

УДК: 669.23/29; 669.27/28; 669.27/29.094.1; 621.546.53; 621.793

DOI: 10.17073/0021-3438-2015-1-22-27

ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕГО ГЕКСАФТОРИДА ВОДОРОДОМ ПРИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

© 2015 г. Ю.М. Королев

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

Статья поступила в редакцию 15.01.14 г., подписана в печать 18.02.14 г.

Описано восстановление WF_6 водородом на нагретой поверхности при атмосферном давлении, температурах 500–600 °С и стехиометрическом соотношении компонентов с последующими довосстановлением гексафторида вольфрама при $t = 800$ °С и конденсацией образовавшегося HF. На основе физико-химического механизма процесса разработан метод расчета полноты (α) восстановления WF_6 и производительности (M) процесса осаждения вольфрама в зависимости от температуры, расхода газа и размеров реакционной поверхности. Показана возможность достижения $M = 5,1$ кг/ч и $\alpha = 80$ % при получении тиглей диаметром 300 мм и высотой 500 мм. Довосстановление WF_6 обеспечивает суммарную величину $\alpha > 99,9$ %. Практически полная конденсация HF сначала при $t = +1$ °С, а затем при $t = -78$ °С позволяет снизить его концентрацию в отходящих газах ниже ПДК.

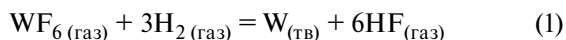
Ключевые слова: вольфрам, гексафторид, водород, фтористый водород, осаждение, довосстановление, конденсация, производительность, предельно допустимая концентрация.

The reduction of WF_6 with hydrogen on the heated surface under the atmospheric pressure, temperatures of 500–600 °C, and stoichiometric ratio of components with the subsequent additional reduction of tungsten hexafluoride at $t = 800$ °C and condensation of formed HF is described. The method of calculation of completeness (α) of reduction of WF_6 and productivity (M) of the deposition process of tungsten depending on the temperature, gas flow rate, and sizes of the reaction surface is developed based on the physicochemical mechanism of the process. The possibility to attain $M = 5,1$ kg/h and $\alpha = 80$ % when fabricating crucibles 300 mm in diameter and 500 mm in height is shown. The additional reduction of WF_6 provides the summary magnitude $\alpha > 99,9$ %. The almost complete condensation of HF initially at $t = +1$ °C and then at $t = -78$ °C makes it possible to decrease its concentration in exhaust gases below the MCL.

Keywords: tungsten, hexafluoride, hydrogen, hydrogen fluoride, deposition, additional reduction, condensation, productivity, maximum concentration limit.

Осаждение вольфрама из газообразной смеси гексафторида вольфрама и водорода является относительно новым технологическим процессом, позволяющим решать широкий круг задач, возникающих при создании современной техники, включая нанесение покрытий различного назначения и получение разнообразных изделий из вольфрама, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами [1–3].

Процесс основан на химической реакции



и обладает рядом преимуществ перед другими способами:

- низкая температура процесса;
- высокие скорости осаждения вольфрама;
- возможность использования металлической аппаратуры;
- простота и надежность дозирования и транспортировки WF_6 , имеющего температуру кипения 17,3 °С [4];
- несложное разрешение экологических проблем, поскольку образующийся в результате реакции (1) газообразный фтористый водород легче воздуха и устремляется вверх при попадании в атмосферу.

Обычно процесс осуществляют с применением газовых смесей, содержащих избыток водорода по

Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., президент научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия» (105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, 9/23). Тел.: (495) 777-93-57. E-mail: stapm@mail.ru.

