که به ازای مقدار انرژی فوتون مورد نظر محاسبه می‌شود [۵۰]. ضریب تضعیف خطی مستقیماً متناسب با چگالی ماده می‌باشد؛ به این معنا که مواد با چگالی بالاتر به طور نظری باید مقدار μ بالاتری را بروز دهند. شکل ۱۱ الف نشان می‌دهد که آلیاژ سنگین W–۱/۵Cu–۰/۵Ni (دایره‌های قرمز) در سراسر طیف انرژی فوتون، بالاترین مقدار μ را در قیاس با آلیاژهای دیگر از جمله آلیاژ پایه سرب Pb–۱۰Cu (دایره‌های بنفش) دارد [۵۸]. در جدول ۶ نیز این ضریب به ازای سه انرژی فوتون نسبتاً کم، متوسط و زیاد برای یک آلیاژ سنگین و سرب خالص آمده است. از نسبت μ این دو ماده می‌توان دریافت که به ازای انرژی فوتون متوسط و زیاد، آلیاژ سنگین تنگستن بیش از ۱/۵ برابر مؤثرتر از سرب است. جنبهٔ مهم دیگر ضریب تضعیف خطی آن است که تعیین ضخامت مورد نیاز از ماده برای کاهش شدت تابش به سطح ایمن را ممکن می‌سازد [۵۹]. برای نمونه، لایهٔ نیم‌جذب[2] (HVL) با واحد cm ضخامت مورد نیاز از ماده برای کاهش شدت پرتو به نصف را مشخص می‌کند و امکان مقایسهٔ کارآمدی نسبی مواد در جذب پرتو را فراهم می‌سازد. در شکل ۱۱ ب مشاهده می‌شود که آلیاژ سنگین (دایره‌های قرمز) در سراسر طیف انرژی فوتون، پایین‌ترین مقدار HVL را در قیاس با آلیاژهای دیگر از جمله آلیاژ پایه سرب (دایره‌های بنفش) دارد که مؤید قابلیت جذب برتر آن است [۵۸]. بنابراین آلیاژهای سنگین تنگستن حفاظت بسیار کارآمدی را مخصوصاً در جایی که فضا محدود باشد، فراهم می‌کنند [۵۷،۵۶]. ضمناً برخلاف سرب، مشکل سمّیت ندارند؛ هر چند که سرب انتخاب ارزان‌تری می‌باشد [۵۰]. اتحادیهٔ اروپا در دستورالعمل[3]

[1] Linear attenuation coefficient
[2] Half-Value Layer
[3] Directive

ACCEPTED MANUSCRIPT

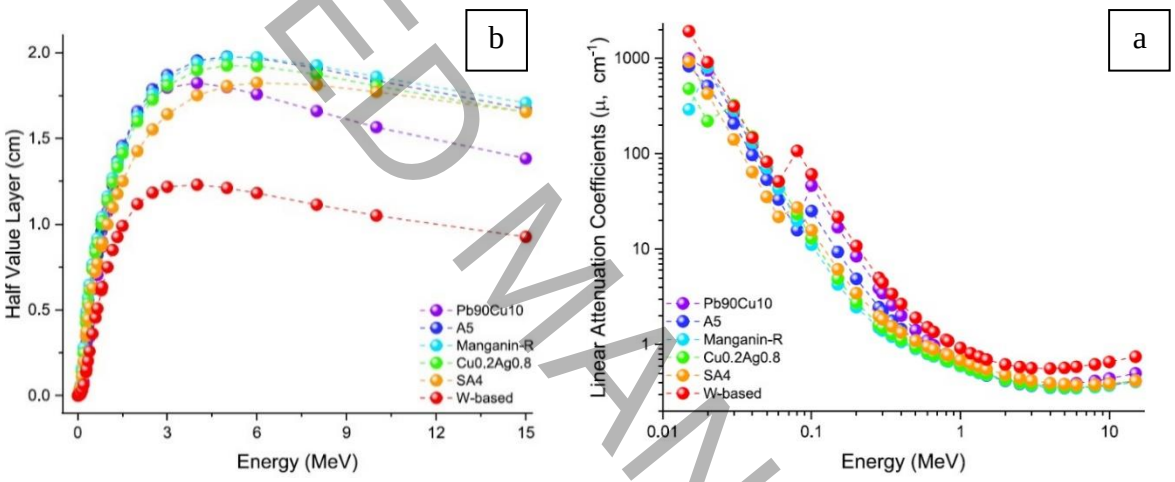
۲۰۱۱/۶۵/EU به منظور حفاظت از سلامت انسان و محیط زیست، سرب را در صدر فهرست محدودیت استفاده از مواد خطرناک در تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی قرار داده است. در حالی که تنگستن در این فهرست حضور ندارد.

جدول ۶: مقایسهٔ ضریب تضعیف خطی (واحد cm^{-1}) برای یک آلیاژ سنگین و سرب خالص [۶۰]

Table 6: Comparison of the linear attenuation coefficient (in cm^{-1}) for a heavy alloy and pure lead [60]

ماده	چگالی	انرژی فوتون		
		۰/۲ MeV	۱/۲۵ MeV	۶ MeV
W–۳/۵۷Ni–۱/۴۳Fe	۱۸/۱۲ g/cm^3	۱۳/۶۴	۱/۰۰۹	۰/۷۵۳
سرب خالص	۱۱/۳۵ g/cm^3	۱۱/۳۳	۰/۶۶۷	۰/۴۹۸
نسبت ρ یا μ آلیاژ سنگین به سرب*	~۱/۶۰	<۱/۲۰	<۱/۵۱	<۱/۵۱

* محاسبه شده در مقالهٔ حاضر

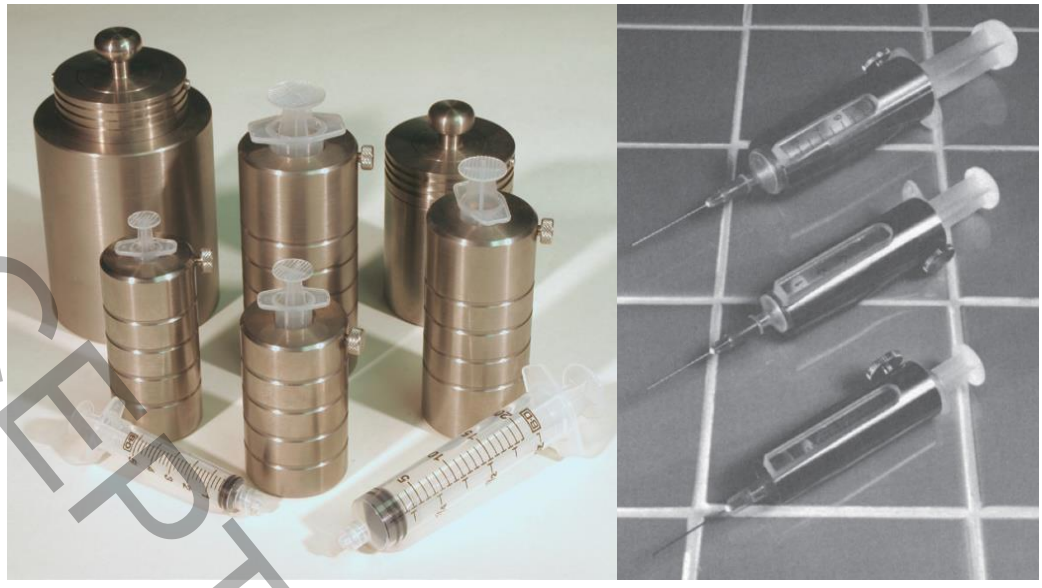


شکل ۱۱: نمودار الف) ضریب تضعیف خطی و ب) لایهٔ نیم‌جذب بر حسب انرژی فوتون برای برخی مواد جاذب پرتو [۵۸].

Figure 11: Plots of the a) linear attenuation coefficient and b) half-value layer versus photon energy for several radiation shielding materials [58].

- به دلیل مجموعهٔ منحصر به فردی از خواص، آلیاژهای سنگین تنگستن برای ساخت محفظه‌های حمل و یا ذخیرهٔ چشمه‌های بسیار فعال گاما و ایزوتوپ‌های پرتوزا، ایده‌آل هستند. برای محفظه‌های قابل حمل، آلیاژ سنگین کلاس ۳ تلفیقی از جذب بالا و انعطاف‌پذیری مناسب (برای مقاومت در برابر صدمهٔ ناشی از جابجایی) فراهم می‌کند. در حالی که آلیاژ سنگین کلاس ۴ برای واحدهای ثابت ذخیره‌سازی ایده‌آل است [۵۰]. در شکل ۱۲ مثالی از چنین کاربردهایی در پزشکی هسته‌ای به نمایش در آمده است.

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۱۲: تصاویری از محافظها و محفظه‌های سرنگ تزریق پرتوداروها [۱،۵۰].

Figure 12: Images of containers and syringe covers for injecting medical isotopes [1,50].

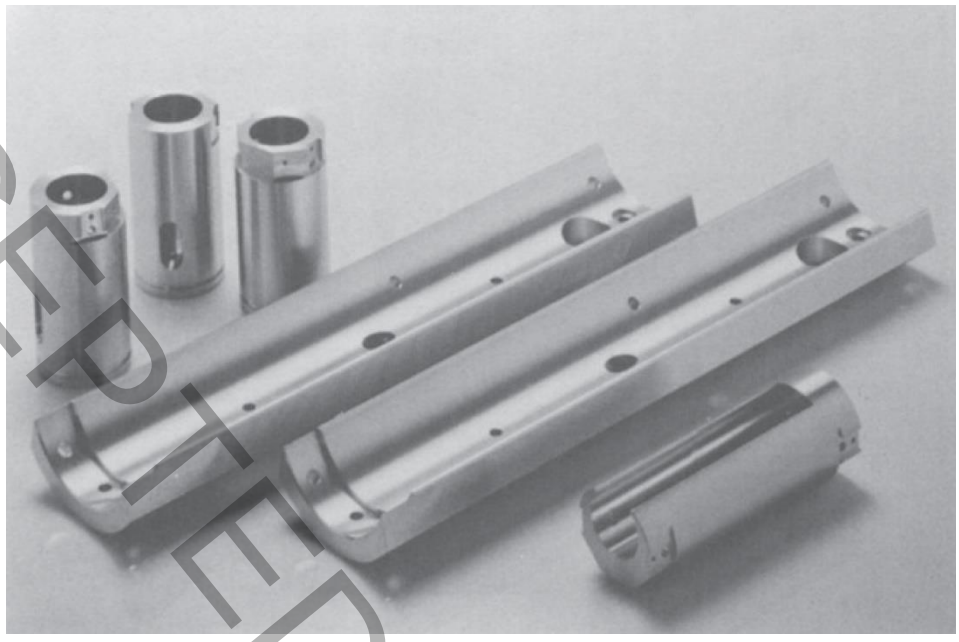
- در تصویربرداری پزشکی، دستگاه‌های CT-اسکن از موازی‌سازها[1] برای تعیین دقیق زاویهٔ باریکهٔ پرتو ایکس برای هر برش از تصویر توموگرافی بهره می‌گیرند. در مقایسه با مس، موازی‌ساز از جنس آلیاژ سنگین تنگستن تصویر با وضوح بالاتری بدست می‌دهد. انرژی پرتوهای ایکس در حد ۱۲۰ keV بوده و از آلیاژ سنگین کلاس ۱ استفاده می‌شود. از طرف دیگر، دستگاه‌های جدید پرتودرمانی برای معالجهٔ سرطان می‌توانند پرتوهای ایکس با انرژی تا ۲۵ MeV ایجاد کنند. برای چنین موازی‌سازهایی آلیاژهای سنگین کلاس ۳ و ۴ با توجه به قابلیت جذب بالاترشان، ایده‌آل هستند و بر سرب برتری دارند [۵۰]. مثال‌های دیگر، موازی‌سازها در دوربین‌های گاما و در دستگاه‌های PET-اسکن هستند [۵۷]. لازم به ذکر است که دستگاه CT-اسکن از پرتو ایکس و دستگاه PET-اسکن از پرتو گاما برای ایجاد تصویر پزشکی بهره می‌گیرد.

