Ю.М. Королев

ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Монография

fluoridetech.ucoz.ru



Москва 2018

УДК 669.27:669.018:669.046 ББК 34.335.11 К 68

68

Рецензент:

Первый заместитель Генерального директора ОАО «Композит», доктор технических наук *Тимофеев Анатолий Николаевич*

Королев Ю.М.

К 68

Фторидный передел в технологии вольфрама: Монография. – М.: Издательство «Спутник +», 2018. – 152 с.

ISBN 978-5-9973-4806-9

В книге описана принципиально новая технология производства безпористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом на нагретой подложке при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую безопасность производства, а также отсутствие расходуемых реагентов и складируемых отходов. Приведены методы оптимизации процессов и аппаратурно-технологические решения, обеспечивающие производство крупногабаритных заготовок для деформации и разнообразных изделий из вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Представляемая технология позволяет значительно снизить себестоимость продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для исследователей, инженеров, конструкторов, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей.

Ключевые слова. Вольфрам, фтор, фторирование, гексафторид вольфрама, водород, восстановление, кругооборот реагентов, экологическая безопасность, прутки, пластины, трубы, тигли, изделия сложной формы, выход годного, производительность, себестоимость.

The book describes a essentially new technology of production of non-porous semifinished products and items of tungsten with unlimited sizes. The fluoride conversion in the tungsten technology based on obtaining a hexafluoride tungsten and its gas-phase reduction by hydrogen on a heated substrate with the complete circuit of fluorine-containing components and hydrogen. This ensures ecological safety of production, as well as the absent of consumable reagents and waste to be stored. The processes optimization allowed finding equipment and technological solutions which ensure the production of large-sized workpieces for deformation and various tungsten items which are difficult or impossible to obtain by traditional methods are presented. The presented technology will significantly reduce the cost of products. Physical and mechanical properties of the obtaining tungsten are given.

The book is intended for researchers, engineers, constructors involved in the development, production and application of tungsten products, as well as for teachers, postgraduates and students of metallurgical and material science specialties.

Keyword. Tungsten, fluorine, fluorination, hexafluoride tungsten, hydrogen reduction, the circulation of reagents, environmental safety, rods, plates, pipes, crucibles, articles of complex shape, yield, productivity, cost.

УДК 669.27:669.018:669.046 ББК 34.335.11

Книга создана при содействии Центрального научно-исследовательского института черной металлургии имени Бардина И.П.

ISBN 978-5-9973-4806-9

оглавление

Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. Фторидный цикл в технологии вольфрама	7
Глава 2. Получение фтора и водорода 2.1. Электрохимическое разложение фтористого водорода 2.2. Очистка фтора и водорода	9 9 14
Глава 3. Синтез гексафторида вольфрама	16 16 17 24 30
3.5. Рекомендации по организации производства	30
 Глава 4. Восстановление гексафторида вольфрама водородом 4.1. Физико-химические основы процесса	36 36 39 52 52 53 53 57 58
5.4. Усовершенствованные аппаратурные схемы	58
 5.5. Автоматизация процесса Глава 6. Получение полуфабрикатов и изделий из вольфрама 6.1. Цилиндрические заготовки	58 62 63 79 88 100 109 111
Глава 7. Рекомендации по организации фторилного перелела	
Глава 8. Конструкционные материалы для фторидного передела	115

Глава 9. Свойства фторидного вольфрама	. 117
9.1. Содержание примесей	117
9.2. Плотность	118
9.3. Твердость	118
9.4. Внутренние напряжения	. 120
9.5. Температура хрупко-пластичного перехода	. 120
9.6. Прочность	. 122
9.7. Ползучесть	. 128
9.8. Упругие и теплофизические свойства	. 131
Список литературы	. 132
Приложение 1. Свойства фтора	. 137
Приложение 2. Свойства фтористого водорода	. 139
Приложение 3. Свойства кислых фторидов щелочных металлов	. 141
Приложение 4. Свойства фторидов вольфрама	. 147

предисловие

Осаждение вольфрама на поверхности нагретой подложки из газообразной смеси его гексафторида с водородом впервые было осуществленно в США в 1959 г. Процесс привлек внимание исследователей благодаря открывшейся перспективе получения плотных слоев вольфрама высокой чистоты и практически неограниченной толщины с достаточно высокой скоростью при относительно низкой температуре. Было проведено множество работ, посвященных изучению физико-химических основ процесса и свойств полученного вольфрама, а также «инженерному искусству» получения разнообразных изделий единичного применения.

Результаты этих работ были проанализированы и обобщены в 1981 г. в монографии «Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом» (см. ссылку [2]), которая будет полезна для читателей, стремящихся к углубленному изучению этого процесса.

Дальнейшие усилия были направлены на решение металлургической задачи, т.е. на разработку технологических процессов получения массовых видов продукции из вольфрама (прутки, пластины, трубы, тигли и др.). На этом этапе были проведены укрупненнолабораторные и опытно-промышленные испытания разработанных процессов фторирования и восстановления полученного гексафторида вольфрама водородом, что позволило окончательно сформулировать концепцию практически замкнутого фторидного цикла в технологии вольфрама.

Создание адекватных математических моделей используемых процессов позволяет их оптимизировать без проведения многочисленных экспериментов и рекомендовать условия производства перечисленных выше видов продукции.

В отличие от используемых методов порошковой металлургии представленный технологический процесс обеспечивает производство безпористых заготовок для деформации и готовых изделий из вольфрама практически неограниченных размеров.

Королев Юрий Михайлович – докт. техн. наук, профессор, членкорреспондент Международной инженерной академии, президент научно-технической ассоциации «Порошковая металлургия», эксдиректор Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института тугоплавких металлов и твердых сплавов (ВНИИТС).

введение

Современное производство продукции из металлического вольфрама базируется на методах порошковой металлургии и предусматривает прессование вольфрамового порошка в прессформах, предварительное спекание полученных полуфабрикатов в водороде или в вакууме при температуре 1200–1300 °C в печах косвенного нагрева и окончательное спекание в водороде при нагреве до температуры 2900–3000 °C пропусканием электрического тока через заготовку. Используемая технология требует больших затрат электроэнергии и не позволяет получать безпористые полуфабрикаты [1].

Гидростатическое прессование крупногабаритных заготовок и их спекание в индукционных печах при косвенном нагреве до температуры 2500–2600 °C позволяет расширить ассортимент выпускаемой продукции. Однако получение безпористых изделий и полуфабрикатов для деформации остается недостижимым.

Получение плотных полуфабрикатов из вольфрама с использованием дуговой гарнисажной плавки значительно удорожает производство.

Описанные проблемы решаются при формировании заготовок методом газофазного осаждения вольфрама из смеси его гексафторида с водородом, который позволяет получать плотные слои вольфрама разнообразной формы, практически, неограниченной толщины и любых размеров. Перспективность использования этого метода показана в работах [2-11], где обоснована возможность создания экологически чистого технологического цикла с оборотом фторсодержащих продуктов и водорода.

ГЛАВА 1. ФТОРИДНЫЙ ЦИКЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

Фторидный цикл в технологии вольфрама основан на трех химических процессах, осуществляемых при атмосферном давлении:

– электрохимическое разложение HF в расплаве KF + HF при температуре 80–100 °C с раздельным выделением фтора и водорода:

$$2HF_{жидк} = F_{2 ra3} + H_{2 ra3}$$

– фторирование вольфрамового порошка и (или) металлических отходов фтором при температуре 300–400 °C с конденсацией образовавшегося WF₆ при температуре 2,5–3,0 °C:

$$W_{TB} + 3F_{2 ra3} = WF_{6 ra3}$$

– восстановление газообразного WF₆ водородом при стехиометрическом соотношении компонентов и температуре 580–600 °C:

$$WF_{6 ra3} + 3H_{2 ra3} = W_{rb} + 6HF_{ra3}.$$

Взаимные связи между этими процессами показаны на рис. 1.



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

Фтор, выделяющийся при электрохимическом разложении HF, направляется на фторирование металлического вольфрама, после чего образующийся WF_6 конденсируется в жидком виде и передается на восстановление его водородом. Получаемый после восстановления HF улавливается конденсацией и направляется на электрохимическое разложение для получения фтора и водорода. В результате создается кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода. Количество водорода, выделяющегося при электрохимическом разложении HF, способно полностью восстановить образовавшийся WF₆.

В описанный технологический цикл входят металлический порошок и (или) металлические отходы, а выходят готовые изделия или полуфабрикаты из плотного вольфрама. В работающем цикле не появляются складируемые отходы в существенном количестве.

Для реализации цикла необходимы две технологические линии:

– фторирования, которая включает электролизер для получения фтора и водорода, сорбционные колонны с гранулированным NaF для очистки указанных газов от HF, а также описанную ниже цепочку фтораторов и конденсаторов (см. Рис. 5, 18–20);

– восстановления WF_6 водородом, которая включает реакционные камеры для осаждения вольфрама на подложку заданной формы с целью получения изделий, аппарата для довосстановления непрореагировавшего WF_6 и конденсаторов для улавливания образовавшегося HF (см. Рис. 17–20).

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

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРА И ВОДОРОДА

2.1. Электрохимичекое разложение фтористого водорода

В промышленности для получения фтора используют среднетемпературные (трифторидные) электролизеры, в которых осуществляется электролиз расплава, содержащего ~60 % вес. КF и ~40 % вес. HF, т.е. близкого по составу к трифториду калия (KH₂F₃) [12, 13]. Фтористый водород под действием постоянного электрического тока при температуре 80–100 °C и напряжении 10–12 вольт разлагается на водород, выделяющийся на стальном катоде, и фтор, выделяющийся на угольном аноде. Сила тока варьируется от 1 до 20 кА в зависимости от конструкции электролизера. Электролизеры различной мощности достаточно отработаны, что обеспечивает производство фтора в мире в объеме нескольких десятков тысяч тонн в год.

На рис. 2 показано принципиальное устройство электрохимической ячейки для получения фтора и водорода (см. также рис. 18-20).

Корпус ванны обычно изготавливается из мягкой стали (с минимальным содержанием углерода и кремния) толщиной ~ 10 мм. Основные узлы электрохимической ячейки монтируются на крышке, которая электрически изолирована от корпуса. Часто на базе одной ванны монтируют несколько одинаковых секций, являющимися независимыми электролизерами. В анодном блоке секции размещается 14–16 угольных пластин, которые закрепляются по обеим сторонам медного бруса с помощью медных планок и 4 болтов на каждую пластину. Токоподвод осуществляется 2–3 медными стержнями, выведенными через крышку секции. На крышке крепится и катодный блок, состоящий из трех стальных листов толщиной ~ 6 мм. Подвод тока к катоду осуществляется также с помощью медных штоков. В местах вывода анодных и катодных токоподводов через крышку предусмотрены специальные уплотнения из фторопласта.

Фторосборный колокол с диафрагмой крепится на крышке или на фланце корпуса ванны.

Диафрагма представляет собой перфорированный лист или металличекую сетку с диаметром отверстий ~ 3 мм.

На крышке в зоне катодного пространства предусмотрены карман для термопары или термометра сопротивления, барботер для подачи HF, опущенный в электролит на глубину > 200 мм, и штуцер для уровнемера [12].



Рис. 2. Электрохимическая ячейка для получения фтора и водорода. 1 – паро-водяная рубашка; 2 – корпус; 3 – диафрагма; 4 – катод; 5 – анод; 6 – крепление анода; 7 – колокол

Диаграмма плавкости системы KF – HF приведена на рис. 3 [18]. Из нее следует, что при рабочих температурах электролит находится в расплавленном состоянии и в нем присутствуют положительно заряженные ионы K⁺ и H⁺, а также отрицательно заряженные ионы F⁻ и H F_2^- , образовавшиеся в результате электролитической диссоциации исходных соединений.



Рис. 3. Диаграмма плавкости системы КF – HF. Пунктиром показаны изобары, отвечающие давлению пара над расплавом: 50 (1), 100 (2) и 250 (3) мм рт. ст.

На положительно заряженном аноде происходят реакции:

 $F^{-} - e = F^{0}$ и $HF_{2}^{-} - e = F^{0} + HF$

Фтор в виде газовых пузырьков поднимается вверх в колокол и затем выводится из электролизера по фторному газопроводу.

На отрицательно заряженном катоде происходит реакция:

 $\mathrm{H}^{+} + \mathrm{e} = \mathrm{H}^{0}$

Пузырьки водорода поднимаются, попадают в пространство за пределами колокола и выводятся по водородному газопроводу.

Для предотвращения попадания пузырьков фтора в катодное пространство, а пузырьков водорода в анодное пространство в межэлектродном промежутке размещается диафрагма, которая разделяет эти два пространства. В результате при рекомендуемой плотности тока на аноде 0,08–0,14 A/ см² выход по току достигает 90–93%.

Наличие диафрагмы позволяет сократить расстояние между электродами до 35-40 мм и, как следствие, уменьшить напряжение и

мощность потребляемого тока. Уменьшению потребляемой мощности и снижению температуры электролиза способствует также добавка в электролит LiF в количестве 1–2 % вес, который повышает электропроводность расплава и снижает его вязкость [12].

Разложение фтористого водорода в процессе электролиза приводит к изменению состава электролита и его объема. Допустимым считается изменение содержания НF в расплаве от 38 до 42 % вес. Для производственных целей рекомендуется использовать интервал 40±1 % вес. HF. Плотность расплавленного электролита при рабочих температурах равна ~ 1,9 г / см³. Восполнение израсходованного HF происходит в результате непрерывной или периодической подпитки электролита. Обычно подача фтористого водорода через барботер инициируется снижением уровня расплава в электролизере.

Электролит охлаждается водой с температурой 55–75 °С, которая циркулирует через рубашку охлаждения и термостат.

Ниже приведены сроки службы основных узлов электролизера [12]:

Анод	2,5 · 10 ⁶ А – ч	2,5-3 месяца
Колокол, диафрагма	9 · 106 А – ч	1 год
Корпус ванны, катод	20-30 · 106 А - ч	Несколько лет

Общий вид и основные узлы промышленного электролизера на 6 кА показаны на рис. 4.

Корпус ванны электролизера изготовлен из листового монельметалла толщиной 10 мм, что в 6 раз увеличивает срок его службы по сравнению со стальным. Корпус имеет длину (с фланцем) 2260 мм, ширину 965 мм и высоту (от пола до верхней точки) 1041 мм. Ванна вмещает 1360 кг электролита. Система охлаждения, состоящая из 12 труб (монель-металл) диаметром 50 мм и стальной рубашки, окружающей корпус, имеет общую поверхность теплопередачи 7,5 м². Трубами охлаждения электролизер делится на две секции. В каждой секции монтируется анодный и катодный комплект. Крышка ванны – стальная, плакированная монель-металлом. К ней приварены два прямоугольных колокола, нижние края которых погружаются в электролит на глубину ~ 100 мм. Анод, состоящий из восьми пар угольных пластин с размерами 203х508х51 мм, подвешивается на крышке внутри колокола на 3 медных штырях Ø30 мм. Три стальные пластины толщиной 6 мм, расположенные параллельно анодам на расстоянии 35 мм от них, образуют катодный блок. К нижнему краю колокола крепится сетка из монель-металла (диафрагма) с отверстиями 3,3 мм [12].

12



Рис. 4. Внешний вид (а) и основные узлы электролизера на 6 кА: 1 – Крышка; 2 – Аноды; 3 – Диафрагма; 4 – Катод; 5 – Корпус; 6 – Водяная рубашка; 7 – Трубчатый теплообменник

На промышленных предприятиях использованный электролит расплавляют, верхнюю и нижнюю части отделяют, а центральную часть (~ 80 %) возвращают в электролизер для получения фтора и водорода. Отделенные части электролита дополнительно переплавлавляют и выделяют продукт, пригодный для использования.

2.2. Очистка фтора и водорода

Фтор, выходящий из электролизера, содержит около 10 % об. НF. Производимый в промышленности фтор подвергается очистке от HF, потому что эта примесь в таком количестве считается вредной. Ее отделение и возвращение на электрохимическое разложение позволяет уменьшить себестоимость производимой продукции.

Фтор и водород очищают от HF сорбцией на гранулированном (пористом) NaF при температуре ~ 100 °С [12] по реакции:

NaF
$$_{TB}$$
 + HF $_{ra3}$ = NaHF $_{2 TB}$

Гранулы сорбента диаметром 30-50 мм засыпаются в вертикальные стальные колонны диаметром 200-500 мм и высотой 2-3 м, обогреваемые снаружи электрическими печами. Содержание фтористого водорода в очищаемом газе, проходящем через слой сорбента, теоретически должно уменьшиться до равновесного значения 0,054 кПа (0,054 % об.) [18]. Однако, если достижение равновесия возможно в начале процесса, то по мере насыщения сорбента фтористым водородом это становится проблематичным. Сорбция проводится эффективно до увеличения веса сорбента за счет присоединения фтористого водорода на ~12 % [12]. Поэтому целесообразно проводить сорбцию НF в двух последовательно соединенных колоннах. В первой колонне сорбцию проводят до увеличения веса сорбента на 15-18%, а оставшийся фтористый водород поглощается во второй колонне. После насыщения первой колонны фтористым водородом ее переводят в режим десорбции, а роль первой колонны исполняет вторая колонна. В качестве второй колонны используют третью колонну, возвращенную после десорбции. Таким путем обеспечивается эффективная и непрерывная работа сорбционной очистки фтора и водорода.

После насыщения сорбента производится десорбция НF при температуре 300–350 °C по реакции:

$$NaHF_{2 TB} = NaF_{TB} + HF_{ras}$$

Сорбент (NaF) возвращается в процесс, а HF направляется в электролизер или улавливается конденсацией при температуре -40 и -78 °C.

Чтобы собрать выделившийся после десорбции фтористый водород сорбционную колонну с насыщенным сорбентом соединяют трубопроводом с конденсатором, охлаждаемым до температуры –40 °C, откачивают систему (отключают ее от вакуумного насоса), после чего нагревают колонну с сорбентом. При нагревании сорбента в колонне равновесное давление HF будет увеличиваться вплоть до атмосферного (100 кПа), а в конденсаторе равновесное давление HF будет ~ 6,2 кПа. При возникающей разнице давлений фтористый водород перетекает из колонны в конденсатор, где накапливается. Так происходит до выравнивания давлений в колонне и конденсаторе, т.е. до давления ~ 6,2 кПа. На этой стадии в конденсаторе улавливается основная часть десорбированного фтористого водорода. После этого сорбционную колонну необходимо переключить на предварительно вакуумированный низкотемпературный конденсатор, охлаждаемый до -78 °С «сухим льдом». Равновесное давление НГ при этой температуре равно ~ 0,6 кПа. Оставшийся в колонне фтористый водород будет десорбироваться и собираться в низкотемпературном конденсаторе. После окончания такой обработки колонну отделяют от низкотемпературного конденсатора. Полученный сорбент готов к повторному циклу сорбции фтористого водорода.

Выпускаемый промышленностью сорбент представляет собой гранулы диаметром 30–50 мм из бифторида натрия (NaHF₂). Для получения работоспособного сорбента его необходимо нагреть до температуры 300–350 °С и удалить HF, т.е. провести десорбцию HF.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

3.1. Технологическая цепочка фторирования

Фтор, очищенный от HF, по короткому трубопроводу поступает в реактор фторирования металлического вольфрама, что исключает выход существенных объемов фтора в атмосферу при аварийных ситуациях, так как его выделение прекращается после отключения электролизера.

Расход фтора регулируется силой тока, потребляемого электролизером.

Для достижения высокой эффективности процесса без наличия движущихся элементов в агрессивной фторсодержащей среде и применения принудительного охлаждения фтораторов получение WF₆ осуществлялось с использованием цепочки технологических аппаратов, показанной на рис. 5 [8].



Рис. 5. Схема установки фторирования Φ1, Φ2 – фтораторы, К1, К2 – конденсаторы, охлаждаемые до температуры 2,5–3 °C. К3 – конденсатор, охлаждаемый до температуры – 78 °C

Первый фторатор (Ф1) состоял из двух секций, каждая из которых представляла собой никелевый цилиндр с внутренним диаметром 200 мм и длиной 1500 мм, в котором размещались никелевые лодки с порошком вольфрама (размер частиц < 5мкм). Взаимодействие фтора

с вольфрамом сопровождается тепловыделением 9,3 кДж на 1 г. прореагировавшего вольфрама [8,14]. На первом этапе для предотвращения перегрева стенок аппарата первой секции (Ф1.1) вблизи входа фтора располагалась одна лодка шириной 150 мм и длиной 700 мм, а во второй ее половине размещались два яруса лодок такой же длины. Верхняя лодка имела ширину 180 мм. Во второй секции (Ф1.2) размещались аналогично 4 лодки в 2 яруса. Температура стенок фторатора поддерживалась ~ 300 °C.

Смесь непрореагировавшего фтора и образовавшегося WF_6 из фторатора (Ф1) направлялась в конденсатор (К1), выполненный из нержавеющей стали в виде теплообменника с 7 трубами диаметром 80 мм и длиной 800 мм. При прохождении газовой смеси внутри труб, охлаждаемых до температуры 2,5–3 °С, происходила частичная конденсация WF_6 , который стекал в накопитель. В результате уменьшался объем газовой смеси и увеличивалось содержание фтора в ней, что способствовало повышению эффективности фторирования на второй стадии. Равновесное давление паров WF_6 при температуре конденсации равно 57 МПа [15].

Газовая смесь, содержащая 43 % мольн. фтора и 57 % мольн. WF_6 , направлялась на вторую стадию фторирования, где использовали аналогичный двухсекционный фторатор ($\Phi 2$), в котором размещали в 2 яруса 8 таких же лодок. Учитывая, что в газовой смеси содержалось менее 50% фтора, температура стенок фторатора поддерживалась ~ 350 °C, для чего использовали электрическую печь.

Газообразная смесь, содержащая, в основном, WF_6 , из второго фторатора поступала во второй конденсатор (К2), охлаждаемый до температуры 2,5–3 °C, где происходила, практически, полная конденсация полученного WF_6 .

Каждый аппарат, входящий в состав технологической цепочки, взвешивался в ходе и после процесса, что позволяло определять его показатели (состав газовой смеси, расход порошка, полноту использования фтора и т. д.) на каждом этапе и в любое время.

3.2. Моделирование процессов

Первая стадия фторирования. Газообразный фтор, проходя вдоль реактора (Φ 1) над слоем порошка, реагирует с вольфрамом, образуя WF₆. В результате уменьшается объем газового потока, концентрация фтора в нем и скорость фторирования. Для математического описания

взаимосвязи между параметрами процесса и его основными показателями выделим по длине реактора бесконечно – малую зону ($\partial \ell$), в пределах которой параметры процесса можно считать постоянными. Уменьшение концентрации фтора (∂N_{F_2} , мольн. дол.) в газовом потоке на длине ($\partial \ell$) можно описать дифференциальным уравнением [8, 9]:

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\partial m}{qA_w},\tag{1.1}$$

где ∂m – уменьшение массы вольфрама в г/ч; $A_w = 184$ – атомный вес вольфрама; q – скорость газового потока, моль/ч; 3 – коэффициент, учитывающий, что один атом вольфрама реагирует с тремя молекулами фтора.

Уменьшение массы вольфрама (*дm*) представляется:

$$\partial m = \gamma_w \, \mathbf{V} \, \mathbf{S} \, \partial \ell \tag{1.2}$$

где $\gamma_w = 0,0192$ г/мм³ – плотность вольфрама; S – ширина слоя вольфрама в мм; V – скорость процесса фторирования, выраженная в уменьшении толщины слоя вольфрама в мм/ч, пересчитанная на 100 % плотность;

Скорость процесса фторирования можно выразить уравнением:

$$V = K_{F_2} N_{F_2}, (1.3)$$

где K_{F_2} – константа скорости процесса фторирования при данных условиях.

В реактор поступает $q_{F_2}^0$, моль/ч газовой смеси, содержащей $N_{F_2}^0$, мольн. дол. фтора. До зоны ($\partial \ell$) реагирует ($q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}$), моль/ч F₂.

Образуется WF₆ $\frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{3}$, моль/ч. Остается фтора q N_{F_2} , моль/ч. Концентрация фтора в потоке:

$$N_{F_2} = \frac{q N_{F_2}}{\frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{3} + q N_{F_2}} = \frac{3q - q_{F_2}^0 N_{F_2}^0}{2q}$$
(1.4)

откуда следует

$$q = \frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0}{3 - 2N_{F_2}}$$
(1.5)

Подставляя выражения (1.2), (1.3) и (1.5) в уравнение (1.1), получаем:

$$-\partial N_{F_2} = \frac{3\gamma_w K_{F_2} N_{F_2} (3 - 2N_{F_2})S}{A_w q_{F_2}^0 N_{F_2}^0} \,\partial\ell$$
(1.6)

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при $\ell = 0$ $N_{F_2} = N_{F_2}^0 = 1$):

$$\frac{3-2N_{F_2}}{N_{F_2}} = e^{0,000939\,K_{F_2}\frac{S\,\ell}{q_{F_2}^0}}, \text{или } N_{F_2} = \frac{3}{2+e}$$
(1.7)

Полнота использования фтора (\propto_{F_2} , доли) равна:

$$\infty_{F_2} = \frac{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0 - q N_{F_2}}{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0} = 1 - \frac{q N_{F_2}}{q_{F_2}^0 N_{F_2}^0}$$
(1.8)

С учетом уравнения (1.5) и (1.7):

$$\propto_{F_2} = 1 - e^{-0,000939 K_{F_2} \frac{S \ell}{q_{F_2}^0}}$$
(1.9)

В результате анализа экспериментальных данных, приведенных в работах [6,7], с учетом уравнения (1.9) вычислены константы скорости процесса фторирования (K_{F_2}) для различных условий и видов вольфрама [8,9]:

Температура,	W-порошок,	W-порошок,	W-отходы
°C	$< 5\mu m$	< 80µm	~ 2 mm
300	0,155	(0,134)	(0,103)
380	(0,30)	0,277	0,213

Примечание: В скобках приведены значения, полученные экстраполяцией.

Уравнение (1.9) и приведенные выше значения константы скорости процесса фторирования (K_{F_2}), позволяют рассчитать полноту использования фтора в зависимости от размеров реакционной поверхности (St) и скорости газового потока ($q_{F_2}^0$). Величина K_{F_2} зависит, в основном, от температуры реакционной поверхности и ее активности, а величина (st/ $q_{F_2}^0$) пропорциональна времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью. На рис. 6 показано изменение полноты использования фтора (\propto_{F_2}) в зависимости от величины s ℓ/q^0 .



Рис. 6 Зависимость полноты использования фтора (\propto_{F_2}) от (s ℓ/q^0) для первой стадии фторирования при температуре 300 °C. 1 – для порошка (частицы < 5 µм); 2 – для отходов (частицы ~ 2 мм); – кривые рассчитаны по уравнению (1.9); $\square \Delta$ – данные [6,7]; • – данные [8].

Хорошее совпадение расчетных и экспериментально полученных значений полноты использования фтора в широком интервале условий позволяет использовать описанную методику для оптимизации оборудования и параметров процесса фторирования.

Жидкофазная конденсация. Газовая смесь после первой стадии фторирования направляется в конденсатор (K1) сверху, где WF₆ конденсируется на внутренней поверхности стенок труб при температуре 2,5–3,0 °C и стекает в накопитель, оставляя поверхность конденсации чистой (без гарнисажа). Содержание WF₆ в газе уменьшается, а содержание фтора возрастает. Как следствие, уменьшается объем газового потока и скорость конденсации. Так происходит до достижения равновесного давления паров WF₆ при температуре конденсации 57 кПа [15], т.е. до содержания WF₆ в газовой смеси 57% мольн.

При полноте использования фтора на первой стадии фторирования менее 80% получается газовая смесь с содержанием WF_6 менее 57% мольн, т.е. ниже равновесного давления. Конденсация WF_6 из такой смеси невозможна при указанной температуре.

Для математического описания процесса конденсации выделим по длине конденсатора бесконечно малую зону ($\partial \ell_k$), в которой параметры процесса можно считать постоянными. Тогда уменьшение концентрации гексафторида вольфрама ($\partial N_{WF_6}^k$) в газовом потоке на длине ($\partial \ell_k$) можно описать [9]:

$$-\partial N_{WF_6}^k = \frac{\partial m_{WF_6}}{M_{WF_6} q^k}$$
(2.1)

где ∂m_{WF_4} – масса сконденсированного WF₆ в г/ч;

 q^k – скорость газового потока, моль/ч;

 $M_{WF_{e}} = 298 -$ грамм-моль WF₆;

Массу сконденсированного WF₆ выражаем:

$$\partial m_{WF_6} = V^k \ \Pi \ \partial \ell_k \tag{2.2}$$

где П – периметр поверхности конденсации, мм; V^k –скорость конденсации WF₆, которая определяется скоростью его диффузии из объема газовой смеси к поверхности конденсации [16, с. 437], т.е.

$$\mathbf{V} = \mathbf{D} \left(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p \right) \frac{1}{0.5d}$$
(2.3)

где D – коэффициент диффузии WF₆ в газовой смеси;

 $N_{WF_6}^p = 0,57$ – равновесная концентрация WF₆ при температуре конденсации [15]; d – внутренний диаметр трубы конденсатора.

Соотношение между ($N_{WF_6}^k$) и (q^k) определяется из следующих рассуждений. В конденсатор поступает ($q^{0k} N_{WF_6}^{0k}$) гексафторида вольфрама и $q^{0k}(1 - N_{WF_6}^{0k})$ фтора. До зоны ($\partial \ell_k$) конденсируется WF₆

$$m_{WF_6} = (q^{0k} N_{WF_6}^{0k} - q^k N_{WF_6}^k)$$
(2.4)

В газовом потоке остается ($q^k N_{WF_6}^k$) WF₆ и $q^{0k} (1 - N_{WF_6}^{0k})$ фтора. Тогда

$$N_{WF_6}^k = \frac{q^k N_{WF_6}^k}{q^k N_{WF_6}^k + q^{0k} \left(1 - N_{WF_6}^{0k}\right)} = 1 - \frac{q^{0k}}{q^k} \left(1 - N_{WF_6}^{0k}\right)$$
(2.5)

21

Откуда

$$q^{k} = \frac{q^{0k} \left(1 - N_{WF_{6}}^{0k}\right)}{1 - N_{WF_{6}}^{k}}$$
(2.6)

Подставляя выражения (2.2), (2.3) и (2.6) в уравнение (2.1), получаем:

$$- \partial N_{WF_6}^k = \frac{D\left(N_{WF_6}^k - N_{WF_6}^p\right)\left(1 - N_{WF_6}^k\right)\Pi}{M_{WF_6} q^{0k} \left(1 - N_{WF_6}^{0k}\right)0, 5d} \ \partial \ell_k \tag{2.7}$$

После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования (из условия: при $\ell_k = 0$ $N_{WF_6}^k = N_{WF_6}^{0k}$) получаем:

$$\frac{\left(1-N_{WF_{6}}^{k}\right)\left(N_{WF_{6}}^{0k}-N_{WF_{6}}^{p}\right)}{\left(1-N_{WF_{6}}^{0k}\right)\left(N_{WF_{6}}^{k}-N_{WF_{6}}^{p}\right)} = e^{\frac{D \Pi \ell_{k}\left(1-N_{WF_{6}}^{0k}\right)}{M_{WF_{6}} q^{0k}\left(1-N_{WF_{6}}^{0k}\right)0.5 d}}$$
(2.8)

Уравнение (2.8) позволяет рассчитать изменение концентрации WF₆ ($N_{WF_6}^k$) по длине конденсатора. Затем по уравнениям (2.6) и (2.4) определяется количество сконденсированного продукта. Совпадение расчетного значения массы сконденсированного WF₆ (2,38 кг/ч) и экспериментальных данных (2,3–2,5 кг/ч) для условий стр. 1 табл. 1, наблюдается при D \geq 0,6 [9].

