

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА С КРУГООБОРОТОМ ФТОРА И ВОДОРОДА

© 2016 г. Ю.М. Королев

Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.04.16 г., доработана и подписана в печать 25.07.16 г.

Фторидный цикл в технологии вольфрама основан на 3 процессах: (1) электрохимическое разложение HF в расплаве $\text{KHF}_2 + \text{HF}$ при температуре 80–100 °С с отдельным выделением газообразных фтора и водорода; (2) фторирование порошка вольфрама выделенным фтором при 300–350 °С с конденсацией образовавшегося WF_6 в жидком виде при $t = 2,5 \div 3,0$ °С; (3) восстановление газообразного WF_6 полученным водородом при $t = 580 \div 600$ °С с конденсацией образовавшегося HF при +1 °С и направлением его на получение фтора и водорода, обеспечивая их кругоборот в цикле. В результате оптимизации указанных процессов предложены аппаратно-технологические решения, обеспечивающие получение в промышленном масштабе крупногабаритных заготовок плоской и цилиндрической форм для деформации, а также труб, тиглей и других изделий различных размеров из вольфрама с производительностью одной технологической линии 4,3 кг/ч (>34 т/год) при соблюдении экологических требований. В отличие от методов порошковой металлургии описанная технология обеспечивает получение плотных полуфабрикатов и изделий из чистого вольфрама с более мелкозернистой структурой и практически неограниченных размеров. При этом удельные энергозатраты на 1 кг продукции снижаются в 2,0–2,5 раза. Для повышения эффективности производства рекомендуется одновременная эксплуатация в автоматическом режиме четырех технологических линий.

Ключевые слова: вольфрам, фтор, фторирование, конденсация, гексафторид вольфрама, водород, фтористый водород, восстановление, трубы, тигли, вольфрамовый прокат, производительность, полнота использования, энергозатраты, предельно допустимая концентрация.

Королев Ю.М. — докт. техн. наук, профессор, президент Научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Для цитирования: Королев Ю.М. Экологически чистый фторидный передел в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругоборотом фтора и водорода // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 6. С. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.

Korolev Yu.M.

Ecologically innocuous fluoride cycle in tungsten technology. Justification of technological process with the circulation of fluorine and hydrogen

The fluoride cycle in the tungsten technology is based on three processes: (1) electrochemical decomposition of HF in $\text{KHF}_2 + \text{HF}$ melt at 80–100 °С with the separate evolution of gaseous fluorine and hydrogen; (2) fluorination of tungsten powder by evolved fluorine at 300–350 °С with the condensation of formed WF_6 in the liquid state at $t = 2,5 \div 3,0$ °С; (3) reduction of gaseous WF_6 by evolved hydrogen at $t = 580 \div 600$ °С. Hydrogen fluoride is condensed at +1 °С after WF_6 reduction and fed for fluorine and hydrogen formation to ensure their circulation in the cycle. The optimization of the used processes suggested technological and equipment solutions for industrial production of large flat and cylindrical semi-products for deformation, as well as tubes, crucibles and other articles of various size from tungsten with a process line capacity of ~4,3 kg/h (>34 tons/year) subject to environmental compliance. In contrast with powder metallurgy methods, the described technology produces non-porous semi-products and ready articles from pure tungsten with more fine-grained structure and virtually unlimited sizes at 2,0–2,5 times lower specific energy consumption per 1 kg of product. For higher production efficiency it is recommended to ensure simultaneous operation of 4 process lines in automatic mode.

Keywords: tungsten, fluorine, fluorination, condensation, tungsten hexafluoride, hydrogen, hydrogen fluoride, reduction, tubes, crucibles, tungsten rolled products, capacity, utilization, energy consumption, maximum permissible concentration.

Korolev Yu.M. — Dr. Sci. (Eng.), Prof., President of Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Citation: Korolev Yu.M. Ekologicheski chistyí fltoridnyi peredel v tekhnologiií vol'frama. Obosnovanie tekhnologicheskogo tsikla s krugoborotom ftora i vodoroda. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 6. P. 29–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-6-29-41.

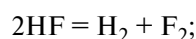
Введение

Восстановление газообразного гексафторида вольфрама водородом, осуществленное в 1959 г. Горным бюро [1] и Бюро стандартов США [2], привлекло внимание исследователей благодаря открывшейся перспективе получения плотных слоев вольфрама высокой чистоты и неограниченной толщины. Процесс обладает рядом технологических преимуществ по сравнению с другими газофазными методами получения вольфрама [3, 4]. Дальнейшие исследования, обобщенные в работах [3, 5], были направлены на получение покрытий различного назначения и разнообразных изделий из вольфрама.

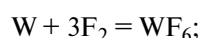
Необходимый для реализации процесса гексафторид вольфрама синтезировали фторированием W-порошка или металлических отходов вольфрама элементарным фтором с последующей конденсацией полученного продукта [6–18].

Идея технологического цикла, замкнутого по фторсодержащим продуктам, была описана в работе [19]. Он основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении:

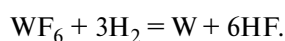
- электрохимическое разложение HF в расплаве $\text{KNHF}_2 + \text{HF}$:



- фторирование металлического вольфрама фтором:



- восстановление WF_6 водородом:



Взаимные связи между этими процессами показаны на рис. 1. Фтор, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, поступает на фторирование металлического вольфрама, где образующийся WF_6 собирается в конденсированном

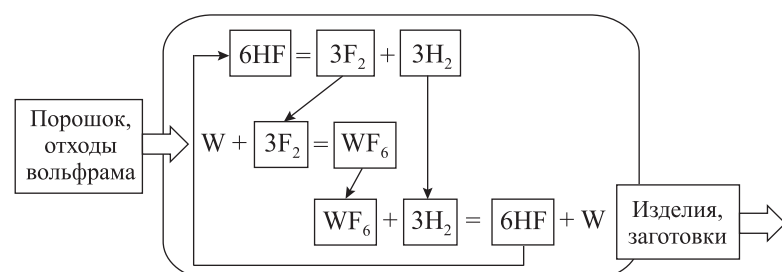


Рис. 1. Экологически чистая фторидная схема получения плотных изделий из порошка и отходов вольфрама

виде и передается на восстановление его водородом. Получаемый HF улавливается конденсацией и направляется на электрохимическое разложение для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода.

Водород, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, способен полностью восстановить весь образовавшийся WF_6 . Для достижения этого необходимо синхронизировать потоки WF_6 и H_2 .

В технологический цикл входят металлический порошок и (или) отходы вольфрама, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из вольфрама. Для его реализации необходимы две технологические цепочки:

- линия фторирования, которая включает электролизер для получения фтора и водорода, сорбционные колонны с NaF для очистки газов от HF, а также описанную ниже цепочку фтораторов и конденсаторов (рис. 2);

- линия восстановления WF_6 водородом, которая включает реакционные камеры для осаждения вольфрама на подложку заданной формы с целью получения изделий и полуфабрикатов, аппарат для довосстановления непрореагировавшего WF_6 и конденсаторы для улавливания образовавшегося HF (рис. 3).

Опасность используемых соединений и сложность их обезвреживания после разбавления вентиляционными газами требуют организации максимально полного улавливания вредных продуктов в составе каждой линии.

Получение фтора и водорода

В промышленности производство фтора осуществляется электролизом расплава $\text{KNHF}_2\text{—HF}$ [20–22]. Фтористый водород под действием электрического тока при температуре 80–100 °С и напряжении 10–12 В разлагается на фтор и водород, выделяющиеся на угольном аноде и стальном катоде соответственно. Сила электрического тока варьируется от 4000 до 20 000 А в зависимости от размеров электролизера. Выход по току равен 90–93 %.