сравнению со стехиометрическим соотношением компонентов [5]. Это приводит к необходимости сжигать избыточный водород на выходе из технологического аппарата, что, в свою очередь, затрудняет улавливание образовавшегося фтористого водорода и неиспользованного гексафторида вольфрама. В результате HF и WF₆, содержащиеся в отходящих газах, теряются, а системы их улавливания и нейтрализации превращаются в громоздкие сооружения, не всегда гарантирующие соблюдение экологических требований. В этой связи возникает необходимость создания эффективного технологического процесса, обеспечивающего выбросы в атмосферу в пределах установленных санитарных норм.

При стехиометрическом соотношении H₂ и WF₆ появляется возможность получить после их эффективного взаимодействия газовую смесь, содержащую в основном HF, который практически полностью можно сконденсировать, так как количество неконденсируемого водорода в смеси мало. Использование газовой смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении позволяет увеличить температуру процесса до 600 °С без ухудшения качества осадка [1, рис. 17], что способствует повышению производительности процесса. Однако для достижения эффективного взаимодействия между исходными компонентами газовую смесь после целевого процесса получения конкретного изделия или покрытия требуется направить на дополнительное восстановление WF₆ при температуре ~800 °С (довосстановление).

Для количественного анализа описанных процессов необходима физико-химическая модель процесса осаждения вольфрама из смеси его гексафторида с водородом при стехиометрическом соотношении компонентов, на основе которой можно рассчитывать основные показатели процесса при заданных параметрах без проведения многочисленных экспериментов. При разработке модели процесса с избытком водорода [1, 6] были сделаны допущения, которые не могут быть приняты в случае стехиометрического соотношения компонентов.

В реальном процессе газообразную смесь WF₆ и H₂ пропускают вдоль нагретой поверхности, на которой осаждается вольфрам. При движении газовой смеси содержание исходных компонентов в ней уменьшается, а содержание продукта реакции — HF — увеличивается. В результате наблюдается снижение скорости процесса по длине реакционной поверхности, которое зависит от ее размеров, темпе-

ратуры осаждения, состава и расхода газовой смеси. Количественную взаимосвязь между перечисленными параметрами и основными показателями процесса — полнотой (α) восстановления WF₆ и производительностью (M) — можно установить в результате математического анализа работы аппарата.

Если по длине реакционной поверхности выделить бесконечно малую зону (∂ℓ, мм), в пределах которой параметры процесса и скорость осаждения можно считать постоянными, то уменьшение мольной доли WF₆ в газовой смеси (∂N_{WF₆}) на этом участке прямо пропорционально количеству вольфрама, осажденному за единицу времени (∂m, г/ч), и обратно пропорционально расходу газовой смеси (q, моль/ч), проходящей через поперечное сечение реактора:

$$-\partial N_{WF_6} = \partial m / (184q), \quad (2)$$

где 184 — г-ат. вольфрама.

При осаждении вольфрама на поверхность

$$\partial m = 0,0192PV\partial\ell, \quad (3)$$

где V — скорость осаждения вольфрама, мм/ч; 0,0192 — плотность вольфрама, г/мм³; P — периметр поверхности, мм.

Скорость осаждения вольфрама описывается следующим уравнением [1, с. 23]:

$$V = \frac{3,6 \cdot 10^{19} N_{H_2} N_{WF_6} T^{-3} e^{-\frac{58500}{RT}}}{\left(\frac{1}{P} + \frac{21500}{\sqrt{T}} N_{H_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{25600}{\sqrt{T}} N_{WF_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{20000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{3860}{RT}} \right)^2}, \quad (4)$$

где R = 8,3 Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; P — давление, МПа (обычно P = 0,1 МПа); T — температура, К.

При атмосферном давлении (P = 0,1 МПа) можно записать (4) в форме, удобной для дальнейшего интегрирования:

$$V = K_t N_{H_2} N_{WF_6}, \quad (5)$$

где

$$K_t = \frac{3,6 \cdot 10^{17} T^{-3} e^{-\frac{58500}{RT}}}{\left(1 + \frac{2150}{\sqrt{T}} N_{H_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{2560}{\sqrt{T}} N_{WF_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{2000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{3860}{RT}} \right)^2}. \quad (5a)$$

В рассматриваемом случае N_{H₂}/N_{WF₆} = 3. Поэтому уравнение (5) преобразуется к виду

$$V = 3K_t N_{WF_6}^2. \quad (6)$$

В начале зоны протекания реакции $q = q^0$. При достижении полноты восстановления WF_6 $\alpha \sim 80\%$, согласно уравнению (1) $q = 1,4q^0$.