- برای اکتشاف و مکان‌یابی ذخائر نفت و گاز و چاه‌پیمایی[2] از چشمه‌های پرتوزا استفاده می‌شود که آلیاژهای سنگین، انتخابی عالی برای غلاف محافظ این چشمه‌ها و تجهیزات مربوطه نظیر دوربین گاما و حسگرها هستند (شکل ۱۳). تجهیزات چاه پیمایی، آنالیز را به صورت تابعی از عمق بر اساس پراکنش برگشتی گاما انجام می‌دهد. محافظت بی‌نقص پرتوهای گاما به منظور منحصر کردن ارتباط، بین چشمهٔ پرتوزایی و پنجرهٔ آشکارساز، به طور چشمگیری عملکرد ثبت داده‌ها را بهبود می بخشد. ضمناً محافظت از افراد و کارکنان در برابر پرتو ضروری است. چگالی بالای آلیاژهای سنگین نه تنها از نظر جذب پرتو اهمیت دارد، بلکه باعث بهتر پایین رفتن تجهیزات درون چاه از میان گل حفاری می‌شود. الصاق وزنه‌های آلیاژ سنگین به تجهیزات چاه‌پیمایی به این امر کمک می‌کند [۵۶،۵۰]. مقاومت به خوردگی در چنین محیط نامساعدی و مخصوصاً خواص مکانیکی بالا برای دوام آوردن این تجهیزات، بسیار حائز اهمیت است؛ برای مثال استحکام بالا برای تحمل فشار هیدروستاتیکی زیاد. زیرا بروز هر مشکلی درون چاه، پیچیده و پرهزینه است. از دست رفتن چشمه می‌تواند به بسته شدن چاه به دلیل

[1] Collimators
[2] Well logging

ACCEPTED MANUSCRIPT

مخاطرات پرتوزایی بیانجامد. آلیاژ سنگین کلاس ۲ تاب‌کاری شده در خلاء برای این کاربرد ایده‌آل است. با دشوار شدن رسیدن به اعماق، آلیاژ کوئنچ شده می‌تواند حتی دوام بیشتری را فراهم کند [۵۰].



شکل ۱۳: تصویر غلاف‌های محافظ تجهیزات اکتشاف و چاه‌پیمایی نفت با استفاده از چشمه‌های پرتوزا [۱].

Figure 13: Image of shieldings for oil prospection and well logging instrumentation using radioactive sources [1].

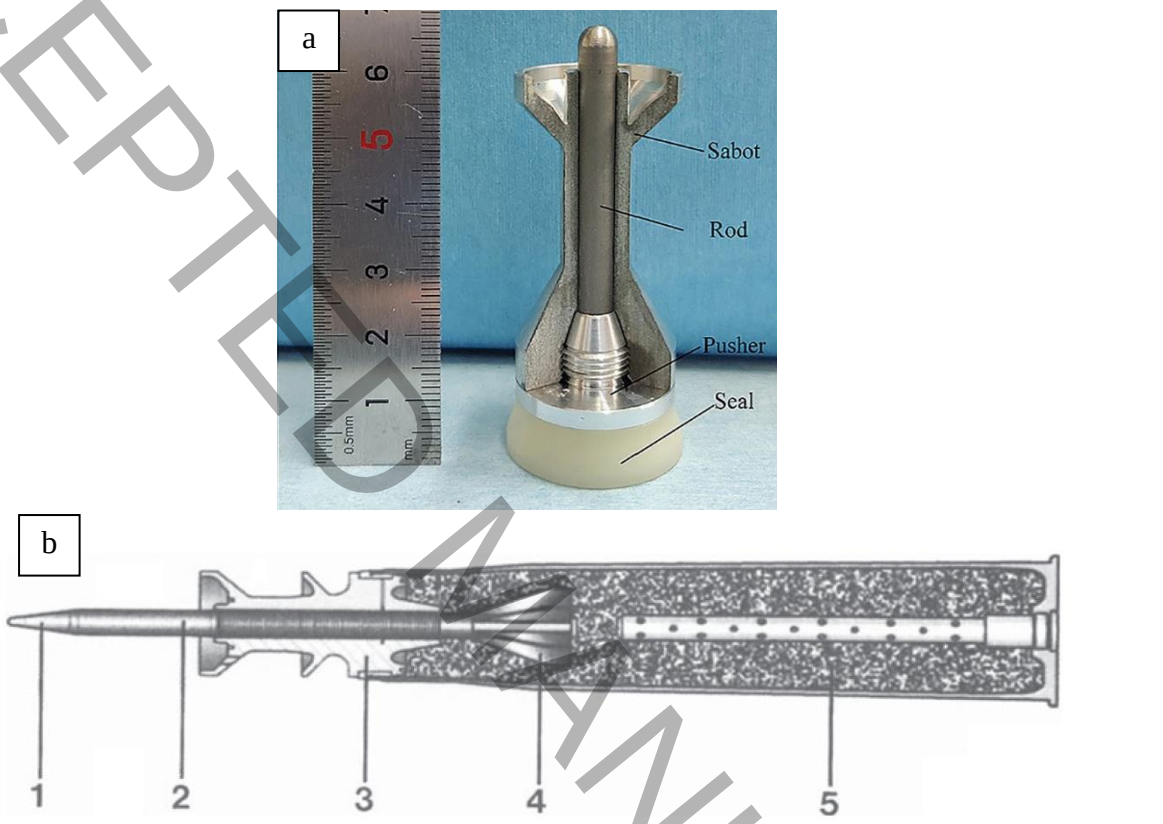
۵-۴- مهمات و تسلیحات

- نافذهای انرژی جنبشی[1] (KEP) گونه‌ای از مهمات ضدزره هستند که حاوی مادهٔ انفجاری نبوده و صرفاً بر اثر انرژی جنبشی زیاد، هدف را سوراخ می‌کنند [۵۰،۱] (شکل ۱۴). این انرژی جنبشی مستقیماً متناسب با چگالی نافذ است [۳۷]. چگالی بالاتر موجب می‌شود تا پرتابه‌ای با اندازهٔ کوچکتر همچنان انرژی جنبشی زیادی را حفظ کند [۵۲]. از گذشته، آلیاژهای اورانیم ضعیف شده[2] (DU) از جمله U–۰/۷۵Ti به عنوان KEP مورد استفاده قرار داشته‌اند [۴۶]. اما به دلیل استعداد شدید به خوردگی، پرتوزایی و سمّیت اورانیم ضعیف شده، انگیزهٔ فراوانی برای جایگزین کردن آن با مواد دیگر ایمن برای محیط زیست وجود دارد [۵۰،۳۷]. عموماً از آلیاژهای سنگین با ٪۹۳-۹۱ تنگستن برای ساخت نافذهای بلند و از آلیاژهای سنگین با مقدار تنگستن بیشتر برای ساخت نافذهای کوتاه استفاده می‌شود [۵۰]. با این حال، لازم به ذکر است که آلیاژهای سنگین، عملکرد نفوذکنندگی پایین‌تری از آلیاژهای اورانیم ضعیف شده دارند. در حالی که آلیاژهای اورانیم خاصیت خودتیزشوندگی دارند، در آلیاژهای سنگین کند شدن نوک نافذ و بزرگ شدن قطر آن رخ می‌دهد که به اثر قارچی شدن موسوم است [۳۷]. این تفاوت در شکل ۱۵ ترسیم شده است. از این رو، تلاش [۶۲،۶۱] برای بهبود رفتار نفوذکنندگی آلیاژهای سنگین در جریان است.
- از آلیاژهای سنگین در نارنجک و مهمات ترکش‌زا استفاده می‌شود [۱]. کره‌های کوچک به قطر mm ۴-۳ [۳۷] و یا مکعب های کوچک به قطر mm ۷-۶ بدین منظور ساخته می‌شوند. علاوه بر این، برخی از انواع ساچمه‌های سلاح شکاری نیز از

[1] Kinetic Energy Penetrators
[2] Depleted Uranium

ACCEPTED MANUSCRIPT

آلیاژهای سنگین تنگستن ساخته می‌شوند [۱]. سازمان خدمات ماهیان و حیات وحش، زیرمجموعهٔ وزارت داخلهٔ ایالات متحدهٔ امریکا، استفاده از ساچمه‌های سربی برای شکار مرغابیان[1] را از سال ۱۹۹۱ در سراسر آن کشور قدغن نموده است. این سازمان، فهرستی از انواع ساچمه‌های غیرسمّی مورد تأیید را ارائه کرده که اکثراً حاوی تنگستن می‌باشند. این سازمان، ساچمهٔ غیرسمّی را این گونه تعریف می‌کند که هنگام بلعیده شدن توسط پرندگان مهاجر موجب بیماری و مرگ نشود. یکی از شروط تأیید ساچمه‌های غیرسمّی این است که آن ماده، ریسک سمّیت قابل توجهی را برای پرندگان، حیات وحش یا زیستگاه‌ها بروز ندهد [۶۳].

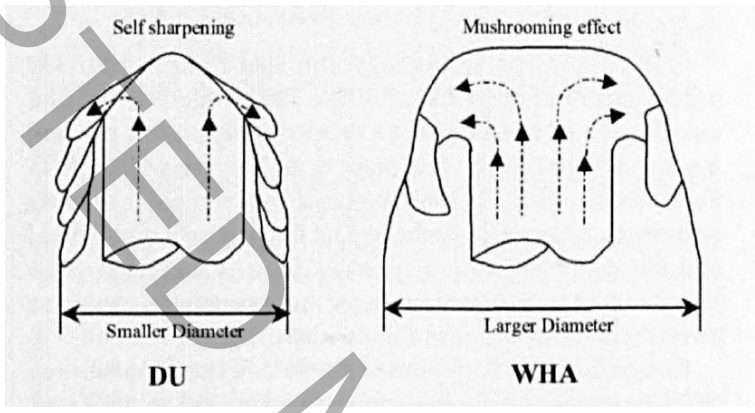


[1] Waterfowl

ACCEPTED MANUSCRIPT

شکل ۱۴: الف) یک نمونهٔ سادهٔ نافذ انرژی جنبشی (KEP) از جنس آلیاژ سنگین [۶۲]، ب) شمایی از اجزای KEP آلیاژ سنگین مورد استفاده به عنوان مهمات تانک (۱- نوک، ۲- میلهٔ نافذ، ۳- کفشک جدا شونده، ۴- پرّه‌های تثبیت کننده و ۵- پیشرانه) [۱]، ج) پرتابهٔ ساب-کالیبر ۱۲۰ میلی‌متری با نافذ آلیاژ سنگین پیش از گلوله‌گذاری درون توپ و د) توپ بالستیک ۱۲۰ میلی‌متری [۶۴].