Фтор и водород очищаются от HF сорбцией на гранулированном (пористом) NaF при температуре 100–120 °С. Получение фтора и его очистка от HF

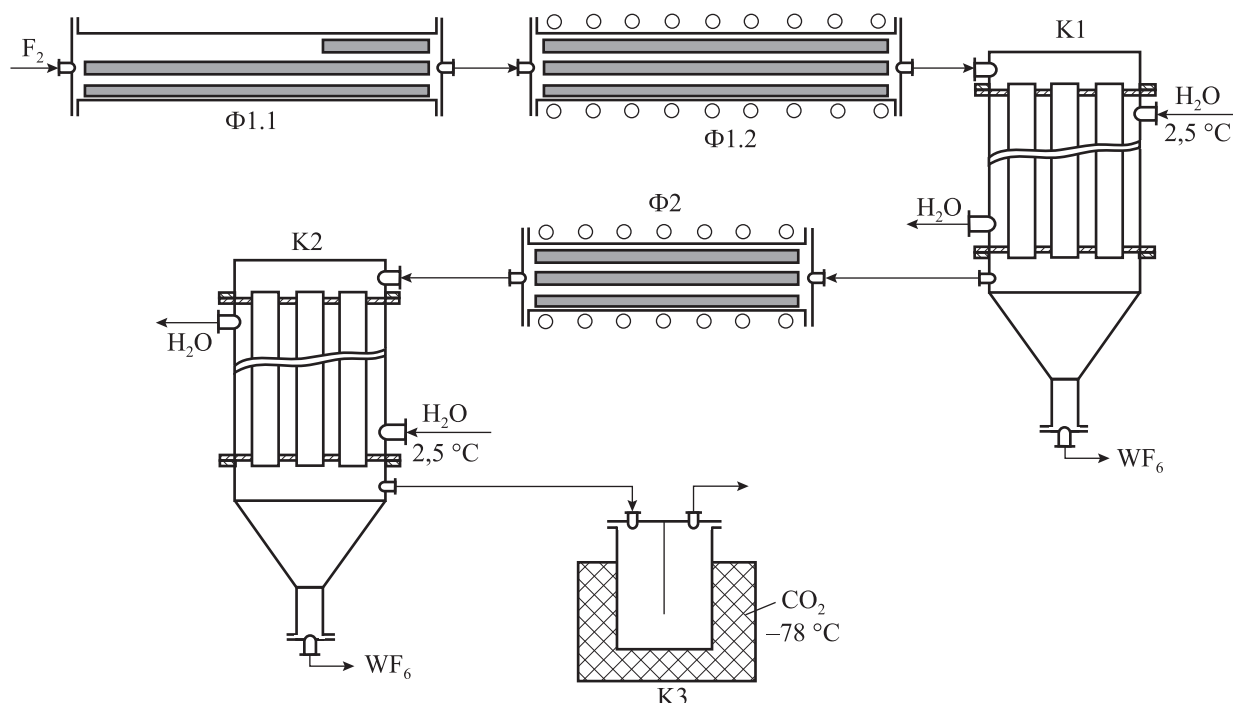


Рис. 2. Схема оптимизированной технологической цепочки фторирования

Φ1.1 и Φ1.2 — первая и вторая секции реактора 1-й стадии фторирования; Φ2 — реактор 2-й стадии фторирования; K1 и K2 — конденсаторы, охлаждаемые до 2,5–3,0 °C; K3 — конденсатор, охлаждаемый до –78 °C

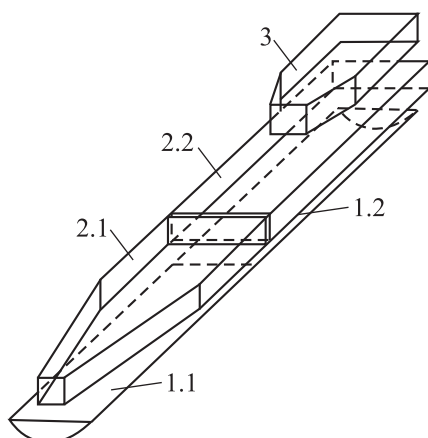


Рис. 3. Схема расположения лодок с W-порошком в первой секции реактора Φ1.1

1.1 и 1.2 — первая и вторая лодки 1-го яруса; 2.1 и 2.2 — первая и вторая лодки 2-го яруса; 3 — лодка 3-го яруса

описаны в работах [20–22]. Фтористый водород после десорбции при температуре 300–350 °C направляется на электролиз.

Фторирование

Фтор, очищенный от HF, поступает в реактор фторирования вольфрама, что исключает выход

существенных объемов газообразного фтора в атмосферу при аварийных ситуациях, так как его выделение прекращается после отключения электропитания электролизера. Расход фтора регулируется силой тока, потребляемого электролизером.

Подходящим продуктом для фторирования является промышленный порошок вольфрама с крупностью частиц <5 мкм. Наиболее эффективным для получения WF₆ является двухстадийное фторирование порошка при $t = 300\div350$ °C с промежуточной конденсацией полученного продукта при температуре 2,5–3,0 °C [24]. Схема технологической цепочки для фторирования приведена на рис. 2. Фтораторы представляют собой никелевые цилиндры диаметром от 200 до 360 мм, внутри которых в несколько ярусов размещаются заполненные вольфрамовым порошком никелевые лодки с размерами, указанными в табл. 1 [24]. Газообразный фтор, проходя над вольфрамом, взаимодействует с ним и образует WF₆ с тепловыделением (9,3 кДж/г прореагировавшего W) [25], что позволяет поддерживать в первом реакторе требуемую температуру ($t \sim 300$ °C) за счет тепла реакции. При движении газовой смеси содержание в ней F₂ уменьшается, а WF₆ — растет, в результате чего скорость фторирования снижается. Расчет полно-

Таблица 1
Аппаратурно-технологические параметры процессов фторирования

№	Первая стадия фторирования			1-я конденсация	Вторая стадия фторирования			2-я конденсация		Произв-ть WF ₆ , кг/ч Σ длина фтораторов, мм		
	Ø реактора, мм (Число ярусов)		t, °C		Расход F ₂ , кг/ч α _{F₂} , доли ед.	q ^{0k1} , моль/ч (N ^{0k1} _{WF₆} , мол. доли) m _{WF₆} , кг/ч	Ø реактора, мм (Число ярусов) Длина лодок, мм	q ^{0s} , моль/ч t, °C	α _{F₂} , доли ед.		q ^{0k2} , моль/ч m _{WF₆} , кг/ч	Масса вых. газов, г/ч F ₂ WF ₆
	1-я секция	2-я секция										
1	200 (2) 1400 ¹⁾	200 (2) 1400	300 300	2,0 0,891	21,4 (0,73) 2,38	200 (2) 2960	13,4 350	0,9994	9,6 2,85	0,14 1,46	5,23 5760	
2	200 (3) 1200 ²⁾	200 (3) 1000	300 350	2,0 0,960	18,9 (0,89) 4,20	200 (3) 630	4,8 350	0,9982	3,4 1,03	0,14 1,46	5,23 2830	
3	300 (4) 1400 ³⁾	—	300 —	2,5 0,888	26,9 (0,72) 2,88	300 (4) 1350	17,2 350	0,9995	12,3 3,65	0,14 1,46	6,53 2750	
4	360 (5) 1400 ⁴⁾	—	300 —	3,0 0,922	30,4 (0,80) 4,80	300 (4) 1090	14,3 350	0,9994	10,2 3,03	0,14 1,46	7,83 2490	

1) **1-й ярус:** 2 лодки размером (ширина×длина) 6×1 = 150×700 мм; **2-й ярус:** 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) **1-й ярус:** 2 лодки 150×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца она постоянна — 180 мм;

3-й ярус: лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее она постоянна — 150 мм.

3) **1-й ярус:** 2 лодки 220×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂.

4) **1-й ярус:** 2 лодки 260×700 мм; **2-й ярус:** ширина 1-й лодки увеличивается от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; **3-й ярус:** 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; **4-й ярус:** 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂;

5-й ярус: 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F₂.

