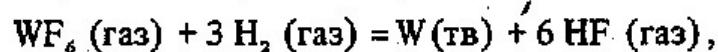


О.В.Морозова, Ю.М.Королев, О.П.Корнетов, Т.М.Кесаев

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРУТКОВЫХ ЗАГОТОВОК
ИЗ ВОЛЬФРАМА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЕГО ГЕКСАФТОРИДА ВОДОРОДОМ**

Производство прутковых заготовок из вольфрама в настоящее время базируется на ковке штабиков сечением 25x25 мм. Для получения плотного материала необходима обработка исходного штабика со степенью деформации не ниже 50 %, что предопределяет выпуск заготовок диаметром менее 18 мм. Применение описанных полуфабрикатов для изготовления конструктивных элементов, работающих в замкнутом объеме, осложняется в связи с большим газовыделением из материала при нагревании до высоких температур. Поэтому представляется перспективным формирование прутковых заготовок из плотного вольфрама высокой чистоты восстановлением его гексафторида водородом [1,2] :



обеспечивающим приемлемую производительность при относительно невысоких температурах ($500 - 600^{\circ}\text{C}$) и атмосферном давлении без принципиальных ограничений толщины осаждаемого слоя [3].

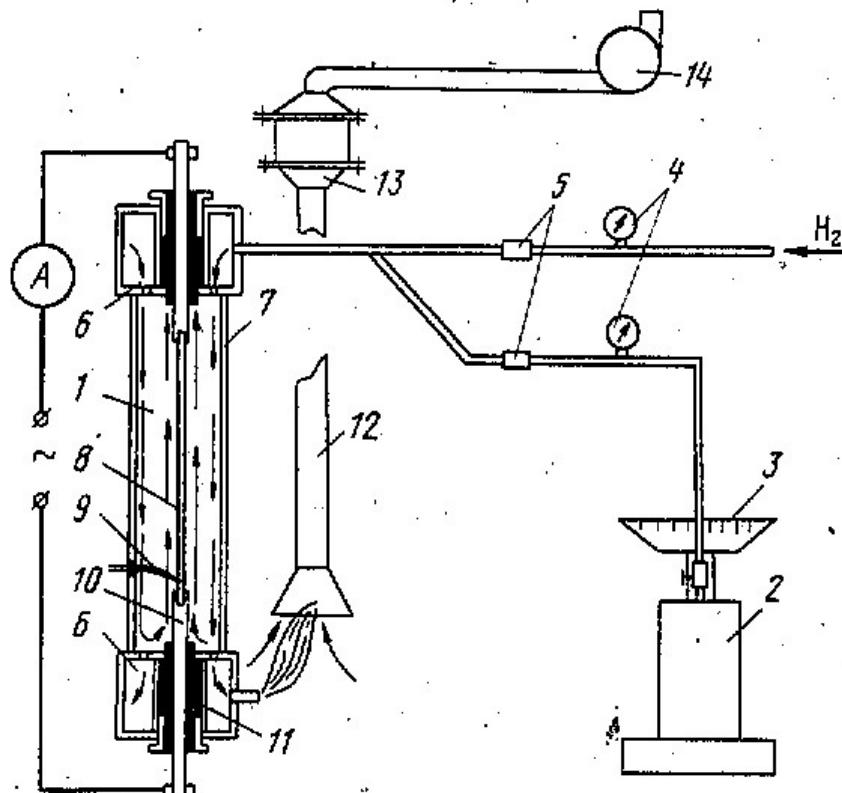


Рис. 1. Схема установки:

1 – реакционная камера; 2 – сосуд с WF_6 ; 3 – весы; 4 – дифманометры; 5 – капилляры; 6 – газораспределительные головки; 7 – корпус реактора; 8 – подложка; 9 – термодарта; 10 – токоподвод; 11 – изоляция; 12 – зонт местной вентиляции; 13 – фильтр ХПИ; 14 – вентилятор