Вторая стадия фторирования. Газовая смесь после конденсации, содержащая 43% мольн. фтора, направлялась на вторую стадию фторирования. Для расчета полноты использования фтора на второй стадии фторирования проводим рассуждения, аналогичные описанным при выводе уравнений (1.4) и (1.5). На вторую стадию фторирования поступает газовый поток q^{0s} , моль/ч, в том числе 0,43 q^{0s} фтора и 0,57 q^{0s} WF₆. До бесконечно малой зоны ($\partial \ell_s$), выделенной в реакторе второй стадии, реагирует фтора (0,43 $q^{0s} - q^s N_{F_2}^s$), моль/ч, из которых образуется $\frac{0,43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s}{3}$, моль/ч WF₆. Концентрация фтора ($N_{F_2}^s$) в газовом потоке (q^s) в зоне ($\partial \ell_s$) равна [8,9]:

$$N_{F_2}^s = \frac{q^s N_{F_2}^s}{0.57q^{0s} + \frac{0.43q^{0s} - q^s N_{F_2}^s}{3} + q^s N_{F_2}^s} = \frac{3q^s N_{F_2}^s}{2.14q^{0s} + 2q^s N_{F_2}^s}$$
(3.1)

Откуда

$$q^{s} = \frac{2.14 \, q^{0s}}{3 - 2 \, N_{F_2}^{s}} \tag{3.2}$$

Подставляя уравнения (3.2), (1.2) и (1.3) в уравнение (1.1), получаем:

$$- \partial N_{F_2}^s = \frac{3\gamma_w K_{F_2} N_{F_2}^s S_s}{A_w \frac{2.14 q^{0s}}{3 - 2N_{F_2}^s}} \partial \ell_s =$$
$$= \frac{3\gamma_w K_{F_2} N_{F_2}^s (3 - 2N_{F_2}^s) S_s}{A_w 2.14 q^{0s}} \partial \ell_s \qquad (3.3)$$

После разделения переменных, интегрирования и определения постоянной интегрирования (из условия: при $\ell_s = 0$ $N_{F_2}^s = 0,43$) получаем

$$N_{F_2}^s = \frac{3}{2+4.98e^{0.0004388\,K_{F_2}\frac{s_{s\,\ell_s}}{q^{0s}}}}$$
(3.4)

и выражение для расчета полноты использования фтора ($\propto_{F_2}^s$):

$$\propto_{F_2}^s = 1 - e^{-0,0004388 K_{F_2} \frac{S_s \ell_s}{q^{0s}}}$$
(3.5)

где S_s и ℓ_s – ширина и длина реакционной поверхности на второй стадии фторирования, мм.

Соответствие описанной модели реальному процессу иллюстрируется совпадением расчетного значения убыли веса вольфрама в реакторах второй стадии фторирования 0,35 кг/ч (см. стр. 1 табл. 1) с экспериментально наблюдаемым значением 0,34–0,37 кг/ч. В результате получается газовая смесь, содержащая более 99,9% мольн. WF₆ и менее 0,1% мольн. фтора [8,9].

Конденсация WF₆ при температуре 2,5–3 °C из смеси, содержащей малое количество неконденсируемого фтора, сопровождается многократным уменьшением газового потока (в > 1000 раз), что способствует достижению равновесной концентрации WF₆. Количество фтора (m_{F_2} , г/ч), выходящего из второго конденсатора:

$$m_{F_2} = 0,43 \ q^{0s} \ (1 - \infty_{F_2}^s)38$$

или $m_{F_2} = q^0 \ (1 - \infty_{F_2}^{1+2})38$ (3.6)

где 38 – вес грамм-моля фтора, $\propto_{F_2}^{1+2}$ – суммарная полнота использования фтора, которая определяется [9]:

$$\propto_{F_2}^{1+2} = 1 - (1 - \infty_{F_2}) (1 - \infty_{F_2}^s)$$
(3.7)

3.3. Оптимизация процессов

Наличие расчетных моделей для всех стадий процесса фторирования позволило проанализировать влияние конструктивных особенностей используемых аппаратов и параметров процесса на его эффективность с минимальным количеством дорогостоящих экспериментов. Наиболее важным является достижение такого выброса фтора, чтобы после его разбавления вентилляционными газами концентрация фтора не превышала ПДК = 0,15 мг/м³ [17].

Фторирование в реакторах Ø200 мм проводили при естественном охлаждении первой секции реактора первой стадии и расходе фтора 2 кг/ч ($q_{F_2}^0 = 52,6$ моль/ч). При большем расходе фтора перегревалась первая секция фторатора. Основные параметры и показатели двухстадийного фторирования, приведенные в табл. 1, позволяют проследить образование соответствующих продуктов по технологической цепочке. Там же приведена общая длина фтораторов, необходимая для достижения экологически допустимых выбросов.

Результаты, приведенные в строке 1 табл. 1, получены расчетным путем и многократно подтверждены экспериментальными данными, полученными исходя из изменения веса аппаратов в ходе процессов получения WF₆ при использовании описанной технологической цепочки [8].

Изменение концентрации фтора, объема газовой смеси и удельной массы прореагировавшего вольфрама (m, г/ч на 100 мм участке реактора) для первой стадии фторирования в зависимости от длины аппарата показано на рис. 7 а, б и в (кривые 1), соответственно [9].



Рис. 7. Изменение содержания фтора (N_{F_2}) в газовом потоке (a), объема (q) газовой смеси (б) и удельного расхода вольфрама (Δm , г/ч) на 100 мм длины фторатора (в) по длине реакторов первой стадии фторирования для условий, соответствующим: 1 – стр. 1 табл. 1; 2 – стр. 2 табл. 1; 3 – стр. 3 табл. 1; 4 – стр. 4 табл. 1; 5 – стр. 5 табл. 1.

Максимального значения удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает 220 г/ч в центре первой секции, что сопровождается выделением 2050 кДж/ч тепла [14]. Эта величина является предельной для реактора \emptyset 200 мм. В начале (ℓ < 700 мм) и в конце (ℓ = 1200-1400 мм) секции интенсивность фторирования значительно меньше. При размещении в начале первой секции двух лодок удельная масса прореагировавшего вольфрама достигает > 280 г/ч, что ведет к перегреву стенок реактора.

Таблица I

Оптимизация аппаратурно-технологических параметров процесса фторирования

Произво- дитель-	hoctb WF ₆ , Kt/y	Суммар- ная длина фторато- ров, мм	$\frac{5,23}{5760}$	$\frac{5,23}{3845}$	$\frac{5,23}{2830}$	<u>6,53</u> 2750	$\frac{7,83}{2490}$
сация	Масса выхо- дящих	газов, г/ч <u>F2</u> WF ₆	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$
2 конден	Объем ис- ходной сме- си, моль/ч,	(<u><i>NWF</i></u> , Macca по- лученного WF ₆ , kr/ч	$\frac{9,6(0,999)}{2,85}$	$\frac{3,8(0,999)}{1,15}$	$\frac{3,4(0,999)}{1,03}$	$\frac{12,3(0,999)}{3,65}$	$\frac{10,2(0,999)}{3,03}$
вания	Убыль	веса W, кг/ч	0,35	0,14	0,13	0,45	0,38
торирс	Тем- пе-	ра- тура, °С	350	350	350	350	350
стадия ф	Объем входя- щей	смеси, моль/ч N_{F_2}	$\frac{13,4}{0,43}$	$\frac{5,4}{0,43}$	$\frac{4,8}{0,43}$	$\frac{17,2}{0,43}$	$\frac{14,3}{0,43}$
Вторая	Ø ре- актора, мм (Число	ярусов) Длина лодок, мм	$\frac{200(2)}{2960}$	$\frac{200(2)}{1045}$	$\frac{200(3)}{630}$	$\frac{300(4)}{1350}$	$\frac{300(4)}{1090}$
1 конденса- ция	Объем исхо- дной смеси, моль/ч,	$\frac{\left(N_{\rm WF_6}^{\rm WIG}\right)}{\rm Macca mo-}$ лученного WF ₆ , $\kappa \Gamma/{\rm H}$	$\frac{21,4(0,73)}{2,38}$	$\frac{19,1(0,88)}{4,08}$	$\frac{18,9(0,89)}{4,20}$	$\frac{26,9(0,72)}{2,88}$	$\frac{30,4(0,80)}{4,80}$
	Полно- та ис-	пользо- вания фтора, доли	0,891	0,956	0,960	0,888	0,922
ания	Убыль веса W,	кт/ч 1 секция 2 секция	$\frac{1,96}{0,92}$	$\frac{2,28}{0,81}$	$\frac{2,31}{0,79}$	3,58	4,46 -
торирон	Тем- пера- тура,	-С ция / 2 сек- ция	$\frac{300}{300}$	$\frac{300}{350}$	$\frac{300}{350}$	300	300
я стадия ф	ра, мм pycoв) док, мм	2 секция	$\frac{200(2)}{1400}$	$\frac{200(2)}{1400}$	$\frac{200(3)}{1000}$	I	I
Перва	Ø реакт (Число 5 Длина ло	1 секция	$\frac{200(2)}{1400^{x}}$	$\frac{200(2)}{1400^{xx}}$	$\frac{200(3)}{1200^{xxx}}$	$\frac{300(4)}{1400^{\text{xxxx}}}$	$\frac{360(5)}{1400^{\text{xxxxx}}}$
	Расход <i>F</i> 2	KI/H MOJIb/H	2,0 52,63	$\frac{2,0}{52,63}$	$\frac{2,0}{52,63}$	2,5 65,79	$\frac{3,0}{78,95}$
	ซี ซี		-	7	ω	4	5

~
-
1
E
1
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
5
o
V
~
z
-
<u> </u>
Γ

- 2 ярус: 1 лодка шириной 180 мм и длиной 700 мм во второй половине реактора. 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм. ×
- 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 75 мм до 180 мм на длине 350 мм, далее 180 мм. 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм. XX
- 3 ярус: лодка начинается на расстоянии 500 мм от входа фтора. Ее ширина увеличивается от 40 мм до 150 мм на длине 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 75 мм до 180 мм на длине 350 мм, далее 180 мм. 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм. XXX
- 500 мм, далее 150 мм.
- хххх 1 ярус: 2 лодки шириной 220 мм и длиной 700 мм.
- 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 135 мм до 260 мм на длине 470 мм, далее 260 мм.

3 ярус: начало лодки 500 мм от входа фтора. Ее ширина увеличивается от 50 мм до 260 мм на длине 200 мм, далее 260 MM.

4 ярус: начало лодки 800 мм от входа фтора. Ее ширина 220 мм и длина 600 мм.

ххххх 1 ярус: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 700 мм.

2 ярус: Ширина лодки увеличивается 160 мм до 320 мм на длине 400 мм, далее 320 мм.

3 ярус: начало лодки 500 мм от входа фтора. Ее ширина увеличивается от 100 мм до 350 мм на длине 250 мм, далее 350 MM 4 ярус: начало лодки 800 мм от входа фтора. Ее ширина 320 мм и длина 600 мм. 5 ярус: начало лодки 900 мм от входа фтора. Ее ширина 260 мм и длина 500 мм Как показали расчеты компромиссным решением является размещение в начале второго яруса трапецевидной лодки, у которой начальная ширина равна 75 мм. На длине 350 мм ее ширина увеличивается до 180 мм и сохраняется такой до конца реактора. Изменение концентрации фтора, объема газовой смеси и удельной массы прореагировавшего вольфрама для этого случая приведены на рис. 7 а, б и в (кривые 2), соответственно [9]. Этот прием увеличивает количество прореагировавшего вольфрама в первой секции за счет повышения интенсивности фторирования в первой ее половине, но снижает ее во второй половине секции.

Повысить интенсивность фторирования в конце первой секции удается за счет размещения в реакторе Ø200 мм третьей лодки, передний край которой находится на расстоянии 500 мм от начала реактора и ее ширина изменяется от 40 до 150 мм на длине 450 мм. Изменение концентрации фтора, объема газовой смеси и удельной массы прореагировавшего вольфрама при трехярусном размещении лодок в реакторе приведено на рис. 7 а, б, в (кривые 3), соответственно [9]. Резкое снижение интенсивности фторирования после длины 1200 мм дает основания ограничить этим значением длину первой секции.

В качестве второй секции использовали реактор Ø200 мм с 3 ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до температуры 350 °С [9]. Как следует из рис. 7 а (кривая 3), при длине второй секции 1000 мм (суммарная длина двух фтораторов 2200 мм) концентрация фтора в газовом потоке снижается до  $N_{F_2} \approx 0,11$ , а полнота использования фтора на первой стадии фторирования достигает 96 %.

Изменение концентрации  $WF_6$  по длине первого жидкофазного конденсатора, рассчитанное по уравнению (2.8), показано на рис. 8 [9].

В условиях, описанных в строке 1, табл.1, для достижения равновесной концентрации  $N_{WF_6}^p = 0,57$  необходима длина конденсатора ~600 мм. При повышении полноты использования фтора до 96 % и одновременном уменьшении потока неконденсируемого фтора (стр. 2 и 3 табл. 1) равновесная концентрация WF₆ достигается при длине конденсатора 300–350 мм. (Рис. 8, кривые 2 и 3).

На вторую стадию фторирования поступает газовая смесь, содержащая 57% мольн. WF₆ и 43% мольн. фтора. Ее объем изменяется от 13,4 до 4,8 моль/ч для стр. 1–3 табл. 1. На этой стадии использовали реактор  $\varnothing$ 200 мм с 2 (3) ярусами лодок по всей длине, нагреваемый до температуры 350 °C. Изменение концентрации фтора вдоль реактора, рассчитанное по уравнению (3.4), приведено на рис. 9 [9].



Рис. 8. Изменение концентрации гексафторида вольфрама ( $N_{WF_6}^k$ ) в газовой смеси по длине первого конденсатора для условий, соответствующим: 1 – стр. 1 табл. 1; 2 – стр. 2 табл. 1; 3 – стр. 3 табл. 1; 4 – стр. 4 табл. 1; 5 – стр. 5 табл. 1



Рис. 9. Изменение содержания фтора ( $N_{F_2}^s$ ) в газовом потоке по длине фторатора второй стадии фторирования для условий, соответствующим: 1 – стр. 1 табл. 1; 2 – стр. 2 табл. 1; 3 – стр. 3 табл. 1; 4 – стр. 4 табл. 1; 5 – стр. 5 табл. 1

В условиях, описанных в стр. 1 табл.1, при относительно невысокой полноте использования фтора на первой стадии фторирования (89%) для полного реагирования поступившего фтора необходим фторатор с двумя ярусами лодок длиной 2,96 м. Повышение полноты использования фтора на первой стадии фторирования до 95,6% (стр. 2 табл. 1) уменьшает объем смеси, приходящей на вторую стадию фторирования, в ~ 2,5 раза, что ведет к уменьшению требуемой длины фторатора с двумя ярусами лодок до 1,045 м. При трехярусном размещении лодок (стр. 3 табл. 1) достаточно иметь фторатор длиной 630 мм [9].

Полнота использования фтора на второй стадии фторирования превышает 99,9%.

Суммарная полнота использования фтора на двух стадиях ( $\propto_{F_2}^{1+2}$ ), определяемая по уравнению (3,7), достигала > 99,99 % [9].

На вторую жидкофазную конденсацию поступает газовая смесь, содержащая, в основном, WF₆ и незначительное количество фтора ( $N_{F_2} \leq 0,001$ ). Согласно уравнению (2.8) поступивший после второй стадии фторирования WF₆ конденсируется в семитрубном конденсаторе на длине 5–15 мм. Поэтому на второй жидкофазной конденсации достаточно иметь однотрубный конденсатор Ø 40–50 мм и длиной 300-400 мм. Из него выходит ~ 0,2 л/ч смеси, уносящей ~140 мг/ч фтора и ~1460 мг/ч WF₆. При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрация F₂ и WF₆ в них составит < 0,03 и < 0,3 мг/м³, что ниже допустимых концентраций (ПДК) 0,15 и 0,5 мг/м³ [17], соответственно.

Описанная методика оптимизации цепочки технологических аппаратов для фторирования вольфрамового порошка фтором, показывает, что процесс, описываемый стр. 3 табл. 1, является оптимальным для реакторов  $\emptyset$  200 мм, при этом суммарная длина фтораторов не превышает 2,83 м, а достигаемая производительность равна 5,23 кг/ч WF₆ при полноте использования фтора 99,99 %.

Конденсация при температуре 2,5–3 °С позволяет получать  $WF_6$  с низким содержанием SiF₄, SF₆, PF₃ и других низкокипящих фторидов, присутствие которых приводит к возникновению внутренних напряжений в осаждаемом затем вольфраме.

#### 3.4. Повышение производительности процессов

Результаты аналогично проведенной оптимизации процесса для реакторов первой секции Ø 300 мм с лодками в 4 яруса и Ø 360 мм с лодками в 5 ярусов приведены в табл. 1(стр. 4 и 5, соответственно)[9]. Учитывая, что поверхность теплоотвода стенок цилиндрического реактора увеличивается пропорционально его диаметру, появилась возможность повысить расход фтора до 2,5 и 3,0 кг/ч при допустимом выделения тепла реакции на единицу площади стенки реактора. Более того, оказалось возможным на первой стадии фторирования ограничиться одной секцией с длиной реакционной поверхности 1400 мм, которая обеспечивает полноту использования фтора 89 и 92%, соответственно[9].

Оптимальное расположение лодок в реакторах  $\emptyset$  200 мм,  $\emptyset$  300 мм и  $\emptyset$  360 мм схематически показано на рис. 10.

Изменение концентрации фтора, объема газового потока и удельной массы прореагировавшего вольфрама по длине реакторов  $\emptyset$  300 и  $\emptyset$  360 мм приведены на рис. 7 а, б, в (кривые 4 и 5) [9].



Рис. 10. Схемы оптимального размещения лодок в реакторах Ø 200 мм (а), Ø 300 мм (б) и Ø 360 мм (в). 1.1 и 1.2 – первая и вторая лодки первого яруса; 2.1 и 2.2 – первая и вторая лодки второго яруса;
3.1 и 3.2 – первая и вторая лодки третьего яруса; 4 – лодка четвертого яруса; 5 – лодка пятого яруса Из данных, представленных на рис. 8 (кривые 4 и 5), следует, что описанный выше конденсатор обеспечивает необходимую полноту конденсации и при повышенных расходах фтора.

На второй стадии фторирования в обоих случаях использовали реактор Ø 300 мм с четырьмя ярусами лодок по всей длине [9].

Изменение концентрации фтора по длине такого реактора приведено на рис. 9 (кривые 4 и 5). Для достижения тех же объемов выброса вредных веществ в первом варианте необходима длина реакционной поверхности 1,35 м, а во втором -1,09 м. В результате производительность по WF₆ возрастает до 6,53 и 7,83 кг/ч, а суммарная длина фтораторов сокращается до 2,75 и 2,49 м, соответственно.

Для второй жидкофазной конденсации также рекомендуется использовать однотрубный конденсатор Ø 40–50 мм и длиной 300–400 мм [9].

Таким образом, получение  $WF_6$  в результате взаимодействия элементарного фтора с вольфрамовым порошком (с размером частиц < 5 мкм) в неподвижном слое в реакторах с естественным охлаждением позволяет достичь производительности процесса до 7,83 кг/ч.

В работе [11] показана возможность интенсификации процесса за счет увеличения наружной поверхности стенок первого реактора, где выделяется основное количество тепла реакции фторирования. В простейшем варианте эта цель достигается нарезанием на наружной поверхности стенки реактора трубной резьбы, что повышает теплоотдачу от стенки реактора в окружающую среду в 1,5 раза и, соответственно, позволяет увеличить расход фтора. Результаты оптимизации процесса по описанной методике [11] приведены в табл. 2. В результате при достижении тех же экологических показателей производительность процесса возрастает до 7,83; 9,80 и 11,74 кг/ч WF₆ для реакторов Ø200, Ø300 и Ø360 мм, соответственно.

Дальнейшее повышение производительности процесса требует принудительного охлаждения стенок первого реактора.

#### 3.5. Рекомендации по организации производства

Наиболее важные характеристики оптимизированных процессов приведены в табл. 3. Опыт получения  $WF_6$  показал, что для сохранения реакционной поверхности в течении всего процесса нужно третью часть от максимальной загрузки порошка оставлять неиспользованной. Исходя из этого, продолжительность цикла фторирования не должна превышать 30, 44 и 49 часов, соответственно, для реакторов Ø 200, Ø 300 и Ø 360 мм с гладкой наружной поверхностью [9] и 27, 28 и 29 часов для реакторов с увеличенной поверхностью теплоотдачи [11]. Затем необходима дозагрузка реакторов, нагрев и возобновление процесса.

Таблица 2

Аппаратурно-технологические параметры процессов фторирования при использовании реакторов с развитой наружной поверхностью

	Производитель- ность WF ₆ , кг/ч Суммарная длинг фтораторов, мм	$\frac{7,83}{4465}$	$\frac{9,80}{2720}$	$\frac{11,74}{2253}$
нсация	Macca выход. газов, $\Gamma/4$ $(\frac{F_2}{WF_6})$	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$	$\frac{0,14}{1,46}$
2 конде	Объем вход. смеси, моль/ч, m _{WF6} , кг/ч	$\frac{8,05}{2,39}$	$\frac{7,92}{2,36}$	$\frac{9,7}{2,86}$
ИЯ	$\infty^{S}_{F_{2}^{2}},$ доли	0,9992	0,9992	0,9994
тадия фторирован	Объем вход. смеси, моль/ч, Температура, °С	$\frac{11,3}{350}$	$\frac{11,1}{350}$	$\frac{13,5}{350}$
Вторая с	Ø реактора, мм (Число ярусов) Длина лодок, мм	$\frac{200(3)}{1665}$	$\frac{300(4)}{820}$	$\frac{360(5)}{653}$
1 конденсация	Объем вход. смеси, моль/ч, $\left(N_{WF_6}^{01k}\right)$ $\overline{m_{WF_6}}$	$\frac{29,6(0,84)}{5,44}$	$\frac{36,1(0,87)}{7,44}$	$\frac{43,4(0,87)}{8,88}$
ования	Расход $F_2$ кг/ч $\propto F_2$ , доли	$\frac{3,0}{0,939}$	$\frac{3,75}{0,952}$	$\frac{4,5}{0,951}$
н фторир	Темпе- ратура, °С 1 сек- ция / 2 секция	$\frac{300}{350}$	$\frac{300}{350}$	$\frac{300}{350}$
вая стадия	гора, мм ярусов) одок, мм 2 секция	$\frac{200(3)}{1400}$	$\frac{300(4)}{800}$	$\frac{360(5)}{600}$
Пер	Ø реакт (Число Длина л.	$\frac{200(3)}{1400^1}$	$\frac{300(4)}{1100^2}$	$\frac{360(5)}{1000^3}$
	Ξ.Υ.Υ.	1	5	3

Примечания:

- 1 ярус: 2 лодки шириной 150 мм и длиной 700 мм.
- 2 ярус: Ширина лодки увеличивается от 70 до 180 мм на длине 600мм, далее 180 мм.
- 3 ярус: начало лодки 650 мм от входа фтора, ее ширина увеличивается от 20 до 150 мм на длине350 мм, далее 150 мм.
  - 1 ярус: 2 лодки шириной 220 мм и длиной 550 мм.

 $\sim$ 

- 2 ярус: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 550 мм.
- 3 ярус: Ширина лодки увеличивается от 60 до 260 мм на длине 300 мм, далее 260 мм.
- 4 ярус: начало лодки 400 мм от ввода фтора, ее ширина увеличивается от 80 до 220 мм на длине 200 мм, далее 220 мм.
  - 1 ярус: 2 лодки шириной 260 мм и длиной 500 мм.

3

- 2 ярус: 2 лодки шириной 320 мм и длиной 500 мм.
- 3 ярус: Ширина лодки увеличивается от 70 до 350 мм на длине 400 мм, далее 350 мм.
- 5 ярус: начало лодки 600 мм от ввода фтора, ее ширина увеличивается от 50 до 260 мм на длине 200 мм, далее 260 мм. 4 ярус: начало лодки 400 мм от ввода фтора, ее ширина увеличивается от 50 до 320 мм на длине 200 мм, далее 320 мм

Дозагрузка второй секции реактора первой стадии фторирования необходима в 2–3 раза реже, чем первой. Дозагрузку реакторов второй стадии фторирования производят в 9–15 раз реже.

За один цикл непрерывного фторирования в первом конденсаторе накапливается 116–235, а во втором 40–160 кг WF₆. Если разгружать конденсаторы после окончания цикла, то нужно предусматривать необходимый объем накопителя в них. Более целесообразно периодически сливать из накопителя 50–55 кг WF₆ в мобильные емкости, которые удобны для транспортировки и последующего использования.

Если после завершения цикла фторирования подключить уже подготовленный реактор и систематически сливать полученный  $WF_6$  из конденсаторов в транспортные емкости, то процесс становится непрерывным и при использовании 8000 часов в год его производительность составит 63, 78 и 94 тонн в год для фтораторов  $\emptyset$  200,  $\emptyset$  300 и  $\emptyset$  360 мм с увеличенной поверхностью теплоотдачи [11].

Подготовка аппаратуры для фторирования предусматривает продувку ее азотом, который потом постепенно вытесняется смесью фтора и WF₆, проходит через всю технологическую цепочку и выходит из второго конденсатора в виде смеси с 57% WF₆. Для улавливания выходящего с азотом WF₆ целесообразно газы из второго конденсатора направить в третий конденсатор (объемом 4-6 литров), охлаждаемый до температуры –78 °С «сухим льдом» (К3, рис. 5). Равновесное давление WF₆ при этой температуре снижается до 0,06 кПа [15], что обеспечивает практически полную конденсацию поступающего WF₆. При максимальном объеме азота ~ 200 л, вытесняемом после одновременной дозагрузки реакторов первой и второй стадий фторирования (стр. 6 табл. 3), за время цикла непрерывной работы в третий конденсатор поступит ~ 3,6 кг  $WF_6$  [9]. Основная его часть сконденсируется в твердом виде, а из конденсатора будет выходить < 1,5 г/ч WF₆, что не может привести к превышению ПДК в объеме вентиляционных газов [9].

Однако, нужно учитывать, что при этой температуре будут конденсироваться фториды примесей SiF₄, SF₆, PF₃ и другие, имеющие температуру кипения выше –78 °C. Полученный конденсат не рекомендуется смешивать с более чистым продуктом, сконденсированным при температуре 2,5–3 °C. Его можно накапливать, а затем подвергнуть перегонке с конденсацией WF₆ при температуре 2,5–3 °C.

Выходящий после такой перегонки газообразный продукт следует подвергнуть гидролизу и направить на химическую переработку [9].

# Таблица 3

Реализуемые характеристики процессов фторирования

Ппоизво-	дитель-	HOCTE,	т/год, Непре- рывный режим	42	52	63	63	78	94														
	Третья	Накопление WF ₆ , кг		$\frac{0,6^{x3};1,0^{x4}}{1,3^{x5}}$	$\frac{1,5^{x3}}{2,9^{x5}}$	$\frac{2,3^{x3}}{3,4^{x5}}$	$\frac{0,7^{x3}; 1,3^{x4}}{2^{x5}}$	$\frac{1,2^{x3},2,1^{x4}}{3^{x5}}$	$\frac{1,6^{x3};2,6^{x4}}{3,6^{x5}}$														
	ая	Duarta	ырсма между сли- вами, час.	-30	14	17	22	22	18														
онденсация	Bropa		Накопле- <u>ние WF₆,</u> <u>Масса, кг</u> Объем, л	$\frac{40}{12}$	$\frac{160}{46}$	$\frac{148}{42}$	<u>65</u> 19	<u>95</u> 27	<u>85</u> 24														
K	зая		Время между сливами, час.	13	17	10	10	L	9														
	Пері		Накопление WF ₆ . Масса, кг Объем, л	$\frac{116}{33}$	$\frac{126}{36}$	<u>235</u> 67	$\frac{145}{41}$	$\frac{210}{60}$	$\frac{260}{74}$														
	стадия		ныриод непре- рывной работы, час.	360	454	441	425	330	275														
	Вторая		Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	$\frac{70}{0,13}$	$\frac{305}{0,45}$	$\frac{250}{0,38}$	$\frac{190}{0,3}$	$\frac{150}{0,3}$	$\frac{145}{0,35}$														
		секция	Период непре- рывной работы, час.	95	I	I	71	78	62														
рирование		Вторая (	Загрузка W, кг Расход W, кг/ч	$\frac{115}{0,8}$	I	I	$\frac{160}{1,5}$	$\frac{145}{1,25}$	$\frac{140}{1,5}$														
Фтој рвая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	Первая стадия	н секция	Период не- прерывной работы, час.	30	44	49	27	28	29
																Ē	Ŭ	Первая	Загрузка <u>W, кг</u> Расход W, кг/ч	$\frac{105}{2,3}$	$\frac{235}{3,6}$	$\frac{330}{4,5}$	$\frac{120}{3,0}$
			Ø реак- тора, мм Расход фтора кг/ч	$\frac{200x}{2}$	$\frac{300x}{2,5}$	$\frac{360x}{3,0}$	$\frac{200xx}{3}$	$\frac{300xx}{3,75}$	$\frac{360xx}{4,5}$														
		;	ž Ž	1	2	3	4	5	9														

Примечания. х – без развития наружной поверхности. хх – с развитием наружной поверхности. х3 – после дозагрузки первой секции реактора первой стадии фторирования. х4 – после дозагрузки первой и второй секций реактора первой ста-

дии фторирования. х5 - после дозагрузки реакторов первой и второй стадий фторирования.

# ГЛАВА 4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА ВОДОРОДОМ

Гексафторид вольфрама, имеющий температуру кипения 17,2 °С [15], испаряется, смешивается с водородом при атмосферном давлении и восстанавливается до металла на поверхности, нагретой до температуры 500–600 °С, образуя в отличии от методов порошковой металлургии слой плотного вольфрама неограниченной толщины. Осаждение вольфрама из газообразной смеси гексафторида вольфрама и водорода является перспективным технологическим процессом, позволяющим существенно улучшить качество и расширить ассортимент продукции из вольфрама, выпускаемой современной промышленностью, а также решать широкий круг задач, возникающих при создании современной техники, в том числе получение безпористых полуфабрикатов для деформации, изготовление разнообразных изделий из вольфрама, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами, а также нанесение покрытий различного назначения [2]. Процесс основан на химической реакции:

$$WF_{6(ra3)} + H_{2(ra3)} = W_{(TB)} + 6 WF_{6(ra3)}$$
 (4.1)

и обладает рядом преимуществ перед другими аналогами:

- низкая температура процесса;

- высокие скорости осаждения вольфрама;

- возможность использования металлической аппаратуры;

– простота и надежность дозирования и транспортировки  $WF_6$ , имеющего температуру кипения 17,3 °C [14]

простота и эффективность улавливания образующегося в результате реакции (4.1) газообразного фтористого водорода, который легче воздуха, и при попадании в атмосферу устремляется вверх.

### 4.1. Физико-химические основы процесса

Скорость осаждения вольфрама из газообразной смеси его гексафторида и водорода при атмосферном давлении показана на рис. 11 в зависимости от состава смеси для различных температур [2, с. 11]. Скорость процесса при постоянной температуре увеличивается с ростом содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси до некоторого значения, максимального для данной температуры, а затем снижается при дальнейшем повышении содержания  $WF_6$  в газовой фазе. С уве-
личением температуры осаждения положение максимума смещается в сторону более высоких содержаний гексафторида вольфрама в газе.



Рис. 11. Зависимость скорости осаждения вольфрама (V, мм/ч) при атмосферном давлении от содержания WF₆ в газовой смеси (остальное H₂) при температуре: 1 - 400 °C; 2 - 450 °C; 3 - 500 °C; 4 - 600 °C; 5 - 700 °C; 6 - 800 °C

Скорость осаждения вольфрама (V, мм/ч) может быть рассчитана для любых составов газовой смеси и температур по уравнению [2, с. 23]:

$$V = \frac{3,6 \cdot 10^{19} N_{H_2} N_{WF_6} e^{-\frac{58500}{RT}}}{(\frac{1}{P} + \frac{21500}{\sqrt{T}} N_{H_2} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{25600}{\sqrt{T}} N_{WF_6} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{20000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{4180}{RT}})^2 T^3}, (4.2)$$

где R = 8,3 Дж/моль °К – универсальная газовая постоянная, P – давление в MPa (обычно P = 0,1 MPa), T – температура в °К,  $N_{H_2}$ ,  $N_{WE_2}$ ,  $N_{HF}$  – мольные доли H₂, WF₆, HF в газовой смеси.