1) 1-й ярус: 2 лодки размером (ширина×длина) b×l = 150×700 мм; 2-й ярус: 1 лодка 180×700 мм во второй половине реактора.

2) 1-й ярус: 2 лодки 150×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 75 до 180 мм на длине 350 мм, далее до конца она постоянна — 180 мм;

3-й ярус: лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 40 до 150 мм на длине 500 мм, далее она постоянна — 150 мм.3) 1-й ярус: 2 лодки 220×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 135 до 260 мм на длине 470 мм, далее — 260 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее — 260 мм; 4-й ярус: 1 лодка 220×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂.4) 1-й ярус: 2 лодки 260×700 мм; 2-й ярус: ширина 1-й лодки увеличивается от 160 до 320 мм на длине 400 мм, далее — 320 мм; 3-й ярус: 1 лодка на расстоянии 500 мм от входа F₂; ее ширина увеличивается от 100 до 350 мм на длине 250 мм, далее — 350 мм; 4-й ярус: 1 лодка 320×600 мм на расстоянии 800 мм от входа F₂;5-й ярус: 1 лодка 260×500 мм на расстоянии 900 мм от входа F₂.

ты использования фтора (α_{F₂}, доли ед.) можно выполнить по уравнению [23, 24]

$$\alpha_{F_2} = 1 - e^{-0,000939 K_{F_2} \frac{Sl}{q_{F_2}^0}}, \quad (1)$$

где S и l — ширина и длина слоя фторируемого вольфрама, мм; $q_{F_2}^0$ — скорость исходного потока фтора, моль/ч; K_{F_2} — константа скорости процесса, которая зависит от температуры и активности фторируемого вольфрама. Для порошка вольфрама с размером частиц <5 мкм величина $K_{F_2} = 0,155$ при $t = 300$ °C и $K_{F_2} = 0,23$ при 350 °C [23, 24].

Основные параметры и показатели процесса фторирования вольфрамового порошка с размером частиц <5 мкм приведены в табл. 1. В строке 1 показаны расчетные значения, многократно подтвержденные экспериментально при производстве WF₆ [23, 24].

Проведенная оптимизация процесса с привлечением уравнения (1) показала [24], что при использовании на первой стадии фторирования реактора Ø200 мм его следует разделить на 2 секции. В первой секции лодки с порошком размещаются в 3 яруса (рис. 3). Описанные во 2-й строке табл. 1 форма, размеры лодок и их расположение обеспечивают равномерную интенсивность фторирования по длине реактора при допустимой температуре 300 °C без локальных перегревов стенок реактора. Во второй обогреваемой секции лодки размещаются в 3 полных яруса. В нее приходит газовая смесь, содержащая <50 мол.% F₂, что позволяет увеличить температуру до 350 °C и дополнительно повысить интенсивность фторирования.

Газовая смесь непрореагировавшего F₂ и образовавшегося WF₆ после первой стадии фторирования направляется в конденсатор K1, выполненный из нержавеющей стали

в виде теплообменника с 7 трубами $\varnothing 80$ мм и длиной 800 мм. При прохождении смеси внутри труб, охлаждаемых до температуры $2,5\text{--}3,0^\circ\text{C}$, происходит частичная конденсация жидкого WF_6 , который стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации без гарнисажа [24]. Концентрация F_2 в газе возрастает, а WF_6 уменьшается до достижения равновесного давления паров WF_6 57 кПа [26], т.е. до его содержания 57 мол. %.

Выражение для расчета изменения концентрации WF_6 ($N_{\text{WF}_6}^k$, мол. доли) по длине конденсатора в зависимости от параметров процесса приведено ниже [24]:

$$\frac{(1 - N_{\text{WF}_6}^k)(N_{\text{WF}_6}^{0k} - N_{\text{WF}_6}^p)}{(1 - N_{\text{WF}_6}^{0k})(N_{\text{WF}_6}^k - N_{\text{WF}_6}^p)} = e^{\frac{0,04 \cdot \Pi_k l_k (1 - N_{\text{WF}_6}^p)}{q^{0k} (1 - N_{\text{WF}_6}^{0k}) d}}, \quad (2)$$

где $N_{\text{WF}_6}^p = 0,57$ — равновесная доля паров WF_6 при температуре конденсации; $N_{\text{WF}_6}^{0k}$ и q^{0k} — мольная доля WF_6 и скорость газовой смеси, поступающей в конденсатор; Π_k и l_k — периметр и длина поверхности конденсации, мм; d — внутренний диаметр труб конденсатора, мм.

При известном значении $N_{\text{WF}_6}^k$ скорость потока в данной точке (q^k , моль/ч) и масса сконденсированного WF_6 (m_{WF_6} , г/ч) определяются по уравнениям

$$q^k = \frac{q^{0k} (1 - N_{\text{WF}_6}^{0k})}{1 - N_{\text{WF}_6}^k}, \quad (3)$$

$$m_{\text{WF}_6} = (q^{0k} N_{\text{WF}_6}^{0k} - q^k N_{\text{WF}_6}^k) \cdot 298. \quad (4)$$

Как показано в работе [24], для достижения равновесной концентрации WF_6 в газовой смеси длина конденсатора должна быть 600—700 мм.

Газовая смесь после конденсации, содержащая 43 мол. % F_2 , направляется на вторую стадию фторирования, где реактор Ф2 подогревается электрической печью, а лодки с порошком располагаются в 3 полных яруса. Выражение для расчета полноты использования фтора при таком составе исходного газа изменяется следующим образом [23, 24]:

$$\alpha_{\text{F}_2}^s = 1 - e^{-0,0004388 K_{\text{F}_2} \frac{S_s l_s}{q^{0s}}}, \quad (5)$$

где S_s и l_s — ширина и длина реакционной поверхности на этой стадии, мм; q^{0s} — скорость поступающего газового потока, моль/ч.

Полнота использования фтора на второй стадии фторирования составляет $>99,9\%$, а суммарная ее величина на обеих стадиях, равная

$$\alpha_{\text{F}_2}^{1+2} = 1 - (1 - \alpha_{\text{F}_2})(1 - \alpha_{\text{F}_2}^s), \quad (6)$$

достигает $>99,99\%$.

Газообразная смесь, содержащая $>99,9$ мол. % WF_6 , из второго фторатора поступает в конденсатор К2 аналогичной конструкции с температурой $2,5\text{--}3,0^\circ\text{C}$, где происходит практически полная конденсация WF_6 . Из второго конденсатора выходит $\sim 0,2$ л/ч смеси, уносящей 140 мг/ч F_2 и 1460 мг/ч WF_6 . При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрации F_2 и WF_6 в них составляют $<0,03$ и $<0,3$ мг/м³ соответственно, что ниже их предельно допустимых значений 0,15 и 0,5 мг/м³ [27].

Оптимизация процесса при размещении лодок с вольфрамовым порошком в 3 яруса без принудительного охлаждения позволила достичь тех же показателей при уменьшении длины фтораторов в 2 раза (см. табл. 1, стр. 2) [24].

Аналогичная оптимизация процесса фторирования с использованием реакторов $\varnothing 300$ мм с лодками, размещенными в 4 яруса, и $\varnothing 360$ мм с лодками в 5 ярусов показала (табл. 1, стр. 3 и 4) возможность увеличения расхода фтора до 2,5 и 3,0 кг/ч и повышения производительности процесса до 6,53 и 7,83 кг/ч WF_6 соответственно при тех же экологических показателях [24].

Опыт получения WF_6 показал, что требуемая реакционная поверхность сохраняется до конца процесса, если использовать 67 % от загрузки порошка. Исходя из этого продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 ч для реакторов $\varnothing 200$, $\varnothing 300$ и $\varnothing 360$ мм соответственно [24]. Затем необходима дозагрузка первого реактора. Дозагрузка второй секции реактора $\varnothing 200$ мм первой стадии фторирования требуется в 3 раза реже, чем первой. Для реакторов второй стадии фторирования ее следует осуществлять в 9—12 раз реже [24].