Средний расход газовой смеси будет равен

$$q_{cp} = \frac{1}{2}(q^0 + 1,4q^0) = 1,2q^0. \quad (7)$$

Подставляя уравнения (3), (6) и (7) в уравнение (2), получаем

$$\begin{aligned} -\partial N_{WF_6} &= \frac{0,0192 \cdot 3K_t N_{WF_6}^2}{184 \cdot 1,2q^0} \Pi \partial \ell = \\ &= 2,6 \cdot 10^{-4} K_t N_{WF_6}^2 \frac{\Pi}{q^0} \partial \ell. \end{aligned} \quad (8)$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$\frac{1}{N_{WF_6}} = 2,6 \cdot 10^{-4} K_t \frac{\Pi \ell}{q^0} + \text{const}, \quad (9)$$

где const — постоянная интегрирования. Она определяется из условия: при $\ell = 0$ $N_{WF_6} = N_{WF_6}^0 = 0,25$, где $N_{WF_6}^0$ — мольная доля WF_6 в исходной газовой смеси. Тогда const = 4, а уравнение (9) принимает вид

$$N_{WF_6} = (4 + 2,6 \cdot 10^{-4} K_t \Pi \ell / q^0)^{-1}. \quad (10)$$

Полнота восстановления WF_6 (α , в долях) может быть выражена как отношение количества прореагировавшего WF_6 к его количеству, поступившему в реактор:

$$\alpha = \frac{q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}}{q^0 N_{WF_6}^0}. \quad (11)$$

Соотношение между q и N_{WF_6} можно установить следующим путем. К моменту, когда в газовой смеси содержание WF_6 стало N_{WF_6} , прореагировало $(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6})$ WF_6 и $3(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6})$ H_2 . Одновременно образовалось $6(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6})$ HF . В газовой смеси осталось $(q N_{WF_6})$ WF_6 и $3(q N_{WF_6})$ H_2 . Соответственно

$$\begin{aligned} N_{WF_6} &= \frac{q N_{WF_6}}{q N_{WF_6} + 3q N_{WF_6} + 6(q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6})} = \\ &= \frac{q N_{WF_6}}{6q^0 N_{WF_6}^0 - 2q N_{WF_6}}, \end{aligned} \quad (12)$$

откуда

$$q = \frac{6q^0 N_{WF_6}^0}{1 + 2N_{WF_6}}. \quad (12a)$$

Подставляя (12a) в (11), получим

$$\alpha = 1 - \frac{6N_{WF_6}}{1 + 2N_{WF_6}}. \quad (13)$$

После подстановки (10) в (13)

$$\alpha = \frac{4,33 \cdot 10^{-5} K_t \Pi \ell / q^0}{1 + 4,33 \cdot 10^{-5} K_t \Pi \ell / q^0}. \quad (14)$$

Примечание. Более строгое математическое решение может быть получено, если в формулу (2) вместо выражения (7) подставить уравнение (12a). После разделения переменных, интегрирования и вычисления константы интегрирования будет получено уравнение

$$\frac{1}{N_{WF_6}} - 2 \ln \frac{1 + 2N_{WF_6}}{N_{WF_6}} = 0,416 + 2,09 \cdot 10^{-4} K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}. \quad (14a)$$

Из (14a) можно определить N_{WF_6} методом подбора или графически. По уравнению (12a) находится величина q , а затем из (11) — полнота восстановления WF_6 (α). Значения α , полученные с использованием уравнений (14) и (14a), для интервала изменения α от 0 до 0,8 отличаются не более чем на 1 %.