Figure 14: a) a simple kinetic energy penetrator (KEP) specimen made of a heavy alloy [62], b) schematic of the components of a heavy-alloy KEP used as tank ammunition (1- windshield, 2- rod, 3- discarding sabot, 4- stabilizing fins, and 5- propellant) [1], c) a 120 mm sub-caliber projectile with a heavy-alloy penetrator, prior to loading into the gun, and d) a 120 mm ballistic gun [64].



شکل ۱۵: مقایسهٔ رفتار نفوذکنندگی اورانیم ضعیف شده (DU) با آلیاژ سنگین تنگستن (WHA) [۳۷].

Figure 15: Comparison of the penetration behavior of depleted uranium (DU) and tungsten heavy alloy (WHA) [37].

۵-۵- اجزای قالب‌های تزریقی

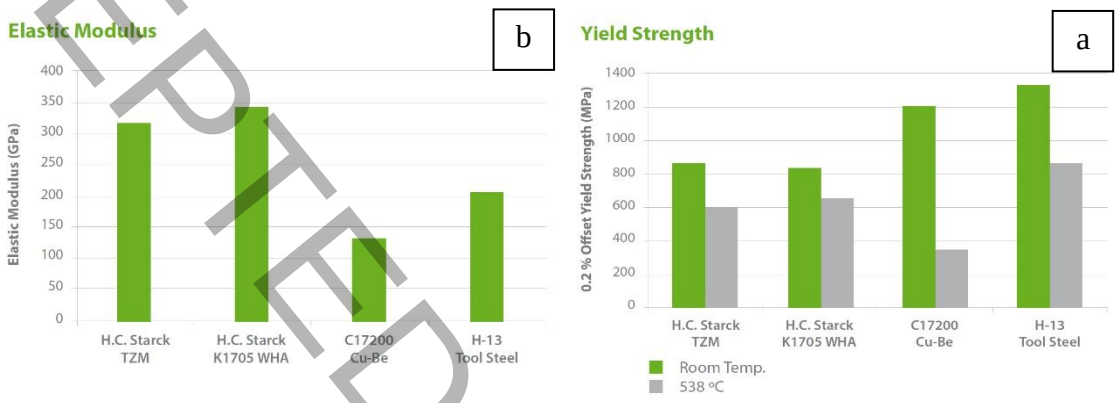
- در صنعت تزریق پلاستیک، برای برخی کاربردها آلیاژهای سنگین تنگستن ترجیح دارند؛ چرا که از استحکام و مدول کشسانی بالایی در دماهای زیاد، هدایت حرارتی بالا و انبساط حرارتی پایینی برخوردارند و نسبتاً راحت ماشین‌کاری می‌شوند. برای مثال استفاده از قطعات نازل راهگاه داغ[1] از جنس آلیاژ سنگین مزایایی به همراه دارد: پلاستیک مذاب به طور یکنواختی گرم می شود و حین عمل تزریق، دمای یکنواخت خود را حفظ می‌کند. پلاستیک مذاب کیفیت بالاتری داشته و تغییرات رنگ کاهش پیدا می‌کند. در صورت تزریق کامپوزیت زمینه پلاستیکی، آلودگی وارد مذاب زمینه نمی‌شود. با کاهش زمان سیکل فرایند و کاهش دورریز مواد، صرفه‌جویی چشمگیری حاصل می‌شود. این نازل‌ها عمر طولانی‌تری داشته و می‌توانند در فشارها و دماهای سرویس بالاتری کار کنند (بدون تغییرشکل نازل) [۶۵].

- شرایط کاری قالب‌های دایکاست (تزریق فلز مخصوصاً آلومینیم) مقاومت سایشی و خوردگی، خواص سطحی و خواص مکانیکی سخت‌گیرانه‌ای را می‌طلبد [۶۶]. استفاده از آلیاژهای سنگین به عنوان اینسرت‌های قالب مزایایی به همراه دارد: هدایت حرارتی بالا موجب افزایش نرخ انجماد قطعهٔ ریختگی در مقاطع ضخیم می‌شود و زمان سیکل فرایند کاهش پیدا می‌کند. مشکلات

[1] Hot runner nozzle

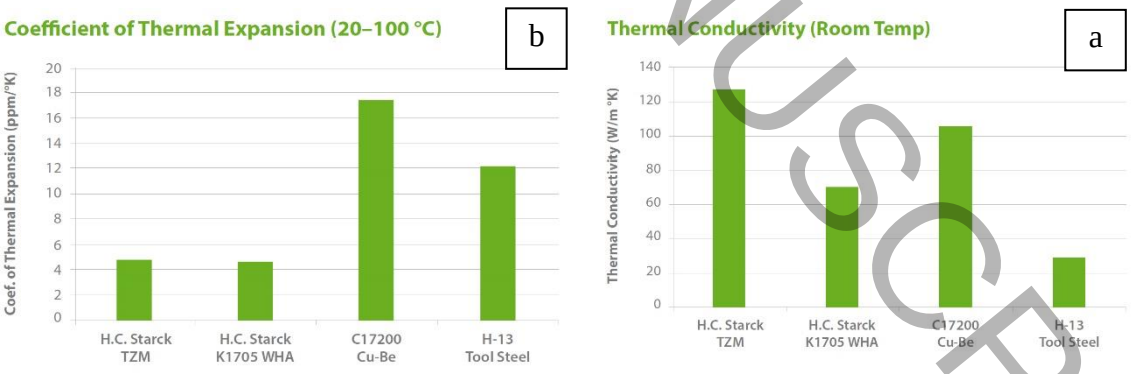
ACCEPTED MANUSCRIPT

مربوط به انتقال حرارت در محل‌های خاصی از قالب که منجر به عیب تخلخل و مردود شدن قطعهٔ تولیدی می‌شود، را می‌توان با کمک هدایت حرارتی بالا برطرف نمود و همچنین ریسک پارگی داغ را کاهش داد. آلومینیم به ماهیچهٔ قالب نمی‌چسبد و در نتیجه، با رفع عیب چسبندگی، کیفیت قطعه بهبود یافته و نرخ مردودی کاهش می‌یابد. ضمناً با عدم نیاز به تمیز یا تعویض کردن ماهیچه، زمان توقف تولید کمتر می‌شود. هدایت حرارتی بالا به همراه انبساط حرارتی پایین، به مقاومت به خستگی حرارتی خوبی منجر می‌گردد که عمر طولانی‌تر قالب را در پی دارد [۶۸،۶۷]. در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ به ترتیب خواص مکانیکی و خواص حرارتی آلیاژهای مورد استفاده برای نازل راهگاه داغ در تزریق پلاستیک و اینسرت‌های قالب دایکاست مقایسه شده است. لازم به ذکر است آلیاژ پایه مولیبدن TZM صرفاً برای نازل کاربرد دارد و در قالب دایکاست به کار برده نمی‌شود.



شکل ۱۶: مقایسهٔ الف) استحکام تسلیم و ب) مدول کشسانی آلیاژهای مورد استفاده در اجزای قالب‌های تزریقی [۶۵].

Figure 16: Comparison of a) yield strength and b) elastic modulus of the alloys used in the components of injection molds [65].



شکل ۱۷: مقایسهٔ الف) هدایت حرارتی و ب) انبساط حرارتی آلیاژهای مورد استفاده در اجزای قالب‌های تزریقی [۶۵].

Figure 17: Comparison of a) thermal conductivity and b) thermal expansion of the alloys used in the components of injection molds [65].

ACCEPTED MANUSCRIPT

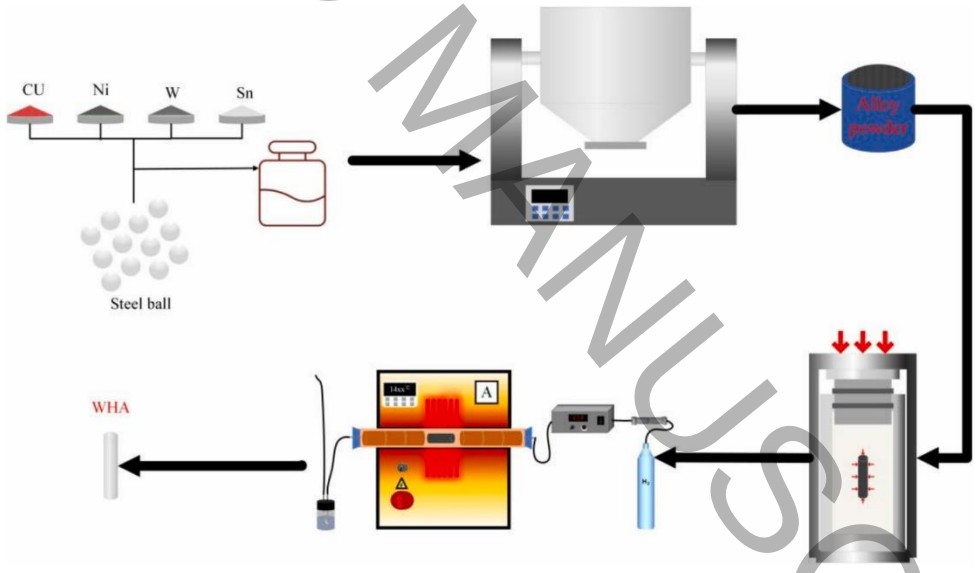
علاوه بر کاربردهای کنونی فوق الذکر، برای آلیاژهای سنگین تنگستن کاربردهای بالقوهٔ دیگری مطرح شده است؛ از جمله برای استفاده به عنوان مواد رو به پلاسما[1] در قطعهٔ انحراف دهنده[2] در رآکتورهای گداخت هسته‌ای[3] امیدبخش ظاهر شده است که در این خصوص همچنان پژوهش [۶۹،۷] انجام می‌شود.

۶- فرایندهای ساخت

به دلیل نقطهٔ ذوب بسیار بالای تنگستن، از روش‌های مبتنی بر پودر برای ساخت آلیاژهای سنگین تنگستن استفاده می‌شود:

۶-۱- فرایند متالورژی پودر معمول

برای تولید تجاری، فرایند متالورژی پودر[4] معمول (PM) (اصطلاحاً فرایند پرس-و-تفجوشی[5]) به کار گرفته می‌شود [۳]: پودر عناصر تنگستن و فلزات همگیر با اندازه ذرات مناسب درون مخلوط‌کن یا آسیاب گلوله‌ای با نسبت وزنی مطابق ترکیب شیمیایی آلیاژ مخلوط می‌شوند. سپس به صورت تک‌محوری سرد درون قالب صلب یا ایزواستاتیک سرد درون قالب منعطف[6] فشرده می‌شوند تا خشتهٔ خام[7] حاصل گردد. گاهی ممکن است یک مرحله عملیات پیش‌تفجوشی لازم باشد. سپس درون کوره با اتمسفر غیراکسنده (احیایی، خنثی یا خلاء) تفجوشی می‌شوند. در نهایت ممکن است عملیات پساتفجوشی نظیر عملیات حرارتی، کار مکانیکی و یا ماشین‌کاری بسته به نیاز انجام پذیرد [۱]. این روند مراحل ساخت، در شکل ۱۸ به طور خلاصه به تصویر کشیده شده است. شکل ۱۹ فرایند آهنگری شعاعی سرد را نشان می‌دهد که نمونه‌ای از یک عملیات پساتفجوشی رایج بر روی آلیاژهای سنگین می‌باشد.