За один цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 126—235 кг WF_6 , а во втором — 30—148 кг WF_6 . Целесообразно через 10—17 ч работы сливать из накопителя 40—50 кг WF_6 в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования. Такой периодический график работы в течение 8000 ч/год обеспечивает производительность 34, 45 и 56 т/год WF_6 . Если после завершения цикла фторирования подключить уже подготовленный параллельный реактор, то процесс становится непрерывным и его производительность увеличивается до 42, 52 и 63 т/год WF_6 [24].

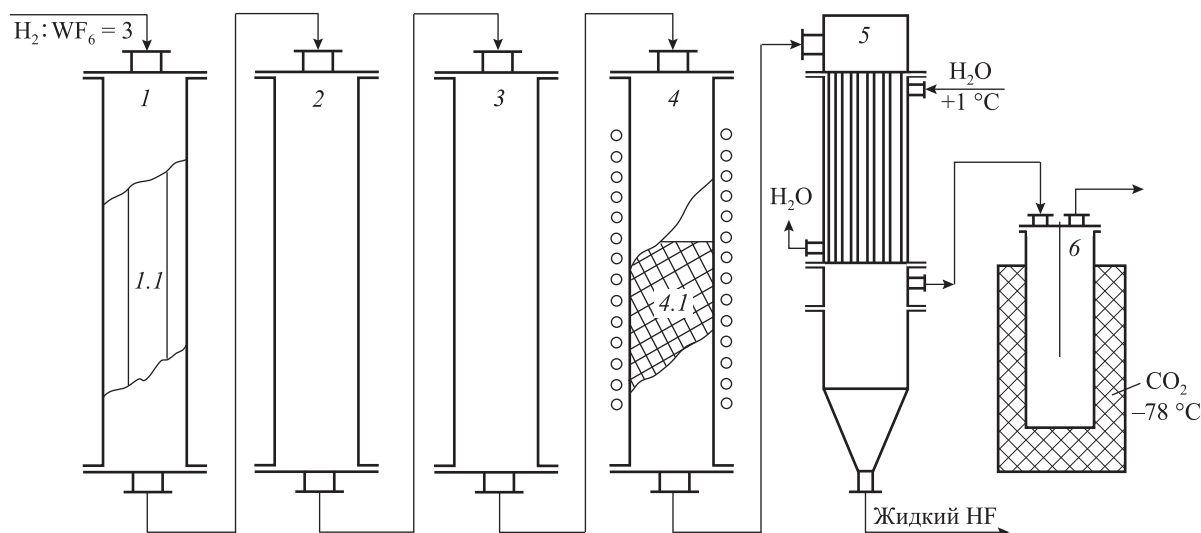


Рис. 4. Технологическая цепочка восстановления WF_6 водородом

1–3 – аппараты целевого осаждения вольфрама; 1.1 – подложка; 4 – аппарат довосстановления WF_6 ;

4.1 – «путанка» из вольфрамовой проволоки; 5 – конденсатор с температурой $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$; 6 – конденсатор с температурой $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$

Конденсация при температуре $2,5\text{--}3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет получать WF_6 с низким содержанием низкокипящих примесей (таких, как SiF_4), которые приводят к возникновению внутренних напряжений в осаждаемом затем вольфраме.

Подготовка аппаратуры для фторирования предусматривает продувку ее азотом, который вытесняется смесью $F_2 + WF_6$ и выходит из второго конденсатора в виде смеси $N_2 + 57\text{ мол.}\%WF_6$. Для улавливания выходящего WF_6 целесообразно газы из второго конденсатора направить в третий конденсатор (КЗ) объемом 4–6 л, охлаждаемый до температуры $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ твердым CO_2 , что обеспечивает практически полную конденсацию поступающего в него WF_6 . Однако при этой температуре конденсируются фториды примесей (SiF_4 , SF_6 , PF_3 и др.), имеющие температуру кипения выше $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ [24]. Полученный конденсат следует подвергать перегонке с конденсацией WF_6 при $t = 2,5\text{--}3,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выходящий после такой перегонки газообразный продукт нужно гидролизовать и направить на химическую переработку.

Восстановление гексафторида вольфрама водородом

Гексафторид вольфрама, имеющий температуру кипения $17,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26], испаряется, смешивается с водородом и восстанавливается до металла при $t = 500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. Традиционно процесс осуществляли при избытке водорода, что затрудняет улав-

ливание образовавшегося HF и неиспользованного WF_6 [28–32]. При стехиометрическом соотношении H_2 и WF_6 после эффективного взаимодействия компонентов газовая смесь содержит в основном HF, который конденсируется практически полностью [4].

Согласно технологической цепочке, приведенной на рис. 4, газообразная смесь $WF_6 + H_2$ подается в реакционную камеру 1, где на поверхности соответствующей подложки происходит осаждение основной массы вольфрама в виде изделия или полуфабриката (целевое осаждение). Для повышения полноты использования компонентов газ направляется во вторую, а затем в третью реакционные камеры, где также происходит целевое осаждение вольфрама. В ряде случаев полезно использовать большее количество аппаратов.

Взаимосвязь между параметрами и основным показателем процесса — полнотой восстановления WF_6 — для трех камер описывается уравнением [4]

$$\alpha_{WF_6}^3 = \frac{0,0000433(K_1^1 P^1 l^1 + K_1^2 P^2 l^2 + K_1^3 P^3 l^3)}{q^0 + 0,0000433(K_1^1 P^1 l^1 + K_1^2 P^2 l^2 + K_1^3 P^3 l^3)}, \quad (7)$$

где $K_1^1\text{--}K_1^3$ — константы скорости процесса для температур реакционной поверхности в 1–3-й камерах; $P^1\text{--}P^3$ и $l^1\text{--}l^3$ — периметры и длины реакционной поверхности для 1–3-й камер, мм; q^0 — расход исходной газовой смеси, моль/ч. Значения K_1 для традиционно применяемых температур приведены ниже [4]:

$t, ^\circ\text{C}$	500	520	540	550	560	570	580	590	600
K_t	4,86	5,98	7,29	8,01	8,78	9,60	10,45	11,39	12,37

По уравнению (7) рассчитывается полнота восстановления WF_6 для одной ($\alpha_{\text{WF}_6}^1$), двух ($\alpha_{\text{WF}_6}^2$) и трех ($\alpha_{\text{WF}_6}^3$) камер и из полученных данных определяется доля WF_6 , восстановленного в каждой из них. Аналогично можно произвести расчет для четырех и более аппаратов.

Производительность процесса (M , кг/ч) рассчитывается по формуле

$$M = 0,184 \cdot 0,25 q^0 \alpha_{\text{WF}_6} = 0,046 q^0 \alpha_{\text{WF}_6}. \quad (8)$$

Для достижения более полного взаимодействия WF_6 и H_2 газовая смесь направляется в аппарат до восстановления WF_6 (поз. 4 на рис. 4), выполненный в виде цилиндра с внутренним диаметром 200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм, внутренний объем которого заполняется отходами вольфрамовой проволоки («путанкой»). Рабочая часть аппарата нагревается до температуры 800 °С [4]. Расчет полноты восстановления WF_6 для всей системы можно произвести, используя выражение

$$\alpha_{\text{WF}_6}^{\Sigma} = \frac{0,0000433 (K_t^1 P^1 l^1 + K_t^2 P^2 l^2 + K_t^3 P^3 l^3 + K_t^x P^x l^x)}{q^0 + 0,0000433 (K_t^1 P^1 l^1 + K_t^2 P^2 l^2 + K_t^3 P^3 l^3 + K_t^x P^x l^x)}, \quad (9)$$

где $K_t^x = 42$ — среднее значение константы, рассчитанное для $t = 800$ °С и интервала $\alpha_{\text{WF}_6} = 0,8 \div 0,99$; $P^x l^x$ — площадь реакционной поверхности в аппарате до восстановления, которая складывается из поверхности внутренних стенок аппарата и поверхности вольфрамовой проволоки. Если в аппарат поместить 3 кг вольфрамовой проволоки $\varnothing 0,05$ мм, имеющей поверхность $12,5 \cdot 10^6$ мм², то площадь составит $P^x l^x = 13,25 \cdot 10^6$ мм².