Из выражения (14) следует, что при атмосферном давлении полноту восстановления WF_6 определяют два фактора. Величина K_t , рассчитываемая по уравнению (5a), отражает скорость реакции (1) и зависит в основном от температуры реакционной поверхности. А величина $\Pi \ell / q^0$, которую можно считать критерием эффективности процесса, пропорциональна времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью.

На рис. 1 показана зависимость K_t от температуры. При $t \geq 610$ °C и принятом соотношении компонентов в газовой смеси возможно образование дендритных осадков [1, рис. 17]. На практике трудно или нецелесообразно обеспечивать одинаковую температуру на всей реакционной поверхности. Иногда для повышения равномерности осаждения вольфрама создается положительный градиент температуры в направлении движения газовой смеси. Поэтому величину K_t нужно определять для средней температуры на реакционной поверхности. Ниже даны значения K_t для наиболее применяемых температур:

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

Изменение полноты восстановления WF_6 в зависимости от критерия эффективности процесса ($\Pi \ell / q^0$) приведено на рис. 2.

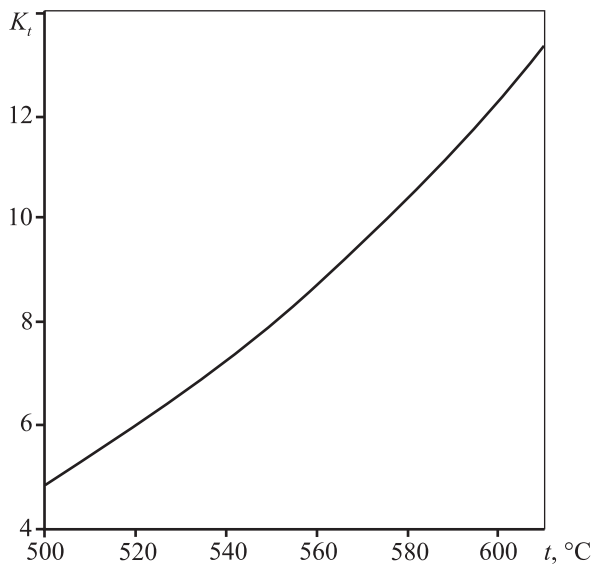


Рис. 1. Зависимость величины K_t от температуры при атмосферном давлении

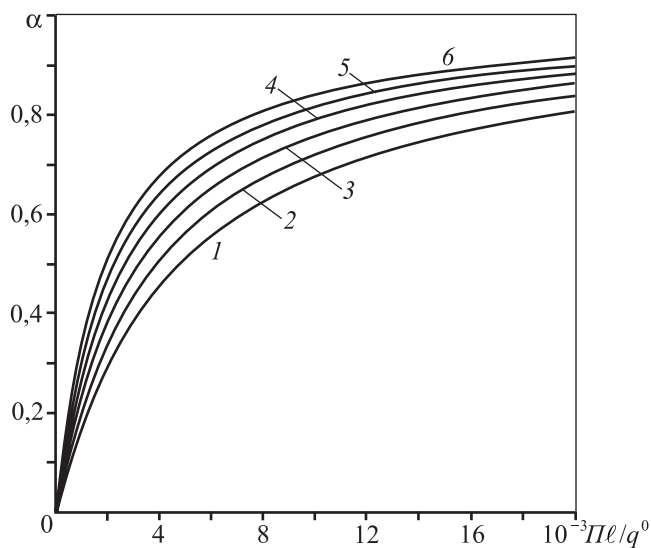


Рис. 2. Зависимость полноты восстановления WF_6 (α) от «критерия эффективности процесса» ($\Pi\ell/q^0$) при различных температурах (давление атмосферное) t , °C: 1 – 500, 2 – 520, 3 – 540, 4 – 560, 5 – 580, 6 – 600