В результате исследования кристализации вольфрама из смеси  $WF_6$  с водородом установлено, что при низких температурах и высоких концентрациях  $WF_6$  в газовой смеси (область I на рис. 12), т.е. в условиях, когда лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие на реакционной поверхности (кинетическая область), образуются компактные осадки с кристаллической огранкой на поверхности, структура которых показана на рис. 13 а.



Рис. 12. Условия формирования различных типов осадков вольфрама при его осаждении из смеси гексафторида вольфрама с водородом. I – с огранкой на поверхности; II – с дендритами на поверхности

Уменьшение содержания  $WF_6$  в газовой смеси, сопровождающееся переходом процесса в диффузионную область (область II на рис. 12), создает благоприятные условия для роста зародышей, получивших преимущественное развитие, которые, увеличиваясь в размерах, затрудняют рост соседних кристаллов. Образующийся осадок вольфрама представляет собой совокупность слабо связанных между собой дендритов. Структура такого осадка показана на рис. 13 б.

Очевидно, что для получения компактных безпористых слоев процесс осаждения вольфрама следует проводить в условиях, соответствующих области I на рис. 12.

При осуществлении процесса осаждения вольфрама в условиях близких к границе между областями I и II на рис. 12 наблюдались полусферические образования, которые могут быть следствием кратковременного перехода процесса в условия, соответствующие области II на рис. 12.



Рис. 13. Профиль поверхности и структура осадков вольфрама, полученных осаждением его из смеси гексафторида вольфрама и водорода. а – с огранкой (область I на рис. 12), x50; в – с дендритами (область II на рис. 12), x100

### 4.2. Моделирование процесса

На первых этапах исследования процесса использовали газовые смеси, содержащие значительный избыток водорода по сравнению со стехиометрическим соотношением компонентов. Это приводило к необходимости сжигания избыточного водорода на выходе из технологического аппарата, что, в свою очередь, затрудняло улавливание образовавшегося HF и непрореагировавшего WF₆. В результате HF и WF₆, содержащиеся в отходящих газах, терялись, а системы их улавливания и нейтрализации превращались в громоздкие сооружения, не всегда обеспечивавшие выполнение экологических требований.

Стремление создать эффективный технологический процесс, обеспечивающий выбросы в атмосферу в пределах установленных санитарных норм, привело к созданию комплексного процесса осаждения вольфрама при атмосферном давлении, температурах 580–600 °С и стехиометрическом соотношении компонентов с последующим довосстановлением непрореагировавшего WF₆ при температуре ~ 800 °C и конденсацией образующегося HF при температуре +1 °C [4, 8, 11]. Кроме решения экологических проблем, осуществление процесса при стехиометрическом соотношении компонентов позволило повысить температуру осаждения вольфрама без ухудшения качества осадка (согласно рис. 12), и, как следствие, привело к росту его производительности. Наконец, практически, полное улавливание продукта реакции HF позволило направить его на электрохимическое получение фтора и водорода, т.е. вернуть в цикл.

Для количественного анализа протекающих процессов была создана физико-химическая модель процесса осаждения вольфрама из смеси его гексафторида с водородом при стехиометрическом соотношении компонентов, используя которую можно рассчитывать основные показатели процесса при заданных параметрах без проведения многочисленных и дорогостоящих экспериментов [4].

Реализация процесса предусматривает пропускание газообразной смеси  $WF_6$  и  $H_2$  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 уменьшение скорости процесса по длине реакционной поверхности, которое зависит от температуры осаждения, состава и расхода газовой смеси, а также от размеров реакционной поверхности. Количественная взаимосвязь между перечисленными параметрами и основными показателями процесса – полнотой восстановления  $WF_6$  и производительностью установлена в результате математического анализа [4].

Если по длине реакционной поверхности выделить бесконечномалую зону ( $\partial \ell$ , мм), в пределах которой параметры процесса и скорость осаждения можно считать постоянными, то уменьшение доли WF₆ в газовой смеси ( $\partial N_{WF_6}$ ) на этом участке прямо пропорционально количеству вольфрама ( $\partial m$ , г/ч), осажденному за единицу времени (час), и обратно пропорционально расходу газовой смеси (q, моль/ч), проходящей через поперечное сечение реактора:

$$-\partial N_{WF_6} = \frac{\partial m}{184\,q},\tag{4.3}$$

где 184 – грамм-атом вольфрама.

При осаждении вольфрама на поверхность с периметром (П, мм)

$$\partial \mathbf{m} = 0,0192 \,\Pi \,\mathbf{V} \,\partial\ell, \tag{4.4}$$

где V – скорость осаждения вольфрама, мм/ч;

коэффициент 0,0192 равен плотности вольфрама, г / мм³

Скорость осаждения вольфрама описывается уравнением (4.2), которое при заданых давлении (P = 0,1 MPa) и температуре можно записать в форме, удобной для дальнейшего интегрирования:

$$V = K_t N_{H_2} N_{WF_6}, (4.5)$$

где

$$K_{t} = \frac{3,6 \cdot 10^{17} e^{-\frac{58500}{RT}}}{(1 + \frac{2150}{\sqrt{T}} N_{H_{2}} e^{\frac{840}{RT}} + \frac{2560}{\sqrt{T}} N_{WF_{6}} e^{\frac{6700}{RT}} + \frac{2000}{\sqrt{T}} N_{HF} e^{\frac{4180}{RT}})^{2} T^{3}}$$
(4.5a)

В рассматриваемом случае  $N_{H_2} = 3 N_{WF_6}$ . Поэтому уравнение (4.5) преобразуется:

$$V = 3 K_t N_{WF_6}^2$$
 (4.6)

В начале зоны протекания реакции  $q = q^0$ . При достижении полноты восстановления WF₆ около 80%, согласно уравнению (4.1)  $q = 1,4 q^0$ . Средний расход газовой смеси будет равен:

$$q_{cp} = \frac{q^0 + 1, 4q^0}{2} = 1,2 q^0$$
(4.7)

Подставляя уравнения (4.4), (4.6) и (4.7) в уравнение (4.3), получаем:

$$-\partial N_{WF_6} = \frac{0,0192 K_t \cdot 3 N_{WF_6}^2}{184 \cdot 1,2 q^0} \Pi \partial \ell = 0,00026 K_t N_{WF_6}^2 \frac{\Pi}{q^0} \partial \ell \quad (4.8)$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{N_{WF_6}} = 0,00026 \ K_t \ \frac{\Pi \ell}{q^0} + \text{const}, \tag{4.9}$$

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 WF₆ в исходной газовой смеси. Тогда const = 4, а уравнение (4.9) принимает вид:

$$N_{WF_6} = \frac{1}{4+0,00026 K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}$$
(4.10)

Полнота восстановления WF₆ ( $\propto$ , в долях) может быть выражена как отношение количества прореагировавшего WF₆, к его количеству, поступившему в реактор (q⁰ N⁰_{WF₆}). Тогда

$$\infty = \frac{q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}}{q^0 N_{WF_6}^0}$$
(4.11)

Соотношение между (q) и ( $N_{WF_6}$ ) можно установить следующим путем: К моменту, когда в газовой смеси содержание WF₆ стало  $N_{WF_6}$ , прореагировало ( $q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}$ ) WF₆ и 3( $q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}$ )H₂. Одновременно образовалось 6 ( $q^0 N_{WF_6}^0 - q N_{WF_6}$ ) HF. В газовой смеси осталось (q  $N_{WF_6}$ ) WF₆ и 3 (q  $N_{WF_6}$ ) H₂. Соответственно,

$$N_{WF_6} = \frac{qN_{WF_6}}{qN_{WF_6} + 3qN_{WF_6} + 6(q^0N_{WF_6}^0 - qN_{WF_6})} = \frac{qN_{WF_6}}{6q^0N_{WF_6}^0 - 2qN_{WF_6}} (4.12)$$

откуда

$$q = \frac{6q^0 N_{WF_6}^0}{1 + 2N_{WF_6}}$$
(4.12a)

Подставляя уравнение (4.12а) в уравнение (4.11), получим:

$$\infty = 1 - \frac{6N_{WF_6}}{1 + 2N_{WF_6}} \tag{4.13}$$

Подставляя уравнение (4.10) в уравнение (4.13), получим:

$$\infty = \frac{0,0000433 K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}{1 + 0,0000433 K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}}$$
(4.14)

Более строгое математическое решение может быть получено, если в уравнение (4.3) вместо выражения (4.7) подставить уравнение (4.12а). После разделения переменных, интегрирования и определения константы интегрирования получаем:

$$\frac{1}{N_{WF_6}} - 2 \ln \frac{1 + 2N_{WF_6}}{N_{WF_6}} = 0,416 + 0,000209 K_t \frac{\Pi \ell}{q^0}$$
(4.14a)

Из этого уравнения определяется  $N_{WF_6}$  методом подбора или графически. По уравнению (4.12a) определяется величина q, а затем по уравнению (4.11) – полнота восстановления WF₆ ( $\infty$ ). Значения ( $\infty$ ), полученные с использованием уравнений (4.14) и (4.14a), для интервала изменения ( $\infty$ ) от 0 до 0,8 отличаются не более, чем на 1%.

Из уравнения (4.14) следует, что полноту восстановления WF₆ определяют два фактора. Величина  $K_t$ , рассчитываемая по уравнению (4.5а), отражает скорость реакции (4.1) и зависит, в основном, от температуры реакционной поверхности. А также величина  $\Pi \ell/q^0$ , которую можно считать «критерием эффективности процесса». Она пропорциональна времени контакта газовой смеси с реакционной поверхностью.

Величина  $K_t$ , которая для упрощения интегрирования была принята как постоянная, в реальности, как показано на рис. 14, уменьшается на 6-8 % по мере реагирования WF₆ и соответствующего изменения состава газовой смеси. Практически, линейное изменение  $K_t$  позволяет в расчетах использовать среднее значение  $\overline{K}_t$  для определенного интервала изменения полноты восстановления WF₆. На рис. 15 приведены средние значения  $\overline{K}_t$  в зависимости от температуры для интервала изменения  $\propto$  от 0 до 0,8.



Рис. 14. Зависимость содержания компонентов в газовой смеси (N) и величины K_t от полноты восстановления WF₆ ( $\propto$ , доли): – мольная доля компонента (значения справа):  $1 - N_{WF_6}$ ;  $2 - N_{H_2}$ ;  $3 - N_{HF}$ – величина  $K_t$  (значения слева) при температурах: 4 - 520 °C; 5 - 540 °C; 6 - 560 °C; 7 - 580 °C; 8 - 600 °C

При температурах выше 620 °С и принятом соотношении компонентов в газовой смеси возможно образование дендритных осадков (рис. 12).



Рис. 15. Зависимость средней величины  $\overline{K}_t$  для интервала  $\propto = 0 - 0.8$  от температуры (t, °C)

На практике трудно или нецелесообразно поддерживать одинаковую температуру на всей реакционной поверхности. Иногда для повышения равномерности осаждения вольфрама создается градиент температуры в направлении движения газовой смеси. В реакционной камере из-за различия температур подложки и наружных стенок возникают конвекционные потоки, которые влияют на температуру поверхности осаждения. Поэтому для проведения расчетов величину  $\overline{K}_t$  нужно определять для средней температуры на реакционной поверхности.

Ниже даны значения  $\overline{K}_t$  для наиболее применяемых температур [4]:

Температура, °С	500	520	540	550	560	570	580	590	600
$\overline{K}_t$	4,6	5,7	7,0	7,7	8,4	9,2	10,0	10,9	11,9

Если ожидается изменение  $\infty$  от 0 до 0,5, то приведенные величины  $\overline{K}_t$  следует умножить на 1,013, а если ожидается  $\infty \le 0,3$ , то – на 1,023.

Изменение полноты восстановления  $WF_6$  в зависимости от «критерия эффективности процесса» ( $\Pi \ell/q^0$ ) приведено на рис. 16 [4].



Рис. 16. Зависимость полноты восстановления WF₆ ( $\infty$ , доли) от «критерия эффективности процесса» ( $\frac{\Pi \ell}{q^0}$ ) при температурах: 1 – 500 °C; 2 – 520 °C; 3 – 540 °C; 4 – 560 °C; 5 – 580 °C; 6 – 600 °C

Повышения производительности процесса можно добиться при использовании двух последовательно соединенных аппаратов, когда газовая смесь после первого аппарата направляется во второй аналогичный аппарат. В этом случае для расчета полноты восстановления WF₆ уравнение (4.14) следует изменить [4]:

$$\propto = \frac{0,0000433 \left( \overline{K}_{t}^{1} \frac{\Pi^{1} \ell^{1}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{2} \frac{\Pi^{2} \ell^{2}}{q^{0}} \right)}{1 + 0,0000433 \left( \overline{K}_{t}^{1} \frac{\Pi^{1} \ell^{1}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{2} \frac{\Pi^{2} \ell^{2}}{q^{0}} \right)},$$
(4.15)

где  $\overline{K}_{t}^{1}$ , П¹ и  $\ell^{1}$  – соответствующие параметры для первого аппарата;  $\overline{K}_{t}^{2}$ , П² и  $\ell^{2}$  – соответствующие параметры для второго аппарата.

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.

С целью более полного использования  $WF_6$  (стр. 5 табл. 4) после целевого осаждения вольфрама для получения конкретных изделий в двух последовательно соединенных аппаратах газ направлялся в аппарат довосстановления  $WF_6$ , который был выполнен в виде цилиндра с внутренним  $\emptyset$ 200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Рабочая часть аппарата нагревалась до температуры 800 °C.

Таблица 4

		Реакционная					Пол	нота
		ПОВе	ционная пхность	Средняя	Расход	Время	восстановле-	
Вид изделия	поверхноств		темпера-	газовой	осаж-	ния		
	Бид изделия	Плица	Средний	тура,	смеси,	дения,		
	длина, мм	диаметр,	°C	моль/час	час.	Расч. Эк	Эксп.	
		MM.	MM.					
1	Тигель	300	111	500	23,2	29	0,505	0,50
2	Труба	1020	34,5	510	16,0	10,8	0,611	0,616
3	Труба	1020	44	560	25,8	7,8	0,665	0,665
4	Труба +	1020	34,5	510	16,0	10,8		
	+ Труба	1020	13,0	610	16,0	10,8	0,755*	0,777*
	Труба +	1020	44	560	25,8	10,8		
5	+ Труба +	1020	15	560	25,8	10,8		
	Довосстано- вление	800	120	750	25,8	10,8	0,95**	0,97**

Сравнение расчетной и экспериментальной полноты восстановления WF₆ [4]

Примечания: * – для двух аппаратов; ** – для трех аппаратов.

Расчет ( $\infty$ ) для такой системы производится, используя выражение:

$$_{\infty} = \frac{0,0000433 \left( \overline{K}_{t}^{1} \frac{\Pi^{1} \ell^{1}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{2} \frac{\Pi^{2} \ell^{2}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{3} \frac{\Pi^{3} \ell^{3}}{q^{0}} \right)}{1 + 0,0000433 \left( \overline{K}_{q}^{1} \frac{\Pi^{1} \ell^{1}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{2} \frac{\Pi^{2} \ell^{2}}{q^{0}} + \overline{K}_{t}^{3} \frac{\Pi^{3} \ell^{3}}{q^{0}} \right)}, \qquad (4.16)$$

где  $\overline{K}_t^3 = 42$  – среднее значение  $K_t$ , рассчитанное для температуры 800 °С и интервала изменения ( $\infty$ ) от 0,8 до 0,99. П³  $\ell^3$  – площадь реакционной поверхности в аппарате довосстановления.

Совпадение расчетной и экспериментально наблюдаемой полноты восстановления WF₆, показанное в таблице 4 для типичных вариантов реализации процесса, позволяет использовать описанную методику расчета для анализа возможностей процесса в широком интервале условий его осуществления.

#### 4.3. Технологическая цепочка процесса

Цепочка аппаратов для производства полуфабрикатов и изделий из беспористого вольфрама показана на рис. 17 [11].



Рис. 17. Технологическая цепочка восстановления WF₆ водородом. 1–5 – аппараты целевого осаждения вольфрама; 1.1 – подложка; 6 – аппарат довосстановления WF₆; 6.1 – «путанка» из вольфрамовой проволоки; 7 – конденсатор с температурой +1°C; 8 – конденсатор с температурой –78°C

Газообразная смесь  $WF_6$  и  $H_2$  подается в первую реакционную камеру (1), где на нагретой поверхности подложки соответствующей формы происходит осаждение основной массы вольфрама в виде изделия или полуфабриката (Целевое осаждение). Для повышения полноты использования компонентов газовая смесь из первой камеры направляется во вторую (2), а затем в третью (3), четвертую (4) и пятую реакционные камеры, где также происходит целевое осаждение вольфрама. В ряде случаев полезно увеличение числа камер.

Количественная взаимосвязь между параметрами и основным показателем процесса – полнотой восстановления  $WF_6$  ( $\propto_{WF_6}$ ) для пяти аппаратов описывается уравнением [11]:

$$\propto_{WF_{6}}^{5} = \frac{0,0000433 \left(K_{t}^{1} \Pi^{1} \ell^{1} + K_{t}^{2} \Pi^{2} \ell^{2} + K_{t}^{3} \Pi^{3} \ell^{3} + K_{t}^{4} \Pi^{4} \ell^{4} + K_{t}^{5} \Pi^{5} \ell^{5}\right)}{q^{0} + 0,0000433 \left(K_{t}^{1} \Pi^{1} \ell^{1} + K_{t}^{2} \Pi^{2} \ell^{2} + K_{t}^{3} \Pi^{3} \ell^{3} + K_{t}^{4} \Pi^{4} \ell^{4} + K_{t}^{5} \Pi^{5} \ell^{5}\right)}$$
(4.17)

где  $(K_t^1, \Pi^1, \ell^1), (K_t^2, \Pi^2, \ell^2), (K_t^3, \Pi^3, \ell^3), (K_t^4, \Pi^4, \ell^4), (K_t^5, \Pi^5, \ell^5)$  – константа скорости процесса, периметр и длина реакционной поверхности для 1, 2, 3, 4 и 5 аппаратов. q⁰ – расход исходной газовой смеси в моль/ч.

По уравнению (4.17) рассчитывается полнота восстановления WF₆ для одной ( $\propto^1_{WF_6}$ ), двух ( $\propto^2_{WF_6}$ ), трех ( $\propto^3_{WF_6}$ ), четырех ( $\propto^4_{WF_6}$ ) и пяти ( $\propto^5_{WF_6}$ ) камер. Из полученных данных определяется доля WF₆, восстановленного в каждой камере. Аналогично производится расчет для большего числа аппаратов, если это необходимо.

Производительность процесса (М,кг/ч) рассчитывается по уравнению:

$$M = 0,046 \ q^0 \propto_{WF_6} \tag{4.18}$$

Для достижения более полного взаимодействия  $WF_6$  и  $H_2$  газовая смесь после аппаратов целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат довосстановления  $WF_6$  (6, Рис. 17), рабочая зона которого нагревается до температуры 800 °C. В работе [11] рассматривалось использование двух вариантов аппарата довосстановления:

**1 вариант.** Стальной цилиндр с внутренним  $\emptyset$  200 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Для увеличения реакционной поверхности в его внутреннем объеме размещалось 3 кг отходов путаной вольфрамовой проволоки  $\emptyset$  0,05 мм («путанки»), имеющих поверхность 12,5 · 10⁶ мм².

**2 вариант**. Стальной цилиндр с внутренним  $\emptyset$  300 мм и длиной зоны нагрева 1200 мм. Внутри размещалось 6 кг аналогичной «путанки» с поверхностью 25 · 10⁶ мм².

Расчет  $(\propto_{WF_6}^{sum})$  для всей системы производится с использованием выражения:

$$\propto_{WF_{6}}^{sum} = \frac{0,0000433 \left(K_{l}^{1}\Pi^{1} \ell^{1} + K_{\ell}^{2} \Pi^{2} \ell^{2} + K_{\ell}^{3} \Pi^{3} \ell^{3} + K_{\ell}^{4} \Pi^{4} \ell^{4} + K_{\ell}^{5} \Pi^{5} \ell^{5} + K_{\ell}^{x} \Pi^{x} \ell^{x}\right)}{q^{0} + 0,0000433 \left(K_{\ell}^{1} \Pi^{1} \ell^{1} + K_{\ell}^{2} \Pi^{2} \ell^{2} + K_{\ell}^{3} \Pi^{3} \ell^{3} + K_{\ell}^{4} \Pi^{4} \ell^{4} + K_{\ell}^{5} \Pi^{5} \ell^{5} + K_{\ell}^{x} \Pi^{x} \ell^{x}\right)}$$
(4.19)

где  $K_t^x = 42$  – среднее значение, рассчитанное для температуры 800 °С и интервала изменения ( $\propto_{WF_6}$ ) от 0,8 до 0,99. П^x  $\ell^x$  – площадь реакционной поверхности в аппарате довосстановления, которая складывается из поверхности внутренней стенки аппарата и поверхности помещенной в него «путанки».

Использование газовой смеси стехиометрического состава при атмосферном давлении позволяет при целевом осаждении вольфрама требуемого качества использовать температуру 580–600 °C (Рис. 12), что обеспечивает максимальную производительность процесса. Учитывая, что присутствие в газовой смеси фтористого водорода расширяет область допустимых температур [2], целесообразно в первом аппарате целевого осаждения поддерживать температуру 580 °C, а в последующих аппаратах – 600 °C [8,11].

Параметры и показатели процесса восстановления  $WF_6$  водородом для различных аппаратурно-технологических решений приведены в таблице 5 при размещении в каждом аппарате реакционной поверхности с размерами  $\Pi \ell = 615240 \text{ мм}^2$ . Для синхронизации процессов получения и восстановления  $WF_6$  выбраны такие расходы исходной газовой смеси, которые позволяют направить на восстановление весь водород, полученный в электролизере попутно с фтором.

Как следует из табл. 5 в одной реакционной камере достигается относительно невысокая полнота целевого использования  $WF_6$  (63,8–79,9%), а осаждающиеся в аппарате довосстановления 19,9–35,9% вольфрама превращаются в отходы и направляются на фторирование. Это может быть оправдано при получении единичных изделий. При использовании двух реакционных камер полнота целевого использования  $WF_6$  увеличивается до 79,4–89,6%, а количество отходов, возвращаемых на фторирование, уменьшается до 10,1–14,6% [11].

Ś	Þ
	È
a	- F
ń	1
n	5
5	2
0	Ξ
-α	- 2
	-
	Þ
	÷.
	्
	2
	2
	E
	- 2
	r
	- 0
	-
	1
	. 5
	₽
	- 9
	2
	- 5
	\$
	5
	E
	2
	- 14
	Ē
	- 2
	Þ
	-
	- 5
	- 5
	2
	12
	1
	2
	Ē
	- 2
	2
	- 5
	5
	- 5
	<
	6
	-
	~
	Р
	⊳
	2
	1
	15
	, F
	ļ,
	0
	2
	1
	F
	9
	1
	¢
	٩,
	•
	6
	2
	2
	5
	5
	9
	, F
	0
	é
	÷,
	F
	B
	Ę.
	5
	9
	2
	5
	9
	ĥ

:	
,	<b>.</b>
ż	5
5	8
ž	H
5	e
3	
÷.	5
Ξ.	ž
	2
	×
	<b>.</b>
	8
	¥.
	2
	e
	5
	2
	5
	Ĕ.
	2
	¥.
	Ξ.
	<u>8</u> .
	2
	5
	÷.
	Ŧ
	-
	P
	~
	<b>G</b>
	d
	ື
	Ë.
	2
	~~
	×
	-
	7
	5
	E
	~
	Ì.
	ö.
	-
	2
	0
	Ξ
	_
	_
	Ŧ
	WO
	MOJ
	MOLO
	MOLOC
	MOLOG
	( MOLOGO)
	worodore
	MODODODO
	BOLOPOLOM
	⁶ Bogopogom
	г модородом 1
	VF ₆ водородом 1
	WF ₆ водородом 1
	і WF ₆ водородом і
	а WF ₆ водородом (
	ия WF ₆ водородом і
	ния WF ₆ водородом і
	ения WF ₆ водородом і
	ления WF ₆ водородом ¹
	вления WF ₆ водородом ¹
	овления WF ₆ водородом ¹
	товления WF ₆ водородом 1
	і новления WF ₆ водородом і
	гановления WF ₆ водородом ¹
	становления WF ₆ водородом ¹
	сстановления WF ₆ водородом ¹
	осстановления WF ₆ водородом
	восстановления WF ₆ водородом
	восстановления WF ₆ водородом
	а восстановления WF ₆ водородом
	са восстановления WF ₆ водородом _і
	сса восстановления WF ₆ водородом
	есса восстановления WF ₆ водородом (
	цесса восстановления WF ₆ водородом 1
	оцесса восстановления WF ₆ водородом
	роцесса восстановления WF ₆ водородом
	процесса восстановления WF ₆ водородом
	і процесса восстановления WF ₆ водородом _і
	и процесса восстановления WF ₆ водородом (
	ли процесса восстановления WF ₆ водородом ¹
	ели процесса восстановления WF ₆ водородом ^ј
	тели процесса восстановления WF ₆ водородом
	атели процесса восстановления WF ₆ водородом
	ізатели процесса восстановления WF ₆ водородом і
	азатели процесса восстановления WF ₆ водородом.
	казатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	оказатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	г показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	ы и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом (
	ы и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом (
	ры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом (
	тры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом _і
	четры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом _і
	метры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	аметры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	раметры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	араметры и показатели процесса восстановления WF ₆ водородом
	Параметры и показатели процесса восстановления WF $_6$ водородом i

	Выход газов Объем, л/ч Вес <i>HF</i> , г/ч	$\frac{3,32}{0,020}$	$\frac{5,16}{0,030}$	$\frac{7,43}{0,044}$	$\frac{3,79}{0,022}$	$\frac{5,94}{0,036}$	$\frac{8,53}{0,051}$
	Содержа- ние WF ₆ в конденсате, % масс.	0,70	0,87	1,05	0,53	0,67	0,80
	Bec сконден- сированного HF $(r/4)$ при -78 °C	<u>2098,3</u> 2,85	$\frac{2617,4}{4,42}$	$\frac{3135,6}{6,37}$	$\frac{3146,1}{3,25}$	$\frac{3932,4}{5,08}$	$\frac{4707,6}{7,31}$
	Суммарная полно- та использования WF _{6.} доли Производитель- ность по W, т/год	$\frac{0,9972}{24,03}$	$\frac{0,9965}{29,50}$	$\frac{0,9958}{34,78}$	$\frac{0,9979}{36,29}$	$\frac{0,9973}{44,72}$	<u>0,9968</u> 52,78
Довосста- новление	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \text{HOBJIEHHO}\\ WF_6\\ \hline \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$\frac{216,0*}{6,7*}$	$\frac{330,9*}{8,2*}$	467,4* 9,7*	288,5** 5,98**	444,3** 7,36**	$\frac{627,8**}{8,69**}$
l	5 камер Bec $W$ , $\frac{\Gamma/\Psi}{\omega WF_6}$ , доли	I	I	I	$\frac{4535,8}{0,9382}$	$\frac{5590,6}{0,9239}$	$\frac{6597,9}{0,9102}$
ольфрама	$\frac{4 \text{ камеры}}{\text{Bec }W,}$ $\frac{\Gamma/\text{ч}}{\sim^{4}H_{F_{6}}},$ доли	I	I	I	$\frac{4464,3}{0,9234}$	$\frac{5482,2}{0,9060}$	$\frac{6447,1}{0,8894}$
саждение в	$\frac{3 \text{ камеры}}{\text{Bec }W,}$ $\frac{\Gamma/\Psi}{\omega WF_6},$ доли	$\frac{3004}{0,9202}$	$\frac{3687}{0,9145}$	$\frac{4347}{0,8992}$	$\frac{4347,3}{0,8992}$	$\frac{5306,7}{0,8770}$	$\frac{6205,6}{0,8561}$
Целевое с	2 камеры Вес $W$ , $\frac{\Gamma/4}{\omega WF_6}$ , доли	$\frac{2895}{0,8965}$	$\frac{3524}{0,8740}$	$\frac{4122}{0,8526}$	$\frac{4122,0}{0,8526}$	$\frac{4974,9}{0,8222}$	$\frac{5756,3}{0,7941}$
	$\frac{1}{\text{вес }W}$ , Bec $W$ , $\frac{\Gamma/4}{\omega^{WF_6}}$ , $\frac{1}{\omega^{MF_6}}$ , доли	$\frac{2579}{0,7986}$	$\frac{3066}{0,7605}$	$\frac{3510}{0,7260}$	$\frac{3510,0}{0,7260}$	$\frac{4109,8}{0,6792}$	$\frac{4628,6}{0,6385}$
	Расход WF6 кг/ч Расход исходной смеси, моль/ч	$\frac{5,23}{70,2}$	$\frac{6,53}{87,6}$	$\frac{7,83}{105,1}$	$\frac{7,83}{105,1}$	<u>9,80</u> 131,5	$\frac{11,74}{157,6}$
	ы М Л	1	2	3	4	S	6

*Первый вариант аппарата довосстановления. ** Второй вариант аппарата довосстановления

При массовом производстве необходимо использовать 3–5 последовательно соединенных аппаратов с периодической заменой аппарата, в котором осаждение закончено. Полнота целевого использования  $WF_6$  при использовании трех аппаратов составляет 89–92%, производительность – 3,0–4,35 кг/ч, а в отходы, возвращаемые на фторирование, уходит 6,7–9,7%. При использовании пяти аппаратов и более эффективного аппарата довосстановления полнота целевого использования  $WF_6$  возрастает до 91%, а производительность увеличивается до 6,6 кг/ч. При этом в отходы, возвращаемые на фторирование, переходит 8,7% вольфрама (табл. 5, строка 6). Очевидно, что этот вариант осуществления процесса восстановления  $WF_6$  водородом целесообразно рекомендовать для использования в производственных условиях. Суммарная полнота восстановления  $WF_6$  достигает 99,58–99,79%.

При меньшей поверхности осаждения показатели процесса снижаются и нужно увеличивать количество аппаратов целевого осаждения, а при ее увеличении можно уменьшить их число.

Реакционная поверхность (Пℓ) может быть увеличена при расположении в аппарате 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 ( $t_{\text{кип.}} = 19,5 \,^{\circ}\text{C}$  [14]) с небольшой примесью 0,53–1,05% масс WF₆, направляется на конденсацию при температуре +1  $^{\circ}\text{C}$  с использованием трубчатого теплообменника 7 (Рис. 17) из нержавеющей стали. Для, практически, полной конденсации HF и WF₆ теплообменник должен иметь 19 или 37 труб  $\varnothing$  18–20 мм с зоной охлаждения ~1 м, в котором хладоагент проходит через межтрубное пространство, а газовая смесь двигается по трубам сверху вниз.

Эффективная конденсация обеспечивается за счет двух факторов:

– жидкий конденсат стекает в накопитель, сохраняя чистой поверхность конденсации в течении всего процесса;

– при движении газа по трубам его объем уменьшается в ~ 100 раз, что обеспечивает его эффективное охлаждение и достижение равновесных давлений паров HF и WF₆.

Сконденсированный продукт необходимо периодически сливать в мобильные емкости для очистки HF от  $WF_6$  и направления его на получение фтора и водорода.