Использование газовой смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении позволяет при целевом осаждении вольфрама требуемого качества использовать температуру 580—600 °С [3, с. 29], что обеспечивает максимальную производительность процесса. Учитывая, что при обогащении газовой смеси фтористым водородом область допустимых температур для получения качественных осадков расширяется, целесообразно в первом аппарате поддерживать среднюю температуру 580 °С, а в последующих — 600 °С. Параметры и показатели процесса восстановления WF_6 водородом при различных аппаратно-технологических решениях приведены в табл. 2, где в каждом аппарате размещалась реакционная поверхность площадью 615240 мм². Для синхронизации процессов полу-

чения и восстановления WF_6 выбраны значения расхода исходной газовой смеси, позволяющие направить на восстановление весь водород, полученный в электролизере попутно с фтором.

Как следует из табл. 2, в одной реакционной камере достигается относительно невысокая полнота целевого использования WF_6 ($\alpha_{\text{WF}_6}^1 = 72,6 \div 79,86$ %), а осаждающиеся в аппарате до восстановления 19,9—27,1 % W превращаются в отходы и направляются на фторирование. Это может быть оправданно при получении единичных изделий. При использовании двух камер величина $\alpha_{\text{WF}_6}^2$ увеличивается до 85,26—89,65 %, а количество отходов, возвращаемых на фторирование, уменьшается до 10,1—14,4 %.

При массовом производстве необходимо использовать три последовательно соединенных аппарата с периодической заменой того из них, в котором осаждение закончено. В этом случае $\alpha_{\text{WF}_6}^3 = 90 \div 93$ %, а в отходы, возвращаемые на фторирование, уходит 6,7—9,7 % W. Суммарная полнота восстановления WF_6 ($\alpha_{\text{WF}_6}^{\Sigma}$) достигает более 99,57 %.

При меньшей поверхности осаждения показатели процесса снижаются, и нужно увеличивать количество камер целевого осаждения, а при ее увеличении можно уменьшить их число. Реакционная поверхность (Pl) возрастает при размещении в аппарате одной подложки большего размера или нескольких подложек.

Необходимо учитывать, что 5—10 % металла, полученного в аппаратах целевого осаждения вольфрама (отрезаемые края полуфабрикатов, вспомогательные экраны и т.д.), тоже возвращается на фторирование. Поэтому фторированию подвергается смесь вольфрамового порошка с 15—20 % отходов.

Газовая смесь после довосстановления, содержащая в основном HF ($t_{\text{кип}} = 19,5$ °С [25]) с небольшой примесью (0,7—1,08 WF_6 мас.%), направляется на конденсацию при $t = 1$ °С с использованием трубчатого теплообменника из нержавеющей стали (см. рис. 4, поз. 5). Для практически полной конденсации HF и WF_6 теплообменник должен иметь 19 или 37 труб $\varnothing 18$ —20 мм с зоной охлаждения 1 м, в которых газовая смесь проходит сверху вниз. Жидкий конденсат стекает в накопитель и периодически сливается в мобильные емкости для очистки от WF_6 методом регламентированного гидролиза [4]. Очищенный HF направляется на получение фтора и водорода.

С неконденсирующимся водородом уходит 3,0—6,6 г/ч HF. Для более полного улавливания HF га-

Таблица 2
Параметры и показатели процесса восстановления WF_6 водородом при различных аппаратно-технологических решениях

№	Расход WF ₆ , кг/ч Расход исх. газ. смеси, моль/ч		Целевое осаждение вольфрама			Довосстановление WF ₆		$\sum \alpha_{WF_6}$, доли ед. Производительность по W, т/год	Масса сконденсир. HF, г/ч при +1 °C -78 °C	Содержание WF ₆ в кон- денсате, мас. %	Выход газов	
	1-я камера Привес W, г/ч $\alpha_{WF_6}^1$, доли ед.	2-я камера Привес W, г/ч $\alpha_{WF_6}^2$, доли ед.	3-я камера Привес W, г/ч $\alpha_{WF_6}^3$, доли ед.	Привес W, г/ч Доля осажденного W, %	Объем, л/ч Масса HF, г/ч							
1	5,23 70,2	2579 0,7986	—	—	641,0 19,9	0,9971 20,63	2098,1 2,92	0,72	3,41 0,020			
2	5,23 70,2	2579 0,7986	2895 0,8965	—	325,1 10,1	0,9972 23,16	2098,2 2,88	0,71	3,36 0,020			
3	5,23 70,2	2579 0,7986	2895 0,8965	3004 0,9303	216,0 6,7	0,9972 24,03	2098,3 2,85	0,70	3,32 0,020			
4	6,53 87,6	3066 0,7605	—	—	950,7 23,7	0,9964 24,53	2616,8 4,64	0,92	5,41 0,032			
5	6,53 87,6	3066 0,7605	3524 0,8740	—	493,7 12,3	0,9965 28,19	2617,2 4,48	0,89	5,23 0,031			
6	6,53 87,6	3066 0,7605	3524 0,8740	3687 0,9145	330,9 8,2	0,9965 29,50	2617,4 4,42	0,87	5,16 0,030			
7	7,83 105,1	3510 0,7260	—	—	1303,9 27,1	0,9957 28,08	3135,2 6,53	1,08	7,63 0,046			
8	7,83 105,1	3510 0,7260	4122 0,8526	—	692,2 14,4	0,9958 32,98	3135,4 6,43	1,06	7,51 0,045			
9	7,83 105,1	3510 0,7260	4122 0,8526	4347 0,8992	467,4 9,7	0,9958 34,78	3135,6 6,37	1,05	7,43 0,044			

зовую смесь после конденсации при $t = 1^\circ C$ пропускают через сосуд (см. рис. 4, поз. 6) объемом 4—6 л, охлаждаемый твердым CO_2 до температуры $-78^\circ C$, где дополнительно конденсируется HF , и его парциальное давление снижается до 0,67 кПа [20]. В результате объем выходящего газа уменьшается до 3,3—7,5 л/ч, и он уносит из системы 20—46 мг/ч HF . При выделении 7,5 л/ч отходящих газов в вентиляционную систему производительностью 5000 м³/ч содержание HF в воздухе равно 0,009 мг/м³, что значительно ниже предельно допустимой концентрации 0,5 мг/м³ [27].

Осаждение слоя вольфрама необходимой толщины на поверхность медной подложки с последующим ее растворением позволяет получать разнообразные изделия из вольфрама, которые затруднительно, а иногда и невозможно, изготовить традиционными способами [3, 33, 34]. При осаждении вольфрама на полосу или прутки получается плоская или цилиндрическая заготовка для последующей деформации. В отличие от используемых методов порошковой металлургии описанным путем формируются беспористые изделия и заготовки с более мелкозернистой структурой и неограниченными размерами. Актуальные примеры реализации процесса с показателями, соответствующими 9-й строке табл. 2, приведены ниже.

- Получение тиглей осаждением вольфрама толщиной 12 мм на подложку тигельной формы $\varnothing 300$ мм и длиной 550 мм. Время процесса 33 ч,

масса тигля 143 кг. Изготовление тиглей других размеров описано в работах [3, 4, 33, 35, 36].