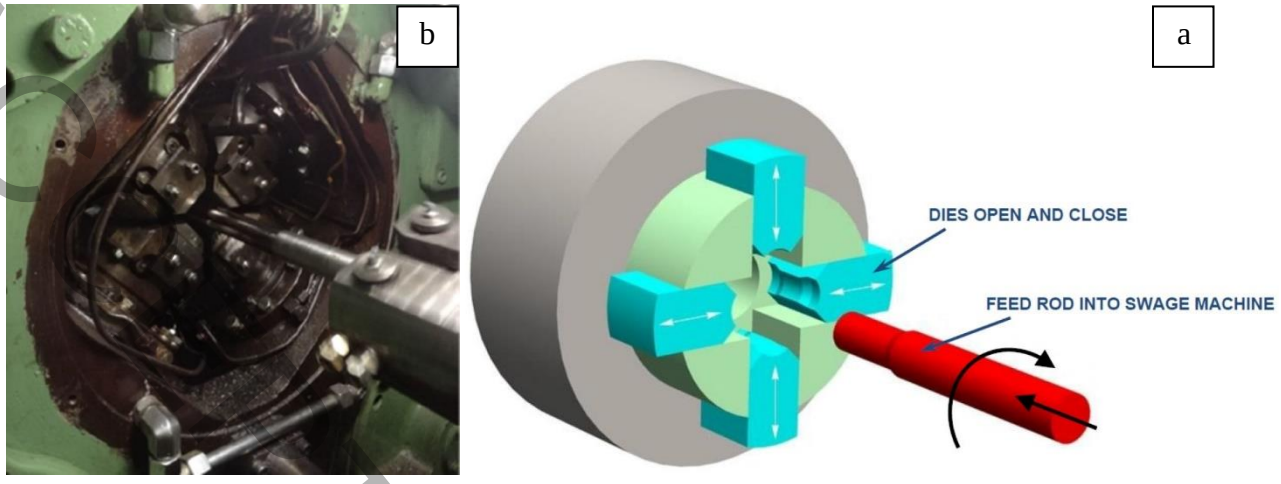


شکل ۱۸: روند مراحل ساخت آلیاژهای سنگین تنگستن با فرایند متالورژی پودر معمول [۷۰].

Figure 18: Sequence of stages in manufacturing tungsten heavy alloys via conventional powder metallurgy [70].

[1] Plasma-facing materials
[2] Divertor
[3] Nuclear fusion
[4] Powder Metallurgy
[5] Press-and-sinter
[6] Flexible
[7] Green body

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۱۹: الف) تصویر شمایی از نحوهٔ انجام کار مکانیکی در فرایند آهنگری شعاعی [۳۳] و ب) ماشین آهنگری شعاعی سرد در حال کار [۶۴].

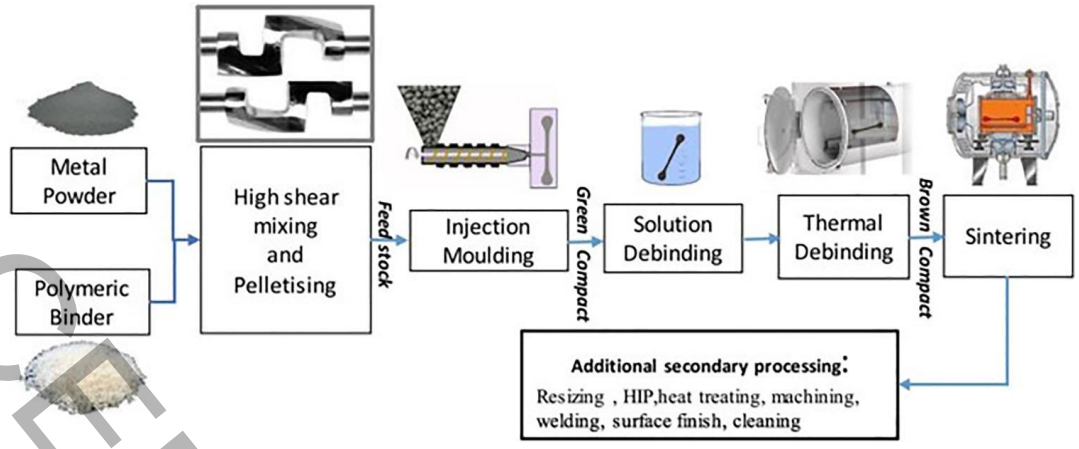
Figure 19: a) Schematic of mechanical working during the swaging process [33] and b) a cold swaging machine in operation [64].

۶-۲- فرایند قالب‌گیری با تزریق پودر

برای تولید تجاری آلیاژهای سنگین هنگامی که تیراژ بالایی از قطعات نزدیک به شکل نهایی و با شکل پیچیده نیاز باشد، از فرایند قالب گیری با تزریق پودر[1] (PIM) استفاده می‌شود [۱]. البته نسبت به فرایند پرس-و-تف‌جوشی، سهم کوچک‌تری از کل تولید تجاری آلیاژهای سنگین با فرایند PIM انجام می‌گیرد. در این فرایند، پودر فلزات با یک چسب آلی مخلوط می‌شود تا خوراک[2] حاصل شود. توسط دستگاه تزریق پلاستیک، خوراک حرارت می‌بیند و تحت فشار به درون قالب تزریق می‌شود. پس از سرد شدن، قطعهٔ تزریق شده از قالب خارج می‌گردد که اصطلاحاً خشتهٔ خام نامیده می‌شود. پس از عملیات چسب‌زدایی (حلّالی و یا حرارتی)، قطعهٔ حاصل که گاهی خشتهٔ برشته[3] نیز نامیده می‌شود، در نهایت تحت عملیات تف‌جوشی قرار می‌گیرد. به ندرت ممکن است به عملیات پساتف‌جوشی نیز نیاز باشد [۵۲]. خلاصه‌ای از روند مراحل PIM، در شکل ۲۰ به تصویر کشیده شده است.

[1] Powder Injection Molding
[2] Feedstock
[3] Brown body

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۲۰: روند مراحل ساخت آلیاژهای سنگین تنگستن با فرایند قالب‌گیری با تزریق پودر [۵۲].

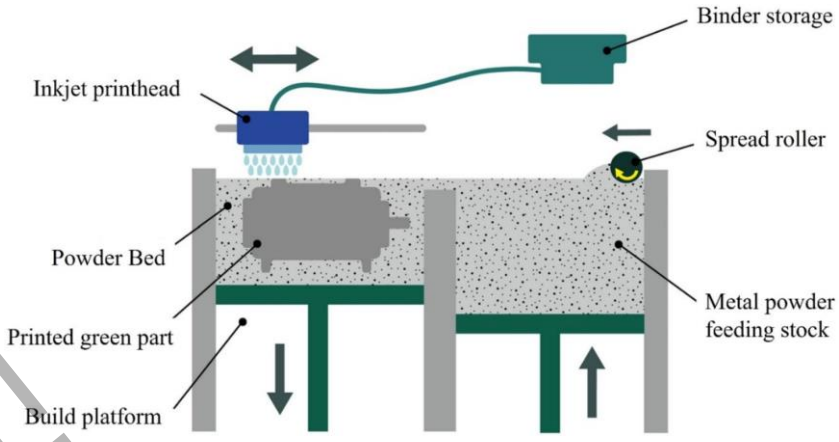
Figure 20: Sequence of stages in manufacturing tungsten heavy alloys via powder injection molding [52].

۶-۳- فرایند ساخت افزایشی

شرکت مطرح H.C. Starck اظهار داشته که برای ساخت موازی‌ساز دوربین گاما از روش ساخت افزایشی BJ3DP[1] استفاده می‌کند [۵۷]. در این فرایند، پودر جریان‌پذیر بر روی صفحهٔ ساخت دستگاه پخش می‌شود. یک چسب پلیمری بر روی بستر پودر به صورت انتخابی و به شکل قطعهٔ مورد نظر پاشیده می‌شود. به ازای هر لایه، صفحهٔ ساخت پایین می‌آید و لایهٔ بعدی پودر به طور یکنواخت پخش می‌شود و این عمل تکرار می‌شود. لایه‌های پی در پی به یکدیگر چسبیده می‌شوند تا شکل قطعهٔ مورد نظر کامل شود. به این ترتیب قطعهٔ فلزی می‌تواند از طریق پاشش انتخابی یک چسب مایع بر روی بستر پودر، شکل بگیرد (شکل ۲۱). پس از تکمیل عملیات پرینت، جعبهٔ ساخت پودری درون گرم‌کن قرار داده می‌شود تا چسب پخته[2] شود. پس از عملیات پخت، خشتهٔ خام از مابقی پودر شل اضافی (بدون چسب) جدا می‌شود. سپس چسب‌زدایی خشته انجام می‌شود و در نهایت تحت تفجوشی قرار می‌گیرد. فرایند BJ3DP امکان طراحی و ساخت هندسه‌های بسیار پیچیده‌ای را فراهم می‌کند که تولید آن‌ها با ماشین‌کاری یا سایر فرایندهای ساخت، بسیار دشوار یا غیرممکن است [۷۲،۷۱]. بررسی‌های انجام پذیرفته [۷۳،۷۲] نشان داده‌اند که قطعات تولید شده به این روش، تمامی الزامات استاندارد SAE AMS ۷۷۲۵ [۴۲] و استاندارد ASTM B۷۷۷ [۴۳] برای آلیاژهای سنگین تنگستن را کسب کرده‌اند. شکل ۲۲ خلاصهٔ روند مراحل ساخت با فرایند BJ3DP را نشان می‌دهد.

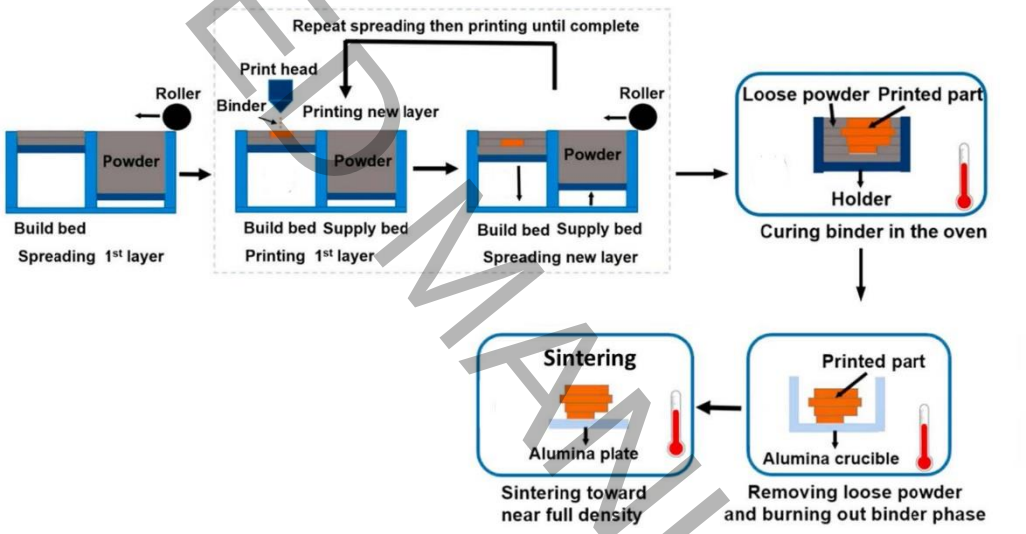
[1] Binder Jet 3D Printing
[2] Cure

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۲۱: تصویر شمایی از نحوهٔ پرینت کردن در فرایند BJ3DP [۷۱].