Учитывая, что равновесное давление пара HF при температуре +1 °C равно 49 кПа [18], с неконденсирующимся водородом уходит 3–8 г/ч HF. Для более полного улавливания HF газовую смесь после конденсации при +1 °C пропускают через сосуд 8 (Рис. 17) объемом 4–6 л, охлаждаемый твердым CO₂ до температуры –78 °C, где дополнительно конденсируется HF и его равновесное давление в газовой смеси снижается до 0,6 кПа [18]. В результате объем неконденсированного газа уменьшается до 3,8–8,5 л/ч и он уносит из системы 20–50 мг/ч HF. При выделении 8,5 л/ч отходящих газов в вентиляцию производительностью 5000 м³/ч концентрация HF в воздухе будет ~0,01 мг/м³, что значительно ниже предельно-допустимой концентрации 0,5 мг/м³[17].

Аппараты целевого осаждения вольфрама и довосстановления  $WF_6$  необходимо продувать азотом при их охлаждении до температуры ~ 250 °C, после чего азот может быть заменен на осушенный воздух. Продувочные газы направляются в конденсатор с температурой –78 °C. Для исключения превышения предельно-допустимых концентраций HF в вентилляционных газах расход продувочного газа не должен превышать 0,36 м³/ч [10,11].

### 4.4. Регламентированный гидролиз WF₆

Сконденсированный HF содержит 0,53–1,05 % масс. WF₆. Очистку HF от WF₆ можно провести методом регламентированного гидролиза с использованием реакций:

$$WF_6 + H_2 O = WOF_4 + 2 HF$$
$$WF_6 + 2 H_2O = WO_2 F_2 + 4HF$$

Для протекания гидролиза по первой реакции в полученный продукт необходимо добавить 60,4 г.  $H_2O$  на 1 кг.  $WF_6$ . Для протекания второй реакции необходимо 120,8 г.  $H_2O$  на 1 кг.  $WF_6$ . Полное превращение  $WF_6$  в оксифториды следует проводить при небольшом избытке  $H_2O$  по отношению к первой реакции и недостатке его по отношению к второй реакции, т.е. в полученный продукт нужно добавить 0,4–0,8 г. воды на 1 кг продукта, указанного выше состава. Образующиеся при гидролизе оксифториды вольфрама имеют температуры кипения более 186 °C [14], что позволяет отделить НF испарением и направить его на электрохимическое разложение для получения фтора и водорода. Оставшийся  $WOF_4$  ( $WO_2 F_2$ ) должен подвергаться полному гидролизу и направляться на гидрометаллургическую стадию производства вольфрам-содержащей продукции.

### ГЛАВА 5. АНАЛИЗ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

Обобщенные аппаратурно-технологические схемы фторидного передела в технологии вольфрама, основанные на использовании описанных выше оптимизированных процессов фторирования вольфрамового порошка фтором в реакторах с развитой теплоотдающей поверхностью (табл. 2) и синхронизированных с ними по расходу водорода процессов восстановления гексафторида вольфрама (табл. 5, стр. 4–6), показаны на рис. 18-20 для различных размеров фтораторов и соответствующих расходов фтора. Одновременно показаны также параметры процессов и составы газовых смесей на каждом этапе технологического цикла.

# 5.1. Кругооборот реагентов и технологические «разрывы»

Использование представленных фторидных циклов в технологии вольфрама обеспечивает кругооборот всех используемых реагентов, что сводит к минимуму их потребление (только на восполнение потерь), как следствие, исключается образование значимых количеств складируемых отходов и не происходит выделение вредных газообразных продуктов ( $F_2$ , HF, WF₆) в объемах, превышающих ПДК, уже в вентиляционной системе.

На представленных схемах, кроме кругооборота используемых реагентов, показаны также «технологические разрывы», позволяющие выводить из цикла различные примеси, что исключает их накопление и нарушение работы цикла. Источником примесей являются порошок вольфрама и, особенно, его металлические отходы, продукты коррозии аппаратуры и свежие реагенты, вводимые в цикл для восполнения потерь. Например, содержащиеся в порошке вольфрама небольшие количества таких примесей, как кремний, сера и фосфор, образуют низкокипящие фториды и выводятся из цикла после второй конденсации WF₆ при температуре 2,5–3 °C.

Металлические примеси, присутствующие в вольфрамовом порошке, также подвергаются фторированию, образуя фториды с высокой температурой кипения, которые остаются во фтораторах (в лодках). Посторонние примеси могут удаляться также с неконденсируемым водородом после восстановления WF₆.

На фторирование примесей и стенок аппаратуры расходуется небольшое количество фтора, потерю которого нужно восполнять введением соответствующего количества фтористого водорода. Нельзя не принимать во внимание возможность попадания пыли внутрь оборудования.













Анализ представленных схем процесса показывает, что они не являются оптимальными и могут быть усовершенствованы.

#### 5.2. Низкотемпературный электролиз фтористого водорода

Выходящие из электролизера фтор и водород содержат до 10% об. HF. В представленных схемах предусмотрена очистка газов от HF. Если такую очистку не производить, то HF вместе со фтором будет поступать в фторатор, замедляя на 10–20 % процесс фторирования. Затем он будет сконденсирован вместе с WF₆ и поступит на восстановление WF₆ водородом. Сюда же поступит и фтористый водород, содержащийся в водороде, выходящем из электролизера, т.е. исходная газовая смесь WF₆ + H₂, будет разбавлена продуктом реакции – фтористым водородом, что приводит к снижению производительности процесса осаждения вольфрама на ~ 15%. Это допустимо, но нежелательно.

Для уменьшения содержания HF в газах, выходящих из электролизера, необходимо снизить температуру электрохимического процесса. Это возможно, если электролит вместо KHF₂, будет содержать эвтектическую смесь (0,6 KF + 0,4 NaF)HF. После ее насыщения фтористым водородом до состава (0,6 KF + 0,4 NaF)H₂ F₃ будет получен электролит с температурой плавления ~ 30 °C. В этом случае можно проводить электролиз при температуре ~ 40 °C и охлаждать электролизер водой с температурой  $\leq 20$  °C.

Экстраполяция данных, приведенных в приложении 3, таблица 3.6, строки 17–19, показывает, что равновесное давление HF в рассматриваемой системе при температуре 40 °C снизится до  $\leq$  3 кПа, что приведет к снижению содержания HF в газах, выходящих из электролизера, до  $\leq$  3% об. В этом случае снижение производительности процессов фторирования и осаждения вольфрама не превысит 5%, что позволяет исключить операции сорбционной очистки фтора и водорода от HF. Одновременно снизятся затраты электроэнергии и отпадет необходимость в расходе гранулированного NaF и «сухого льда».

Дальнейшее снижение температуры электролиза возможно, при введении в расплав до 30% мольн. LiF. В этом варианте для охлаждения электролита может потребоваться хладоагент с более низкой температурой, что приведет к использованию дополнительного оборудования и повышению расхода электроэнергии на приготовление хладоагента. Эти дополнительные затраты могут быть компенсированы уменьшением расхода электроэнергии на электролиз за счет уменьшения используемого напряжения в результате применения электролита, содержащего LiF, который повышает его электропроводность и снижает вязкость.

### 5.3. Поглощение фтористого водорода электролитом

Газовую смесь после аппарата довосстановления, содержащую, в основном, фтористый водород, целесообразно (без конденсации) направить в электролизер и пропустить над поверхностью расплава в специально созданном дополнительном газоходе. Фтористый водород интенсивно поглощается расплавленным электролитом, что быстро уменьшает поток газа и создает благоприятные условия для достижения равновесия. При достижении равновесного парциального давления HF на выходе из дополнительного газохода будет, в основном, непрореагировавший водород. Снижение температуры электролита с 90 до 40 °C будет способствовать более полному поглощению HF. В результате исключается операция конденсации HF и снижаются затраты электроэнергии.

Непрореагировавший WF₆ также будет поглощатся расплавленным электролитом и образовывать комплексное соединение по реакции:

$$WF_6 + 2KF = K_2 W F_8$$

Расчеты показывают, что при содержании в фтористом водороде 0,8% масс.  $WF_6$  за год эксплуатации электролита в комплексное соединение будет связано менее 7 % KF, что вполне допустимо.

# 5.4. Усовершенствованные аппаратурные схемы

С учетом описанных выше усовершенствований аппаратурные схемы фторидного передела в технологии вольфрама значительно упрощаются и принимают вид, показанный рис. 21–23.

#### 5.5. Автоматизация процессов

В описанном фторидном переделе в технологии вольфрама контролируются температуры и расходы газов, что поддается автоматизации. Для синхронизации процессов получения водорода и восстановления WF₆ необходимо связать между собой (в режиме онлайн) силу электрического тока, потребляемого электролизером, и расход WF₆ на стадии его восстановления, где для получения качественных осадков вольфрама важно соблюдать заданное соотношение водорода и WF₆ в газовой смеси.











# ГЛАВА 6. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУФАБРИКАТОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМА

Описанный технологический процесс восстановления  $WF_6$  водородом при температуре 580–600 °C и стехиометрическом соотношении компонентов позволяет получать изделия из вольфрама с достаточно высокой производительностью и приемлемой полнотой использования  $WF_6$ . При этом выполняются все экологические требования.

При осаждении вольфрама на полосу или пруток получаются плоская или цилиндрическая заготовка для последующей деформации. Осаждение слоя вольфрама необходимой толщины на поверхность медной подложки с последующим ее растворением позволяет получать разнообразные изделия из вольфрама. В отличие от используемых методов порошковой металлургии описанным путем формируются беспористые изделия и заготовки с более мелкозернистой структурой [10]. Реакционные камеры для получения перечисленных выше заготовок и изделий показаны на рис. 24.



Рис. 24 Реакционные камеры для получения из вольфрама полосы и прутка (а), трубы (b) и тигеля (c): 1 – корпус; 2 – газораспределительное устройство; 3 – нагреватель; 4 – подложка; 5 – уплотнение.

# 6.1. Цилиндрические эаготовки

Пруток – наиболее восстребованный вид полуфабрикатов из вольфрама, используемый как для выплавки слитков и получения монокристаллов, так и для последующей деформации с получением изделий стержневого типа и проволоки. Для формирования цилиндрических заготовок осаждение вольфрама осуществляют на вольфрамовую подложку аналогичной формы, нагреваемую непосредственным пропусканием электрического тока через нее, в реакционной камере, схематически показанной на рис. 24 а.

В работах [2,20] описано получение вольфрамовых прутков диаметром до 20 мм в реакционной камере диаметром 60 мм из нержавеющей стали, на торцах которой закреплены газораспределительные головки. В них с помощью сальниковых уплотнений устанавливали медные токоподводы с закрепленной подложкой – вольфрамовой проволокой диаметром 0,5 мм и длиной 900 мм. Газовый поток равномерно распределялся по сечению камеры. Осаждение вольфрама производили при температуре 520–540 °C и содержании в исходной газовой смеси 15 % мольн. WF₆.



Рис. 25. Зависимость силы тока(I), напряжения (U), мощности (N) от диаметра прутка и продолжительности процесса

Увеличение диаметра прутка сопровождалось соответствующим повышением расхода газовой смеси, увеличением силы электрического тока и снижением напряжения в ходе процесса. Полнота использования WF₆, производительность по вольфраму и продолжительность процесса приведены на рис. 26. В начальный период реализуется относительно низкая производительность процесса. Для ее повышения расход газовой смеси увеличивали пропорционально росту диаметра реакционной поверхности. Средняя скорость осаждения вольфрама составляла 0,35 мм/ч.



Рис. 26. Зависимость полноты использования WF₆ (∞_w) и средней производительности процесса (m) от диаметра (d) прутка и продолжительности процесса (τ)

Типичное изменение диаметра прутка по длине показано на рис. 27.



Рис. 27. Изменение диаметра прутков (d) по длине (l)

Постоянство диаметра центральной части прутка объясняется тем, что при описанном способе нагрева происходит саморегулирование процесса. Участки прутка меньшего диаметра имеют большее электрическое сопротивление и нагреваются до более высокой температуры. В результате скорость осаждения вольфрама на этих участках увеличивается.

В работе [21] осаждение вольфрама производили на вольфрамовом прутке диаметром 6,5 мм в реакционной камере диаметром

65 мм. Контрольная термопара закреплялась на поверхности исходного прутка на расстоянии 60 мм от нижнего токоподвода. Для создания хорошего сцепления между подложкой и осаждаемым вольфрамом исходный пруток нагревался в потоке водорода до температуры 720–760 °С, после чего в газовый поток вводили WF₆ до содержания 40–60% мольн. Последнее необходимо для предотвращения образования дендритов на начальном периоде, когда осаждение происходило при высокой температуре (см. рис. 12). Через 1–2 мин температуру снижали до ~ 560 °С, а содержание WF₆ в газовой фазе до 20–25 % мольн. и поддерживали на этом уровне до конца процесса. Расход газовой смеси составлял 9,0–9,6 мол/ч.



Рис. 28. Распределение температур по длине реакционной поверхности на различных стадиях процесса: 1 – d = 6,5 мм, I = 280 A; 2 – d = 6,8 мм, I = 300 A; 3 – d = 8,0 мм, I = 350 A; 4 – d = 9,0 мм, I = 400 A; 5 – d = 9,8 мм, I = 450 A; 6 – d = 10,8 мм, I = 500 A; 7 – d = 11,7 мм. I = 550 A; 8 – d = 12,5 мм, I = 600 A

Распределение температур по длине реакционной поверхности на различных стадиях процесса приведены на рис. 28. На первом этапе осаждения вольфрама после снижения температуры и концентрации WF₆ в газовой смеси поддержание температуры 560 °C в зоне контрольной термопары недопустимо, так как максимальная температура в центральной части подложки достигала 820 °C (Рис. 28, кривая 1), что сопровождается образованием дендритных осадков (Рис. 12). По-

сле осаждения первых слоев вольфрама температуру в эоне контрольной термопары следует кратковременно снижать до ~450 °C, а через 15–20 мин поднимать до 560 °C. Осаждение вольфрама в зоне максимальных температур происходит с большей скоростью. В результате после осаждения слоя вольфрама толщиной 0,5–0,7 мм электрическое сопротивление в центральной части прутка уменьшается и температура по его длине выравнивается. На основе данных, приведенных на рис. 28, разработан регламент изменения температуры в области контрольной термопары во времени (Рис. 29), который не допускал повышения температуры реакционной поверхности выше 620 °C, т.е. не допускал образования дендритов.

При получении прутков диаметром ~ 20 мм и длиной 900 мм производительность процесса составляла 0,26 кг/ч, а полнота восстановления  $WF_6 - 70\%$ .



Рис. 29. Температура (1), диаметр прутка (2), сила тока (3) в зависимости от продолжительности процесса для прутка длиной 550 мм

Низкая производительность описанного оборудования требует одновременной эксплуатации большого числа установок, что затрудняет их обслуживание и увеличивает капитальные затраты.

Повышение производительности единицы оборудования достигается при использовании многопозиционных камер, рассчитанных на одновременную обработку нескольких подложек [2]. В работе [22] представлена конструкция реакционной камеры, предназначенной для одновременного получения 5 прутковых заготовок из вольфрама. Ее принципиальная схема показана на рис. 30.



Рис. 30. Схема реакционной камеры для получения 5 цилиндрических заготовок. 1, 4 – токоподводы; 2, 5 – газораспределительные устройства; 3 – корпус; 6 – узлы крепления подложек; 7 – подложки; 8 – отверстия для ввода (вывода) газовой смеси

Корпус камеры с толщиной стенки ~ 2 мм выполнен неохлаждаемым из нержавеющей стали в виде вертикально расположенного цилиндра диаметром 110 мм с верхним и нижним фланцами, к которым крепятся газораспределительные головки, обеспечивающие равно-

мерное распределение газового потока вокруг каждой подложки. По осям головок в сальниковых уплотнениях, выполненных из фторопласта, закреплены медные токоподводы Ø 40 мм. Сальниковые уплотнения одновременно изолируют корпус камеры от токоведущих частей и позволяют установочно перемещать токовводы вдоль вертикальной оси. На токовводах монтируются неохлаждаемые узлы электрической коммутации, обеспечивающие нагрев 5 подложек прямым пропусканием тока при их последовательном соединении. Крепления подложек выполнены в составе узлов электрической коммутации и обеспечивают равномерное расположение осей подложек на окружности диаметром 60 мм. В качестве подложек использовали вольфрамовые прутки Ø6 мм и длиной 650мм. Газовую смесь подавали в камеру через верхнюю газораспределительную головку, а выводили через нижнюю. Равномерное распределение газового потока вокруг каждой подложки достигалось равномерным расположением отверстий для прохода газа на концентрически расположенных относительно поверхности подложек окружностях диаметром 35 мм.

Перед началом осаждения вольфрама подложки нагревали в токе водорода до температуры 780–880 °С, после чего устанавливали расход WF₆, обеспечивающий его содержание в газовой смеси 40–45% мольн. Через 1–2 мин после пуска гексафторида вольфрама начиналось снижение температуры, а по истечении 5–7 мин температура реакционной поверхности составляла 570 ± 10 °С и поддерживалась на этом уровне до конца процесса. Содержание WF₆ в газовой смеси составлял ~ 26,3 мол/ч. Продолжительность процесса ~7 ч.

После процесса центральные части прутков (~ 400 мм) имели практически одинаковый диаметр. Отклонение от среднего значения в пределах центральной части одного прутка не превышало  $\pm 0,1$  мм. Колебания среднего диаметра центральной части для различных прутков составляло  $\pm 0,05$  мм. Средняя скорость осаждения вольфрама составляла 0,46 мм/ч. Равномерность осаждения вольфрама по диаметру подложки иллюстрируется на рис. 31. Наибольшие различия в скорости осаждения вольфрама наблюдались на противоположных поверхностях прутков, расположенных на диаметре, совпадающем по направлению с радиусом реакционной камеры, проходящим через ось подложки. На поверхности, обращенной в сторону оси камеры, скорость осаждения на 5–7 % меньше, чем на поверхности, обращенной в сторону стенок камеры.



Рис. 31. Структура поперечного сечения комбинированного прутка с центральной частью из деформированной спеченной заготовки вольфрама, х 10

Полнота восстановления гексафторида вольфрама в описанном варианте процесса составляла ~ 66 %, а производительность по осажденному вольфраму 0, 73 кг / ч. Дополнительным преимуществом описанной камеры является снижение удельного расхода электроэнергии в ~2,4 раза по сравнению с однопозиционной камерой, что свидетельствует о наличии взаимного теплообмена между нагретыми прутками в реакционном пространстве. Ориентировочно удельный расход электроэнергии составил ~ 1,4 кВт-ч на 1 кг осажденного вольфрама.

Рекомендованные выше (табл. 5, строка 6) для практического использования параметры и показатели процесса восстановления WF₆ водородом могут быть реализованы при получении вольфрамовых прутков различного диаметра в условиях, приведенных в табл. 6.

Для достижения высокой производительности процесса (6,6 кг/ч) и приемлемой полноты целевого использования WF₆ (~ 91 %) при температурах 580–600 °C и стехиометрическом соотношении компонентов необходимо иметь 5 последовательно соединенных аппаратов, в каждом из которых размещены подложки с суммарной реакционной поверхностью 615 240 мм². Поэтому осаждение вольфрама на подложки небольшого диаметра необходимо производить в многопозиционных реакционных камерах. При увеличении диаметра подложки для получения тех же показателей процесса их число в каждой реакционной камере уменьшается (табл. 6).

Таблица б

при использовании 5 последовательно соединенных реакционных камер и размещении в каждой из них подложек со средней поверхностью осаждения  $\Pi\ell$  = 615 240 мm² (см. табл. 5, строка 6) Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения вольфрамовых прутков

Полученные заготоки. Диаметр х длина, мм Вес, кг	$\frac{13x1000}{18x2,55}$	$\frac{20x1000}{12x6,03}$	$\frac{45x1000}{6x30,52}$	$\frac{85x1000}{3x108,89}$	$\frac{200x1000}{602,9}$
Толщина осажденного слоя вольфрама, мм	2,0	3,5	12,5	20,0	57,5
Полнота использования <i>WF</i> ₆ доли	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Время, ч	3,63	6,33	22,26	35,77	105,1
Скорость осаждения вольфрама <u>мм/ч</u> КГ/ч	$\frac{0,55}{6,6}$	$\frac{0,55}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{4,7}$
Параметры процесса. Расход <i>WF</i> ₆ , кт/н Температура, °С	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{8,29}{580-600}$
Подложки. Диаметр х длина, мм Вес, кг	$\frac{9x1000}{18x1,22}$	$\frac{13x1000}{12x2,55}$	$\frac{20x1000}{6x6,03}$	$\frac{45x1000}{3x30,52}$	$\frac{85x1000}{108,89}$
Диаметр камеры, мм Число подложек	$\frac{\sim 300}{18}$	$\frac{\sim 300}{12}$	$\frac{\sim 400}{6}$	$\frac{\sim 400}{3}$	$\frac{\sim 600}{1}$
№ Л/П	-	7	ю	4	5×

Примечание. х – Средняя величина поверхности осаждения составляла  $\Pi\ell=447\;450\;\mathrm{mm^2}.$ 

После завершения процесса осаждения вольфрама часть полученных прутков подвергается деформации и используется в качестве подложки для проведения следующего процесса, а большая их часть идет на изготовление готовой продукции.

Для получения прутков большего (меньшего) диаметра время процесса увеличивается (уменьшается).

В таблице 6 (строка 5) показана возможность получения вольфрамовых прутков диаметром до 200 мм в однопозиционной реакционной камере. Площадь реакционной поверхности в этом случае меньше, чем в остальных вариантах осуществления процесса. Высокая полнота целевого использования WF₆ (91 %) достигается при пропорциональном уменьшении расхода газовой смеси, что ведет к соответствующему уменьшению производительности процесса и увеличению его продолжительности. Для нагрева прутка  $\emptyset$  200 мм до температуры 580–600 °С необходимо пропускать через него электрический ток силой ~40 кА. Процесс позволяет получать прутки большего диаметра, для чего необходим соответствующий источник питания.

Таблица 6 составлена так, чтобы показать последовательность операций, необходимых для получения первых прутков большого диаметра, когда отсутствуют подложки требуемых размеров.

Вольфрам, полученный восстановлением его газообразного гексафторида водородом, имеет характерную столбчатую структуру с зернами, вытянутыми в направлении роста, и подобно рекристаллизованному материалу, отличается повышенной хрупкостью при комнатной температуре и низкими технологическими свойствами. Повышение технологичности газофазного вольфрама достигается в результате его деформации. Прутки, полученные согласно условиям, приведенным в табл. 6, стр. 1 и 2, обычно деформируют на меньший диаметр ротационной ковкой. Прутки большего диаметра, полученные согласно условиям, приведенным в табл. 6, стр. 3–5, могут деформироваться на меньший диаметр ковкой в «обжимках» или на радиально-обжимных машинах.

Описанные выше комбинированные прутки диаметром 12–15 мм с центральной частью из деформированного спеченного вольфрама Ø 6,5 мм подвергались ротационной ковке с нагревом до температуры 1530±30 °C [23].

Уменьшение диаметра прутка за проход составляло ~ 0,5 мм. На структуре недеформированного газофазного вольфрама у подлож-

ки (рис. 32, а) виден слой толщиной ~ 60 мкм, состоящий из мелких зерен (~ 1 мкм), не имеющий какой-либо текстуры. На отдельных участках границы подложки и осажденного слоя (не более 20 %) наблюдался эпитаксиальный рост зерен газофазного вольфрама, что свидетельствует о высокой прочности сцепления осадка с подложкой. Размер столбчатых кристаллов в осадке увеличивался от центра к периферии и составлял ~ 1-2 мм в направлении роста при максимальном размере в поперечнике 0,15-0,30 мм. На рис. 32, б видно, что при степени деформации ~ 35 % исходная столбчатая структура в осажденном вольфраме заметно разрушается, но неоднородность структуры еще сохраняется. При увеличении суммарной степени деформации до 65 % во всем слое осажденного вольфрама столбчатая структура не наблюдалась (Рис. 32, в). Дальнейшая деформация приводила к расслоению материала подложки, который к этому моменту имел суммарную деформацию более 85 %. Для предотвращения расслоя материала подложки необходим рекристаллизационный отжиг при температурах 1700-1800 °С после накопления от предшествовавшего отжига суммарной степени деформации > 70 %.



Рис. 32. Микроструктура осадков газофазного вольфрама, х 50: а – исходный; б – после деформации 35 %; в – после деформации 65 %

Результаты исследования твердости по сечению комбинированного прутка приведены на рис. 33[23]. Твердость измерялась на продольных шлифах после удаления части осадка фиксированной толщины.

У недеформированного газофазного вольфрама твердость вблизи подложки составляла 430 HV и снижалась до 375 HV у внешней поверхности прутка. Более высокая твердость осадка вольфрама вблизи подложки является следствием повышенной плотности дефектов кристаллического строения слоя мелких зерен. После двухкратного
нагрева до температуры ~ 1530 °С и деформации со степенью ~ 15 % (за 2 прохода) твердость мелкозернистого слоя снижалась до 400 HV за счет его частичной рекристаллизации и релаксации внутренних напряжений. Далее, по мере накопления степени деформации осажденного вольфрама его твердость закономерно возрастала до ~ 500 HV.



Рис. 33. Изменение твердости осажденного вольфрама в направлении от подложки к периферии прутка при различных степенях деформации, *ε*, %: 1–0; 2–15; 3–35; 4–45; 5–55; 6–65

Рентгеновские исследования, результаты которых приведены в таблице 7, показали, что в исходном недеформированном осадке в направлении его роста преобладает кристаллографическая ориентация [100], что совпадает с ранее приведенной информацией [2]. Одновременно в радиальном направлении присутствует близкая к ней текстура [310].

Ковка прутка со степенью деформации ~ 15 % приводит к ослаблению текстуры [100] в радиальном направлении. После ковки со степенью деформации ~ 65 % текстура [100] исчезает. Существенной остается лишь текстура [310].

Степень	Относительная интенсивность отражений (I)				
деформации (є), %	[110]	[200]	[211]	[310]	[220]
0	0,07	10,2	0,49	3,64	0,02
15	0,12	1,87	1,57	3,11	0,28
60	0,15	0,53	1,04	1,70	0,33

Результаты рентгеновских исследований газофазного вольфрама

Следует обратить внимание на тот факт, что во всех экспериментальных работах в качестве подложек использовали вольфрамовые прутки, полученные ковкой спеченной (пористой) заготовки, т.е. часть пор и порожденных ими дефектов оставалась в полученном металле после многократных циклов осаждения вольфрама и деформации. Поэтому необходимо создать подложку, состоящую только из осажденного безпористого вольфрама, которую можно подвергнуть деформации, затем осадить вольфрам, снова подвергнуть деформации и т.д.

Заготовку из осажденного беспористого вольфрама можно отрезать от плоской заготовки, показанной на рис. 41, а. Слева и справа от подложки имеются зоны, состоящие только из осажденного вольфрама. Эти зоны можно отрезать по длине, скруглить острые углы и проковать до требуемого диаметра. Другой вариант изготовления подложки из безпористого вольфрама возможен путем осаждения слоя толщиной 8–12 мм на плоскую медную подложку и вырезки из полученной заготовки после растворения меди квадратного штабика из вольфрама достаточной длины, который можно проковать и получить подложку требуемых размеров.

Электроды на основе торированного вольфрама являются наиболее эффективным инструментом для сварки ответственных деталей. Преимущества торированного вольфрама в максимальной степени проявляются при сварке крупно-габаритных объектов (корпуса кораблей, подводных лодок, емкостей для хранения горючесмазочных материалов и т.д.), где требуется непрерывная сварка швов большой длины.

Технология изготовления электродов из торированного вольфрама предусматривает прессование прутков или штабиков из вольфрамового порошка, в котором диспергированы частицы ThO₂, предвари-

тельное их спекание при температуре 1200–1300 °С и окончательное спекание при нагреве спекаемой заготовки до 2800–3000 °С прямым пропусканием через нее электрического тока [24]. Неравномерная усадка длинномерных прессовок, которая усиливается наличием градиента температуры по сечению спекаемой заготовки, когда внутренние слои заготовки спекаются в большей степени за счет более высокой температуры, приводит к появлению микротрещин в поверхностных слоях спеченной заготовки, которые при последующей ротационной ковке могут служить очагами ее разрушения.

Для предотвращения развития трещин в поверхностных слоях заготовки при ротационной ковке в работе [25] осуществляли скрепление поверхностных частиц между собой и с центральной частью заготовки осаждением слоя плотного, более чистого и пластичного вольфрама из смеси его гексафторида с водородом. В работе использовали 200 штабиков сечением 11,5 х 11,5 мм и длиной 450 мм из производственных партий торированного вольфрама марки ВТ-50, которые показали отрицательный результат при технологическом опробовании на первой ковке.

Осаждение вольфрама осуществляли в реакционной камере, схематично показанной на рис. 24 а. Штабик (4) закреплялся в токоподводах (3) по оси камеры (1) диаметром 60 мм и длиной 700 мм. Нагрев штабика производился пропусканием через него электрического тока. Для достижения прочного сцепления наносимого покрытия с торированным вольфрамом штабик нагревался в потоке водорода до температуры 710–800 °C, затем подавался WF₆ до образования газовой смеси, содержащей  $\geq 50$  % мольн. WF₆, после чего в течение 4–5 мин температура штабика снижалась до 550 °C, а содержание WF₆ в газовой смеси уменьшалось до ~ 25 % мольн. Расход газовой смеси поддерживался ~ 8 моль/ч. Процесс осаждения вольфрама продолжался ~ 20 мин. Вес штабика увеличивался на 35–40 г., что соответствовало средней толщине покрытия ~100 мкм. Полнота использования WF₆ составляла 43–45%.

Характер осаждения вольфрама в порах различной конфигурации, присутствующих на поверхности штабика, показан на рис. 34. Во всех случаях первые два наружных слоя и частично третий слой исходного штабика надежно скрепляются между собой осажденным вольфрамом. Когда наружное отверстие поры еще не перекрыто, реагирующие компоненты имеют возможность проникать в более глубокие поры, осаждая и там скрепляющие слои вольфрама. В более глубокие слои заготовки проникает меньшее количество реагентов и образуются пленки вольфрама меньшей толщины, но нужно учитывать, что они скрепляют частицы слоев, которые во время предшествовавшего спекания находились при более высокой температуре и поэтому лучше спечены. После перекрытия пор на поверхности штабика происходит осаждение плотного слоя чистого вольфрама, толщина которого определяется продолжительностью процесса.



Рис. 34 Характер осаждения вольфрама (мелкая штриховка) в порах различной конфигурации: а – с углом раскрытия > 110°; б – с углом раскрытия 90°; в – с углом раскрытия 60°; г и д – с вертикальными стенками; е – с уменьшающимся сечением в сторону наружной поверхности штабика

Скрепление частиц периферийных слоев спеченного штабика между собой и с его центральной частью, а также создание на его поверхности оболочки из более пластичного вольфрама, способной релаксировать возникающие при ротационной ковке напряжения, позволило проковать по стандартной технологии до диаметра 3 мм все обработанные описанным способом штабики без разрушения. Полученные прутки из торированного вольфрама имели покрытие из чистого вольфрама толщиной ~15 мкм, не препятствующее их использованию в качестве сварочных электродов.

Успешность описанных экспериментов открыла возможности для создания экологически более чистых электродов для сварки на основе торированного вольфрама. Нанесение покрытия из чистого вольфрама толщиной 0,25–0,5 мм на поверхность штабика (прутка) из торированного вольфрама с последующей ротационной ковкой позволяет получить электроды для сварки с наружним покрытием толщиной  $\geq 100$  мкм из чистого вольфрама. Такие электроды не образуют радиоактивную пыль при транспортировке. Покрытие из чистого вольфрама защищает оператора от  $\propto$  и  $\beta$ -излучения, практически, полностью, а от  $\gamma$  – излучения более, чем на 80 %. Источником радиоактивного излучения остаются лишь торцы прутка и заточенный конус электрода. Размеры излучающей поверхности уменьшаются в ~ 100 раз.

Затраты на проведение дополнительной технологической операции (осаждение покрытия из чистого вольфрама) в значительной части компенсируются повышением выхода годного за счет уменьшения разрушений штабиков на ротационной ковке.