При использовании двух последовательно соединенных аппаратов для расчета полноты восстановления WF_6 уравнение (14) следует изменить:

$$\alpha = \frac{4,33 \cdot 10^{-5} \left(K_t^1 \frac{\Pi^1 \ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2 \ell^2}{q^0} \right)}{1 + 4,33 \cdot 10^{-5} \left(K_t^1 \frac{\Pi^1 \ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2 \ell^2}{q^0} \right)}, \quad (15)$$

где K_t^1 , Π^1 , ℓ^1 и K_t^2 , Π^2 , ℓ^2 – параметры соответствен-

но для первого и второго аппаратов. В этом случае сначала рассчитывается полнота восстановления WF_6 для первого аппарата, а затем – для двух аппаратов. Из полученных данных определяется доля WF_6 , восстановленная во втором аппарате. Аналогично можно произвести расчет для трех и более аппаратов, в которых процесс осуществляется при различных температурах.

Сравнение расчетной и экспериментально наблюдаемой полноты восстановления WF_6 , показанное в таблице для типичных вариантов реализации процесса, открывает возможность использовать описанную методику расчета для широкого анализа возможностей процесса.

Производительность процесса описывается уравнением

$$M \text{ [г/ч]} = 184q^0 N_{WF_6}^0 \alpha. \quad (16)$$

В практической деятельности размеры реакционной поверхности (Π и ℓ) задаются конфигурацией изделия, которое необходимо изготовить или на поверхность которого осаждается покрытие. Стремление к высокой производительности процесса диктует выбор максимальной температуры осаждения в оговоренном выше интервале. Для оптимизации процесса технолог может изменять только расход газовой смеси (q^0). В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости полноты восстановления WF_6 (α) и производительности (M) от расхода газовой смеси (q^0) для осаждения вольфрама на подложку тигельной формы диаметром 300 мм и длиной 550 мм при средней температуре 580 °C.

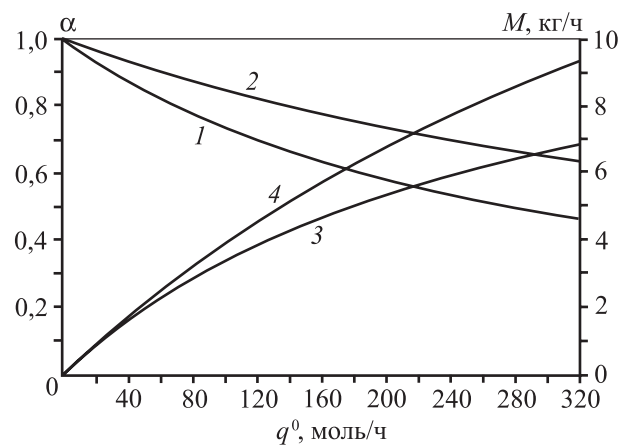


Рис. 3. Зависимость полноты восстановления WF_6 (α) (1, 2) и производительности (M) (3, 4) от расхода газовой смеси (q^0) при атмосферном давлении и $t = 580$ °C 1, 3 – для одного аппарата; 2, 4 – для двух аппаратов

Сравнение расчетной и экспериментальной полноты восстановления WF₆

№	Вид изделия	Реакционная поверхность		Средняя температура, °С	Расход газовой смеси, моль/ч	Время осаждения, ч	Полнота восстановления	
		Длина, мм	Средний диаметр, мм				Расчет	Эксперимент
1	Тигель	300	112,0	500	23,2	29,0	0,510	0,500
2	Труба	1020	34,5	510	16,0	10,8	0,624	0,616
3	Труба	1020	44,0	560	25,8	7,8	0,670	0,665
4	Труба + + труба	1020 1020	34,5 13,0	510 610	16,0 16,0	10,8 10,8	0,762*	0,777*
5	Труба + + труба + + довосстановление	1020 1020 800	44,0 15,0 120,0	560 560 750	25,8 25,8 25,8	10,8 10,8 10,8	0,953**	0,97**

* Для двух аппаратов.
** Для трех аппаратов.