Figure 21: Schematic of the printing technique in the BJ3DP process [71].



شکل ۲۲: روند مراحل ساخت آلیاژهای سنگین تنگستن با فرایند BJ3DP [۷۴].

Figure 22: Sequence of stages in manufacturing tungsten heavy alloys via binder jet 3D printing [74].

۶-۴- مقایسهٔ فرایندهای ساخت تجاری آلیاژهای سنگین تنگستن

متالورژی پودر معمول (PM) متداول‌ترین فرایند صنعتی برای ساخت آلیاژهای سنگین است. بازده بالا در استفاده از مواد اولیه و دورریز کم از مزایای این روش به حساب می‌آید و فرایندی مقرون به صرفه برای تولید انبوه می‌باشد. نسبت به دو فرایند تجاری دیگر (PIM و BJ3DP)، ساده‌تر بوده و تجهیزات مورد نیاز آن راحت‌تر در دسترس هستند. درک و شناخت کافی به وجود آمده از این فرایند باعث شده تا کنترل دقیقی بر ترکیب، ساختار و ابعاد قطعات تولیدی ممکن باشد که دستیابی به خواص مورد انتظار را در محصول نهایی تضمین می‌نماید. اما به عنوان معایب عمدهٔ فرایند PM می‌توان از این موارد یاد کرد: به دلیل هزینهٔ زیاد ساخت قالب صلب از جنس فولاد ابزار یا کاربید سمانته، برای تولید با تیراژ کم یا پیش‌نمونه‌سازی[1] به صرفه نیست. البته به این منظور می‌توان از فشردن ایزواستاتیک

[1] Prototyping

ACCEPTED MANUSCRIPT

سرد (CIP) در قالب منعطف بهره جست. به دلیل اصطکاک بین پودر و دیوارهٔ قالب صلب، رسیدن به چگالی یکنواخت خصوصاً در قطعات بزرگ چالش‌برانگیز است. البته با CIP چگالی یکنواخت‌تری بدست می‌آید. از نظر هندسی قطعات قابل تولید با فرایند PM عموماً محدود به اشکال ساده و متقارن هستند و ایجاد جدارهٔ نازک در قطعه ممکن نیست که ناشی از محدودیت‌های مرحلهٔ فشردن در قالب است. این محدودیت هندسی برای فشردن در قالب صلب شدیدتر بوده و CIP با محدودیت کمتری مواجه است. لازم به ذکر است که CIP صرفاً تا حدی می‌تواند محدودیت‌های فشردن در قالب صلب را مرتفع سازد، افزون بر این که معایب خاص خود را دارد؛ از جمله نسبت به فشردن در قالب صلب دقت ابعادی، صافی سطح و نرخ تولید به طور چشمگیری پایین‌تر است.

قالب‌گیری با تزریق پودر (PIM)، یک فرایند ساخت نزدیک به شکل نهایی محسوب می‌شود که نیاز به ماشین‌کاری پس از تولید به حداقل می‌رسد. مزیت بی‌نظیر آن، تولید قطعات کوچک به اشکال پیچیده در تیراژ بالا و با تکرارپذیری و دقت بالا است. این فرایند ایجاد طرح‌های ظریف و دارای ریزه‌کاری، سوراخ‌های جانبی و جداره‌های نازک در قطعه را ممکن می‌سازد؛ در حالی که با فرایند PM دشوار بوده یا قابل حصول نیست. در واقع فرایند PIM بر محدودیت هندسی اشکال تولیدی با فرایند PM فائق می‌آید. کیفیت سطحی خوب و چگالی بسیار بالایی، اغلب نزدیک به چگالی نظری، با فرایند PIM بدست می‌آید. ضمناً ریزساختار و خواص مکانیکی در سراسر قطعهٔ تولیدی، یکنواخت است. اما PIM فرایند پیچیده‌ای است که محاسبات دقیق و کم خطایی را در مراحل مختلف می‌طلبد تا محصول نهایی به صورت سالم و در ابعاد صحیح تولید شود؛ برای مثال مقدار انقباض حین تف‌جوشی زیاد بوده که باید به دقت پیش‌بینی و لحاظ گردد. هم طراحی و ساخت قالب آن پرهزینه بوده و هم به دستگاه و تجهیزات گران‌قیمتی نیاز دارد. بنابراین تنها برای تولید با تیراژ بالا توجیه اقتصادی دارد. اندازه‌های قابل تولید عموماً به قطعات کوچک محدود می‌شوند. عملیات چسب‌زدایی مرحله‌ای زمان‌بر و حساس است که اگر به درستی کنترل نگردد، عیوب مختلفی را موجب می‌شود.

در فرایند BJ3DP پاشش چسب در دمای محیط انجام می‌پذیرد و از این رو، یک روش پرینت سرد به شمار می‌رود که برخلاف فرایندهای ساخت افزایشی لیزری، گرفتار تنش‌های حرارتی پسماند نمی‌باشد. برجسته‌ترین مزیت BJ3DP قابلیت تولید اشکال هندسی بسیار پیچیده بدون نیاز به نگهداشته شدن توسط قالب است. در واقع، قطعه در حین پرینت شدن توسط بستر پودر نگهداشته می‌شود و از قالب‌سازی و تجهیزاتی مانند دستگاه پرس یا دستگاه تزریق بی‌نیاز است. این فرایند از آزادی طراحی فوق‌العاده‌ای بیش از فرایندهای PM و PIM برخوردار است. همانند سایر فرایندهای ساخت افزایشی، BJ3DP نیز برای پیش‌نمونه‌سازی سریع و تولید در تیراژ کم تا متوسط مقرون به صرفه است. در مورد قطعات نسبتاً کوچک، امکان پرینت کردن همزمان چندین قطعه در یک جعبهٔ ساخت پودری وجود دارد که می‌تواند نرخ تولید را تا حدی بهبود بخشد. محدودیت عمدهٔ این فرایند، پایین بودن چگالی قطعهٔ خام پرینت شده در قیاس با قطعهٔ خام پرس شده (فرایند PM) یا قطعهٔ خام تزریق شده (فرایند PIM) است که عواقب ذیل را در پی دارد: استحکام خام نسبتاً کم بوده که مستلزم احتیاط بیشتر حین جابجایی‌های پیش از تف‌جوشی است؛ به کنترل دقیق شرایط تف‌جوشی و زمان طولانی‌تر تف‌جوشی نیاز است تا چگالی نهایی بالایی حاصل شود؛ و مقدار انقباض حین تف‌جوشی زیاد بوده که رسیدن به ابعاد صحیح محصول نهایی را دشوار و پیچیده می‌کند. در این فرایند کیفیت سطحی نازل‌تر از PM و PIM است که اغلب نیازمند مرحلهٔ تکمیلی پرداخت‌کاری می‌باشد. از این گذشته، به منظور پخش شدن یکنواخت پودر بر روی صفحهٔ ساخت دستگاه BJ3DP، پودر اولیه باید ویژگی‌های خاصی از نظر شکل ذرات، جریان‌پذیری و چگالی ظاهری داشته باشد که در نتیجه، قیمت پودر مصرفی ساخت افزایشی، گران‌تر است. جدول ۷ این سه فرایند را از بعضی جوانب اصلی با یکدیگر مقایسه کرده است.

ACCEPTED MANUSCRIPT

جدول ۷: مقایسهٔ تطبیقی برخی از جنبه‌های کلیدی فرایندهای PM، PIM و BJ3DP

Table 7: Comparative assessment of some key features of PM, PIM, and BJ3DP processes

مشخصهٔ فرایند	PM (فشردن در قالب صلب)	PIM	BJ3DP
نحوهٔ شکل‌بخشی	فشردن تک‌محوری	تزریق تحت فشار زیاد	پاشش انتخابی چسب مایع
هزینهٔ قالب‌سازی	متوسط تا زیاد	بسیار زیاد	بدون قالب
تیراژ مناسب	تولید انبوه	تیراژ بالا	تیراژ کم تا متوسط/ پیش‌نمونه‌سازی
مرحلهٔ حساس فرایند	تف‌جوشی	چسب‌زدایی	جابجایی خشتهٔ خام/ تف‌جوشی
پیچیدگی هندسی قابل ساخت	کم	زیاد	بسیار زیاد
چگالی نهایی	بالا	بسیار بالا	بالا

۶-۵- سایر فرایندهای ساخت نوین

جدای از تولید تجاری، پژوهشگران از سایر فرایندهای پیشرفته و نوین متالورژی پودر نظیر پرس داغ [۷۵]، پرس ایزواستاتیک داغ (HIP) [۷۶] (شکل ۲۳)، تف‌جوشی مایکروویو [۷۷،۴۵]، تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای[1] (SPS) [۷۹،۷۸] و همچنین ساخت افزایشی پودری مانند LMD[2] [۸۰]، LDED[3] [۸۱]، SLM[4] [۸۲] و BMD[5] [۸۳] برای ساخت آلیاژهای سنگین به صورت تحقیقاتی استفاده کرده‌اند که به عنوان یکی از مهم‌ترین جهات پژوهشی آلیاژهای سنگین، همچنان در جریان است. نمونه‌ای از یک قطعهٔ ساخت افزایشی به روش SLM در شکل ۲۴ و قطعات ساخت افزایشی به روش BMD در شکل ۲۵ نشان داده شده است.

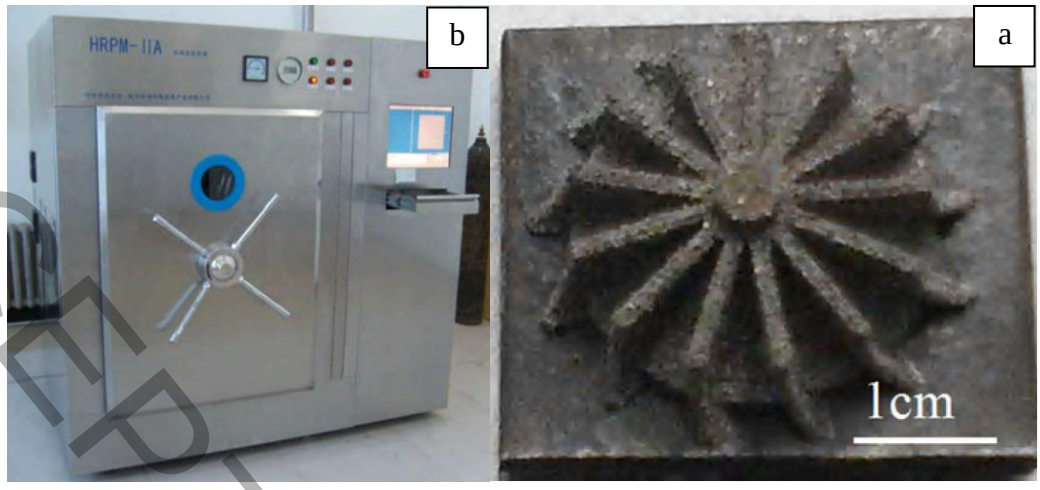


شکل ۲۳: دستگاه HIP با المنت‌های حرارتی مولیبدنی استفاده شده برای ساخت آلیاژ سنگین تنگستن [۷۶].