Электроды газоразрядных ламп, используемых в кинематографии, прожекторной технике, а также в других источниках света и тепловой энергии, изготавливают из торированного вольфрама. Однако существующее промышленное производство прутков из торированного вольфрама не позволяет изготавливать достаточно плотные электроды диаметром более 8 мм. В то же время для мощных дуговых ксеноновых ламп (≥ 5 квт) потребовались катоды на основе торированного вольфрама большего диаметра. Эта задача была решена осаждением слоя чистого вольфрама толщиной 3–5 мм на предварительно прокованный достаточно плотный пруток из торированного вольфрама диаметром 6–8 мм. Полученные прутки диаметром 14–18 мм подвергались ротационной ковке до требуемого диаметра. Изготовленные из таких прутков комбинированные катоды имели центральную часть из торированного вольфрама, а наружную часть – из чистого вольфрама (их прозвали «карандаши»). Описанные катоды показаны на рис. 35.

Такие катоды выполняли все необходимые функции по поддержанию электрической дуги в лампах. Наружнее покрытие из плотного чистого вольфрама в значительной степени замедляло испарение различных примесей из центральной части катода и потерю прозрачности кварцевой колбы. В результате срок службы ламп увеличивался в 2–3 раза [25].



Рис. 35. Катод газоразрядных ламп

Капилляры из вольфрама – изделия с калиброванным отверстием малого диаметра и большой длины получают осаждением вольфрама на медную проволоку соответствующего диаметра в реакционной камере, показанной на рис. 24 а [2]. Параметры процесса осаждения вольфрама подобны описанным выше [20], за исключением начальной высокотемпературной стадии. Для получения прямолинейных изделий на нижнем конце медной проволоки укрепляют небольшой груз, который натягивает ее при нагревании. После осаждения слоя вольфрама заданной толщины полученную заготовку располагают вертикально в вакуумной печи и нагревают до температуры ~ 1300 °C. Основная часть меди расплавляется и стекает вниз, образуя каплю. Оставшаяся медь испаряется. С использованием описанной методики получали вольфрамовые капиляры с отверстием Ø 0,2 мм и длиной ~ 300 мм [2], которые показаны на рис. 36.



Рис. 36. Капилляры из вольфрама с отверстием Ø 0,2 мм

## 6.2. Заготовки плоской формы

Первые плоские заготовки из вольфрама были получены осаждением на наружную поверхность нагреваемой изнутри медной шестигранной призмы. В течение 12-14 ч изготавливали пластины размерами 1,5х32х200 мм [26]. Затем формировали плоские заготовки с размерами 3,7х38х360 мм [27,28] осаждением вольфрама на внутренренней поверхности молибденовой подложки в форме четырех, шести или восьмигранной призмы длиной 460 мм. Прокатку заготовок производили в молибденовой оболочке с обкладками из нержавеющей стали при температуре 400-1200 °С со степенью деформации 10 % за проход без промежуточных отжигов [28, 29, 30]. Прокатка при температуре 600 °C сопровождалась образованием на первых проходах краевых трещин, которые, практически, не развивались на последующих стадиях деформации. При температурах 800-1200 °С заготовки деформировались без разрушения до суммарной степени деформации 95 %. Микроструктура образцов после прокатки при температуре 1200 °С с различной степенью деформации и последующего отжига при температуре 1200 °C в течение 1 ч для снятия напряжений показана на рис. 37.



Рис. 37. Микроструктура фторидного вольфрама, прокатанного при 1200 °C с различной степенью деформации ( $\varepsilon$ ) и отожженного при 1200 °C в течение 1 ч :  $a - \varepsilon = 20$  %, x 50;  $\delta - \varepsilon = 40$  %, x 75;  $B - \varepsilon = 60$  %, x 100;  $\Gamma - \varepsilon = 80$  %, x 250

Изменение температуры деформации практически не влияет на структуру полученного материала. Небольшая деформация (до 40 %) приводит к увеличению ширины зерен, но по-прежнему некоторые зерна простираются от одной поверхности листа до другой (рис. 37, б). Разрушение исходной столбчатой структуры наблюдается при суммарной степени деформации ~ 60 % (рис. 37, в). Однако для получения волокнистой структуры, характерной для деформированного состояния, необходима суммарная деформация не менее 80 % (рис. 37, г).

Изменение размеров зерна при последующих отжигах во фторидном вольфраме, прокатанном с различной степенью деформации, показано на рис. 38 [26], откуда следует, что материал этого происхождения характеризуется чрезвычайно медленным ростом зерна при температурах до 1900 °C. Даже после отжига при температуре 2350 °C в течение 1 ч вольфрам, прокатанный при 1000 °C со степенью деформации ~ 80 %, имел размер зерна ~ 55 мкм, в то время как в вольфраме порошкового происхождения после аналогичной термообработки размер зерна достигал ~ 1000 мкм [26].



Рис. 38. Диаграмма рекристаллизации фторидного вольфрама

Твердость по Виккерсу и температурный интервал рекристаллизации фторидного вольфрама показан в таблице 8 в зависимости от температуры и степени деформации при прокатке [30]. Из табл. 8 следует, что твердость вольфрама возрастает, а температура рекристаллизации снижается с увеличением степени деформации. Значения твердости для фторидного вольфрама, деформированного более, чем на 80 %, приближаются к аналогичным значениям для вольфрама, полученного методами порошковой металлургии, в то время как температура рекристаллизации фторидного вольфрама оказывается значительно выше, чем для вольфрама порошкового происхождения, который быстро рекристаллизуется при температурах 1200–1400 °С. [30]

Таблица 8.

Температура прокатки, °С	Степень (є) деформации, %	Твердость HV, МПа	Температура рекристаллизации после отжига 1 ч, °С		
			Начало	Полная	
Исходный	0	4600	2200	> 2500	
600	40	5020	2200	> 2500	
600	60	5170	2000	2500	
600	80	5170	1800	2200	
600	95	5300	1600	2200	
800	80	5170	1800	2200	
1000	80	4930	1800	2200	

Влияние температуры и степени деформации (ε) при прокатке на твердость по Виккерсу и температуру рекристаллизации фторидного вольфрама [30]

На рис. 39 показано влияние температуры отжига на изменение твердости прокатанных листов из фторидного вольфрама толщиной 0,64 мм без отжига перед прокаткой (кривая 1) и с предварительным отжигом в течение 1 ч при температурах 1800 и 2500 °C (кривые 2 и 3) [29, 30]. Если прокатанный без отжига материал не полностью рекристаллизуется при температурах 1600–1800 °C, то прокатка после предварительного отжига при температуре 2500 °C дает материал, рекристаллизующийся полностью при температуре 1200 °C. Материал, отожженный перед прокаткой при температуре 1800 °C, а ее завершение при температурах выше 2100 °C.

Влияние отжига на низкотемпературную пластичность (угол загиба до образования трещины при радиусе, равном четырем толщинам образца) и предел текучести прокатанных листов из вольфрама толщиной 0,64 мм при изгибе иллюстрируется на рис. 40 [30]. Материал, прокатанный со степенью дефориации 80 % при температуре 600 °C, характеризуется большей прочностью по сравнению материалом, прокатанным при температуре 1000 °C, при одинаковом уровне пластичности (кривые 1 и 2). Отжиг при температуре 1200 °C в течение 1 ч практически не изменяет прочностные характеристики материала, но резко повышает пластичность (кривая 3).



Рис. 39. Зависимость твердости HV листов из фторидного вольфрама, прокатанных при температуре 1000 °C со степенью деформации 80 %, от температуры отжига в течение 1 ч: 1– без отжига перед прокаткой; 2 и 3 – с предварительным отжигом в течение 1 ч при температурах 1800 и 2500 °C



Рис. 40 Зависимость допустимого угла загиба и предела текучести при изгибе от температуры испытания вольфрамовых листов, прокатанных при 600 °C (1) и 1000 °C (2–5) с последующим отжигом 1 ч при 1200 °C (3), 1600 °C (4) и 2100 °C (5).

Дальнейшее повышение температуры отжига (кривые 4 и 5) сопровождается снижением прочностных характеристик и ухудшением пластичности [26, 30].

Отжиг при температуре 1100–1200 °С рекомендуется также для снятия внутренних напряжений в фольге толщиной 50–55 мкм, полученной прокаткой исходных заготовок толщиной 7–8 мм [31].

В работе [19] описано осаждение вольфрама толщиной ~11,5 мм на 4 вольфрамовых подложки с размерами 2х40х500 мм, которые были получены горячей прокаткой заготовки из спеченного порошка в продольном направлении. Реакционная камера представляла собой параллепипед с габаритами 150х500х700 мм. Размещенные в ней подложки нагревались до ~550 °С пропусканием через них электрического тока при последовательном соединении. Газовая смесь содержала ~22 % мольн. WF₆. В результате были получены комбинированные заготовки в виде сутунки с размерами ~25 x 65 x 500 мм, поперечное сечение которых показано на рис. 41 а. На рис. 41, б приведена микроструктура заготовки, на которой видны структура подложки и осажденный слой вольфрама с характерной столбчатой структурой.

Равномерность осаждения вольфрама по длине подложки при нагреве ее пропусканием тока достигается благодаря тому, что участки с меньшим сечением, имеющие большее электросопротивление, нагреваются до более высокой температуры, что обеспечивает большую скорость осаждения вольфрама в этой зоне.



Рис. 41. Макроструктура (а) и микроструктура (б) комбинированной заготовки (сутунки)

Прокатка полученных заготовок, нагретых до температуры 1500 °С, производилась в направлении перпендикулярном направлению прокатки подложки. Степень деформации на первом проходе до-

стигала 38-45%. На последующих проходах степень деформации варьировалась от 20 до 25%.

На рис. 42 видно, что характерная для осажденного вольфрама столбчатая структура разрушалась при достижении суммарной степени деформации 60–65 %.



Рис. 42. Микроструктура комбинированной сутунки из вольфрама после суммарного обжатия 62 %

После достижения суммарной степени деформации 75–78 % и полу-часового отжига при температуре 1200 °С в слое осажденного вольфрама формируется полностью рекристаллизованная структура (Рис. 43), в то время как в подложке сохраняется структура, характерная для деформированного состояния.



Рис. 43. Микроструктура проката для изготовления анодов рентгеновских трубок (после отжига при 1200 °C, 30 мин), полученного из комбинированной заготовки после деформации (ε = 75–78%)

Описанные комбинированные заготовки из вольфрама прокатывались до толщины 4,5–5 мм. Из них формировались методом горячей штамповки вращающиеся аноды для серийно выпускаемых рентгеновских трубок. На рис. 44 показана фотография фрагмента исходной плоской заготовки и анод, сформованный из прокатанного вольфрама. Комплексные испытания таких анодов (после шлифовки) в условиях жесткого термоциклирования, когда температура за 3–4 сек изменялась от 400 до 3000 °C, и при наличии высоких растягивающих радиальных напряжений показали увеличение их работоспособности более, чем в 3,5 раза по сравнению с анодами из спеченного вольфрама. Обнаружена также способность такого комбинированного материала препятствовать распространению трещин вследствии наличия внутри него слоев с различной структурой. Аноды с несколькими трещинами сохраняли работоспособность [19].



Рис. 44. Фрагмент исходной плоской заготовки и заготовка вращающегося анода рентгеновской трубки, сформованная из прокатанного вольфрама

Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения заготовок плоской формы при использовании 5 последовательно соединенных реакционных камер и размещении в каждой из них подложек со средней поверхностью осаждения 615 240 мм² (как следует из таблицы 5, строка 6) приведены в табл. 9.

Из заготовок, полученных подобно описанному в п. 1 и 2 табл. 9, возможно изготовление крупно-габаритных мишеней для оснащения высокопроизводительных установок магнетронного распыления вольфрама. Задача может решаться с использованием дополнительной пластической деформации заготовки или без нее. Таблица 9

Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения заготовок плоской формы из вольфрама при использовании 5 последовательно соединенных реакционных камер и размещении в них подложек со средней поверхностью осаждения  $\Pi \ell = 615240$  мм² (см. табл. 5, строка 6)

Полученные заготовки. Размеры, мм Вес, кг	$\frac{48 \times 306 \times 1000}{282}$	$\frac{24 \times 307 \times 1000}{141,4}$	$\frac{27 \times 75 \times 1000}{4 \times 38,9}$	$\frac{21,5\times59,5\times500}{10\times12,3}$
Толщина осажденного слоя воль- фрама, мм	23	11	12,5	9,75
Полнота использования WF ₆ , доли	16,0	16,0	16,0	0,91
Время, ч	41,2	19,8	22,4	17,4
Скорость осаждения вольфрама, кг/ч	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$
Параметры процесса. Расход WF ₆ .кг/ч Температура, °С	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$
Подложки. Размеры, мм Вес, кг	$\frac{2 \times 260 \times 1000}{10,0}$	$\frac{2\times285\times1000}{10,9}$	$\frac{2\times50\times1000}{4\times1,9}$	$\frac{2 \times 40 \times 500}{10 \times 0,77}$
Число подложек в камере	-	-	4	10
<u>М</u> о П/П	-	7	3	4

Заготовки, полученные по п. 3 табл. 9, предназначены, в основном, для прокатки и получения крупногабаритных листов. Заготовки, полученные по п. 4 табл. 9, с использованием реакционной камеры, схематически показанной на рис. 45, удобны для прокатки и ковки. Для получения заготовок с большим (меньшим) сечением продолжительность процесса увеличивается (уменьшается). Аналогично могут производиться заготовки других размеров, в том числе и более крупные.



Рис. 45. Схема реакционной камеры для получения 10 пластин. 1 – корпус; 2 – подложка; 3 – токоподвод

Как и при производстве прутковых заготовок может возникнуть необходимость использования беспористой подложки, полученной путем осаждения вольфрама из смеси  $WF_6$  с водородом. Как будет описано ниже осаждение достаточно толстого слоя вольфрама (15–20 мм) на трубную или тигельную подложку из меди, имеющую форму многогранника позволяет после соответствующей разрезки и удаления меди получить плоские заготовки из осажденного вольфрама для прокатки.

## 6.3. Трубы и трубчатые изделия

Получение вакуумноплотных труб из вольфрама восстановлением его гексафторида водородом являлось наиболее популярной темой исследований, проводившихся в период с 1961 по 1973 г.г. Изучались процессы осаждения вольфрама на внутренней и наружной поверхности медной трубы (подложки), проводившиеся при различных давлениях и составах газовой смеси. Анализ результатов этих работ [2] показал, что наиболее перспективным техническим решением является осаждение вольфрама требуемой толщины на наружной поверхности медной трубки при атмосферном давлении. После удаления медной подложки получается вольфрамовая труба с качеством внутренней поверхности, эквивалентным наружной поверхности исходной медной подложки, т.е. требуемое качество внутренней поверхности формируемой вольфрамовой трубы можно достичь без дополнителной обработки за счет соответствующей подготовки наружной поверхности медной трубы (подложки). Наружная поверхность труднообрабатываемой вольфрамовой трубы при необходимости может быть доведена до требуемого качества обработкой известными методами (шлифование, осторожное точение, электрохимическая обработка и т.д.). Обстоятельные исследования процесса формирования вольфрамовых труб из смеси WF₆ с водородом были проведены в работе [32].



Рис. 46. Зависимость полноты использования WF₆ (1) и скорости осаждения вольфрама (2) от расхода газовой смеси для реакционной камеры Ø 56 мм с подложкой Ø 6 мм, длиной 1050 мм

Осаждение вольфрама на наружной поверхности медной трубки (подложки) осуществляли в вертикально расположенной реакционной камере, схематически показанной на рис. 24, б. Для нагрева подложки диаметром 6–30 мм использовались нихромовые прутки с керамическими изоляторами. Медные трубы диаметром более 30 мм нагревались спиральными нагревателями. Процессы проводили при температурах 550–600 °С и содержании WF₆ в газовой смеси 15–20% мольн., что обеспечивало получение плотных осадков (см. рис. 12). Типичный характер изменения полноты восстановления WF₆ (кривая 1) и скорости осаждения вольфрама (кривая 2) в зависимости от расхода газовой смеси при диаметре подложки 6 мм и ее длине 1050 мм, расположенной по оси реакционной камеры описанной конструкции  $\emptyset$  56 мм, приведены на рис. 46.

Увеличение расхода газовой смеси до критического значения (~ 7 моль/ч) незначительно изменяет полноту использования WF₆ и сопровождается, практически, линейным ростом скорости осаждения вольфрама. При расходе газовой смеси более критического значения наблюдается резкое снижение полноты использования WF₆, а скорость осаждения вольфрама возрастает незначительно. Такие зависимости связаны с наличием конвекционного потока газов в реакционной камере (на рис. 24, а показан стрелками), возникающего из-за различия температур между горячей подложкой и относительно холодными стенками. При вводе газовой смеси сверху реакционой камеры со скоростью меньшей критического значения исходная смесь разбавляется и увлекается конвекционным потоком к наружной стенке реакционной камеры. Внизу часть ее выходит из камеры, а оставшаяся часть попадает в восходящую ветвь конвекционного потока и вступает в непосредственный контакт с нагретой подложкой. Содержание WF₆ в нисходящей ветви пополняется за счет поступления исходной смеси. Из восходящей ветви WF₆ расходуется на осаждение вольфрама. Возникающий таким образом градиент концетраций по сечению камеры создает поток WF₆ к поверхности осаждения. В этих условиях увеличение расхода исходной газовой смеси повышает содержание WF₆ в нисходящей ветви конвекционного потока и интенсифицирует доставку реагентов к реакционной поверхности, что приводит к линейному росту скорости процесса. Время пребывания газовой смеси в реакционной камере, определяемое скоростью конвекционного потока, меняется мало, поэтому полнота использования WF₆ уменьшается незначительно.

При вводе газовой смеси сверху со скоростью большей критического значения конвекционный поток подавляется. Время пребывания газовой смеси в реакционной камере изменяется обратно пропорционально расходу газа, в результате чего резко снижается полнота использования  $WF_6$ . При больших расходах газовой смеси содержание  $WF_6$  в реакционной камере приближается к составу газа в смесителе, и скорость осаждения вольфрама меняется незначительно.

Как следует из рис. 46, процесс осаждения вольфрама целесообразно проводить при расходе газовой смеси ~ 0,8 от критического значения, что обеспечивает наиболее благоприятное сочетание производительности процесса и полноты использования  $WF_6$ . Оптимальные расходы газовой смеси, определенные для осаждения вольфрама на подложках различного диаметра, размещенных в реакционных камерах диаметром 56 и 110 мм, можно выразить уравнением;

$$q_{ont.} = 1,05 d (1 - \frac{d}{D})$$

где q_{опт.} – оптимальный расход газовой смеси, моль / ч; d – диаметр подложки, мм; D – диаметр реакционной камеры, мм.

Влияние длины реакционной поверхности на полноту использования  $WF_6$ , определенное в камере диаметром 56 мм с использованием подложки диаметром 10 мм при расходе исходной газовой смеси 8 моль/ч, показано на рис. 47.



Рис. 47. Зависимость полноты использования  $WF_6$  от длины реакционной поверхности (D = 56 мм; d = 10 мм; q_{опт} = 8 моль/ч)

Оптимальный расход газовой смеси обеспечивает достижение полноты использования  $WF_6 \sim 90$  % при длине реакционной поверхности 1050 мм. Дальнейшее увеличение длины реакционной поверхности будет сопровождаться незначительным повышением полноты использования  $WF_6$ .

Равномерность осаждения вольфрама по диаметру подложки обеспечивается равномерным распеделением газового потока по сечению реакционной камеры с помощью газораспределительных устройств. Достижение равномерности осаждения вольфрама по длине подложки обеспечивалось за счет использования вышеописанного конвекционного потока, возникающего при наличии разницы температур подложки и стенок реакционной камеры (на рис. 24, а показан стрелками).

При вводе газовой смеси в реакционную камеру сверху с оптимальной скоростью доставка реагирующих компонентов к поверхности осаждения осуществляется двумя путями: восходящей ветвью конвекционного потока и процессами массообмена из его нисходящей ветви в восходящую ветвь. В верхнюю часть реакционной камеры за счет восходящей ветви конвекционного потока поступает обедненная газовая смесь, содержащая, в основном, фтористый водород, а исходная газовая смесь оттесняется в нисходящую ветвь конвекционного потока. Высокая концентрация WF₆ и H₂ в верхней части нисходящей ветви конвекционного потока и низкая их концентрация в восходящей его ветви создают условия для диффузии реагирующих компонентов в направлении поверхности осаждения вольфрама, которая имеет максимальную скорость вверху и замедляется при движении вниз в результате уменьшения разницы концентраций в нисходящей и восходящей ветвях конвекционного потока. Внизу реакционной камеры концентрации реагирующих веществ в нисходящей и восходящей ветвях мало отличаются и доставка их к поверхности осаждения осуществляется главным образом восходящей ветвью конвекционного потока. Скорость этого процесса уменьшается в направлении снизу-вверх за счет расхода реагентов на осаждение вольфрама. Совокупность двух способов доставки реагентов к поверхности осаждения, интенсивность которых противоположно изменяется по высоте камеры, позволяет при подаче газа сверху получать сравнительно равномерные распределения вольфрама по длине подложки (Рис. 48, кривая 1).

При вводе газовой смеси в реакционную камеру снизу она увлекается конвекционным потоком к нагретой подложке. В этом случае доставка

реагирующих компонентов в зону реакции осуществляется только восходящей ветвью конвекционного потока. Характерные распределения вольфрама по длине подложки, показаны на рис. 48 (кривые 2).

Сопоставляя распределения вольфрама по длине подложки при пропускании газовой смеси сверху вниз и снизу вверх, легко заметить, что в первом случае толщина осадка убывает, а во втором – возрастает в направлении сверху вниз. Это позволило значительно повысить равномерность осаждения вольфрама благодаря тому, что сначала 60–80 % газовой смеси пропускалось в направлении сверху вниз, а затем направление движения газовой смеси было изменено на противоположное и остальные 40–20 % газовой смеси пропускались в направлении сверху вниз, а затем направление движения газовой смеси было изменено на противоположное и остальные 40–20 % газовой смеси пропускались в направлении сверху внизу вверх (рис. 48, кривые 3).



Рис. 48 Распределение вольфрама по длине подложки диаметром 10 мм (а), 20 мм (б), 40 мм (в) в реакционной камере диаметром 110 мм при движении газовой смеси: 1 – сверху вниз; 2 – снизу вверх; 3 – при изменении направления движения.

На рис. 49 приведены зависимости полноты восстановления  $WF_6$  от диаметра подложек длиной 1050 мм при использовании оптимального расхода газовой смеси, реакционных камер разного размера и различных схем движения газа. Из сопоставления кривых 1 и 2 следует, что в камере меньшего диаметра достигается большая эффективность процесса, что является следствием более интенсивного массообмена между нисходящим и восходящим потоками в камере, обусловленного более высоким градиентом концентраций реагентов, в результате чего к точке отбора газа внизу реакционной камеры меньшего диаметра поступает смесь с меньшим содержанием  $WF_6$ . Аналогично объясняется рост полноты использования  $WF_6$  с увеличением диаметра подложки.

Большая полнота восстановления  $WF_6$  при пропускании газовой смеси в направлении снизу вверх (кривая 4) объясняется тем, что отбор газа вверху камеры происходит из потока, находившегося в непосредственном контакте с реакционной поверхностью. Кривая 3 на рис. 49 логично занимает промежуточное положение между кривыми 4 и 2. Из описанного следует, что процесс восстановления  $WF_6$  водородом обеспечивает получение вольфрамовых труб различного диаметра с достаточно равномерной стенкой на длине ~ 1000 мм при линейной скорости осаждения вольфрама 0,26-0,3 мм/ч и полноте использования  $WF_6$  80–90 %.



Рис. 49. Зависимость полноты восстановления WF₆ от диаметра подложки: 1, 2 – при движении газовой смеси сверху вниз в камерах Ø 56 мм и Ø 110 мм, соответственно; 3 – при изменении направления движения газовой смеси в процессе; 4 – при движении газовой смеси снизу вверх в камере Ø 110 мм

На основе изложенной информации в 1969–1971 гг было организовано опытно-промышленное производство труб из вольфрама диаметром от 6 до 60 мм с использованием технологической цепочки, включавшей синтез гексафторида вольфрама, его восстановление водородом на наружной поверхности медных труб и растворение меди в азотной кислоте. При необходимости наружняя поверхность труб шлифовалась. Объем выпуска вольфрамовых труб составлял ~1000 кг в год. Фотографии нешлифованных труб показаны на рис. 50, а после шлифовки на рис. 51.



Рис. 50. Трубы вольфрамовые (нешлифованные)



Рис. 51. Трубы вольфрамовые (шлифованные)

При изготовлении прецизионных труб необходимо учитывать различие в абсолютных размерах внутреннего диаметра вольфрамовой трубы и наружного диаметра подложки, вызванное различием температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и медной подложки. Точный диаметр трубки, прилегающий к поверхности подложки, после осаждения вольфрама и охлаждения, можно рассчитать по уравнению [2]:

 $\mathbf{d}_{\mathrm{w}} = \mathbf{d}_{\mathrm{Cu}} \left[ 1 + (\boldsymbol{\infty}_{\mathrm{Cu}} - \boldsymbol{\infty}_{\mathrm{w}}) \mathbf{t} \right]$ 

где  $d_w$  и  $d_{Cu}$  – соответственно, диаметры вольфрамовой трубки и медной подложки;  $\infty_w$  и  $\infty_{Cu}$  – соответственно, температурные коэффициенты линейного расширения вольфрама и меди; t – температура осаждения вольфрама, °C.

Если подложке придать форму многогранника, то в результате осаждения вольфрама будет получена труба соответствующей формы (рис. 52), а после осаждения слоя вольфрама толщиной 15–20 мм, соответствующей разрезки и удаления меди можно получить плоские беспористые заготовки для последующей прокатки и получения беспористой подложки, необходимой для формирования качественных заготовок плоской формы, как это описано в предыдущем разделе.



Рис. 52 Профильные трубы из вольфрама и труба переменного сечения по длине

Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения труб и трубных заготовок при использовании 5 последовательно соединенных реакционных камер и размещении в каждой из них подложек со средней поверхностью осаждения 615 240 мм² (как следует из таблицы 5, строка 6) приведены в табл. 10 [11]. Для получения большей (меньшей) толщины стенки продолжительность процесса увеличивается (уменьшается).

Рекомендуемые параметры и показатели процессов получения труб и трубных заготовок из вольфрама при использовании 5 последовательно соединенных реакционных камер и размещении в них подложек со средней поверхностью осаждения  $\Pi \ell = 615240$  мм² (см. табл. 5, строка 6)

Полученные заготовки. диаметр х длина, мм Вес, кг	$\frac{202x1000}{71}$	$\frac{43,4x1000}{5x10}$	$\frac{11,8x1000}{18x0,6}$
Толщина осажденного слоя вольфрама мм	9	4,2	6'0
Полнота ис- пользования WF ₆ доли	0,91	0,91	0,91
Время, ч	10,8	7,5	1,6
Скорость осаждения вольфрама <u>мм/ч</u> КГ/ч	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$	$\frac{0,56}{6,6}$
Параметры процесса. Расход WF6, кг/ч Температура, °С	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$	$\frac{11,74}{580-600}$
Подложки. диаметр, мм длина, мм	$\frac{190}{1000}$	$\frac{35}{1000}$	$\frac{10}{1000}$
Диаметр камеры, мм Число подложек	<u>600</u> 1	400 5	$\frac{300}{18}$
Me П/П	1	7	3

Таблица 10

Приведенные примеры показывают возможность производить вольфрамовые трубы диаметром более 200 мм и длиной ~ 1 м с приемлемыми технико-экономическими показателями. Однако необходимо отметить, что нет принципиальных ограничений для получения труб значительно больших размеров.

Размещение на расположенной по оси реакционной камеры медной или стальной трубе, нескольких медных подложек с более сложной конфигурацией наружной поверхности позволяет получать одновременно несколько вольфрамовых сопел (рис. 53), камер сгорания с двумя критическими сечениями (рис. 54), распылителей, форсунок (рис. 55) и т.д.



Рис. 53. Сопла из вольфрама



Рис. 54. Камера сгорания из вольфрама



Рис. 55. Форсунки и распылители из вольфрама

Аналогично можно производить другие изделия сложной формы из вольфрама (рис. 56 и 57).



Рис 56. Вольфрамовые изделия сложной конфигурации

По оценкам, сделанным в работе [33], себестоимость вольфрамовых труб  $\emptyset$  40 х 7,5 мм и  $\emptyset$  18 х 0,75 мм, изготовленных восстановлением WF₆ водородом составляет, соответственно, 68 и 31 % от стоимости деформированных труб, аналогичных размеров из плавленного вольфрама и вольфрама порошкового происхождения.

Однако такие трубы имеют столбчатую структуру и характеризуются относительно невысокими прочностными характеристиками. В работе [2,] описано получение слоистого осадка вольфрама. В результате были получены мелкозернистые осадки с повышенной 98 прочностью, однако в них происходила интенсивная рекристаллизация вольфрама при нагреве до температуры ~1800 °C и достигнутые преимущества терялись [38].



Рис. 57. Контейнер с резьбой и перфорированная труба из вольфрама

В работе [33] описано получение деформированных труб из фторидного вольфрама, характеризующихся более высокими прочностными характеристиками. Исходную заготовку получали осаждением вольфрама на внутренней поверхности трубчатой оболочки из сплава TZM с внутренним диаметром 30 мм. Толщина осажденного вольфрамового слоя составляла ~4,15 мм.

Перед высокотемпературным прессованием наружный диаметр заготовки с оболочкой составлял ~75 мм. Прессование осуществляли при температуре 1700–1760 °С с вытяжкой 7,4–8.1. В результате получали вольфрамовые заготовки  $\emptyset$  20 х 0,75 мм, которые отжигали при температуре 1200 °С в течение 20 мин и затем подвергали волочению при температуре 700 °С по следующему маршруту:  $\emptyset$  19,7 х 0,56 мм,  $\emptyset$  19,0 х 0,43 мм,  $\emptyset$  18,5 х 0,33 мм. После этого снова проводили отжиг при тех же условиях и волочение до  $\emptyset$  18 х 0,25 мм. После волочения вольфрам имел типичную структуру деформированного материала, в котором происходила частичная рекристаллизация уже при 1200 °С в течение 20 мин, а полная рекристаллизация завершалась при 2000 °С в течение часа.

В работе [34] исходную трубную заготовку  $\emptyset$  60 х 10 мм получали осаждением вольфрама на наружную поверхность медной под-

ложки по описанной выше методике [32]. После удаления подложки заготовки прессовали с наполнителем при температуре 1760–1800 °С на трубу Ø 30 х 5 мм, которую разрезали на мерные заготовки и отжига-ли при 1600 °С в течение 0,5 ч. После отжига заготовки повторно прессовали при 1200 °С в оболочке из малоуглеродистой стали на жесткой оправке – игле на трубу Ø 17 х 1,5 мм. Прессованные трубы прокатывали на стане XПТР при температурах 650 – 450 °С по маршруту: Ø 16,0 х 1,1 мм, Ø 15,2 х 0,8 мм, Ø 14,5 х 0,55 мм, Ø 14 х 0,4 мм. Для характеристики пластичности прессованных труб, кроме сведений, приведенных на рис. 72 (кривые 4), измеряли относительное изменение диаметра кольцевых образцов при сплющивании (d₀ – d_k) / d₀, где d₀ и d_k – диаметр кольца в направлении сплющивания до и после испытаний. Результаты испытаний при различных температурах (t) приведены ниже:

t, °C 200 300 400 500 600 700 800 900  $\frac{d_{0-d_k}}{d_0}$  0,04 0,20 0,50 0,67 0,67 0,69 0,70 0,70

Представленные данные показывают, что деформированный вольфрам имеет значимую пластичность уже при температуре 300 °C, а при температуре выше 400 °C он становится достаточно технологичным.