- Получение заготовок для прокатки осаждением вольфрама толщиной ~22,8 мм на вольфрамовую полосу размерами 2×260×1000 мм, нагреваемую прямым пропусканием через нее электрического тока. Время процесса ~62 ч, масса заготовки ~280 кг. Удобнее осаждать вольфрам на 4 подложки размерами 2×50×1000 мм или на 10 подложек 2×40×500 мм, размещенных в одной камере, имеющей форму параллелепипеда. В первом варианте за 36 ч получают заготовки размерами 22×76×1000 мм, массой ~41 кг, а во втором — за 27,5 ч образуются заготовки 22×60×500 мм, массой ~12,7 кг. В работах [37—39] описано получение заготовок размерами 22×60×500 мм, их прокатка, свойства и применение.

- Получение цилиндрических (прутковых) заготовок осаждением вольфрама на вольфрамовый пруток Ø35 мм и длиной 1000 мм до конечного диаметра 63 мм или на 18 прутков Ø8 мм и длиной 1000 мм до диаметра 14 мм [3, 40—43].

- Изготовление труб осаждением вольфрама толщиной ~6 мм на наружной поверхности медной трубы Ø190 мм и длиной 1000 мм, а также толщиной 4 мм на 4 трубных подложках Ø45 мм или толщиной ~0,9 мм на 18 трубных подложках Ø10 мм той же длины [3, 4, 8, 32, 44—47]. Для получения слоев вольфрама иной толщины соответственно изменяется продолжительность процесса.

Для создания непрерывного производства необходима систематическая замена аппаратов, где процесс закончен. При использовании 1 линии фторирования и 1 линии восстановления в течение 8000 ч/год достигается годовая производительность 24—34,8 т изделий из вольфрама. Бригады из 3 операторов способны обслуживать одновременно 4 параллельно работающие технологические линии, обеспечивая производительность по целевым изделиям 130—140 т/год. Характер процессов позволяет эксплуатировать их в автоматическом режиме.

Учитывая, что осаждение вольфрама происходит при температуре 580—600 °С, затраты электроэнергии на производство 1 кг W при использовании фторидного передела в 2,0—2,5 раза меньше по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии. Отсутствие специальных требований к вольфрамовому порошку позволяет интенсифицировать его производство и снизить затраты. Возможно использование металлических отходов из вольфрама.

Заключение

Получение разнообразной продукции из вольфрама с использованием описанного фторидного цикла обеспечивает кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода без образования значимых количеств неиспользуемых отходов. Выделение вредных газообразных продуктов (F_2 , HF, WF_6) в вентиляционную систему не сопровождается превышением ПДК.

Найденные аппаратно-технологические решения позволяют производить в промышленных масштабах крупногабаритные заготовки плоской и цилиндрической форм для деформации, а также труб, тиглей и других изделий различных размеров из вольфрама с производительностью 1 технологической линии (фторирование + восстановление) ~4,3 кг/ч (~34,8 т/год).

В отличие от используемых методов порошковой металлургии получают плотные изделия неограниченных размеров с более мелкозернистой структурой, а удельные энергозатраты на 1 кг продукции снижаются в 2,0—2,5 раза. Для повышения эффективности производства рекомендуется одновременно эксплуатировать в автоматическом режиме четыре технологические линии.

Литература

1. *Neiberlein V.A., Kenworthy N.* U.S. Bureau of mines: Report of investigation No. 5539. 1959. P. 1—27.
2. *Reid W.E., Brenner A.* Tungsten for high-temperature coating // U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull. 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32—33.
3. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
4. *Королев Ю.М.* Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 1. С. 22—27.
5. *Раков Э.Г., Велешко Н.А.* Получение покрытий и изделий из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида // Атомная техника за рубежом. 1974. Т. 1. С. 18—26.
6. *Ruff O., Escher A.* Tungsten hexafluoride producing method // Anorg. Allgem Chem. 1931. Vol. 196. P. 413—420.
7. *Clark H., Emeleus J.* Chemical properties of tungsten hexafluoride // Chem. Soc. 1957. P. 4778—4781.
8. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A.*

- Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing // Proc. Chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds (Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12–14, 1967). P. 303–311.
9. *Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́деский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В.* Фторирование металлических отходов молибдена и вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1978. Вып. 4. С. 22–31.
10. *Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Сви́деский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В.* Некоторые принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1979. С. 18–24.
11. *Мариненко Е.П., Рудников А.И., Крупин А.Г., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Лазарчук В.В., Комиссаров А.А.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2209771 (РФ). 2003.
12. *Sabasky B.J., Doane R.E.* Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
13. *Кузьминых С.А., Галата А.А., Хохлов А.А., Лазарчук В.В., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2310608 (РФ). 2004.
14. *Красильников В.А., Макаров Ф.В., Гузеева Т.И., Левшинов А.И.* Способ получения гексафторида вольфрама: Пат. 2315000 (РФ). 2004.
15. *Красильников В.А., Андреев Г.Г., Левшинов А.И., Гузеева Т.И., Кобзарь Ю.Ф., Жиганов А.Н., Ледовских А.К., Зайцева Т.С., Портянина Э.О., Шерин Н.Н., Шедиков В.П.* Способ переработки отходов фторированного вольфрама: Пат. 2142656 (РФ) 1999.
16. *Лазарчук В.В., Ледовских А.К., Матвеев А.А., Галата А.А., Мурлышов А.П., Волчков В.С., Синкин И.М.* Комплексная безотходная технология получения изделий из металлического вольфрама методом газофазного восстановления // Сб. тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 7–8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секция 3. С. 102.
17. *Гузеева Т.И., Андреев Г.Г., Красильников В.А., Макаров Ф.В.* Комплексная переработка солей, концентратов, отходов тугоплавких металлов с использованием элементарного фтора // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 47.
18. *Карелин В.А., Карелин А.И.* Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004.
19. *Королев Ю.М., Агноков Т.Ш., Сви́деский М.Ф., Соловьев В.Ф., Корнетов О.П.* Фторидная схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик: КБГУ, 1983. С. 26–34.
20. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
21. *Галкин Н.П., Крутиков А.Б.* Технология фтора. М.: Госатомиздат. 1968.
22. *Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Сударииков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б.* Химия и технология фтористых соединений урана. М.: Госатомиздат, 1961.
23. *Korolev Yu.M.* Synthesis of WF_6 by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor // Proc. Chem. 2014. Vol. 11. P. 73–77.
24. *Королев Ю.М.* Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 23–33.
25. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.
26. *Cady G.H., Hargreaves G.B.* Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
27. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
28. *Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H.* Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
29. *Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А.* Фторидный процесс получения вольфрама. М.: Наука, 1981.
30. *Лахоткин Ю.В., Кузьмин В.П., Гончаров В.Л., Душик В.В.* Фторидные процессы осаждения вольфрама, его сплавов с тугоплавкими металлами и углеродом // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 45.
31. *Выбыванец В.И., Косухин В.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С.* Фторидная технология получения высокочистых вольфрамовых изделий // Сб. тез. докл. V Междунар. науч.-практ. конф. «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 7–8 июня 2010 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2010. Секция 3. С. 129.
32. *Иванов В.В., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В.* Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1974.
33. *Korolev Yu.M., Sorkin V.A.* Production and application