Figure 23: HIP unit with molybdenum heating elements used for the fabrication of a tungsten heavy alloy [76].

[1] Spark Plasma Sintering
[2] Laser Melting Deposition
[3] Laser Directed Energy Deposition
[4] Selective Laser Melting
[5] Bound Metal Deposition

ACCEPTED MANUSCRIPT



شکل ۲۴: الف) یک قطعهٔ تحقیقاتی پرینت شده از جنس **W–Ni–Cu** و ب) دستگاه **SLM** استفاده شده برای پرینت آن [۸۲].

Figure 24: a) A printed research specimen made of W–Ni–Cu and b) the SLM machine used to print it [82].



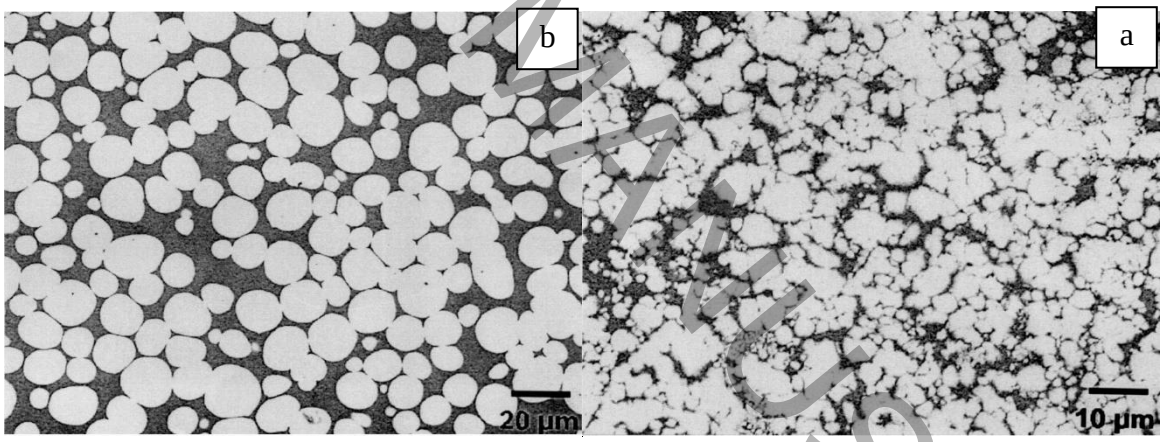
شکل ۲۵: تصویر قطعات تحقیقاتی پرینت شده از جنس **W–Ni–Fe** با روش **BMD** و سپس تف‌جوشی شده [۸۳].

Figure 25: Image of research specimens printed from W–Ni–Fe using the BMD process and subsequently sintered [83].

ACCEPTED MANUSCRIPT

۷- تفجوشی و ریزساختار

اشاره شد که یکی از مراحل اصلی در ساخت آلیاژهای سنگین چه با فرایند PM، چه با فرایند PIM و چه با فرایند BJ3DP عملیات تفجوشی است. دستیابی به چگالی کامل هم با تفجوشی حالت جامد[1] (SSS) و هم با تفجوشی در حضور فاز مایع (به اختصار تف جوشی فاز مایع[2]) (LPS) امکان‌پذیر است [۸۴،۳]. این دو نوع تفجوشی، به دو نوع ریزساختار متفاوت و در نتیجه، خواص مکانیکی متفاوت منجر می‌شوند. در شکل ۲۶ این دو ریزساختار متفاوت برای آلیاژ سنگین W–Ni–Fe که به مدت ۱ h در دمای ۱۴۰۰ °C تفجوشی حالت جامد و در دمای ۱۵۰۰ °C تفجوشی فاز مایع شده‌اند، به نمایش در آمده است. ذرات تنگستن به صورت نواحی روشن و همگیر به صورت نواحی تیره مشاهده می‌شود. در هر دو ریزساختار تخلخلی به چشم نمی‌آید. بنابراین از نظر چگالی و قابلیت جذب پرتو، یکسان هستند. اما در ریزساختار تفجوشی شده در حضور فاز مایع، ذرات تنگستن گرد و درشت‌تر هستند و همجواری کمتری دارند که باعث می‌شود از خواص مکانیکی (استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و در نتیجه چقرمگی) بهتری برخوردار باشد [۴۶]. در مقابل، خواص مکانیکی حاصل از ریزساختار تفجوشی در حالت جامد برای کاربردهای عملی بسیار ضعیف است. ضمناً قابلیت ماشین‌کاری حاصل از تفجوشی فاز مایع مناسب و برای تفجوشی حالت جامد ضعیف است. ذکر این مطلب جالب توجه است که با عملیات حرارتی تاب‌کاری پس از تفجوشی فاز مایع، انعطاف‌پذیری کششی می‌تواند تا حد چشمگیری بهبود یابد. در حالی که انجام آن پس از تفجوشی حالت جامد، بهبود قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کند؛ به بیان دیگر پاسخ به عملیات حرارتی پساتفجوشی ضعیفی دارد [۵۰]. این مطلب در جدول ۸ از مقادیر معمول ازدیاد طول کششی به روشنی مشهود است. بنا به این دلایل، برای ساخت آلیاژهای سنگین به ندرت از تف جوشی حالت جامد استفاده می‌شود؛ بلکه عموماً تفجوشی فاز مایع به کار گرفته می‌شود.



شکل ۲۶: تصویر ریزساختار آلیاژ سنگین W–Ni–Fe با چگالی کامل الف) تفجوشی شده در حالت جامد و ب) تفجوشی شده در حضور فاز مایع [۴۶].

Figure 26: Micrographs of a fully dense W–Ni–Fe heavy alloy in the a) solid-state sintered and b) liquid-phase sintered conditions [46].

[1] Solid-State Sintering
[2] Liquid-Phase Sintering

ACCEPTED MANUSCRIPT

جدول ۸: مقایسهٔ برخی خواص یک آلیاژ سنگین کلاس ۱ در شرایط تف‌جوشی حالت جامد و تف‌جوشی فاز مایع [۳،۵۰،۶۰]

Table 8: Comparison of some properties of a class 1 WHA in the solid-state sintered and liquid-phase sintered conditions [3,50,60]

تف‌جوشی حالت جامد	خاصیت	تف‌جوشی فاز مایع
کامل	چگالی تف‌جوشی	کامل
ضعیف	قابلیت ماشین‌کاری	خوب
<۱٪	ازدیاد طول کششی (تف‌جوشی شده)	~۱۲٪
~۱٪	ازدیاد طول کششی (تاب‌کاری شده در خلاء)	~۲۵٪

۸- جمع‌بندی و چشم‌انداز

تنگستن، هفتاد و چهارمین عنصر از جدول تناوبی عناصر، از خواص بی‌نظیری برخوردار است. از نظر نقطهٔ ذوب و جوش بالا، فشار بخار کم و ضریب انبساط حرارتی پایین برترین فلز خالص محسوب می‌شود؛ و از نظر چگالی، مدول کشسانی، سختی و استحکام نیز در میان چند فلز برتر قرار دارد. دسته‌ای مهم از مواد پایه تنگستنی، تحت عنوان آلیاژهای سنگین تنگستن (WHA) شناخته می‌شوند که در واقع کامپوزیت‌های دوجزئی شامل ذرات تنگستن درون زمینه‌ای از فلزاتی با نقطهٔ ذوب کمتر هستند که اصطلاحاً همگیر نامیده می شود. در قیاس با تنگستن خالص، آلیاژهای سنگین تنگستن هزینهٔ ساخت پایین‌تر و محدودیت کمتر از نظر اندازه و شکل قطعه دارند.

ابداع آلیاژهای سنگین تنگستن از اواسط دههٔ ۱۹۳۰ میلادی آغاز شد. سیستم W–Ni–Cu در نیمهٔ دوم این دهه توسعه یافت. در دههٔ ۱۹۵۰ توسعهٔ سیستم W–Ni–Fe انجام پذیرفت و بالاخره از اواخر دههٔ ۱۹۷۰ توسعهٔ سیستم W–Ni–Co کلید خورد. پا به عرصه گذاشتن آلیاژهای سنگین موجب شد تا مصرف و استفاده از فلز تنگستن گسترده‌تر گردد. پس از این نگاه اجمالی به گذشتهٔ آلیاژهای سنگین، ارزیابی وضعیت کنونی آن‌ها و فناوری‌های وابسته، با رویکرد تحلیلی از منظر سیستم‌های آلیاژی، زمینه‌های کاربردی، فرایندهای ساخت و چالش‌های مرتبط می‌تواند چشم‌اندازی از آیندهٔ آلیاژهای سنگین را برای صنعتگران ترسیم نماید.

از منظر سیستم‌های آلیاژی، هر یک از این سه سیستم تجاری، هم‌اکنون جایگاه تثبیت شده و مشخصی پیدا کرده‌اند. تولیدکنندگان تجاری از چهارگوشهٔ جهان محصولات خود از این سه سیستم تجاری را روانهٔ بازار می‌کنند. البته سیستم W–Ni–Fe بیشترین سهم بازار را در تصاحب دارد. استانداردهای فعال در مورد مشخصات آلیاژهای سنگین (SAE AMS ۷۷۲۵ و ASTM B۷۷۷) محدودیتی برای ترکیب شیمیایی همگیر (زمینه) قید نکرده‌اند که آزادی عمل شایانی به پژوهشگران می‌بخشد تا بتوانند با طراحی مواد و توسعهٔ همگیرهای نوین، خواص و عملکرد فعلی آلیاژهای سنگین را ارتقا دهند. تلاش‌های پژوهشی در این خصوص، معطوف به استفاده از عناصر آلیاژی مختلف در ترکیب همگیر یا به کارگیری مواد نوظهور مانند آلیاژهای آنتروپی بالا و آنتروپی متوسط به عنوان همگیر است. این تلاش‌ها فعلاً در سطح تحقیقاتی بوده و احتمالاً در آینده، بازار شاهد ورود سیستم‌های آلیاژی جدیدی به عرصهٔ تجاری خواهد بود که در آن صورت، زمینه‌های کاربردی جدید و متنوع‌تری نیز پیش روی آلیاژهای سنگین قرار خواهد گرفت.