Из представленной информации следует, что деформированный фторидный вольфрам обладает повышенными технологическими свойствами при температурах до 1600 °C. При нагревании деформированного вольфрама выше 1650 °C он быстро рекристаллизуется и теряет свои свойства. Осажденный вольфрам со столбчатой структурой после удаления первоначального мелкозернистого слоя сохраняет свою структуру вплоть до 2500 °C [2, 38] и поэтому имеет более высокие прочностные свойства по сравнению с рекристаллизованным материалом.

## 6.4. Тигли

Для получения тиглей используют реакционную камеру, схематически показанную на рис. 24 с. Вольфрам осаждается на наружной поверхности тонкостенной медной подложки соответствующей формы, внутри которой размещается нагреватель. Качество наружной поверхности подложки определяет качество внутренней поверхности получаемого тигля из вольфрама. В работе [35] описано получение 4 типоразмеров вольфрамовых тиглей диаметром 30–190 мм. Принципиальная схема использованных реакционных камер показана на рис. 58. Водоохлаждаемый корпус камеры выполнен из нержавеющей стали. Соотношение диаметров корпуса (D) и внешнего диаметра вольфрамового тигля  $(d_W^{\rm H})$ приведено ниже:



Рис. 58. Схема реакционной камеры для получения тиглей из вольфрама. 1 – верхняя крышка; 2 – верхнее газораспределительное устойство»; 3 – корпус; 4 – вольфрамовый тигель; 5 – подложка; 6 – оправка – пьедестал; 7 – нагреватель; 8 – нижнее газораспределительное устройство; 9 – нижняя крышка

На верхней крышке реакционной камеры смонтировано газораспределительное устройство для подачи газовой смеси, состоящее из нескольких дисков с отверстиями, смещенными по отношению к отверстиям, расположенным на предыдущем диске. Отверстия располагались равномерно вокруг подложки, что обеспечивало равномерное распределение газового потока вокруг нее. При получении тиглей диаметром более 100 мм вокруг оси подложки располагались дополнительные отверстия, обеспечивавшие поступление достаточного количества газовой смеси в зону плоской части подложки. На нижней крышке реакционной камеры по ее оси монтировалась оправка – пьедестал для установки подложки и газораспределительное устройство для вывода газовой смеси из камеры. Чтобы не нарушать симметрию газовых потоков выходные отверстия располагались равномерно вокруг оправки – пьедестала. Оправка представляла собой цилиндрический, установленный дном вверх стакан из нержавеющей стали. Благодаря фланцевому сочленению оправки с нижней крышкой имелась возможность использовать сменные оправки различного диаметра. Внутри оправки размещался нихромовый нагреватель, конструкция которого обеспечивала равномерную температуру на поверхности подложки.

Подложки изготавливали из нержавеющей стали, меди или латуни. Чем выше класс обработки поверхности подложки, тем выше класс внутренней поверхности получаемого вольфрамового тигля. Кроме того, при более высоком классе обработки поверхности подложки возможно ее многократное использование, так как после охлаждения она легко извлекается из тигля вследствие разных значений температурного коэффициента линейного расширения вольфрама и меди (латуни, стали).

Для предотвращения образования в процессе осаждения вольфрама бурта (рис. 59 а) на стыке цилиндрической стенки и плоского дна подложки, который возникает в результате лучшей доставки реагирующих компонентов к выступающей кромке, рекомендуется в этом месте сделать скругление радиусом не менее 10–15 мм. При достаточном радиусе перехода от дна к боковой поверхности подложки бурт не образуется (рис. 59 б). Кроме того, описанное скругление предотвращает образование трещин в готовом тигле.



Рис. 59. Влияние профиля подложки на конфигурацию тигля. а – подложка без скругления перехода от дна к боковой поверхности; б – подложка со скругленным переходом от дна к боковой поверхности

Осаждение вольфрама проводили при температуре ~ 560 °С и содержании WF₆ в газовой смеси 27–30 % мольн. Расход газовой смеси при формировании тиглей с наружним диаметром 180 мм и высотой 230 мм составлял ~ 3,4 кг/ч. Полнота восстановления WF₆ в рассматриваемом варианте процесса достигала 58 %, производительность по вольфраму ~ 1,2 кг/ч. Средняя скорость осаждения вольфрама составляла ~ 0,48 мм/ч. Были изготовлены тигли диаметром 180–190 мм с максимальной толщиной стенки и дна до 18 мм.

После завершения процесса подложку с осажденным на ней слоем вольфрама извлекали из реакционной камеры. Сформированный тигель снимали с подложки или подложку растворяли.

Фотографии тиглей различного диаметра показаны на рис. 60.



Рис. 60. Вольфрамовые тигли различных профилей

Внутренняя поверхность тигля полностью соответствовала чистоте наружной поверхности подложки, а наружная поверхность, как правило, имела кристаллическую огранку. Качество наружной поверхности тигля зависило от соблюдения правильного соотношения между температурой осаждения и составом газовой смеси, вытекающим из рис. 12. В случае нарушения соотношения указанных параметров качество наружной поверхности ухушалось, что выражалось в росте дендритов и глобулярных образований. Резкие колебания температуры в начале процесса иногда приводили к растрескиванию только что образовавшегося тонкого высоконапряженного осадка изза различия температурных коэффициентов линейного расширения вольфрама и материала подложки. В некоторых случаях тонкие слои вольфрама завертывались в виде лепестков. В этом случае требовалась обработка внутренней поверхности тигля.

Согласно заявки Японии на патент [36] рекомендуется сначала на наружной поверхности нагретой медной подложки осадить слой вольфрама толщиной ~ 0,5 мм, затем растворить подложку и отжечь вольфрамовую форму в вакууме, после чего осаждать на эту форму слой вольфрама требуемой толщины. Этот прием позволяет получать готовые изделия без первоначального дефектного слоя. Однако, он, практически, неприменим при формировании тиглей большого диаметра.

В работе [37] описано получение вольфрамовых тиглей с наружним диаметром 200 мм, высотой 300 мм, толщиной боковой стенки ~ 7 мм, толщиной дна 20-25 мм и углом наклона внутренней поверхности боковой стенки тигля 1–1,5°. Для получения тиглей, у которых толщина дна в ~ 3 раза превышает толщину боковых стенок, потребовалось установить подложку дном вниз. Процесс осаждения вольфрама проводили на наружной поверхности медной подложки при температуре 500-650 °C. На первом этапе газовую смесь подавали снизу вверх перпендикулярно поверхности дна подложки через перфорированное распределительное устройство, расположенное в центре нижней крышки реакционной камеры. Содержание WF₆ в газовой смеси составляло ~ 45 % мольн., при этом полнота его восстановления не могла превышать 35 %. Затем в течение 3 ч содержание WF₆ в газовой смеси постепенно снижали до ~ 35 % мольн., а полноту его восстановления повышали до ~ 50 %. В течение последующих 12 ч содержание WF₆ в газовой смеси снижали до ~ 30 % мольн., а полноту его восстановления повышали до ~ 55%. Общий расход газовой смеси увеличивали от 400 до 750 л/ч (что соответствует 17,8-33,5 моль/ч), т.е. расход WF₆ изменялся от 1,6 до 3,0 кг/ч.

После осаждения 30-32 кг вольфрама изменяли направление подачи газовой смеси в реакционную камеру. Газ подавался сверху вниз параллельно формируемым стенкам тигля. Содержание  $WF_6$  в смеси составляло ~ 30 % мольн., а полнота его восстановления равна ~ 55 %.

Общая продолжительность процесса осаждения составляла 60– 65 ч, общий вес осажденного вольфрама равнялся ~ 65 кг. Расход WF₆ – 195–200 кг. После механической обработки и удаления подложки вес готового тигля составлял в среднем ~ 45 кг. Структура вольфрамовых тиглей, полученных по описанной технологии приведена на рис. 61, где отчетливо видны границы между слоями вольфрама, полученными на различных этапах процесса.



Рис. 61. Микроструктура вольфрамового тигля [37]

Наличие границ между слоями вольфрама может быть полезным при эксплуатации тиглей.

На выходе после описанного выше процесса восстановления  $WF_6$  водородом образуется ~ 130 кг смеси HF + WF₆, в которой среднее содержание WF₆ составляло 45–50 % масс. Эту смесь улавливали в конденсаторах, охлаждаемых жидким азотом, затем конденсаторы переворачивали, выдерживали 24 ч при температуре 15 °C. После расплавления и расслоения смеси сливали нижний слой гексафторида вольфрама с небольшим содержанием растворенного в нем HF. Этот продукт подвергали ректификации и направляли на восстановление WF₆ водородом.

Согласно описанному способу были изготовлены опытные партии вольфрамовых тиглей, испытания которых показали, что качество выращиваемых в них монокристаллов лейкосапфира превосходит качество аналогичной продукции, полученной с использованием тиглей, изготовленных методами порошковой металлургии [37].



Рис. 62. Зависимость полноты восстановления WF6 (∞, доли) (1,2) и производительности ( М, кг/ч) (3, 4) от расхода газовой смеси (q⁰, моль/ч) при температуре 580 °C: 1, 3 – для одного аппарата; 2, 4 – для двух аппаратов

В работе [4] проведена оценка наиболее важных характеристик процесса формирования крупногабаритных тиглей осаждением вольфрама из смеси его гексафторида с водородом при стехиометрическом соотношении компонентов в зависимости от условий его осуществления. На рис. 62 показано изменение полноты восстановления  $WF_6(x)$  и производительности (М) в зависимости от расхода газовой смеси (q⁰) для осаждения вольфрама на подложку тигельной формы Ø 300 мм и длиной 550 мм при средней температуре 580 °C [4]. Из рис. 62 видно, что для 1 аппарата при расходе газовой смеси 66,7 моль/ч достигается полнота восстановления  $WF_6 \propto = 0.8$ , и производительность 2,45 кг/ч, что соответствует скорости осаждения вольфрама V ~ 0,21 мм/ч. Более высокая производительность процесса 5 кг/ч (V ~ 0,43 мм/ч) наблюдается при расходе газовой смеси 180 моль/ч, но полнота восстановления WF₆ снижается до  $\infty = 0.6$ . 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 % газа направление его движения изменяется (сначала газ подается во второй аппарат, а из него – в первый). Таким путем при  $\infty = 0.8$  можно увеличить производительность процесса до 4.9 кг/ч при увеличении расхода газовой смеси до 133,5 моль/ч. Для получения 2 тиглей с толщиной стенки 12 мм необходимо ~ 57,5 часов.

Из аналогичных расчетов для смесей с избытком водорода при  $N_{WF_6}^0 = 0,2$  и  $N_{WF_6}^0 = 0,15$  с учетом допустимого интервала температур (т.е. при сохранении качества осадка) [см. рис. 12], следует, что производительность процесса при стехиометрическом соотношении компонентов выше в 1,4 и 2,1 раза, соответственно [4].

Описанные в табл. 5 (стр. 6) параметры и показатели процесса реализуются при осаждении вольфрама толщиной 12 мм на такую же подложку. Из описанной технологической цепочки через каждые 21,7 ч извлекается тигельная заготовка весом 143 кг.



Рис. 63. Тигельная сборка после осаждения вольфрама

Внешний вид тигельной сборки после осаждения вольфрама показан на рис. 63. В верхней части находится подложка (средний диаметр 320 мм, высота 460 мм) с вольфрамовым осадком. Центральная часть представляет собой вспомогательный экран, предотвращающий осаждение вольфрама на внутренней поверхности подложки и пьедестале, на котором размещена подложка. Верхний край вспомогательного экрана крепится на подложке, поэтому толщина вольфрамового слоя на экране в этой зоне примерно такая же, как на подложке. В нижней части вспомогателного экрана толщина осажденного вольфрама в ~ 10 раз меньше. Поэтому первый разрез производится в нижней части вспомогательного экрана. Затем снимается с пьедестала подложка с оставшейся частью вспомогательного экрана и осажденным на них вольфрамом. Размерный рез осуществляется немного выше верхнего края вспомогательного экрана. Он определяет высоту полученного тигля и формирует его верхний торец. После этого растворяется подложка. На вспомогательном экране осаждается ~ 8 % вольфрама, который возвращается на фторирование.

Для изготовления тиглей с большей толщиной стенки продолжительность процесса увеличивается. В результате его показатели улучшаются за счет увеличения поверхности осаждения вольфрама. При получении тиглей с меньшей толщиной стенки продолжительность процесса сокращается.

Равномерность осаждения вольфрама по диаметру подложки, как и в других случаях, обеспечивается равномерным распределением газового потока по сечению реакционной камеры.

Равномерность осаждения вольфрама по длине достигается за счет возникающего в реакционной камере конвекционного потока подобно описанному выше при получении труб.

Для получения тиглей с увеличенной толщиной дна и прилегающих к нему стенок подложку располагают дном вниз и подают газовую смесь снизу. В этом варианте конвекционный поток усиливает интенсивность доставки реагентов к нижней части подложки, что сопроводается повышением скорости осаждения вольфрама [11, 37].

Аналогично могут быть изготовлены вольфрамовые полусферы, а также изделия других форм значительно больших размеров. Не существуют причины, которые бы ограничивали формирование различных форм из вольфрама, точно также нет никаких размерных ограничений.

Тигли, изготовленные осаждением вольфрама из смеси его гексафторида с водородом по описанной технологии, при использовании для получения лейко-сапфира (монокристалл Al₂O₃) имеют ряд преимуществ по сравнению с пористыми тиглями, полученными методами порошковой металлургии:

 – более правильная и точная конфигурация внутреннего пространства тигля;

- более высокая чистота поверхности внутренних стенок тигля;
– меньшая деформация тигля в процессе длительной эксплуатации при температуре 2050 °С из-за отсутствия усадки и меньшей ползучести под действием веса расплава, находящегося в нем;

 – работоспособный тигель может быть получен при меньшей толщине стенки, что уменьшает затраты на его изготовление;

- возможность изготовления тиглей сложной конфигурации.

При использовании газофазного тигля из вольфрама можно реализовать еще очень важное его преимущество перед тиглями, изготовленными из порошка. Как описано выше, в структуре осажденного вольфрама различают мелкозернистый слой толщиной ~50 мкм, формируемый у подложки, и основную массу вольфрама, которая имеет столбчатую структуру. При удалении склонного к рекристализации при пониженных температурах мелкозернистого слоя электрохимической полировкой получается тигель, материал которого не подвергается рекристаллизации вплоть до 2500 °C, что подтверждается приведенными на рис. 64 фотографиями микроструктур фторидного вольфрама после отжига при температуре 2500 °C в течение 11 ч [38-40].



Рис. 64. Микроструктура фторидного вольфрама после термообработки при температуре 2500 °С в течении 11 ч, х 100: а – с мелкозернистым слоем; б – после удаления мелкозенистого слоя

# 6.5 Первая стенка реактора термоядерного синтеза

В основе термоядерного синтеза лежит реакция между ядрами дейтерия и трития, сопровождающаяся образованием ядра атома гелия и нейтрона. В результате этой реакции выделяется большое количество энергии. Для протекания этой реакции необходима высокая температура, приводящая к ионизации указанных атомов. Ионзированные ядра, удерживаемые вместе с помощью магнитного поля, образуют некоторый сгусток, имеющий температуру несколько сотен тысяч градусов, который излучает выделившуюся энергию.

Управляемая термоядерная реакция предусматривает эффективный отвод и использование выделяющейся энергии, т.е. необходима конструкция, способная поглощать энергию, излучаемую таким высокотемпературным источником. В качестве материала первой поверхности («первой стенки»), которая должна выдерживать столь интенсивный поток энергии, безальтернативно рассматривают вольфрам, имеющий самую высокую температуру плавления 3410 °C. Около 45 лет тому назад автором этой монографии описанным выше методом была изготовлена специальная конструкция из вольфрама для использования в качестве «первой стенки» в лабораторном аппарате для термоядерного синтеза типа «Токамак» (см. Рис. 65)



Рис. 65 «Первая стенка» для лабороторного термо-ядерного реактора типа «Токамак»

Основой конструкции была вольфрамовая труба с внутренним диаметром 80 мм, длиной ~ 300 мм и толщиной стенки ~ 3 мм. Торцы трубы имели точную конфигурацию для пристыковки уплотнений. Кроме этого, в стенке трубы было сделано 5 утолщений с внутренней резьбой, куда ввинчивались специальные патрубки для подачи и отвода соответствующих газов.

Современное состояние технологии получения разнообразных изделий из вольфрама позволяет изготовить для этих и аналогичных целей крупногабаритные конструкции типа тора, шара или цистерны с монтажными люками. Диаметр таких конструкций может достигать 2 м, а длина 3 м, хотя нет никаких принципиальных причин, ограничивающих изготовление конструкций больших размеров.

Используя медные подложки ранообразной формы и размеров, можно получать уникальные изделия из плотного вольфрама, практически, неограниченных размеров, которые затруднительно или невозможно изготовить традиционными методами [5].

#### 6.6. Растворение медной подложки

Изготовление вольфрамовых изделий обычно проводят осаждением вольфрама на поверхности медной подложки, которую затем растворяют в азотной кислоте, не взаимодействующей с металлическим вольфрамом. Растворение меди в концентрированной азотной кислоте идет по схеме:

$$Cu + 4 HNO_3 = Cu (NO_3)_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O$$

В этом варианте для растворения 1 кг меди требуется 2,1 кг азотной кислоты, при этом выделяется 1,45 кг (787 л) NO₂.

Растворение меди в разбавленной азотной кислоте идет по схеме:

$$3Cu + 8 HNO_3 = 3 Cu (NO_3)_2 + 2 NO + 4 H_2O$$

Во втором варианте для растворения 1 кг меди требуется 1,4 кг азотной кислоты, при этом выделяется 0,315 кг (262 л) NO. Сопоставление двух вариантов растворения меди в азотной кислоте однозначно указывает, что предпочтительнее процесс с использованием разбавленной кислоты. Однако сохраняется необходимость обезвреживания выделяющихся окислов азота, а также нейтрализации и выделения меди из образующегося раствора Cu (NO₃)₂.

Более подходящим методом удаления медной подложки является растворение меди на аноде электрохимической ячейки и одновременное выделение ее на катоде. В качестве электролита рекомендуется использовать раствор CuSO₄. Для осуществления процесса внутрь вольфрамового тигля с медной подложкой заливается раствор  $CuSO_4$  и вводится медный катод по форме близкий к растворяемой поверхности. Положительный полюс выпрямителя электрического тока подсоединяется к тиглю, а отрицательный – к катоду. При пропускании постоянного тока через электролит на аноде медь растворяется, а на катоде – выделяется. Отвод выделяющегося тепла можно осуществить проточной водой, снаружи тигля. В этом варианте нет выделяющихся газов, а раствор  $CuSO_4$  используется в следующем аналогичном процессе. Металлическая медь, полученная на катоде электрохимической ячейки, может быть отправлена на переплавку или использована по другому назначению. Этот процесс легко осуществляется при получении относительно крупных изделий. При изготовлении мелких изделий, где возникают трудности с размещением катода внутри подложки, по-видимому, оптимальным будет растворение подложки в разбавленной азотной кислоте.

## ГЛАВА 7. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ ФТОРИДНОГО ПЕРЕДЕЛА

Для создания непрерывного производства необходимо предусмотреть систематическую замену агрегатов, где соответствующий процесс закончен, а также слив полученного  $WF_6$  (на линии фторирования) в вспомогательные мобильные емкости.

Непрерывный процесс с использованием 1 технологической линии (фторирование + восстановление) в течении 8000 ч/год в зависимости от диаметра фтораторов (расхода фтора на фторировании) обеспечивает годовую производительность по вольфрамовым изделиям от 24 до 52,8 т. Характер процессов позволяет эксплуатировать в автоматическом режиме одновременно несколько технологических линий. Аппараты довосстановления WF₆ могут быть объединенными. Персонал необходим для:

 подготовки и ввода в технологическую цепочку резервных аппаратов;

 извлечения изделий, полуфабрикатов и отходов из выведенных аппаратов;

- слива WF₆ на линии фторирования;

 перезагрузки фтораторов и других операций, необходимых для обеспечения непрерывной работы каждой линии.

Учитывая, что осаждение вольфрама происходит при температуре 580–600 °С, затраты электроэнергии на производство 1 кг вольфрама при использовании фторидного передела в 2–2,5 раза меньше по сравнению с существующей технологией, основанной на методах порошковой металлургии [10, 11].

Отсутствие специальных требований к вольфрамовому порошку позволяет интенсифицировать его производство и снизить удельные затраты. В качестве исходного сырья возможно использование крупной фракции вольфрамового порошка («высевки»), которая образуется при производстве вольфрамового порошка для твердых сплавов. Вовлечение в цикл других металлических отходов также снижает себестоимость продукции.

Рекомендованные в табл. 5 параметры и показатели процесса восстановления  $WF_6$  продиктованы стремлением синхронизировать объемы получения фтора, используемого для фторирования, и водорода, используемого на восстановлении  $WF_6$ . При использовании водорода, (частично или полностью) полученного из других источников, возни-

кает возможность значительного увеличения расхода исходной газовой смеси и, как следствие, производительности процесса восстановления  $WF_6$  [4]. Требуемая полнота использования  $WF_6$  достигается за счет увеличения числа подложек в реакционных камерах или числа последовательно соединенных аппаратов целевого осаждения вольфрама. В этом случае необходимо иметь большее количество технологических линий фторирования.

В составе технологических линий на операции восстановления  $WF_6$  могут быть реакционные камеры с различными подложками. Соответствующие расчеты могут быть выполнены с использованием приведенных выше методов.

## ГЛАВА 8. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФТОРИДНОГО ПЕРЕДЕЛА

Фтор, фтористый водород, гексафторид вольфрама и расплавы кислых фторидов щелочных металлов представляют собой наиболее коррозионно-активные вещества.

Стойкость некоторых металлов во фторе объясняется образованием защитной пленки соответствующего фторида, имеющей хорошую адгезию к основному металлу. В присутствии фтористого водорода интенсивность коррозии возрастает.

Нелегированная сталь устойчива в газообразном фторе до температуры ~200 °С. Стойкость улеродистых сталей повышается при снижении в ней углерода и других примесей, образующих летучие фториды. Применение алюминия в атмосфере фтора возможно до ~ 400 °С. Медь хорошо противостоит действию газообразного фтора до ~ 250 °С. Выше 480 °С скорость ее коррозии возрастает. Медные сплавы (латунь, бронзы, мельхиор) устойчивы лишь при комнатной температуре и при отсутствии во фторе примеси фтористого водорода. Бериллиевая бронза может использоваться в атмосфере фтора вплоть до температур 200–300 °С [12].

К наиболее стойким в газообразном фторе металлам относится никель и сплавы на его основе. Чистый никель обладает хорошей коррозионный стойкостью в атмосфере фтора до температур 600–700 °С. Сплав никеля с медью (монель – металл) может применяться во фторе до ~ 550 °С [12]. Изучение коррозионной стойкости металлических материалов во фторе, проведенное в работе [41], показало, что сплавы XH78T и XH65MB практически не уступают никелю в условиях фторирования при температурах до ~ 400 °С. Скорость их коррозии во фторе составляет 0,01 – 0,3 г/ м² · ч.

Формирование на поверхности ряда металлических материалов соответствующей пленки фторидов, препятствующей протеканию реакции фторирования, выдвигает естественное требование избегать трущихся деталей во фторсодержащей среде, так как нарушение защитной пленки при трении многократно увеличит скорость их коррозии.

Из неметаллических материалов наиболее стойкими в газообразном фторе при высоких температурах являются фтористый кальций и корунд. Графит устойчив в атмосфере фтора при температурах ниже 100 °C [12, 42, 43]. Боросиликатные стекла и стекло Пирекс устойчивы в сухом фторе до ~ 200 °C, а кварц до 250 °C [12, 44]. Фторопласт-4, имеющий температуру плавления 327 °С, устойчив в потоке фтора при нормальном давлении. Заметное взаимодействие фторопласта-4 и фтора начинается при температуре ~ 150 °С. Фторопласт-3, имеющий температуру плавления 208 °С, ведет себя аналогично фтороплату-4, однако его стойкость ниже [12, 45].

Различные масла, консистентные смазки и разделительные жидкости на основе фторуглеродов достаточно стойки как к фтору, так и к фтористому водороду, что позволяет использовать их для заполнения жидкостных манометров на фторных линиях низкого давления, а также для смазки вакуумных уплотнений. Некоторые сорта фторкаучуков достаточно устойчивы к разбавленному фтору [12, 46].

Большинство веществ органического происхождения при контакте со фтором загораются. Поэтому детали конструкций, предназначенные для работы во фторе, должны быть тщательно обезжирены. Остатки СОЖ на металлических деталях недопустимы [12].

Для уплотнений на фторных линиях применяют прокладки (в т.ч. ромбические) из отожженной меди или алюминия. Если необходима электрическая изоляция используют фторопласты. На линиях катодного газа можно применять резиновые уплотнения [12].

Безводный фтористый водород, гексафторид вольфрама и рас-плавы кислых фторидов щелочных металлов (KHF₂, KH₂F₃, NaHF₂, NaH₂F₃, LiHF₂) в коррозионном отношении менее активны, чем фтор. Для этих случаев в перечень коррозионностойких материалов могут быть включены аморфный углерод, графит, некоторые сорта цементов. Применимы также полиэтилен, полистирол и асбест. Последний после обработки фтористоводородной кислотой устойчив до температуры ~ 900 °C. Допустимо использование замазок на основе эпоксидной смолы [12].

Все без исключения металлы корродируют в расплаве кислых фторидов щелочных металлов при наложении анодного потенциала. Если для изготовления корпуса электролизной ванны можно использовать сталь, медь, никель и его сплавы или магний, то для изготовления анодно-поляризуемых деталей (анодный токоподвод и диафрагма) применимы лишь наиболее коррозионностойкие медь, магний, монельметалл. [12, 47].

Для увеличения коррозионной стойкости материала корпуса электролизера иногда используется катодная защита. В некоторых конструкциях с этой целью катодные пластины привариваются непосредственно к корпусу, к которому присоединяется катодная шина. Крышка электролизера в этом случае изолируется от корпуса [12].

## ГЛАВА 9. СВОЙСТВА ФТОРИДНОГО ВОЛЬФРАМА

### 9.1 Содержание примесей

В результате фторирования стандартного вольфрамового порошка и последующего восстановления полученного гексафторида вольфрама чистым водородом при атмосферном давлении получается компактный металл, содержащий > 99,93 % масс. вольфрама [2]. Содержание примесей в вольфраме, осажденном при температуре 600 °C и близком к стехиометрическому соотношению компонентов приведено ниже [48]:

Концентрация		Содержание примесей в металле, % масс. $\cdot$ 10 4							
WF ₆ в газе	Mg	Al	Si	Cu	Fe	Ni	F		
22 % мольн.	10	< 3	70	10	18	< 5	5		
31,4 % мольн.	20	< 3	12	_	< 5	< 5	-		
39 % мольн.	26	< 3	15	10	15	< 5	_		

Примечание: Содержание хрома < 5, марганца < 1.

Суммарное содержание газовых примесей составляет 0,002-0,005 % масс.

Анализ экспериментальных данных, проведенный в работе [2], показал, что более чистый вольфрам получается в условиях, соответствующих области I на рис. 12, т.е. в кинетической области протекания процесса, когда у реакционной поверхности имеются относительно высокие концентрации гексафторида вольфрама и фтористого водорода, препятствующие адсорбции примесей.

Повысить чистоту полученного вольфрама можно термовакуумной обработкой. Отжиг в вакууме при 2000 °C снижает содержание кремния и алюминия в 10 раз (от 0,001 до 0,0001 % масс.) [49, 50], а титана – в 5 раз (от 0,005 до 0,001 % масс.) [50]. Повышение температуры отжига до 2845 °C позволяет удалить значительную часть углерода и несколько уменьшить содержание кислорода [49, 50], но при этом уже не происходит очистка от кремния и алюминия. Поэтому термообработку целесообразно проводить сначала при температуре 2000 °C, а затем при более высоких температурах.

#### 9.2. Плотность

Наиболее тщательно плотность вольфрамовых осадков исследовали различными методами авторы, впервые осуществившие восстановление гексафторида вольфрама водородом, [51]. В результате получено значение плотности фторидного вольфрама 19,249 ± 0,014 г/см³. Близкие к этому значения были получены в многочисленных работах, выполненных позднее [2].

Слои осажденного фторидного вольфрама становятся вакуумноплотными по отношению к гелию при толщине < 100 мкм, что также свидетельствует о плотности материала близкой к теоретической.

### 9.3 Твердость

Твердость фторидного вольфрама после осаждения составляет HR 37–56, не обнаруживая заметной взаимосвязи с условиями осаждения [52].

Микротвердость вольфрамовых осадков, определенная при нагрузке 0,3 H, приведена на рис. 66 в зависимости от состава газовой смеси при температурах осаждения 400–700 °C [48]. С увеличением содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси величина микротвердости получаемого осадка проходит через максимум, расположенный в области перехода от осадков с текстурой [111] (область II на рис. 12) к осадкам с текстурой [100] (область I на рис. 12).



Рис. 66. Зависимость микротвердости фторидного вольфрама Hµ от содержания  $WF_6$  в газовой смеси при температуре осаждения, °C: 1-400; 2-500; 3-600; 4-700

Осадок фторидного вольфрама с повышенной микротвердостью характеризуется наличием значительных внутренних напряжений, достигающих 600 МПа [53], величина которых уменьшается с увеличением температуры осаждения.

Осадки, полученные в кинетической области протекания процесса (область I на рис. 12), имеют постоянную величину микротвердости равную 4900 МПа.

Как следует из рис. 67, термообработка при температуре 1100 °С существенно снижает микротвердость фторидного вольфрама. Дальнейшее повышение температуры отжига, практически, не влияет на величину его микротвердости.



Рис. 67. Зависимость микротвердости фторидного вольфрама Нµ от температуры отжига в вакууме в течение 0,5 ч

Влияние температуры на горячую твердость фторидного вольфрама, определенную методом вдавливания алмазной пирамиды представлено на рис. 68 [48].



Рис. 68. Зависимость твердости фторидного вольфрама HV от температуры испытаний: 1 – исходный; 2 – после отжига при 1200 °С в течение 1 ч

На кривой для неотожженного фторидного вольфрама имеется перелом при температуре 700–750 °С, что, по-видимому, связано с переходом из хрупкого в хрупко-пластичное состояние. Для образцов фторидного вольфрама, отожженных в вакууме при температуре

1200 °С в течение 1 ч, температура аналогичного перехода снижается до 480–500 °С, что может быть связано с релаксацией в материале внутренних напряжений и удалением некоторых примесей, таких как водород и летучие фториды.

#### 9.4. Внутренние напряжения

В процессе получения фторидного вольфрама формируется осадок, обладающий значительными внутренними напряжениями. По данным работы [64] величина внутренних напряжений в осажденном вольфраме, определенная по деформации трубчатых образцов после их разрезки по образующей достигает 140–220 МПа, в то время как в работе [53] по изменению параметра рещетки зафиксированы значения 250–600 МПа.



Рис. 69. Зависимость величины внутренних напряжений (σ) в трубчатых образцах из фторидного вольфрама от температуры отжига продолжительностью 0,5 ч

Получасовой отжиг при температуре 1300 °C уменьшает (рис. 69) внутренние напряжения до ~ 20 МПа. Для полной их релаксации необходима температура 1700–1800 °C [64].

### 9.5. Температура хрупко-пластичного перехода

Температура хрупко-пластичного перехода в значительной степени зависит от методики ее определения. В работе [55] ее определяли как минимальную температуру, при которой может быть получена без образования трещин дуга 90° с радиусом, равным учетверенной толщине сгибаемого образца при скорости деформации 2,5 мм/мин. При использовании такой методики температура хрупко-пластичного перехода фторидного вольфрама колеблется от 270 до 400 °C. После часового отжига в интервале температур 1000–2000 °C она снижается до 200 °C. Отжиг при температуре 2200–2500 °C сопровождается частичной рекристаллизацией фторидного вольфрама и повышением температуры хрупко – пластичного перехода до 275 °C [56, 57].