Из рис. 3 видно, что для одного аппарата при расходе газовой смеси 69,3 моль/ч достигаются $\alpha = 0,8$ и $M = 2,55$ кг/ч, что соответствует скорости осаждения вольфрама $V \approx 0,22$ мм/ч. Более высокая производительность процесса $M = 5$ кг/ч ($V \approx 0,43$ мм/ч) наблюдается при расходе газовой смеси 180 моль/ч, но полнота восстановления WF₆ снижается до $\alpha = 0,6$.

Повышения производительности процесса можно добиться при использовании двух последовательно соединенных аппаратов, когда газовая смесь после первого аппарата направляется во второй аналогичный аппарат. После пропускания через систему ~50 % WF₆ направление движения газа изменяется, т.е. сначала он подается во второй аппарат, а из него — в первый. Таким путем при $\alpha = 0,8$ можно увеличить производительность процесса до 5,1 кг/ч при одновременном повышении расхода газовой смеси до 138,6 моль/ч. Для получения тиглей с толщиной стенки 12 мм необходимо ~55 ч.

После целевого осаждения вольфрама для получения конкретного изделия газ направляется в аппарат довосстановления WF₆, который выполнен в виде цилиндра с внутренним диаметром 200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Рабочая часть аппарата нагревается до $t = 800$ °С. Для повышения полноты восстановления WF₆ внутренний объем аппарата заполняется отходами вольфрамовой проволоки («путанкой»).

Расчет величины α для всей системы можно произвести, используя выражение

$$\alpha = \frac{4,33 \cdot 10^{-5} \left(K_t^1 \frac{\Pi^1 \ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2 \ell^2}{q^0} + K_t^3 \frac{\Pi^3 \ell^3}{q^0} \right)}{1 + 4,33 \cdot 10^{-5} \left(K_t^1 \frac{\Pi^1 \ell^1}{q^0} + K_t^2 \frac{\Pi^2 \ell^2}{q^0} + K_t^3 \frac{\Pi^3 \ell^3}{q^0} \right)}, \quad (17)$$

где $K_t^3 = 42$ — среднее значение K_t , рассчитанное для $t = 800$ °С и интервала $\alpha = 0,8 \div 0,99$; $\Pi^3 \ell^3$ — площадь реакционной поверхности в аппарате довосстановления, которая складывается из поверхности внутренних стенок аппарата и поверхности помещенной в аппарат вольфрамовой проволоки. Если в аппарат поместить 1,5 кг вольфрамовой проволоки диаметром 0,05 мм, имеющей поверхность $6,255 \cdot 10^6$ мм², то $\Pi^3 \ell^3 = (0,754 + 6,255) \cdot 10^6$ мм².

Полнота восстановления WF₆, рассчитанная по уравнению (17), составляет:

$\alpha_1 = 0,995$ при использовании одного целевого аппарата и $q^0 = 69,3$ моль/ч;

$\alpha_2 = 0,990$ для двух целевых аппаратов и $q^0 = 138,6$ моль/ч.

Соответственно в первом случае будет дополнительно осажаться 0,62 кг/ч вольфрама, а на выходе получим ~2545 л/ч газовой смеси, содержащей (мол.%) 99,64 HF, 0,09 WF₆ и 0,27 H₂. Во втором случае дополнительно получим 1,22 кг/ч вольфрама, а на выходе будет ~5100 л/ч газа, содержащего (мол.%) 99,33 HF, 0,17 WF₆ и 0,5 H₂.