- of CVD tungsten // High temperature and wear resistant materials in a world changing technology: Proc. Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 8–12 May, 1989). Tirolia, Innsbruck. 1989. Vol. 1: Refractory Metals. P. 247–256.
34. *Shroff A.M., Deival G.* Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum // High Temperatures. High Pressures. 1971. Vol. 3. P. 695–712.
 35. *Соркин В.А., Королев Ю.М., Морозова О.В., Корнетов О.П.* Получение тиглей из газофазного фторидного вольфрама // Получение и свойства материалов на основе молибдена и вольфрама: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1987. С. 29–34.
 36. *Максеев А.Ю., Брендаков В.Н., Мурлышев А.П., Волчков В.С.* Моделирование процесса выращивания вольфрамовых тиглей путем водородного восстановления WF_6 // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «Фторидные технологии» (Томск, 24–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 46.
 37. *Королев Ю.М., Соркин В.А., Фастовский В.С.* Комбинированный материал на основе газофазного вольфрама // Технологические и эксплуатационные свойства молибденовых и вольфрамовых сплавов: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: ЦНИИЦветмет экономики и информации, 1991. С. 50–56.
 38. *Малашенко И.С., Фастовский В.С., Изотов В.М., Абалихин А.В.* Влияние пластической деформации и термической обработки на механические свойства газофазного вольфрама // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1976. С. 231–237.
 39. *Фастовский В.С., Колчин О.П., Наумкин О.П., Абалихин А.В.* Структура и свойства деформированных полуфабрикатов из газофазного вольфрама // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1975. С. 232–238.
 40. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Ижванов Л.А.* Получение прутков из фторидного вольфрама // Цвет. металлы. 1978. No. 3. С. 69–70.
 41. *Морозова О.В., Королев Ю.М., Корнетов О.П., Кесаев Т.М.* Получение прутковых заготовок из вольфрама высокой чистоты восстановлением его гексафторида водородом // Metallurgiya vольфрама и молибдена: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1982. С. 39–44.
 42. *Соркин В.А., Королев Ю.М., Корнетов О.П., Морозова О.В., Кесаев Т.М., Хугаев М.Х.* Многопозиционная реакционная камера для получения прутков из фторидного вольфрама // Metallurgiya и металловедение вольфрама и молибдена: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1983. С. 28–32.
 43. *Королев Ю.М., Шаповалова И.И., Морозова О.В., Ромашиов В.М.* Изменение структуры газофазного вольфрама при ротационной ковке // Получение и свойства тугоплавких материалов: Сб. науч. тр. ВНИИТС. М.: Metallurgiya, 1989. С. 78–81.
 44. *Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Победаш Н.В., Ижванов Л.А.* Получение труб из вольфрама водородным восстановлением его гексафторида // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. 1979. Вып. 3 (94). С. 3–9.
 45. *Heestand R.L., Leitten C.F.* Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process // Refractory Metals and Alloys: Proc. 3-th Int. Conf. (Los Angeles, December, 1966). N.Y.-London-Paris, 1966. Appl. aspect. P. 113–125.
 46. *Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G.* Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material // Thermionic electrical power generation: Proc. Int. Conf. (London, Sept. 20–24. 1965). P. 542–553.
 47. *Thin wall tungsten tubing produced by vapor deposition // Mater. Design. Eng. 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.*

References

1. *Neiberlein V.A., Kenworthy N.* U.S. Bureau of mines: Report of investigation No. 5539. 1959. P. 1–27.
2. *Reid W.E., Brenner A.* Tungsten for high-temperature coating. In: *U.S. Bureau of standards. Tech. News Bull.* 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32–33.
3. *Korolev Yu.M., Stolyarov V.I.* Vosstanovlenie ftoridov tugoplavkikh metallov vodorodom [Hydrogen reduction of refractory metal fluorides]. Moscow: Metallurgiya, 1981. <http://www.fluoridetechnology.ru>.
4. *Korolev Yu.M.* Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149–154.
5. *Rakov E.G., Veleshko N.A.* Poluchenie pokrytij i izdelij iz vol'frama vodorodnym vosstanovleniem ego geksaftorida [Production of coatings and articles from tungsten by hydrogen reduction its hexafluoride]. *Atomnaya tekhnika za rubezhom.* 1974. Vol. 1. P. 18–26.
6. *Ruff O., Escher A.* Tungsten hexafluoride producing method. *Anorg. Allgem Chem.* 1931. Vol. 196. P. 413–420.
7. *Clark H., Emeleus J.* Chemical properties of tungsten hexafluoride. *Chem. Soc.* 1957. P. 4778–4781.
8. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.A.* Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing. In: *Proc. Chemical vapor deposition*

- of refractory metals, alloys and compounds* (Gatlinburg, Tennessee, Sept. 12–14. 1967). P. 303–311.
9. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Ftorirovanie metallicheskih othodov molibdena i vol'frama [The fluorination of metal waste molybdenum and tungsten]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1978. Iss. 4. P. 22–31.
 10. Agnokov T.Sh., Korolev Yu.M., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Petranin N.P., Pobedash N.V. Nekotorye principy modelirovaniya reaktorov dlya ftorirovaniya metallicheskogo vol'frama [Certain principles of modeling of reactors for fluorination of tungsten metal]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1979. P. 18–24.
 11. Marinenko E.P., Rudnikov A.I., Krupin A.G., Kuz'minyh S.A., Hohlov V.A., Lazarchuk V.V., Komissarov A.A. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2209771 (RF). 2003.
 12. Sabasky B.J., Doane R.E. Synthesis of semiconductor grade tungsten hexafluoride: Pat. 5348723 (USA). 1994.
 13. Kuz'minyh S.A., Galata A.A., Hohlov A.A., Lazarchuk V.V., Krupin A.G., Marinenko E.P., Rudnikov A.I. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2310608 (RF). 2004.
 14. Krasil'nikov V.A., Makarov F.V., Guzeeva T.I., Levshanov A.I. Sposob polucheniya geksaftorida vol'frama [Metod of producing tungsten hexafluoride]: Pat. 2315000 (RF). 2004.
 15. Krasil'nikov V.A., Andreev G.G., Levshanov A.I., Guzeeva T.I., Kobzar' Yu.F., Zhiganov A.N., Ledovskih A.K., Zajceva T.S., Portyanina E.O., Sherin N.N., Shedikov V.P. Sposob pererabotki othodov ftorirovannogo vol'frama [Metod of processing of waste from tungsten with doping ThO₂]: Pat. 2142656 (RF). 1999.
 16. Lazarchuk V.V., Ledovskih A.K., Matveev A.A., Galata A.A., Murlyshov A.P., Volchkov V.S., Sinkin I.M. Kompleksnaya bezothodnaya tekhnologiya polucheniya izdelij iz metallicheskogo vol'frama metodom gazofaznogo vosstanovleniya [Complex waste-free technology of producing of tungsten objects by gas —phase deposition]. In: *Fiziko-tekhnicheskie problemy atomnoj ehnergetiki i promyshlennosti* [Physical and technical problems of atomic energy and industry]. Tomsk: TPU, 2010. P. 102.
 17. Guzeeva T.I., Andreev G.G., Krasil'nikov V.A., Makarov F.V. Kompleksnaya pererabotka solej, koncentratov, othodov tugoplavkih metallov s ispol'zovaniem ehlementarnogo ftora [Complex processing of salts, concentrates, wastes of refractory metals with using fluorine]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 47.
 18. Karelin V.A., Karelin A.I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki koncentratov redkih metallov [Fluoride technology processing of concentrates of rare metals]. Tomsk: NTL, 2004.
 19. Korolev Yu.M., Agnokov T.Sh., Sviderskij M.F., Solov'ev V.F., Kornetov O.P. Ftoridnaya skhema pererabotki metallicheskih othodov vol'frama i molibdena [Scheme fluoride process of metal waste of tungsten and molybdenum]. In: *Khimiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* [Chemistry and technology of molybdenum and tungsten]. Nal'chik: KBGU, 1983. P. 26–34.
 20. Ryss I.G. Khimiya ftora i ego neorganicheskikh soedinenij [Chemistry of fluorine and its inorganic compounds]. Moscow: Goskhimizdat, 1956.
 21. Galkin N.P., Krutikov A.B. Tekhnologiya ftora [Technology of fluorine]. Moscow: Gosatomizdat, 1968.
 22. Galkin N.P., Majorov A.A., Veryatin V.U., Sudarikov B.N., Nikolaev N.S., Shishkov YU.D., Krutikov A.B. Khimiya i tekhnologiya ftoristyh soedinenij urana [Chemistry and technology of uranium fluorides]. Moscow: Gosatomizdat, 1961.
 23. Korolev Yu.M. Synthesis of WF₆ by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor. *Proc. Chem.* 2014. Vol. 11. P. 73–77.
 24. Korolev Yu.M. Optimization of fluorination of the tungsten powder with fluorine in a reactor with an immobile layer with the provision of green requirement. *Russ. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 6. P. 544–554.
 25. Osnovnye svoystvav neorganicheskikh ftoridov [Basic properties of inorganic fluorides]. Ed. N.P. Galkin. Moscow: Atomizdat, 1976.
 26. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor pressure of some heavy transition metal hexafluorides. *J. Chem. Soc.* 1961. Vol. 58. P. 1563–1574.
 27. Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracii vrednykh veshchestv v vozduhe rabochej zony [Instruction for the measurement of concentration of harmful substances in the air of the working area]. Vol. XXI. Moscow: Minzdrav of USSR, 1986.
 28. Brenner A., Chase C., Reid W.E., Connor J.H. Production of tungsten objects: Pat. 3139658 (USA). 1964.
 29. Krasovskij A.I., Chuzhko R.K., Tregulov V.R., Balahovskij O.A. Ftoridnyj process polucheniya vol'frama [Fluoride process of tungsten producing]. Moscow: Nauka, 1981.
 30. Lahotkin Yu.V., Kuz'min V.P., Goncharov V.L., Dushik V.V. Ftoridnye processy osazhdeniya vol'frama, ego splavov s tugoplavkimi metallami i uglerodom [Fluoride process of