Испытания, проводившиеся методом сосредоточенного изгиба пластин из фторидного вольфрама размером 30 х 5 х 1 мм, вырезанных параллельно поверхности осаждения, при расстоянии между опорами 19 мм и скорости перемещения нажимного пуансона (радиус 2 мм) 2 мм/мин показали, что минимальная температура, при которой угол изгиба достигает 90° без разрушения образца, составляет 650 °C [53]. Изменение температуры хрупко-пластичного перехода описанных образцов в зависимости от параметров термо-вакуумной обработки приведено на рис. 70. Из риунка следует, что после отжига продолжительностью 4 ч при температурах 1500–1700 °C температура хрупко-пластичного перехода снижается до 250 °C.

Аналогичные испытания, проведенные на пластинах размером 55 х 3 х 2 мм, показали, что исходный материал имеет температуру хрупко – пластичного перехода 600–1000 °C, которая снижается до 350–450 °C после отжига при температуре 1500–2000 °C и вновь возрастает до 600 °C после отжига при температуре 2600 °C [58].



Рис. 70. Зависимость температуры хрупко-пластичного перехода фторидного вольфрама (t_{XII II}) при изгибе от температуры (t_{отж}) и продолжительности (τ) отжига

При растяжении кольцевых образцов из фторидного вольфрама со скоростью перемещения активного захвата 2 мм/мин зафиксирована температура хрупко-пластичного перехода, равная 300–500 °C для образцов, отожженных при температуре 1300 °C в течение 2 ч [64].

Растяжение плоских образцов фторидного вольфрама после отжига при температуре 2845 °C обнаруживает пластичность только выше 900 °C [49].

Измерение горячей твердости фторидного вольфрама методом вдавливания алмазной пирамиды показало, что пластичность материала появляется при температурах выше 750 °C. Отжиг при температуре 1200 °C в течение 1 ч снижает температуру хрупкопластичного перехода до 500 °C [48].

#### 9.6. Прочность

Предел прочности при сжатии фторидного вольфрама при температуре 20 °C составляет 1500–1800 МПа, при этом наблюдается относительная деформация 10 – 15 % [59].

Влияние температуры отжига на предел текучести фторидного вольфрама при сжатии показано на рис. 71 [60]. На этом рисунке также показано влияние на предел текучести при сжатии введения некоторых добавок в газовую среду в процессе осаждения фторидного вольфрама. Испытаниям подвергались трубчатые образцы фторидного вольфрама с внешним диаметром 5 мм, толщиной стенки 1,75 мм и высотой 4 мм. Скорость нагружения образцов составляла 1,2 мм/мин.



Рис. 71. Зависимость предела текучести фторидного вольфрама при сжатии (σ_{0,2}) от температуры отжига (t) в течение 2 ч. Осаждение осуществлялось: 1 – из очищенных компонентов; 2 – из неочищенных компонентов; 3 – при 1 % мольн. H₂ O; 4 – при 3 % мольн. N₂; 5 – при 3 % мольн. CO; 6 - деформированный вольфрам

Из рис. 71 следует, что примеси, сопутствующие гексафториду вольфрама, и пары воды в количестве менее 1 % мольн. практически не влияют на величину предела текучести осаждаемого вольфрама при сжатии. При этом четко проявляются две стадии разупрочнения, соответствующие температурам первичной (900 – 1100 °C) и вторичной (1700 – 1800 °C) рекристаллизации.

Присутствие в газовой смеси ~ 3 % мольн. азота или двуокиси углерода приводит к формированию вольфрамовых осадков, характеризующихся повышенным пределом текучести при сжатии и повышенной температурой вторичной рекристаллизации.

Временное сопротивление фторидного вольфрама при растяжении после осаждения зависит от величины внутренних напряжений в материале и колеблется при комнатной температуре от 140 до 450 МПа [59, 61, 62, 64]. Прочностные характеристики фторидного вольфрама при комнатной температуре в значителной степени зависят от состояния поверхности испытываемого образца. Так, например, при испытании кольцевых образцов на разрыв в работе [64] получено среднее значение временного сопротивления ~ 180 МПа для образцов, не подвергавшихся обработке. Отжиг в вакууме при температуре 1300 °С в течение 2 ч и последующая шлифовка наружной поверхности образцов повышают временное сопротивление разрыву до ~ 300 МПа, а дополнительная электрохимическая полировка – до 350 МПа.

При повышенных температурах испытания вели с использованием кольцевых образцов, которые нагружали с помощью захватов, снабженных полуцилиндрическими посадочными местами с наружным диаметром, равным внутреннему диаметру образцов. Скорость перемещения активного захвата составляла 2 мм/мин, что соответстствует скорости деформации ~ 0,12 мин⁻¹. Параллельно испытывали сегментные образцы, вырезанные вдоль образующей трубки с внутренним диаметром 18 мм и толщиной стенки 1–1,2 мм. Оба вида испытаний обнаруживают хорошую сходимость результатов, которые приведены на рис. 72 [64].

В исследованном температурном интервале происходит закономерное уменьшение временного сопротивления при растяжении и предела текучести фторидного вольфрама с увеличением температуры (Рис. 72, кривые 1). Разрушение во всех случаях происходило по границам зерен. Диаграммы испытаний имеют небольшой участок деформационного упрочнения и довольно продолжительный участок разупрочнения. Деформация развивается путем образования межзеренных трещин, причем на участке разупрочнения происходит их развитие и слияние.



Рис. 72. Зависимость временного сопротивления на разрыв (σ_B), предела текучести (σ_{0,2}), деформации кольцевых образцов (Δ) и относительного удлинения образцов (δ) фторидного вольфрама от температуры испытаний (t): 1 – исходный [64];
2 – после отжига при 2000 °C в течение 2 ч [64]; 3 – слоистый [64];
4 – деформированный [64]; 5 – исходный [63]

Зернограничным характером разрушения фторидного вольфрама объясняется также снижение прочности материала после отжига при температуре 2000 °C в течение 2 ч (Рис. 72, кривые 2), который сопровождается частичной рекристаллизацией материала и уменьшением протяженности границ зерен.

Существенное влияние на прчностные характеристики фторидного вольфрама оказывает скорость нагружения образцов, уменьшение которой при температурах 1000 и 1650 °С приводит к линейному снижению временного сопротивления и предела текучести при представлении экспериментальных данных в полулогарифмических координатах (Рис. 73) [64]. Относительное удлинение при 1000 °С практически не зависит от скорости нагружения, а при температуре 1650 °С и скорости перемещения активного захвата 0,2 мм/мин его величина в ~ 2,5 раза больше, чем при скорости 20 мм/мин.



Рис. 73. Зависимость временного сопротивления ( $\sigma_B$ ), предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и деформации кольцевых образцов ( $\Delta$ ) фторидного вольфрама от скорости нагружения (V): 1, 4 –  $\sigma_B$ ; 2, 5 –  $\sigma_{0,2}$ ; 3, 6 –  $\Delta$ ; 1–3 – при 1000 °C, 4-6 – при 1650 °C

В работе [63] нагружение кольцевых образцов фторидного вольфрама с внутренним диаметром 38 мм и высотой 1 мм осуществлялось изнутри равномерным расширением восьми сегментов со скоростью 0,25 мм/мин. В отличие от описанной выше методики в этом случае деформация происходила равномерно по всему периметру образцов и относительная скорость нагружения была, по крайней мере, на два порядка ниже. Этим можно объяснить невысокие значения временного сопротивления и предела текучести, полученные в этой работе (рис. 72, кривые 5). С этих же позиций объясняется и более высокая пластичность испытанных образцов.

Измельчение зерна в осадках фторидного вольфрама, достигаемое прерывистым осаждением [67], а также при деформировании исходного вольфрама со степенью деформации более 90 % [34] обеспечивает более высокие прочностные характеристики до температуры 1650 °С (Рис. 72, кривые 3 и 4 [64] и рис. 74, кривая 3 [26]).

Результаты определения временного сопротивления на растяжение в интервале температур 960–3050 °С, полученные осевым нагружением трубчатых образцов из фторидного вольфрама с внутренним диаметром 3 мм и толщиной стенки 0,4–0,5 мм при длине рабочей части ~ 20 мм, приведены на рис. 74 (кривая 1).



Рис. 74. Зависимость временного сопротивления (σ_B) трубчатых (1), плоских (2) и стержневых (3) образцов фторидного вольфрама от температуры испытаний: 1 – исходный, V_{нагр.} = 0,134 мин ⁻¹ [48]; 2 – рекристаллизованный после отжига при 2845 °C в течение 10 мин, V_{нагр.} = 0,02 мм⁻¹ [49]; 2' – после отжига при 1800 °C в течение 50 ч [65]; 3 – деформированный, V_{нагр.} = 1,8 мин⁻¹ [54, 66]

Относительное удлинение образцов практически линейно возрастает от 12 % при температуре 960 °C до 40 % при температуре 2600 °C. Все образцы разрушались с образованием «шейки». Даже при температуре 960 °C не наблюдалось фасеток скола, что свидетельствует о вязком транскристаллитном характере разрушения. Границы зерен в испытанных образцах вытянуты в направлении действия напряжений, что указывает на наличие деформации в объеме зерен. В описанной серии экспериментов образцы перед испытанием отжигали в течение 4–5 мин при температуре испытания [48].

Предварительная термообработка фторидного вольфрама при температуре 2845 °С в течение 10 мин сопровождается рекристаллизацией и снижением на ~ 30 % прочностных характеристик материала (Рис. 74, кривая 2), которые были определены в работе [49] нагружением плоских образцов с меньшей скоростью. В порядке уточнения следует отметить, что испытания одного из образцов при температуре 1930 °С по методике, использованной в работе [49], но с предварительным отжигом при температуре 2200 °С в течение 20 мин, дало значение, соответствующее данным работы [48]. Относительное удлинение рекристаллизованных образцов в интервале температур 1370–2980 °С было практически постоянным и составляло  $20 \pm 5$  %. Разрушение образцов носило зернограничный характер. Образцы, отожженные при температуре 1800 °С в течение 50 ч, характеризуются таким же уровнем прочностных свойств, но более высокой пластичностью. В интервале температур 900–1700 °С относительное удлинение составляет 50–60 %. Дополнительный отжиг при температуре 1700 °С в течение 5000 ч снижает временное сопротивление еще на 10 % и повышает пластичность примерно на такую же величину [65].

Прутки из деформированного вольфрама фторидного происхождения имеют временное сопротивление на разрыв при комнатной температуре 900 МПа, которое снижается до 400 МПа при увеличении температуры до 600 °C. Значения, полученные при более высоких температурах испытаний, приведены на рис. 74 (кривая 3) [54, 66]. Сопоставление прочностных характеристик исходного и деформированного материала показывает, что последний обладает более высокими показателями при температурах ниже 1600-1650 °C, а при более высоких температурах предпочтительнее оказывается материал с исходной структурой. Относительное удлинение для деформированного фторидного вольфрама составляет ~ 15 % при температурах 500-1100 °C, а при дальнейшем повышении температуры испытаний монотонно растет до 50 % при 1900 °С. Относительное сужение растет от 50 до 90 % при увеличении температуры испытаний от 300 до 1100 °С и сохраняется постоянным при более высоких температуpax [26].

Предел прочности при изгибе фторидного вольфрама в области комнатных температур составляет 800–1000 МПа [68, 69]. Ниже приведены результаты испытаний пластин фторидного вольфрама с размерами 30 x 5 x 1 мм методом сосредоточенного изгиба при расстоянии между опорами 19 мм и радиусе нажимного пуансона 2 мм [53]:

Состояние образцов									
	Исходное		После отжига при температуре, °С						
		900	1100	1300	1500	1700			
σ _В , МПа	760	$\frac{1140}{815}$	$\frac{1100}{805}$	$\frac{520}{585}$	$\frac{440}{535}$	$\frac{480}{275}$			
σ _{0,2} , МПа	405	$\frac{570}{570}$	$\frac{840}{506}$	$\frac{270}{375}$	$\frac{238}{202}$	$\frac{218}{188}$			

Примечание. В числителе указаны значения после отжига в течение 1 ч, в знаменателе – 4 ч.

Из этих данных видно, что наиболее высокие свойства обсуждаемого материала реализуются после отжига при температуре 1100 °С в течение 1 ч.

Влияние температуры испытаний на прочностные характеристики образцов фторидного вольфрама (размеры 30 х 3 х 3 мм) на изгиб при расстоянии между опорами 20 мм показано на рис. 75 [54].



Рис. 75. Зависимость временного сопротивления (σ_B), предела текучести (σ_r) и пластичности (угол загиба образца, γ) фторидного вольфрама при изгибе от температуры испытания: 1 – исходный; 2 – после отжига при 1350 °C, 0,5 ч

Из рисунка следует, что после осаждения предел прочности при изгибе практически не зависит от температуры испытаний вплоть до 1000 °C. Образцы допускали угол загиба всего 2–3° перед разрушением. После отжига при температуре 1350 °C в течение 0,5 ч наблюдается резкое повышение пластичности и снижение предела текучести фторидного вольфрама в области температур выше 400 °C.

В работе [59] приведены значения предела текучести фторидного вольфрама при изгибе 250–350 и 150–300 МПа для температур 500 и 1000 °C, соответственно. Образцы предварительно отжигали при температуре 1500 °C в течение 1 ч.

#### 9.7. Ползучесть

Кривые ползучести для сегментных образцов из фторидного вольфрама, испытанных на растяжение, представлены на рис. 76 для различных температур (t) и напряжений (о) [64].



Рис. 76. Кривые ползучести ( $\acute{\epsilon}$ ) фторидного вольфрама при растяжении: 1, 2 - t = 1800 °C; 3 - t = 1700 °C; 4, 5 - t = 1650 °C; 1 -  $\sigma$  = 30 МПа; 2 - 4 -  $\sigma$  = 20 МПа; 5 -  $\sigma$  = 15 МПа

При выбранных условиях испытаний исследованный материал имеет начальную деформацию менее 1 % и небольшие участки неустановившей ползучести, т.е. деформация образца определяется, в основном, стадией установившейся ползучести [64]. Экспериментальные данные, характеризующие влияние температуры и напряжения на высокотемпературную ползучесть фторидного вольфрама представлены на рис. 77 [64].



Рис. 77. Зависимость скорости установившейся ползучести фторидного вольфрама ( $\pounds$ ) от температуры (a) и напряжения (б): a : 1 –  $\sigma$  = 50 МПа; 2 –  $\sigma$  = 30 МПа; 3 –  $\sigma$  = 20 МПа; б: 1 – 2000 °C; 2 – 1800 °C; 3 – 1650 °C; 4 – 1500 °C

Полученные результаты удовлетворительно описываются уравнением [70]:

$$\dot{\varepsilon} = 3 \cdot 10^3 \, \sigma^{5,2} \, e^{-\frac{51000}{T}}$$

где є́ – скорость установившейся ползучести, %/ч;

σ-напряжение, МПа; Т-температура, °К.

Сопоставление фторидного вольфрама с вольфрамом дуговой плавки (деформированным) обнаруживает при 1650 °C существенные его преимущества при деформации 1 % в течении 1000 ч. Допустимые напряжения во фторидном вольфраме могут достигать 16 МПа, в то время как для плавленных материалов они не превышают 8,5 МПа [71]. При 1800 °C фторидный вольфрам обладает меньшей скоростью ползучести по сравнению с литым при напряжениях более 20 МПа и уступает последнему при меньших нагрузках [72].

Меньшая скорость ползучести фторидного вольфрама по сравнению с вольфрамом, полученным методами порошковой металлургии, показана в работах [33, с. 391; 55, с. 90; 73]. Удлинение до разрушения в процессе испытаний 100 ч при температуре 1650 °С для фторидного вольфрама составляло 3–5%, в то время как для порошкового вольфрама 32 %. Однако при температуре 2200 °С зафиксирована более высокая размерная стабильность (по-видимому деформированного) вольфрама порошкового происхождения (12 – 19 %) по сравнению с фторидным (17 – 35 %).

Зависимость скорости установившейся ползучести при изгибе от температуры испытаний образцов фторидного вольфрама размерами 26 х 2,5 х 2,5 мм (расстояние между опорами 17 мм) приведена на рис. 78 [48].



Рис. 78. Зависимость скорости установившейся ползучести ( $\acute{\epsilon}$ ) при изгибе образцов фторидного вольфрама от температуры при нагрузке ( $\sigma$ ): 1 –  $\sigma$  =178 МПа; 2 –  $\sigma$  =118 МПа; 3 –  $\sigma$  = 56 МПа

Максимальную деформацию во внешнем волокне образца (є́) рассчитывали по формуле:

$$\dot{\varepsilon} = 4 h f / I^2$$

где h – толщина образца; f – стрела прогиба; I – расстояние между опорами.

Сравнительные испытания деформированного вольфрама порошкового происхождения, проведенные по аналогичной методике, показали, что при малых нагрузках ( $\sigma_{\rm изг.} = 56$  МПа) оба материала ведут себя одинаково. С увеличением нагрузки фторидный вольфрам оказался прочнее при температурах 1600 и 1800 °C и менее прочным при температуре 2000 °C [48].

#### 9.8. Упругие и теплофизические свойства

Основные свойства фторидного вольфрама приведены ниже [59, 74]:

	Температура, °С						
Свойство	20	500	1000	1500	2000	2500	3000
Модуль упругости Е · 10 ⁻⁵ , МПа	4,2	4,0	3,6	3,4	3,3	-	_
Модуль сдвига G · 10 ⁻⁵ , МПа	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	-	_
Коэфициент Пуассона	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	_	_
Средний температурный коэфициент линейного расширения $\propto \cdot 10^6$ , град ⁻¹	4,6	5,0	5,4	5,7	6,0	_	_
Теплопроводность, Вт/м °С	162	122	110	92	87	82	75
Уд. теплоемкость, Дж /кг °С	133	126	155	163	175	_	_
Температуропровод- ность, $a \cdot 10^3$ , $M^2 / ч$	225	160	120	110	105	87	72
Удельное электросо- противление, $\rho \cdot 10^{6}$ , Ом $\cdot$ см	6,3	_	_	_	_	_	_

Из представленных данных следует, что свойства фторидного вольфрама существенно не отличаются от свойств вольфрама, полученного другими методами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. Москва. Металлургия. 1978.

2. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. Москва. Металлургия. 1981.

fluoridetech.ucoz.ru

3. Королев Ю.М., Агноков Т.Ш., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Корнетов О.П. Фторидная схема переработки металлических отходов вольфрама и молибдена // Сб. Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик. 1983. КБГУ. с. 26-34.

4. Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов – экологически чистый процесс//Известия вузов. Цветная металлургия, 2015, No. 1, с. 22-27. fluoridetech.ucoz.ru

Korolev Yu. M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process.// Russian Journal of Non – Ferrous Metals, 2015. Vol. 56, No, 2, pp. 149 - 154. fluoridetech.ucoz.ru

5. *Korolev Yu.M., Sorkin V.A.* Production and application of CVD tungsten. // High temperature and wear resistant materials in a world of changing technology. Proceeding of 12th international Plansee seminar, May 8-12. 1989. Reutte, Tirol, Austria. Tirolia, Innsbruck. 1989. Vol. 1. Refractory metals, P. 247-256.

6. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Фторирование металлических отходов молибдена и вольфрама // Сб. Химия и технология молибдена и вольфрама, Нальчик, КБГУ, 1978, вып. 4. с. 22 – 31.

7. Агноков Т.Ш., Королев Ю.М., Свидерский М.Ф., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Петранин Н.П., Победаш Н.В. Некоторые принципы моделирования реакторов для фторирования металлического вольфрама // Сб. Химия и технология молибдена и вольфрама, Нальчик, КБГУ, 1979. с. 18-24.

8. *Korolev Yu.M.* Synthesis of  $WF_6$  by fluorination of tungsten metal with flowing fluorine in a fixed bed tungsten reactor//Procedia Chemistry. 2014. Vol. 11, p. 73-77.  $\frac{1}{100}$  fluoridetech.ucoz.ru

9. Королев Ю.М. Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований // Известия вузов. Цветная металлургия, 2016, No. 4, с. 23-33.

fluoridetech.ucoz.ru

Korolev Yu. M. Optimization of fluorination of tungsten powder with fluorine in a fixed bed reactor with provision of environmental requirement // Russian Journal of Non–Ferrous Metals, 2016, Vol. 57, No. 6, p. 544–554.

fluoridetech.ucoz.ru

10. Королев Ю.М. Экологически чистый фторидный цикл в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода // Известия вузов. Цветная металлургия, 2016, No. 6, с. 29-41.

fluoridetech.ucoz.ru

Korolev Yu. M. Environmentally safe fluoride cycle in tungsten technology. Substantiation of the production cycle with fluorine and hydrogen recycle.// Russian Journal of Non – Ferrous Metals, 2017, Vol. 58, No. 1, p. 44 – 54.

fluoridetech.ucoz.ru

11. *Korolev Yu. M., Levashov E.A.* Ecologically clean fluoride conversion-new technology of tungsten production instead powder metallurgy// Proceeding of 19 Plansee Seminar 2017, International Conference on Refractory Metals and Hard Materials, Reutte / Austria, 29 May – 2 June 2017, RC 10/1 – RC 10/19.

fluoridetech.ucoz.ru

12. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М. Госатомиздат. 1968.

13. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Судариков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б. Химия и технология фтористых соединений урана. М. Госатомиздат. 1961

14. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. Под ред. Галкина Н.П.. Москва. Атомиздат. 1976.

15. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor Pressure of Some Heavy Transition Metal Hexafluorides // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 58, p. 1563-1574.

16. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии., М.- Л., Госхимиздат, 1950

17. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М. Минздрав СССР, 1986.

18. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. Москва. Госхимиздат. 1956.

19. Королев Ю.М., Соркин В.А., Фастовский В.С. Комбинированный материал на основе газофазного вольфрама.// В сб. Технологические и эксплуатационные свойства молибденовых и вольфрамовых сплавов. Сборник научных трудов ВНИИТС. М. ЦНИИцветмет экономики и информации. 1991. С. 50-56.

20. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Ижванов Л.А. Получение прутков из фторидного вольфрама.//Цветные металлы. 1978, № 3, с. 69-70.

21. Морозова О.В., Королев Ю.М., Корнетов О.П., Кесаев Т.М. Получение прутковых заготовок из вольфрама высокой чистоты восстановлением его гексафторида водородом.// В сб. Металлургия вольфрама и молибдена. Научные труды ВНИИТС. М. Металлургия. 1982. С. 39-44.

22. Соркин В.А., Королев В.А., Корнетов О.П., Морозова О.В., Кесаев Т.М., Хугаев М.Х. Многопозиционная реакционная камера для получения прутков из фторидного вольфрама. // В сб. Металлургия и металловедение вольфрама и молибдена. Научные труды ВНИИТС. 1983. С. 28-32.

23. Королев Ю.М., Шаповалова И.И., Морозова О.В., Ромашов В.М. Изменение структуры газофазного вольфрама при ротационной ковке. // В сб. Получение и свойства тугоплавких материалов. Научные труды ВНИИТС. 1989. С. 78-81.

24. Амосов В.М., Карелин Б.А., Кубышкин В.В. Электродные материалы на основе тугоплавких металлов. Москва. Металлургия. 1976.

25. Королев Ю.М. Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF₆ водородом.//Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 1, с. 52-57.

Korolev Yu.M. Experience in improving the manufacturing properties of semifinished products and quality of toriated tungsten products by the deposition of tungsten coatings with WF6 hydrogen reduction. //Russian Journal Non-Ferrous Metals. 2018. Vol. 59. No. 3, p. 331-335.fluoridetech.ucoz.ru

26. Фастовский В.С., Колчин О.П., Наумкин О.П., Абалихин А. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. Научные труды ВНИИТС. М. Металлургия. 1975. № 15, С. 232 – 238.

27. International Conference Thermionic Electrical Power Generation. September 20 - 24. London. 1965. 352 p.

28. Spruiell J.E., Shuler B.F., Patterson F.N.// Trans. Metallurg. Soc. AIME 1967. V. 239, No. 11, P. 1763–1767.

29. Farrell K., Schafthauser A.C, Houston J.T.//Metallurg. Trans. 1970. V. 1, No. 10, P. 2899–2905.

30. U.S. Report of Investigation ORNL – 4330, Oak – Ridge, Tennessee. 1968. November. 366 p.

31. Фастовский В.С., Чужко Р.К., Кирилов И.В., Колчин О.П., Абалихин А.В., Переверзева Т.А. Исследование тонкой структуры деформированных полуфабрикатов из газофазного вольфрама. //Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. Научные труды ВНИИТС. М. Металлургия. 1975. С. 295–299.

32. 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. Серия 7. Технология, организация производства и оборудование. 1979, вып. 3 (94), с. 3-9.

33. *Martin W.R., Heestand R.L., McDonald R.E., Reimann G.Al.* Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing // In «Proceeding of chemical vapor deposition of refractory metals, alloys and compounds». Gatlinburg, Tennesse. Sept. 12-14, 1967, p. 303.

34. Корнилов И.И., Семилетов С.С., Косачев Л.С. Способ изготовления бесшовных труб из вольфрама. Авт. свид. СССР. № 564899 // Бюлл. изобр. 1977. № 26. С. 17.

35. Соркин В.А., Королев Ю.М., Морозова О.В., Корнетов О.П. Получение тиглей из газофазного фторидного вольфрама. // В сб. Получение и свойства материалов на основе молибдена и вольфрама. Научные труды ВНИ-ИТС. – М. Металлургия. 1987. С. 29–34.

36. Заявка Японии № ІРЗ094061, опубл. 18.04 1991 г., МПК С23С 16/14.

37. Выбыванец В.И., Косухин В.В., Романов С.К., Семин Р.Н., Черенков А.В., Шилкин Г.С. Способ изготовления крупногабаритных тиглей из вольфрама. Патент (РФ) 2 355 818// Бюлл. изобр. 2009. № 14.

38. Proceeding Second International Conference Chemical Vapor Deposition. Los Angeles, Califonia, May 10 – 15, 1970// Electrochem. Soc., New York, Princeton, 1970. P 241.

39. Weinberg A.F., Lindgren I.R., Elsner N.B., Mills R.G. //Nuclear Application. 1965. V. 1, December, No. 6, p. 581 – 583.

40. Криворучко В.М., Сагалович В.В., Митрофанов А.С. и др. //Электронная техника, серия 14, Материалы. 1969, вып. 3, с. 7 – 13.

41. Зотиков В.С., Левина Л.Г., Соловьев В.В., Марков В.Г. Окисление жаропрочной стали ОЗХ21Н32М3Б во фторе.// Сб. IX Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов. Череповец. 3–6 июля 1990 г. Москва. 1990. с.145.

42. Landau R., Rosen R. In Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluoro compounds. N. Y. 1951, p. 133.

43. Гузман П. Я. и др. «Огнеупоры». 4. 182 (1964).

44. Peacock R. D. In Advances in Fluorine Chemistry. 4. London. 1965. P. 31.

45. Чегодаев Д. Л. и др. Фторопласты. М. Госхимиздат. 1960.

46. McGuffly I. R. et al.//Industr. and Engng. Chem. 54. No. 5, 46 (1962).

47. Downing R. C. In Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluoro compounds. N. Y. 1951, p. 31

48. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В. И. и др. Получение и свойства фторидного вольфрама.//В сб. Металлургия и металловедение чистых металлов. М. Атомиздат, 1975, Труды МИФИ, вып. 11, с. 15 – 23.

49. Taylor J.L., Boone D.H.//J. Less – Common Metals, 1964, v. 6, No. 2, p. 157–164.

50. Basche D.M. // Materials Design Engineering, 1964, v. 60, No. 2, p. 82-85.

51. Neiberlein V. A., Kenworthy H. //U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation, 1959, No. 5539, p. 1 - 27.

52. Neiberlein V.A. //J. Amer. Ceramic. Soc. Bulletin, 1965, v. 48, No. 1, p. 14-17.

53. Мальцев М.В., Фастовский В.С., Ермаков Б.Г., Кузнецова В.А.//Цветные металлы, 1972, № 4, с. 67 – 69.

54. Клейнер Л.М., Андреев Ю.В., Чужко Р.К., Хусаинов М.А. // Металловедение и термическая обработка, 1974, № 1, с. 40 – 42.

55. US Report of Investigation ORNL - 3970, Oak Ridge, Tenessee, 1966, October, p. 89.

56. Schafthauser A.C.//Trans. Amer. Nuclear Soc., 1965, v. 8, No. 2, p. 369–371.

57. Абрамян Э.А., Иванов Л.И., Казилин Е.Е. // В кн. Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. М. Наука. 1970, р. 286.

58. Хусаинов М.А., Еремеев В.Ф. //Автоматизация управления и надежность в металлургии. Труды Сев. – Зап. Политехнич. Ин-та. 1974, № 27, с. 27–28.

59. Авербэ Р.Г. // В кн. Химическое газофазное осаждение тугоплавких неорганических материалов. Л. ГИПХ, 1976, с. 3–31.

60. Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л. Наука, 1969, с. 323.

61. Berkeley I.E., Brenner A., Reid W.E. // J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, No. 6, p. 561 – 568.

62. Proceeding Conference Chemical Vapor Deposition Refractory Metals, Alloys Compound. September 12–14, 1967, Gatlinburg, Amer. Nucl. Soc. Hinsdale, Illionois, Tennesse, 1967, p. 427.

63. Chim J.S., Shim H.S., Byrne J.G. // Metallurg. Trans., 1972, v. 3, No. 12, p. 3093 – 3096.

64. Глаголев В.В., Дементьев Л.Н., Королев Ю. М. – В кн. Металлургия и металловедение чистых металлов. – М. Атомиздат, 1980. Вып. 14, с.19–24.

65. Bryant W.A. – J. Less–Common Metals, 1977, v. 53, No. 1, p. 35 – 42.

66. Фастовский В.С., Колчин О.П., Ермаков Б.Г. Механические свойства газофазного вольфрама в температурном интервале от 20 до 1900 °С. // Твердые сплавы и тугоплавкие металлы. М. Металлургия. 1973. (Науч. тр. ВНИ-ИТС), № 13, с. 179 – 184.

67. Авт. свид. 291995 (СССР). Способ получения вольфрамовых покрытий.// Королев Ю.М., Столяров В.И., Соловьев В.Ф. и др.–Бюлл. изобр.,1971, № 4, с. 88.

68. Shroff A.M. – Preprint № 46 presented at 6th Plansee Seminar Reutte/Tirol, Austria, June 24–28, 1968, p. 1–13.

69. Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и топливные элементы. – М. ; ВИНИТИ, 1969, вып. 5 (82), с. 135.

70. III Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама. (Тезисы докладов), Орджоникидзе, 1977. с. 233.

71. IEEE Conference Record of 1969 Thermionic Conversion Specialist Conference 1969, October 21–23, Carmel, California, Institute Electrical Electronics Engineering, Inc., 1969, p. 404.

72. Proceeding of Second International Conference on Chemical Vapor Deposition. Los Angeles, California, May 10 - 15, 1970, Electrochem. Soc., New-York, Princeton, 1970. p. 227.

73. Mc Coy H.E. – US Report of Investigation ORNL – 3992, Oak Ridge, Tenessee, 1967, p. 48.

74. Berkeley I.E., Brenner A., Reid W.E. – J. Electrochem. Soc., 1967, v. 114, No. 6, p. 561 – 568.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### Свойства фтора

Фтор располагается во втором периоде периодической системы элементов Д.И. Менделеева; его порядковый номер 9. Положение среди элементов V!! группы определяет его свойства как самого активного галогена. Фтор имеет один стабильный изотоп с массовым числом 19 [1.1].

Атом фтора имеет семь электронов на внешнем электронном уровне. Электронная конфигурация атома в основном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^5$ . L – оболочка может принять один электрон для образования иона. Фтор является наиболее электроотрицательным элементом. Двухатомная молекула фтора образуется за счет ковалентной связи, возникающей в результате взаимодействия непарных электронов внешнего уровня [1.2]. Расстояние между атомами в молекуле фтора равно 1,418 Å. Энергия диссоциации молекулы фтора на атомы равна 37 ккал/моль [1.1].