Конденсацию HF ($t_{\text{кип}} = 19,5$ °С [4]) и WF₆ целесообразно проводить при температуре +1 °С с использованием вертикально расположенного трубчатого

теплообменника из нержавеющей стали. Для практически полной конденсации HF и WF₆ теплообменник должен иметь 19 или 37 труб диаметром 18—20 мм с зоной охлаждения 1 м. Хладогент проходит через межтрубное пространство, а газовая смесь движется по трубам сверху вниз. Эффективная конденсация обеспечивается за счет двух факторов:

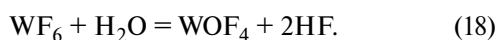
— жидкий конденсат стекает в накопительную емкость, сохраняя чистой поверхность конденсации (без гарнисажа) в течение всего процесса;

— при движении газа по трубам его объем уменьшается от 5100 до ~50 л/ч (в ~100 раз), что обеспечивает его эффективное охлаждение и достижение равновесных давлений паров HF и WF₆.

Равновесное давление паров HF при $t = +1$ °C равно 49,3 кПа [7], откуда следует, что с неконденсирующимся водородом уходит ~20 г/ч HF. В конденсируемом газе содержание WF₆ в ~600 раз меньше, чем HF. Примерно такое же их соотношение будет в конденсате и в газовой смеси после конденсации, что позволяет не учитывать WF₆ при расчетах.

Для более полного улавливания HF газовую смесь после конденсации при $t = +1$ °C необходимо пропустить через небольшой сосуд (4—6 л), охлаждаемый «сухим льдом» (твердым CO₂) до $t = -78$ °C, где дополнительно сконденсируется HF и его парциальное давление снизится до 0,67 кПа [7]. В результате объем несконденсированного газа уменьшится до ~26 л/ч и он будет уносить из системы ~137 мг/ч HF. При выделении ~26 л/ч отходящих газов в вентиляционную систему производительностью 3000 м³/ч концентрация HF в воздухе будет равна 0,046 мг/м³, что ниже предельно допустимой концентрации 0,05 мг/м³ [8]. При выбросе вентиляционных газов в атмосферу происходит многократное их разбавление, что исключает возникновение экологических проблем.

Такая технология позволяет практически полностью сконденсировать образовавшийся в результате реакции (1) газообразный фтористый водород. Полученный продукт содержит ~0,17 мол.% (2,56 мас.%) WF₆. Очистку от WF₆ можно провести методом регламентированного гидролиза [9] по реакции



На 1 кг полученного продукта нужно добавить 1,7—1,8 г воды. Образующийся при гидролизе ок-

сифторид вольфрама (~25 г/кг) имеет температуру кипения 186 °C [10], что позволяет отделить HF испарением. Оставшийся WOF₄ подвергается полному гидролизу и направляется на гидрометаллургическую стадию производства вольфрамсодержащей продукции. Очищенный HF можно использовать в других производствах.

Заключение

Описанный технологический процесс восстановления WF₆ водородом при атмосферном давлении, температуре 580 °C и стехиометрическом соотношении компонентов позволяет получать изделия (покрытия) из вольфрама с достаточно высокой производительностью (5,1 кг/ч) при полноте использования гексафторида вольфрама $\alpha = 0,8$. При этом улавливается более 99,99 % образующегося HF, а его содержание в отходящих газах не превышает ПДК.

Литература

1. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Metallurgy, 1981; <http://www.fluoridtech.ucuz.ru>.
2. Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А. Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. М.: Наука, 1981.
3. Раков Э.Г., Велешко Н.А. // Атом. техника за рубежом. 1974. Т. 1. С. 18.
4. Основные свойства неорганических фторидов: Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. М.: Атомиздат, 1976.
5. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И. и др. // Электрон. техника. Сер. 7. Технология, организация пр-ва и оборудование. 1979. Вып. 3 (94). С. 3.
6. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф. // Цв. металлы. 1978. № 2. С. 37.
7. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956.
8. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986.
9. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Metallurgy, 1978.
10. Cady G.H., Hargreaves G.B. // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58. P. 1563.