زمینه‌های کاربردی آلیاژهای سنگین عبارتند از وزنه‌های تعادلی (در هواپیما، بالگرد، موشک، ماهواره، زیردریایی، کشتی و قایق، تانک، خودروی مسابقه‌ای، تجهیزات غواصی، لوازم اسکی، راکت تنیس، زین اسب‌سواری، چوب گلف، چوب ماهی‌گیری و دارت)، جاذب‌ها و میراگرهای ارتعاش و اینرسی (در هواپیما، بالگرد، خودروی مسابقه‌ای، رایانه، ژیروسکوپ، پروانه و توربین، ساعت مچی خودکوک و نگهدارندهٔ ابزار ماشین‌کاری)، محافظ‌ها در برابر پرتوهای ایکس و گاما (در سامانه پرتوهای پرانرژی، محفظهٔ حمل و یا ذخیرهٔ چشمهٔ

ACCEPTED MANUSCRIPT

پرتوزا، دستگاه CT-اسکن و دستگاه PET-اسکن، سرنگ تزریق پرتودارو و تجهیزات اکتشاف و چاه‌پیمایی)، مهمات و تسلیحات (در نافذ انرژی جنبشی، ساچمهٔ سلاح شکاری، نارنجک و مهمات ترکش‌زا) و اجزای قالب‌های تزریقی (در قالب تزریق پلاستیک و قالب دایکست)؛ هر چند که صرفاً محدود به این موارد نمی‌باشد و همچنان تحقیق و توسعه (R&D) روی کاربردهای بالقوه در حال انجام است. مثالی از این دست، کاربرد بالقوه به عنوان مواد رو به پلاسما بوده که افق تازه‌ای را برای آلیاژهای سنگین گشوده است و احتمالاً در آینده باعث گسترش حوزهٔ کاربردی آلیاژهای سنگین به انرژی هسته‌ای و رآکتورسازی خواهد شد. علاوه بر این، نگرانی‌های جدی زیست‌محیطی و سلامتی، موجب شده تا به عنوان جایگزین سرب و اورانیم، توجه روزافزون صنعتگران و پژوهشگران به آلیاژهای سنگین تنگستن معطوف شود. قانون‌گذاری سازمان‌های دولتی در این خصوص، محرک گسترده شدن مرزهای کاربردی آلیاژهای سنگین بوده و پیش‌بینی می‌شود این روند در آینده نیز ادامه خواهد داشت.

در حال حاضر عمدهٔ قطعات آلیاژ سنگین تنگستن با فرایند متالورژی پودر معمول (اصطلاحاً پرس-و-تف‌جوشی) ساخته می‌شوند؛ که به طور خلاصه شامل مراحل آماده‌سازی پودر ← مخلوط‌سازی (با مخلوط‌کن یا آسیاب) ← فشردن سرد در قالب (به صورت تک‌محوری یا ایزواستاتیک) ← پیش‌تف‌جوشی ← تف‌جوشی ← پساتف‌جوشی است. سهم کوچک‌تری از کل تولید تجاری آلیاژهای سنگین با فرایند قالب‌گیری با تزریق پودر انجام می‌گیرد؛ که به طور خلاصه شامل مراحل آماده‌سازی پودر ← مخلوط‌سازی با چسب ← تزریق درون قالب ← چسب‌زدایی (حلّالی و یا حرارتی) ← تف‌جوشی ← پساتف‌جوشی می‌باشد. اخیراً پای فرایند ساخت افزایشی BJ3DP به تولید قطعه‌ای تجاری گشوده شده است؛ که به طور خلاصه شامل مراحل آماده‌سازی پودر ← پرینت لایه به لایهٔ قطعه (به صورت پخش یکنواخت پودر و پاشش انتخابی چسب مایع) ← پخت چسب ← جدا کردن پودر شل اضافی ← چسب‌زدایی ← تف‌جوشی ← پساتف‌جوشی است. تف‌جوشی آلیاژهای سنگین عموماً در دمای ۱۵۰۰ °C و در حضور فاز مایع انجام می‌شود. تحقیق و توسعه (R&D) همچنان بر روی فرایندهای ساخت آلیاژهای سنگین با هدف بهبود فرایندهای مورد استفادهٔ کنونی و نیز کوشش در راستای تجاری‌سازی فرایندهای نوین ادامه دارد. به طور خاص، فناوری ساخت افزایشی اکنون در کانون توجه زیادی قرار دارد. پس از ورود موفقیت‌آمیز BJ3DP به تولید تجاری، انگیزهٔ دوچندانی برای گذار از تولید تحقیقاتی به تولید صنعتی با سایر فرایندهای ساخت افزایشی ایجاد شده که انتظار می‌رود در آینده نام تعداد بیشتری از آن‌ها به روش‌های تجاری تولید آلیاژهای سنگین افزوده شود. خصوصاً با توجه به قابلیت پرینت و تف‌جوشی همزمان، فرایندهای ساخت افزایشی لیزری از ظرفیت بالقوهٔ فراوانی برای رقابت‌پذیری قابل قبول با فرایندهای سنتی برخوردارند که اگر این امر محقق شود، آیندهٔ آلیاژهای سنگین تنگستن را به طرز شگرفی متحول خواهد کرد.

طی حدوداً ۹۰ سالی که از ابداع آلیاژهای سنگین تنگستن می‌گذرد، پیشرفت‌های چشمگیری رخ داده که این دسته از مواد پیشرفته را به جایگاه مهم کنونی خود رسانده است. با این وجود، چالش‌های متعددی همچنان پابرجاست که پژوهش‌های مستمر و رو به رشد در جهت رفع آن‌ها، مسیر آیندهٔ آلیاژهای سنگین تنگستن و فناوری‌های مرتبط را رقم خواهد زد.

مراجع

[1] E. Lassner, W.-D. Schubert, Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Springer Science+Business Media, New York, 1999.

[2] S. Omole, A. Lunt, S. Kirk, A. Shokrani, Advanced processing and machining of tungsten and its alloys, Journal of Manufacturing and Materials Processing, 6 (2022) 15.

[3] P. Samal, J. Newkirk (Eds.), ASM Handbook, Volume 7: Powder metallurgy, ASM International, Materials Park, Ohio, 2015.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[4] A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, N. Strigul, A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, Journal of Hazardous Materials, 136 (2006) 1-19.

[5] L. Shen, X. Li, D. Lindberg, P. Taskinen, Tungsten extractive metallurgy: A review of processes and their challenges for sustainability, Minerals Engineering, 142 (2019) 105934.

[6] Z.Z. Fang, C. Ren, M. Simmons, P. Sun, The effect of Ni doping on the mechanical behavior of tungsten, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 92 (2020) 105281.

[7] M.E. Alam, G.R. Odette, The comparative strength and fracture toughness properties of commercial 95W-3.5Ni1.5Fe and 95W-3.5Ni1.5Cu tungsten heavy alloys, Nuclear Materials and Energy, 36 (2023) 101467.

[8] R. Liu, Z.M. Xie, Q.F. Fang, T. Zhang, X.P. Wang, T. Hao, C.S. Liu, Y. Dai, Nanostructured yttria dispersion-strengthened tungsten synthesized by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 657 (2016) 73-80.

[9] M.E. Alam, G.R. Odette, On the influence of specimen size and geometry on the fracture toughness of tungsten heavy metal alloys, Journal of Nuclear Materials, 571 (2022) 154025.

[10] M. Faleschini, H. Kreuzer, D. Kiener, R. Pippan, Fracture toughness investigations of tungsten alloys and SPD tungsten alloys, Journal of Nuclear Materials, 367-370 (2007) 800-805.

[11] B. Gludovatz, S. Wurster, A. Hoffmann, R. Pippan, Fracture toughness of polycrystalline tungsten alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28 (2010) 674-678.

[12] B. Gludovatz, S. Wurster, T. Weingärtner, A. Hoffmann, R. Pippan, Influence of impurities on the fracture behaviour of tungsten, Philosophical Magazine, 91 (2011) 3006-3020.

[13] M.E. Alam, G.R. Odette, On the remarkable fracture toughness of 90 to 97W-NiFe alloys revealing powerful new ductile phase toughening mechanisms, Acta Materialia, 186 (2020) 324-340.

[14] M. Rieth, R. Doerner, A. Hasegawa, Y. Ueda, M. Wirtz, Behavior of tungsten under irradiation and plasma interaction, Journal of Nuclear Materials, 519 (2019) 334-368.

[15] F.J. Alguacil, M. Alonso, Recovery of tungsten from raw and secondary materials using hydrometallurgical processing, Metals, 15 (2025) 799.

[16] H.-S. Sohn, Current status of smelting and recycling technologies of tungsten, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 28 (2021) 342-351. (in Korean)

[17] E.M. Harper, T.E. Graedel, Illuminating tungsten's life cycle in the United States: 1975-2000, Environmental Science and Technology, 42 (2008) 3835-3842.

[18] C. Su, J. Liang, Y. Geng, W. Chen, S. Liu, Measuring the "side effects" of tungsten recycling: Evidence from life cycle assessment, Journal of Industrial Ecology, 29 (2025) 1684-1697.

[19] R.M. German, Lower sintering temperature tungsten alloys for space research, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 53 (2015) 74-79.

[20] J.C. McLennan, C.J. Smithells, A new alloy specially suitable for use in radium beam therapy, Journal of Scientific Instruments, 12 (1935) 159-160.

[21] C.J. Smithells, A new alloy of high density, Nature, 139 (1937) 490-491.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[22] C.J. Smithells, the General Electric Company Limited, Method of manufacture of heavy metallic material, U.S. Patent 2183359, 1939.

[23] E.C. Green, D.J. Jones, W.R. Pitkin, Developments in high-density alloys, in: Symposium on Powder Metallurgy, Special Report No. 58, 1954, pp. 253-256.

[24] E.C. Green, D.J. Jones, W.R. Pitkin, the General Electric Company Limited, Powder metallurgical process for producing dense tungsten alloys, U.S. Patent 2793951, 1957.

[25] T. Margaria, C. Allibert, J. Driole, Caractérisation structurale d'alliages frittés à base de W: W-Ni-Fe, W-Ni-Co ET W-Ni-Cr, Journal of the Less Common Metals, 53 (1977) 85-95. (in French)

[26] J.M. Dickinson, R.E. Riley, the United States Energy Research and Development Administration, Tungsten-nickel-cobalt alloy and method of producing same, U.S. Patent 4012230, 1977.

[27] H.M. Zidan, A.I.Z. Farahat, N.M. Hilal, M.F. Amin, O.A. El-Kady, Sustainable processing of tungsten heavy alloys via ultrasonic recycling and aluminum addition: Microstructure and mechanical property optimization, Discover Materials, 5 (2025) 93.

[28] H.M. Zidan, N.M. Hilal, M.F. Amin, G.M.A. Elhefnawwy, A.O. Abdel-Mawla, O.A. El-Kady, Recycling tungsten heavy alloy scrap via ultrasonic waves to form new ones by powder metallurgy route, International Journal of Theoretical and Applied Research, 3 (2024) 416-424.

[29] M.E. Alam, T. Yamamoto, G.R. Odette, Crack self-healing by high-temperature annealing of a 90W7Ni3Fe tungsten heavy alloy, Journal of Nuclear Materials, 598 (2024) 155164.