В обычных условиях фтор – бледно-желтый газ со специфическим, достаточно интенсивным запахом. Присутствие фтора в воздухе ощущается уже при концентрации около 2 х 10⁻⁵ мг/л [1.3], что в ~ 7500 раз ниже предельно-допустимой концентрации.

Основные физические свойства фтора приведены ниж	e [1.3]:
Температура плавления, °К	53,5 [1.4];
Теплота плавления, кал/моль	121,1 [1.4];
Температура кипения, °К	85,0 [1.5];
Теплота испарения при температуре кипения, кал/моль	1581 [1.4];
Температура критическая, °К	144 [1.6];
Давление критическое, атм	55 [1.6];
Плотность при температуре кипения, г/см ³	1,51 [1.7];
Плотность газа при температуре 273 °К, г/л	1,71 [1.3];
Вязкость газа при температуре 289,1 °К, спз	.0, 235 [1.8];
Нормальный электродный потенциал, вольт	2,85 [1.9];

Характеризуя химические свойства фтора, следует отметить, что для него единственное окислительное состояние – 1. Высокая химическая активность фтора является следствием низкой энергии диссоциации его молекул. Практически все химические реакции протекают с атомарным фтором [1.3]. Реакция между фтором и водородом в зависимости от условий может идти медленно или со взрывом [1.3]. Фтор реагирует со всеми металлами. Щелочные и щелочноземельные металлы в атмосфере фтора воспламеняются на холоду. Легко фторируются магний, свинец, ванадий. Многие металлы (алюминий, железо, медь, хром, никель, олово, серебро) образуют поверхностную пленку фторида, препятствующую дальнейшему взаимодействию [1.3].

При температуре выше 600 °С все металлы образуют фториды.

Аморфный углерод в виде древесного угля или сажи возгораются во фторе при комнатной температуре. Компактные графитовые и угольные изделия начинают реагировать со фтором при нагревании до 300 °C. Основным продуктом реакции является четырехфтористый углерод [1.10].

Большинство органических соединений с элементарным фтором реагирует со взрывом [1.11].

#### Список литературы к приложению 1.

1.1 Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Том 1. М., Изд-во АН СССР, 1962.

1.2 Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М. Изд-во иностр. литературы, 1948.

1.3 Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М. Госатомиздат. 1968.

1.4 Hu J. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc., 75, 5642 (1953).

1.5 Aoyama S., Kanda E. // Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 416 (1957).

1.6 Cady G. H., Hildebrand I. H. // J. Amer. Chem. Soc., **52**, 3839 (1930).

1.7 Elwerum G. W., Doescher R. N. // J. Amer. Phys., 20, 1834 (1952).

1.8 Franck E. U., Stober W. Z. // Naturforsch., 7a, 822 (1952).

1.9 Latimer W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. **2**, N. Y., 1952, p. 51.

1.10 Мьюттерис, Таллок. В кн. «Синтезы неорганических соединений», **II**. М., «Мир», 1967, стр. 306.

1.11 Теддер Д. В кн. «Успехи химии фтора». **І – ІІ.** М., «Химия», 1964, стр. 380.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 2

#### Свойства фтористого водорода

Фтористый водород является одним из наиболее прочных соединений фтора. Для диссоциации его молекул необходимо затратить 140 ккал/моль, поэтому он не диссоциирует даже при очень высоких температурах [2.1]. Его молекула отличается очень высокой полярностью. Дипольный момент равен 1,91 х 10⁻¹⁸ эл. ст. ед. при расстоянии между ядрами атомов 0,92 Å [2.2]. Высокая полярность молекул фтористого водорода стимулирует образование ассоциатов с цепочечной структурой.

Физические свойства фтористого водорода приведены	и ниже [2.1]:
Температура плавления, °К	190 [2.3]
Теплота плавления, кал/моль	940 [2.2]
Температура кипения, °К	292,4 [2.2]
Теплота испарения при температуре кипения, кал/моль	1790 [2.4]
Температура критическая, °К	461 [2.5]
Давление критическое, атм	
Плотность жидкости при температуре кипения, г/см3	0,96 [2.6]
Криоскопическвя постоянная, $\Delta^{\circ}$	1,3 [2,7]
Эбулиоскопическая постоянная, Д°	1,9 [2.7]
Удельная электропроводность, ом ⁻¹ · см ⁻¹ 7,	5 · 10-6 [2.8]
Диэлектрическая постоянная при 273 °К, є	83,6 [2.9]
Вязкость жидкости при 273 °К, спз	.0,256 [2.10]
Теплоемкость жидкого при 273 °К, кал/моль х град	12,35 [2.4]
Теплоемкость газа при 298 °К, кал/моль х град	6,96 [2.4]

Теплота образования фтористого водорода равна 64,2 ккал/моль [2.1]. Фтористый водород используется в качестве фторирующего реагента. Он замещает в различных соединениях кислород и другие галогены.

При фторировании металлов, как правило, образуются фтористые соли, но на поверхности многих металлов образуется защитная пленка фторидов и взаимодействие прекращается. Так, платина, золото, серебро, медь, никель, ртуть, палладий и некоторые другие металлы не реагируют с сухим фтористым водородом даже при значительном нагревании [2.1].

Жидкий фтористый водород является хорошим растворителем для фторидов многих металлов и средой для синтеза тройных фторидов [2.1]. Для расчета упругости пара (P, мм рт. ст.) фтористого водорода в диапазоне температур (t, °C) от 0 до 105 °C можно использовать уравнение [2.11]:

$$\{g P_{MM \text{ pt. ct.}} = 8,38036 - \frac{1952,55}{335,52+t^{\circ}}$$

Вместе со фторидами щелочных металлов фтористый водород используется в качестве расходуемого компонента электролита для получения фтора. Ниже представлены данные по растворимости (г/100 г HF) фторидов щелочных металлов во фтористом водороде (знаменатель) при различных температурах в °C (числитель) [2.1]:

Li F	$\frac{12,2}{10,3}$	$\frac{-3,3}{10,3}$	$\frac{-23}{10,3}$	В донной фазе $\frac{HF, \text{ моль}}{LiF, \text{ моль}} = 1;$
Na F	$\frac{11,0}{30,1}$	$\frac{-9,8}{25,1}$	$\frac{-24,3}{22,1}$	В донной фазе $\frac{HF, моль}{NaF, моль} = 4,1;$
KF	$\frac{8,0}{36,5}$	$\frac{-45}{27,2}$	_	В донной фазе $\frac{HF, \text{моль}}{KF, \text{моль}} = 4$

#### Список литературы к приложению 2:

2.1 Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М. Госатомиздат. 1968.

2.2 *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. Москва. Госхимиздат. 1956.

2.3 Hu J. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc., 75, 5642 (1953).

2.4 Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П., Цветков А.А., Велешко Н.А., Поройков Е.П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник под ред. Галкина Н.П. М., Атомиздат, 1976.

2.5 Mathevs J. «The Critical Constants of Inorganic Sybstances». // Chemical Reviews. 1972, v. 72, No. 1, p. 71 – 100.

2.6 «The Chemistry and Chemical Technolody of Fluorine». New-York – London – Sydney., 1966, vol. 9.

2.7 Николаев Н.С., Буслаев Ю,А.// Изв. сектора физ-хим. анализа ИОНХ АН СССР, **24**, 222 (1954).

2.8 Schmidt H., Schmidt H.D. //Z. Anorgan. Chem. 279, 298 (1955).

2.9 Fredenhagen K., Dahmlos J. // Z. Anorgan. Chem. 178, 272 (1928).

2.10 Simons J.H., Bouknight I. // J. Amer. Chem. Soc., 54, 129 (1932).

2.11 Jarry R.L., Davis W. // J. Phys. Chem., 57, 600 (1953).

#### Свойства кислых фторидов щелочных металлов

При реализации фторидного передела в технологии вольфрама наибольший интерес представляют бифториды и трифториды лития, натрия и калия. В твердом виде это вещества белого цвета. В кристаллическом состоянии они имеют кубическую гранецентрированную решетку [3.1; 3.2]. **Фтористый литий** даже при контакте с жидким HF образует только бифторид лития LiHF₂ [3.3].

**В системе NaF** – **HF**, кроме NaHF₂, установлено существование соединений NaF  $\cdot$  2HF, NaF  $\cdot$  3HF и NaF  $\cdot$  4HF [3.3].

**В системе КF** – **HF**, кроме KHF₂, установлено существование соединений KF · 2HF, KF · 3HF и KF · 4HF [3.3]. Возможно образование также KF · 5HF [3.4]. Температуры плавления и термического разложения бифторидов указанных металлов (°C) приведены ниже [3.3]:

1 1 1 5	LiHF ₂	NaHF ₂	KHF ₂
Температура плавления	_ 2	< 280	238,7
Температура разложения	>200	270	310-440
Плотность, г/см ³	_	2,05	2,35

Равновесное давление пара HF (Р, мм рт. ст.) над NaHF₂ можно рассчитать по уравнению [3.3; 3.5]:

Lg P = 
$$-\frac{3830}{T}$$
 + 9,97,

где Т – температура в °К.

На реакции образования бифторида натрия при взаимодействии фтористого водорода с фтористым натрием базируется описанный выше достаточно эффективный способ очистки фтора от фтористого водорода и возврата последнего в технологический цикл [3.4].

Равновесное давление пара НF (Р, мм рт. ст.) над КHF₂ в интервале температур 205 – 226 °С можно рассчитать по уравнению [3.3; 3.6]:

$$Lg P = -\frac{4000}{T} + 8,574,$$

где Т – температура в °К.

Бифторид калия является основным компонентом электролита, используемого для получения фтора. Диаграмма плавкости системы KF – HF приведена на рис. 3. Температуры плавления (t_{пл}, °C) кислых фторидов калия показаны ниже [3.4; 3.7]:

**Состав эвтектик** в системе КF – HF (N_{KF},% мольн.) и температуры их плавления (t_{эвт}, °C) приведены ниже [3.4; 3.7]:

(1	KF+KHF ₂ )	$(KHF_2+KH_2F_3)$	$(KH_2F_3+K_2H_5F_7)$	$(K_2H_5F_7 + KH_3F_4)$	$(KH_3F_4+KH_4F_5)$
N _{KI}	51,4	35,1	30,3	27,3	22,9
t _{пл}	229,5	68,3	61,8	62,4	63,9

Давление пара HF над расплавом KF – HF при различных температурах и составах приведено в таблице 3.1 [3.4; 3.10].

**Плотность электролита** в зависимости от температуры для интервала составов, используемых при получении фтора, приведена ниже [3.8]:

38,0	38,5	39,0	39,5
			,
1,929	1,923	1,917	1,911
1,923	1,918	1,912	1,905
1,919	1,913	1,907	1,901
	38,0 1,929 1,923 1,919	38,0         38,5           1,929         1,923           1,923         1,918           1,919         1,913	38,0       38,5       39,0         1,929       1,923       1,917         1,923       1,918       1,912         1,919       1,913       1,907

Изменение плотности расплавов системы KF – HF для более широких интервалов температур и составов приведено в таблице 3.2. [3.4; 3.9].

Таблица 3.1

Давление пара HF (мм рт. ст.) над расплавом KF – HF[3.4; 3.10]

Содержание HF											
в расплаве, %		Температура, °С									
масс.											
	70	75	80	85	90	95	100	105	110		
36,5	4,0	1,6	1,7	9,5	14,0	18,5	20,0	29,5	38,5		
37,0	4,0	1,6	1,7	10,0	15,0	18,5	23,5	33,0	39,5		
37,5	4,5	6,3	8,0	9,5	16,7	20,0	26,5	34,0	40,5		
38,0	5,0	6,8	8,5	11,0	16,8	23,0	27,0	35,5	41,5		
38,5	6,5	7,5	9,0	13,5	19,0	25,3	28,5	37,0	45,5		
39,0	7,5	8,5	10,0	16,0	22,0	28,0	35,0	43,0	50,0		
39,5	8,5	9,8	11,5	18,8	25,0	33,0	42,5	49,0	60,0		
40,0	9,0	11,0	14,0	22,0	30,0	40,5	51,0	58,5	72,0		
40,5	10,0	13,5	17,5	26,7	36,0	36,0	59,0	69,0	85,0		
41,0	10,0	17,0	22,0	34,0	42,0	42,0	67,5	84,0	102,0		
41,5	12,5	20,0	28,0	40,0	49,0	49,0	78,0	106,5	122,0		
42,0	14,0	24,0	33,0	46,8	57,0	57,0	86,5	120,0	135,0		
42,5	18,0	29,0	38,0	53,0	66,5	67,0	97,0	134,0	153,0		
43,0	23,0	35,0	44,5	60,5	76,5	86,0	112,0	147,0	173,0		
43,5	29,0	42,0	52,0	70,0	86,0	86,0	129,0	160,0	196,0		
44,0	37,0	47,5	62,0	82,0	98,0	98,0	155,0	175,0	206,0		
44,5	42,0	60,0	73,0	92,0	109,0	110,0	177,0	189,5			
45,0	48,0	72,5	83,0	101,5	124,0	124,0	192,0	201,5			

Содержание НF в расплаве, % масс.	Температура, °С							
	80	90	100	110	120	130		
45,3	1,861	1,850	1,837	1,828	1,819	1,810		
44,5	1,866	1,855	1,847	1,836	1,826	1,818		
43,5	1,886	1,876	1,865	1,854	1,842	1,837		
43,2	1,889	1,880	1,870	1,856	1,846	1,835		
42,8	1,895	1,886	1,873	1,862	1,851	1,840		
42,5	1,893	1,880	1,870	1,857	1,846	1,835		
42,1	1,892	1,884	1,875	1,860	1,851	1,843		
41,2	1,892	1,880	1,870	1,860	1,850	1,839		
40,9	1,894	1,888	1,870	1,869	1,860	1,848		
39,7	1,910	1,900	1,890	1,881	1,868	1,859		
39,2	1,946	1,926	1,915	1,903	1,893			
38,4			1,940	1,929	1,917	1,908		
37.8			1.968	1.956	1.947	1.930		

Плотность расплавов системы KF – HF, г/ см³ [3.4; 3.9]

Вязкость расплавов системы КF – HF приведена в таблице 3.3 [3.4; 3.11]. Удельная электроповодность расплавов системы KF – HF приведена в таблице 3. 4 [3.4; 3.12].

Таблица 3.3

Вязкость расплавов в системе KF – HF [3.4; 3.11]

Содержание НF в расплаве, % масс.	Температура, °С	Вязкость, спз	
43,3	84	8.3	
,	89	7,8	
	99	6,7	
	108	6,5	
41,5	79	17,2	
	87	16,4	
	102	13,1	
	111	11,0	
	118	9,5	
39,5	103	12,6	
	112	11,3	
	116	10,0	
38,6	98	25,2	
	108	19,9	
	120	16,4	
	129	14,7	
36,1	122	23,7	
	135	18,5	
	137	16,4	
	150	14,6	

Таблица 3.2

Содержание HF в расплаве, % масс.	Температура, °С			
	90	95	100	
44,7	0,245	0,260	0,277	
44,5	0,232	0,253	0,273	
44,1	0,226	0,243	0,256	
43,2	0,195	0,209	0,224	
41,9	0,175	0,192	0,210	
41,1	0,163	0,180	0,196	
40,7		0,177	0,184	
39,4	0,135	0,151	0,165	
39,0	0,131	0,147	0,164	
37,6	0,110	0,128	0,143	
37,4		0,122	0,143	

Таблица 3.4 Удельная электропроводность расплавов системы КF – HF, ом⁻¹ [3.4; 3.12]

Для улучшения эксплуатационных свойств электролита, рекомендуется в него добавлять фториды лития и натрия [3.4].

Давление пара фтористого водорода над расплавами системы КF–HF с добавкой фторида лития в количестве 1,0 – 1,8 % масс. приведено в таблице 3.5 [3.4; 3.10.]. Отмечается, что фтористый литий в указанных количествах немного понижает температуру плавления электролита и давление паров фтористого водорода над ним.

Таблица 3.5

Температура, °C	Концентрация HF в расплаве, % масс						
	36,5	38,5	39,3	40,5	42,7		
70	2,0	1,0	4,0	1,0	9,0		
75	3,0	2,0	4,0	2,0	12,0		
80	6,0	3,0	5,0	3,0	17,0		
85	9,0	5,5	7,0	11,0	25,0		
90	14,0	7,0	12,0	15,0	37,0		
95	17,0	9,0	19,0	22,0	51,0		
100	19,0	13,0	20,0	34,0	68,0		
105	22,0	25,0	25,0	38,0	87,0		
110	24,0	32,0	30,0	56,0	114,0		
Растворимость LiF,	1,0	1,5	1,5	1,8	1,8		
% масс.							

Давление пара HF над расплавами системы KF – HF с добавкой фторида лития (мм рт. ст.) [3.4; 3.10]

Давление пара фтористого водорода над расплавами системы KF – HF с добавками фтористого натрия от 2 до 30 % масс. приведено в таблице 3.6 [3.4; 3.13].
Введение фтористого натрия в стандартный электолит на основе  $KH_2$   $F_3$  снижает температуру его плавления, но повышает равновесное давление фтористого водорода над расплавленным электролитом. Возможно влияние этих двух зффектов будет компенсироваться при снижении температуры электролиза

Таблица 3.6

Содержание в расплаве. % мас		Температура, °С									
HF	NaF	70	75	80	85	90	95	100	105	110	
38,39	2,0	2	3	4	5	7	18	22	32	40	
39,41	2,0	4	5	7	11	18	26	35	44	55	
42,42	2,0	11	18	32	43	57	72	91	118	142	
39,43	5,0	2	3	3	4	6	10	16	25	35	
40,22	5,0	5	7	10	10	20	34	39	51	64	
43,22	5,0	11	27	32	46	62	76	90	104	127	
38,64	10,0	4	6	10	16	24	31	42	52	67	
39,77	10,0	3	3	9	16	28	36	48	63	80	
40,01	10,0	9	11	14	22	30	40	51	59	72	
43,0	10,0	41	53	59	77	102	128	141	161	180	
36,04	15,0	4	6	7	11	16	21	26	37	50	
39,83	15,0	18	25	33	43	51	60	83	107	124	
40,81	15,0	23	28	31	40	50	63	86	96	115	
45,0	15,0	77	94	126	137	150	182	205	229	253	
37,14	20,0	15	21	23	30	36	41	46	57	64	
38,42	20,0	30	35	42	50	60	64	73	88	135	
43,10	20,0	52	66	80	96	117	131	146	169	192	
45,40	20,0	80	100	126	161	200	221	285	346	410	
40,41	30,0	44	53	68	81	98	115	135	153	178	

# Давление пара HF (мм рт. ст.) над расплавами системы KF – HF с добавками фтористого натрия [3.4; 3.13]

### Список литературы к приложению 3

3.1. Ормонд Б.Ф. Структуры неорганическиз веществ. М. Гостехтеориздат. 1950.

3.2. Уэллс А.Ф. Строение неорганических веществ. Изд. ин. лит. 1948.

3.3. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. Москва. Госхимиздат. 1956.

3.4. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М. Госатомиздат. 1968. 3.5. Lenfesty, Farr, Brosheer //Ind. Eng. Chem. 44, 1448, (1952).

3.6. Westrum, Pilzer. // J. Am. Chem. Soc., 71, 1940 (1949).

3.7. Cady G.H. // J. Amer. Chem. Soc., 56, 1431, (1934).

3.8. Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин В.У., Судариков Б.Н., Николаев Н.С., Шишков Ю.Д., Крутиков А.Б. Химия и технология фтористых соединений урана. М. Госатомиздат. 1961.

3.9. Семерикова И.А., Алабышев А.Ф. // Ж. физ. химии, **35**, 12, 2791 (1961).

3.10. Юсова Ю.И., Алабышев А,Ф. // Ж. физ. химии. **36**, 12, 2772 (1962).

3.11. Семерикова И.А., Алабышев А.Ф. // Ж. физ. химии, **36**, 5, 1070 (1962).

3.12. Schumb W.C. et al. Industr. and Engng. Chem., **39**, 244 (1947). Сб. « Химия фтора», 1. М. Издательство иностр. лит., 1948, стр. 208.

3.13. Юсова Ю.И., Алабышев А,Ф. // Ж. физ. химии. **37**, 2, 419 (1963).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### Свойства фторидов вольфрама

Наиболее устойчивыми соединениями вольфрама с фтором являются его гексафторид (WF₆) и оксифториды (WOF₄ и WO₂ F₂).

**Гексафторид вольфрама** при комнатной температуре бесцветный газ, дымящийся на воздухе. Твердый  $WF_6$  – вещество белого цвета, имеющее две полиморфные модификации. Выше – 8,2 °C устойчива форма с кубической гранецентрированной решеткой (a = 6,28 Å), а ниже – 8,2 °C WF₆ имеет орторомбическую структуру с параметрами a = 9,68 Å; b = 8,81Å; c = 5,09Å. Молекула WF₆ имеет форму октаэдра, в центре которого находится атом вольфрама, а атомы фтора расположены в его вершинах на расстоянии 1,82 Å [4.1; 4.2].

Физические свойства гексафторида вольфрама приве	дены н	иже:
Температура плавления, °С	2,0	[4.3];
Теплота плавления, кал/моль	980	[4.4];
Температура кипения, °С	17,3	[4.4];
Теплота испарения при температуре кипения, кал/моль	6200	[4.4];
Температура критическая, °С	179,6	[4.5];
Давление критическое, атм	45,7	[4.5];
Плотность твердого при температуре 2,0 °C, г/см ³	4,56	[4.2];
Плотность жидкости при температуре 17,3 °С, г/см ³	3,41	[4.6];
Плотность пара при температуре кипения, г/см ³	0,012	[4.6];
Вязкость жидкости при 17,3 °С, спз	0,93	[4.6];
Вязкость пара при температуре кипения, спз	0,019	[4.6];
Поверхностное натяжение при 17,3 °С, дин/см	18,03	[4.6];
Теплоемкость жидкого при 273 °К, кал/моль х град	28,5	[4.7];
Теплоемкость газа при 298 °К, кал/моль х град	33,5	[4.7].

**Плотность** жидкого гексафторирида вольфрама ( $\rho_{\pi}$ , г/см³) в диапазоне температур 4,0–117,5 °С может быть рассчитана по уравнению [4.6]:

 $\rho_{x} = 3,565 - 0,007$  t, где t – температура в °С.

**Вязкость** жидкого гексафторида вольфрама ( $\eta_{\pi}$ , спз) в диапазоне температур 4–78 °C описывается уравнением [4.6]:

Lg  $\eta_{w} = 284/T - 1,01$ , где T – температура в °К.

**Поверхностное натяжение** жидкого WF₆ ( $\sigma_{x}$ , дин/см) в диапазоне температур 5–82 °C апроксимируется уравнением [4.6]:

 $\sigma_{x} = 20,01 - 0,114$  t, где t – температура в °С.

Давление пара (Р, мм рт. ст.) над твердым гексафторидом вольфрама описывается уравнениями [4.3], где Т – температура в °К:

от – 60 до – 8,2 °C lg P = 9, 91 – 2000,6 / T; от – 8,2 до 2,0 °C lg P = 8,758 – 1689,9 / T.

Давление пара ( Р, мм рт. ст.) над жидким WF₆ в диапазоне температур 4,0–275 °C апроксимируется уравнением [4.5]:

lg P =  $10,8209 - 2093,7/T - 0,016665 \cdot T + 1,4678 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ ,

где Т – температура в °К.

Гексафторид вольфрама является негорючим, взрывобезопасным веществом, не образующим взрывоопасных смесей с кислородом и воздухом.

Газообразный WF₆ взаимодействует с парами воды, содержащимися в воздухе, с образованием оксифторидов и фтористого водорода:

$$WF_{6 (ra3)} + H_2 O_{(ra3)} = WOF_{4 (rB)} + 2HF_{(ra3)}$$
  
 $WF_{6 (ra3)} + 2H_2 O_{(ra3)} = WO_2 F_{2 (rB)} + 4HF_{(ra3)}$ 

 $WF_6$  хорошо растворяется во фтористом водороде [4.9]. Удельная электропроводность насыщенных растворов  $WF_6$  в безводном HF мало отличается от удельной электропроводности фтористого водорода, что указывает на молекулярный характер этих растворов. Гексафторид вольфрама и фтористый водород не образуют никаких химических соединений между собой. Диаграмма равновесия жидкость – твердое для системы  $WF_6$  – HF приведена на рис. 4.1 [4.10].

В области средних концентраций компонентов имеется область II, где сосуществуют две жидкие фазы, т. е. жидкость разделяется на два слоя. Нижний слой (более тяжелый) представляет собой раствор HF в гексафториде вольфрама. Его состав соответствует правой границе области II на рис. 4.1. Верхний слой (легкий) представляет собой раствор WF₆ во фтористом водороде. Его состав соответствует левой границе области II. Кристаллы WF₆ начинают выпадать при охлаждении до температуры ~ 1 °C.

Исследования равновесия жидкость – пар для системы  $WF_6$  – HF зафиксировали образование азеотропа, содержащего 78–81% мольн. HF [4.11], что соответствует содержанию гексафторида вольфрама, соответственно, 81–78% масс. Давление пара (Р, мм рт. ст.) над азеотропом в диапазоне температур 46–67 °С описывается уравнением:

lg P = 1,575 – 1282,5/Т, где Т – температура в °К.



Рис. 4.1. Диаграмма равновесия жидкость – твердое для системы  $WF_6 - HF$ . I – гомогенная область; II – область двух жидких равновесных фаз; III – область твердого  $WF_6$  и жидкого HF, насыщенного  $WF_6$ ; IV – область двух твердых фаз

Азеотроп обдадает существенно большей летучестью по сравнению с индивидуальными компонентами. Так, при температуре 50 °C давление пара над азеотропом равно 4100 мм рт. ст., в то время как давление пара над WF₆ равно ~ 2250 мм рт. ст., а над HF – 2070 мм рт. ст.

**Теплота образования гексафторида вольфрама** при температре 298 °К равна 410 ккал/ моль [4.8].

При контакте паров  $WF_6$  с фторидами щелочных металлов образуются комплексные соли типа  $Me_n WF_{6+n}$ , где n = 1,2. Для реакции

$$WF_{6 (ra3)} + 2NaF_{(TB)} = Na_2 WF_{8 (TB)}$$

установлена следующая зависимость равновесного давления пара WF₆ (P, мм рт. ст.) от температуры (T, °K) [4.1]:

$$\lg P = 8.80 - 3990/T$$

Атмосферное давление достигается при температуре 402 °С. Следовательно, при низких температурах (100-200 °C) можно поглощать WF₆, пропуская его через колонну, заполненную гранулированным NaF, а нагревая Na₂ WF₈ выше температуры 400 °C, выделить из комплекса газообразный WF₆ [4.7]. Известно также комплексное соединение NaWF₇, которое должно обладать аналогичными свойствами.

#### Пентафторид вольфрама.

Пентафторид вольфрама (WF₅) - неустойчивое соединение, которое при температуре ниже 100 °C диспропорционирует по реакции [4.12-4.14]:

$$2WF_5 = WF_6 + WF_4$$

#### Тетрафторид вольфрама

Тетрафторид вольфрама (WF₄) выше 290 °C диспропорционирует по реакции [4.15; 4.16]:

$$3WF_4 = 2WF_6 + W$$

#### Оксифториды вольфрама

Окситетрафторид вольфрама (WOF₄) – белое кристаллическое вещество, которое плавится при температуре 104,7 °С и кипит при температуре 185,9 °С [4.17].

Давление пара WOF₄ (Р, мм рт. ст.) в зависимости от температуры (Т, °К) описывается уравнениями [4.17]:

– для твердого WOF₄ от 50 до 104 °C lg P = 10,96 - 3605/ T; – для жидкого WOF₄ от 110 до 186 °C lg P = 9,69 - 3125/T.

Теплота образования WOF₄ равна 355 ккал/моль [4.7]. При взаимодействии с водой проиходит гидролиз, сопровождающийся интенсивным выделением тепла и газообразного фтористого водорода.

Диоксифторид вольфрама (WO₂F₂) – малоизученное соединение. Цвет белый. Свойства WO₂F₂ сходны со свойствами WOF₄. Теплота образования WO₂F₂ равна 307 ккал/моль [4.7].

#### Список литературы к приложению 4

4.1. Barber E.J., Cady G.H. // J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 505–506.

4.2. Stegel S., Northrop D.A. // Inorg. Chemistry, 1966, v. 5 (12), p. 2187-2188.

4.3. Cady G.H., Hargreaves G.B. The Vapor Pressures of Some Heavy Transition - Metal Hexafluorides.// J. Chem. Soc., 1961, v. 83, No. 4, 1563-1568.

4.4. Раков Э.Г., Туманов Ю.Н., Бутылкин Ю.П., Цветков А.А., Велешко Н.А., Поройков Е.П. Основные свойства неорганических фторидов. Справочник под ред. Галкина Н.П. М., Атомиздат, 1976. 150

4.5. Малышев В.В. Экспериментальное исследование сжимаемости гексафторида вольфрама в широкой области параметров состояния.// Теплофизика высоких температур, 1973, т. 11, № 5, с. 1010–1016.

4.6. Нисельсон Л.А., Николаев Р.К., Соколова Т.Д., Столяров В.И., Королев Ю.М. Физико-химические свойства гексафторидов молибдена и вольфрама. Разделение и очистка методом ректификации. // Известия Сибирского отделения АН СССР. Химические науки. 1968, вып. 1, № 2, с. 109–114.

4.7. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. Москва. Металлургия. 1978.

4.8. Mayers O.E., Brady A.P. // J. Phys. Chem., v. 64, p. 591-594.

4.9. Николаев Н.С., Власов С.В., Буслаев Ю.А., Опаловский А.А. Исследование процессов гидролиза растворов высших фторидов подгруппы хрома во фтористом водороде. // Известия Сибирского отделения АН СССР, 1960, № 10, с. 47–56.

4.10. Босенко И.И., Марков С.С., Заяшникова Р.З. Исследование равновесия в системе  $WF_6 - HF$ . //В сб. II Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов. М. Изд-во АН СССР, 1970, с. 45–46.

4.11. Прусаков В.Н., Коробцев В.П., Марков С.С., Ежов В.К., Хохлов В.А., Босенко И.И. Исследование поведения бинарных смесей фтористого водорода с гексафторидами вольфрама и молибдена.// Журнал неорганической химии, 1972, т. 17, вып. 9, с. 2549–2552.

4.12. Schroder J., Grewe F.J. Darstellung von wolframpentofluoride.// Chemische Berichte, 1970, Bd. 103, No. 5, s. 1536–1543.

4.13. Гусаров А.В., Первов В.С., Готкинс И.С., Клюев Л.И., Буцкий В.Д. О некоторых термодинамических свойствах пентафторида вольфрама.//Доклады АН СССР, 1974, т. 216, № 6, с. 1296–1299.

4.14. Первов В.С., Клюев Л.И., Николаев Н.С. Пентафторид вольфрама. // В сб. III Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Тезисы докладов. Одесса. 1972, с. 185–186.

4.15. Буцкий В.Д., Первов В.С. Синтез и некоторые свойства тетрафторида вольфрама.// Журнал неорганической химии, 1977, т. 22, вып. 1, с. 14–17.

4.16. Буцкий В,Д., Первов В.С., Севостьянов В.Г. Диспропорционирование тетрафторида вольфрама. // Журнал неорганической химии, 1977, т. 22, вып. 5, с. 1416–1419.

4.17. Cady G.H., Hargreaves G.B. Vapor Pressure of Some Fluorides and Oxifluorides of Molybdenum, Tungsten, Rhenium and Ostium//J. Chem. Soc., 1961, v. 83, No. 4, p. 1568–1574.



http://www.sputnikplus.ru e-mail: print@sputnikplus.ru

Научное издание

Королев Юрий Михайлович

# ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

# Монография

Компьютерная верстка А.Л. Бабабекова

Издательство «Спутник +» 109428, Москва, Рязанский проспект, д. 8А. Тел.: (495) 730-47-74, 778-45-60 (с 9 до 18) Подписано в печать 31.05.2018. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 9,5. Тираж 200 экз. Заказ 1828. Отпечатано в ООО «Издательство «Спутник +»