- deposition of tungsten, its allows with refractory metals and carbon]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 45.
31. Vybyvanec V.I., Kosuhin V.V., Cherenkov A.V., Shilkin G.S. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya vysokochistyh vol'framovykh izdelij [Fluoride technology of producing pure tungsten objects]. In: *Fiziko-tekhnicheskie problemy atomnoj ehnergetiki i promyshlennosti* [Physical and technical problems of atomic energy and industry]. Tomsk: TPU, 2010. P. 129.
 32. Ivanov V.V., Nechiporenko E.P., Krivoruchko V.M., Sagalovich V.V. Kristallizatsiya tugoplavkih metallov iz gazovoy fazy [Crystallization of refractory metals from gas phase]. Moscow: Atomizdat, 1974.
 33. Korolev Yu.M., Sorkin V.A. Production and application of CVD tungsten. In: *High temperature and wear resistant materials in a world changing technology*: Proc. Int. Plansee Sem. (Reutte, Tirol, Austria, 8–12 May, 1989). Tirolia, Innsbruck. 1989. Vol. 1: Refractory Metals. P. 247–256.
 34. Shroff A.M., Deival G. Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum. *High temperatures. High pressures*. 1971. Vol. 3. P. 695–712.
 35. Sorkin V.A., Korolev Yu.M., Morozova O.V., Kornetov O.P. Poluchenie tigdey iz gazofaznogo ftoridnogo vol'frama [Production of crucibles from fluoride tungsten]. In: *Poluchenie i svoystva materialov na osnove molibdena i vol'frama* [Producing and properties of materials on base molybdenum and tungsten]. Moscow: Metallurgiya, 1987. P. 29–34.
 36. Makaseev A.Yu., Brendakov V.N., Murlyshev A.P., Volchkov V.S. Modelirovanie processa vyrashchivaniya vol'framovykh tigdey putem vodorodnogo vosstanovleniya WF₆ [Modeling of deposition of tungsten crucibles by hydrogen reduction WF₆]. In: *Ftoridnye tekhnologii* [Fluoride technologies]. Tomsk: TPU, 2009. P. 46.
 37. Korolev Yu.M., Sorkin V.A., Fastovskiy V.S. Kombinirovannyj material na osnove gazofaznogo vol'frama [Combined material on base CVD-tungsten]. In: *Tekhnologicheskie i ehkspluatatsionnye svoystva molibdenovykh i vol'framovykh splavov* [Technological and exploitative properties of alloys of molybdenum and tungsten]. Moscow: CNIICvet-met ekonomiki i informacii, 1991. P. 50–56.
 38. Malashenko I.S., Fastovskiy V.S., Izotov V.M., Abalihin A.V. Vliyanie plasticheskoy deformatsii i termicheskoy obrabotki na mehanicheskie svoystva gazofaznogo vol'frama [Influence of plastic deformation and thermal processing for mechanical properties gas-phase tungsten]. In: *Tverdye splavy i tugoplavkie metally* [Refractory and hard metals]. Moscow: Metallurgiya, 1976. P. 231–237.
 39. Fastovskiy V.S., Kolchin O.P., Naumkin O.P., Abalihin A.V. Struktura i svoystva deformirovannykh polufabrikatov iz gazofaznogo vol'frama [Structure and properties of gas-phase tungsten semi-products after deformation]. In: *Tverdye splavy i tugoplavkie metally* [Refractory and hard metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975. P. 232–238.
 40. Korolev Yu.M., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Izhvanov L.A. Poluchenie prutkov iz ftoridnogo vol'frama [Producing of rods of fluoride tungsten]. *Tsvet. metally*. 1978. No. 3. C. 69–70.
 41. Morozova O.V., Korolev Yu.M., Kornetov O.P., Kesaev T.M. Poluchenie prutkovykh zagotovok iz vol'frama vysokoy chistoty vosstanovleniem ego geksaftorida vodorodom [Production of rod semi-products from pure tungsten by hydrogen reduction of its hexafluoride]. In: *Metallurgiya vol'frama i molibdena* [Metallurgy of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1982. P. 39–44.
 42. Sorkin V.A., Korolev Yu.M., Kornetov O.P., Morozova O.V., Kesaev T.M., Hugaev M.H. Mnogopozitsionnaya reaktsionnaya kamera dlya polucheniya prutkov iz ftoridnogo vol'frama [Multi-positions reaction chamber for production of rods from fluoride tungsten]. In: *Metallurgiya i metallovedenie vol'frama i molibdena* [Metallurgy and material science of tungsten and molybdenum]. Moscow: Metallurgiya, 1983. P. 28–32.
 43. Korolev Yu.M., Shapovalova I.I., Morozova O.V., Romashov V.M. Izmenenie struktury gazofaznogo vol'frama pri rotatsionnoj kovke [Structural changes of CVD tungsten for rotational forging]. In: *Poluchenie i svoystva tugoplavkih materialov* [Producing and properties of refractory materials]. Moscow: Metallurgiya, 1989. P. 78–81.
 44. Korolev Yu.M., Solov'ev V.F., Stolyarov V.I., Pobedash N.V., Izhvanov L.A. Poluchenie trub iz vol'frama vodorodnym vosstanovleniem ego geksaftorida [Production of tungsten tube by hydrogen reduction its hexafluoride]. In: *Elektronnaya tekhnika. Ser. 7. Tekhnologiya, organizatsiya proizvodstva i oborudovanie* [Electronic technic. Ser. 7. Technology, organization of production and aequipment]. 1979. Vol. 3 (94). P. 3–9.
 45. Heestand R.L., Leitten C.F. Parameters for the production refractory-metal tubing by the vapor deposition process. In: *Refractory Metals and Alloys*: Proc. 3-th Int. Conf. (Los Angeles, December, 1966). N.Y.-London-Paris, 1966. Appl. aspect. P. 113–125.
 46. Weinberg A.F., Lindgren J.R., Mills R.G. Vapor deposited tungsten for application as a thermionic emitter material. In: *Termionic electrical power generation*: Proc. Int. Conf. (London, Sept. 20–24. 1965). P. 542–553.
 47. Thin wall tungsten tubing prodused by vapor deposition. *Mater. Design Eng.* 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.