[30] U.R. Kiran, G. Prabhu, T.K. Nandy, Cooling rate effects on microstructure and mechanical behaviour of tungsten heavy alloys, Materials Today: Proceedings, 26 (2020) 1631-1637.

[31] W. Su, C. Sun, H.T. An, T.H. Gu, Effect of annealing on the hardness variation and deformation behaviour of W-Ni-Cu and W-Ni-Fe alloys, Key Engineering Materials, 1033 (2025) 3-9.

[32] X. Lai, Z. Wang, N. Qin, Comparative studies of the constitutive models for tungsten heavy alloy (95W-3.5Ni-1.5Fe) at high strain rates, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science, 236 (2022) 3636-3650.

[33] P. Skoczylas, O. Goroch, Z. Gulbinowicz, A. Penkul, The effect of cold swaging of tungsten heavy alloy with the composition W91-6Ni-3Co on the mechanical properties, Materials, 14 (2021) 7300.

[34] M.E. Alam, J. Wang, C.H. Henager Jr., W. Setyawan, G.R. Odette, The effect of hot rolling on the strength and fracture toughness of 90W-7Ni3Fe tungsten heavy metal alloys, Materials Science and Engineering A, 824 (2021) 141738.

[35] P. Skoczylas, M. Kaczorowski, The influence of cyclic sintering on the structure and mechanical properties of tungsten heavy alloy, Archives of Foundry Engineering, 16 (2016) 131-136.

[36] Z.-B. Li, H. Zhang, B. Chen, G.-H. Zhang, K.-C. Chou, Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 dispersed fine-grained medium heavy alloys with a superior combination of strength and ductility, Materials Science and Engineering A, 817 (2021) 141376.

[37] A. Arora, V.G. Rao, Tungsten heavy alloy for defence applications, Materials Technology, 19 (2004) 210-215.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[38] Plansee, W-MMC: Tungsten-based metal matrix composites, Commercial brochure QM1/HPM-070-TD-024, 2023.

[39] MIL T-21014D (Withdrawn 1998), Tungsten base metal, high density, Systems Engineering and Standardization Department, Naval Air Engineering Center, Lakehurst, NJ, USA, 1986.

[40] SAE AMS T-21014 (Withdrawn 2012), Tungsten base metal, high density, SAE International, Warrendale, PA, USA, 1998.

[41] ASTM B459-67 (Withdrawn 1980), Specification for tungsten base, high density metal, ASTM International, Philadelphia, PA, USA, 1967.

[42] SAE AMS 7725E (Revised 2012), Tungsten heavy alloy shapes, sintered, high density, SAE International, Warrendale, PA, USA, 2012.

[43] ASTM B777-15 (Reapproved 2020), Standard specification for tungsten base, high-density metal, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2020.

[44] https://dataintelo.com/report/global-tungsten-heavy-alloys-market (accessed August 2026).

[45] A. Mondal, A. Upadhyaya, D. Agrawal, Microwave and conventional sintering of 90W-7Ni-3Cu alloys with premixed and prealloyed binder phase, Materials Science and Engineering A, 527 (2010) 6870-6878.

[46] A. Upadhyaya, Processing strategy for consolidating tungsten heavy alloys for ordnance applications, Materials Chemistry and Physics, 67 (2001) 101-110.

[47] O. Dinçer, M.K. Pehlivanoğlu, N.K. Çalişkan, İ. Karakaya, A. Kalkanli, Processing and microstructural characterization of liquid phase sintered tungsten-nickel-cobalt heavy alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 50 (2015) 106-112.

[48] N.K. Çalışkan, N. Durlu, Ş. Bor, Swaging of liquid phase sintered 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloy, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 36 (2013) 260-264.

[49] R.M. German, L.L. Bourguignon, B.H. Rabin, Microstructure limitations of high tungsten content heavy alloys, JOM, 37 (1985) 36-39.

[50] Kennametal, Tungsten heavy alloys: Engineering guide, Commercial brochure B-14-03925, 2014.

[51] G. Prabhu, R.A. Kumar, T.K. Nandy, Effect of cyclic heat treatment on the microstructure and mechanical properties of W-Ni-Co alloys, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 82 (2019) 31-42.

[52] A. Barua, S. Pradhan, M. Priyadarshini, A. Patra, K. Kumari, Recent Advancement in tungsten heavy alloy processing for different industrial applications, Journal of Materials Engineering and Performance, 34 (2025) 8232-8252.

[53] Wolfmet (M&I Materials), Tungsten heavy alloys: Solutions for aerospace, Commercial brochure, 2016.

[54] Kennametal, Tungsten heavy alloy, Commercial brochure B-16-04884, 2016.

[55] A. Mamandi, Study on effect of unbalanced mass in lateral rotor vibration of rotating machinery in the 8-DOF model based on finite element method, Iranian Journal of Marine Technology, 9 (2023) 61-73. (in Persian)

ACCEPTED MANUSCRIPT

[56] H.C. Starck, Tungsten alloys: Radiation shielding and high density materials for well logging instrumentation, Commercial brochure DPAP 03/2020, 2020.

[57] H.C. Starck, H.C. Starck solutions' radiation shielding products for nuclear medicine, Commercial brochure, 2019.

[58] G. ALMisned, G. Susoy, D.S. Baykal, H. Alkarrani, Ö. Güler, H.O. Tekin, A closer-look on W and Pb alloys: In-depth evaluation in elastic modulus, gamma-ray, and neutron attenuation for critical applications, Nuclear Engineering and Design, 420 (2024) 113063.

[59] E. Yazdankish, S. Ghobadpouri, Comparative analysis of radiation shielding properties between lead and tetrafluoroethylene propylene reinforced with sodium bromide salt, Advanced Materials and Novel Coatings, 12 (2023-4) 120-132. (in Persian)

[60] S.G. Caldwell, A review of tungsten heavy alloy utilization in isotope transport containers-13380, in: Waste Management 2013 (WM2013 Conference), Phoenix, Arizona, USA, February 24-28, 2013.

[61] J. Sun, L. Zhang, Y. Huang, B. Chen, P. Fan, W. Liu, Y. Ma, Effect of rotary swaging on microstructure evolution and adiabatic shear sensitivity of 90W-7Ni-3Fe alloy under dynamic loading, Materials Science and Engineering A, 860 (2022) 144333.

[62] P. Chen, L. Guo, C. Wang, S. Jin, H. Gao, G. Wang, Y. Ma, Y. He, Y. He, Preparation and penetration behavior of the reactive fine-grained tungsten heavy alloy, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 115 (2023) 106306.

[63] https://www.fws.gov/story/2022-04/nontoxic-shot-regulations-hunting-waterfowl-and-coots-us (accessed August 2026).

[64] O. Goroch, Z. Gulbinowicz, M. Magier, E. Bednarczyk, P. Skoczylas, Z. Pankowski, P. Sweklej, P. Zochowski, W. Jedrzejewski, Development and experimental verification of the new WHA sinters intended for kinetic energy projectiles, Continuum Mechanics and Thermodynamics, 35 (2023) 2193-2205.

[65] H.C. Starck, High performance alloys for plastic injection molding, Commercial brochure DPAP 03/2020, 2020.

[66] W. Li, A. Li, Y. Liang, Z. Zhang, J. Cui, Effect of vacuum carburizing on surface properties and microstructure of a tungsten heavy alloy, Materials Research Express, 7 (2020) 016558.

[67] H.C. Starck, Tungsten alloys for die casting applications, Commercial brochure, 2020.

[68] Mi-Tech Metals, Diemitech® HD17.7, Commercial brochure, 2015.

[69] L.A. El-Guebaly, W. Setyawan, C.H. Henager Jr, R.J. Kurtz, G.R. Odette, Neutron activation and radiation damage assessment for W-Ni-Fe tungsten heavy alloys with variable Ni content, Nuclear Materials and Energy, 29 (2021) 101092.

[70] T. Zhao, M. Yang, M. Wang, R. Luo, Preparation and mechanical properties of 90W-Ni-Cu-Sn alloy, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 136 (2026) 107635.

[71] S. Mudda, A.R. Annamalai, A. Muthuchamy, Additive manufacturing of pure tungsten and tungsten heavy alloys-state-of-the-art processes, Metals and Materials International, 31 (2025) 1859-1890.

[72] M.T. Stawovy, K. Myers, S. Ohm, Binder jet printing of tungsten heavy alloy, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 83 (2019) 104981.

ACCEPTED MANUSCRIPT

[73] S. Nigarura, R. Shah, T. Karhumaa, J.L. Trasorras, Manufacturing process and mechanical properties of BJ3DP tungsten heavy alloy components, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 108 (2022) 105954.

[74] A. Mostafaei, A.M. Elliott, J.E. Barnes, F. Li, W. Tan, C.L. Cramer, P. Nandwana, M. Chmielus, Binder jet 3D printing–Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges, Progress in Materials Science, 119 (2021) 100707.

[75] R. Manikandan, A.R. Annamalai, Evolution of crystallographic texture and grain boundary character in hot press sintered tungsten heavy alloy as a function of sintering temperature, Materials Letters, 339 (2023) 134125.

[76] B. Hu, G. Cai, J. Fu, Y. Xin, D. Zhang, Y. Yuan, S. Guo, Densification behavior of tungsten alloy powders during hot isostatic pressing, Materials Today Communications, 31 (2022) 103576.

[77] G. Prabhu, M. Sankaranarayana, T.K. Nandy, Microwave sintering of tungsten heavy alloys, Journal of Applied Research and Technology, 16 (2018) 115-125.

[78] N. Senthilnathan, A.R. Annamalai, G. Venkatachalam, Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered tungsten heavy alloys, Materials Science and Engineering A, 710 (2018) 66-73.

[79] K. Hu, C. Han, K. Khanlari, Y. Zhang, X. Peng, J. Zhang, A tungsten heavy alloy with enhanced performance prepared by spark plasma sintering from fine spherical tungsten powders, Advanced Engineering Materials, 25 (2023) 2200615.

[80] C. Li, Y. Wang, S. Ma, X. Yang, J. Li, Y. Zhou, X. Liu, J. Tang, X. Wang, G. Le, Densification, microstructural evolutions of 90W-7Ni-3Fe tungsten heavy alloys during laser melting deposition process, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 91 (2020) 105254.

[81] C. Wei, H. Ye, Z. Zhao, J. Tang, X. Shen, G. Le, K. Ye, F. Le, Microstructure and fracture behavior of 90W-7Ni-3Fe alloy fabricated by laser directed energy deposition, Journal of Alloys and Compounds, 865 (2021) 158975.

[82] D. Zhang, Q. Cai, J. Liu, J. He, R. Li, Microstructural evolvement and formation of selective laser melting W-Ni-Cu composite powder, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 67 (2013) 2233-2242.

[83] A. Bose, J.P. Reidy, N. Tuncer, L. Jorgensen, Processing of tungsten heavy alloy by extrusion-based additive manufacturing, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 110 (2023) 106021.

[84] P. Sengupta, P. Meher, A. Panigrahi, S. Mandal, S. Basu, M. Debata, Microstructure, distortion characteristics and mechanical behaviour of NiB modified 90W-6Ni-4Co heavy alloys, Journal of Alloys and Compounds, 887 (2021) 161404.

ACCEPTED MANUSCRIPT