Для формирования прутковых заготовок из вольфрама использовали установку, показанную на рис. 1. Водород поступал из магистрали в реакционную камеру 1 одновременно с газообразным гексафторидом вольфрама, который испарялся из специального сосуда 2 при 20–25 °С. Расход газообразных компонентов измеряли с помощью предварительно отградуированной системы капилляр – дифференциальный манометр 4, 5. Реакционная камера представляла собой цилиндр из стали 12Х18Н10Т внутренним диаметром 65 мм. Через верхнюю газораспределительную головку 6 газовая смесь поступала в камеру, а выводилась через нижнюю. В качестве подложки 8 служил вольфрамовый пруток диаметром 6,5 мм и длиной 550 мм, закрепленный в медных токоподводах 10. Нагрев подложки осуществлялся непосредственным пропусканием электрического тока. Электроизоляция токоподводов от корпуса камеры производилась фторопластовыми втулками 11. Температуру измеряли хромель–алюмелевой термопарой 9, закрепленной на поверхности исходного прутка на расстоянии 60 мм от нижнего токоподвода. Отходящие газы, содержащие в основном продукт реакции HF, выводились через вентиляционный патрубок 12 на фильтр 13, где фтористый водород улавливался химически известковым поглотителем (CaO) по реакции $(\text{CaO})_{(\text{тв})} + 2 \text{HF}_{(\text{газ})} = \text{CaF}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$.

После продувки реакционной камеры водородом исходный пруток нагревали в потоке водорода до 720–760 °С, после чего в газовый поток вводили гексафторид вольфрама до содержания 40–60 % (мол.). Повышенная температура на первой стадии процесса необходима для достижения прочного сцепления осаждаемого металла с подложкой, а избыток гексафторида вольфрама по отношению к стехиометрическому соотношению компонентов предотвращает образование дендритных осадков при высоких температурах [4]. По истечении 1–2 мин температуру снижали до 420–560 °С, а содержание гексафторида вольфрама в газовой смеси до 20–25 % (мол.) и поддерживали на этом уровне до окончания процесса [5].

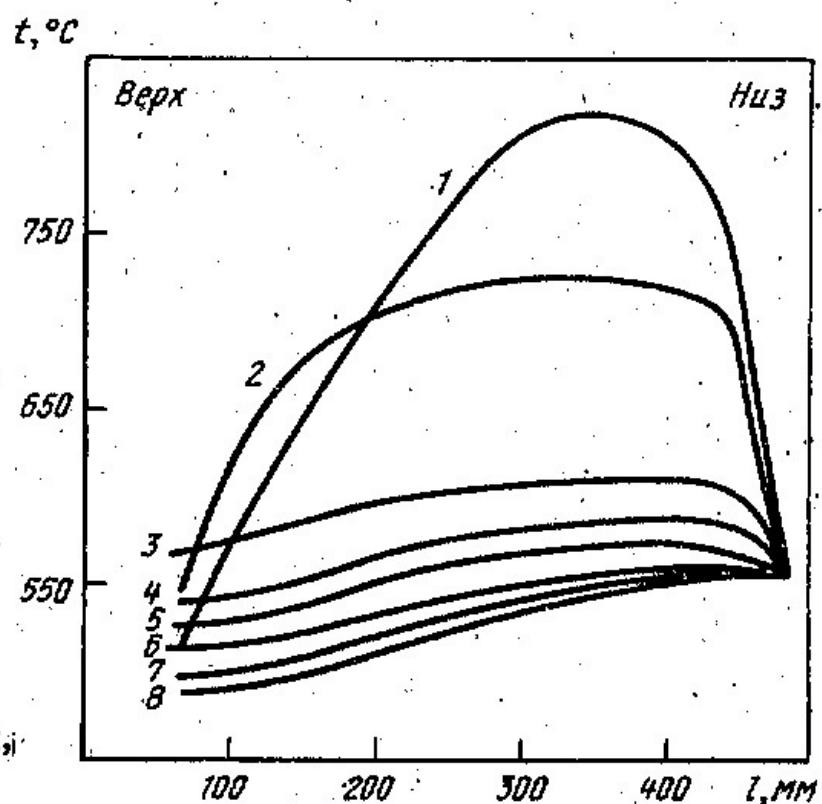
Для реакционной камеры данной конструкции, согласно данным работы [2], наиболее благоприятно сочетание производительности процесса и выхода по вольфраму реализуется при расходе газовой смеси, определяемом из уравнения $q = 1,05 d(1 - \frac{d}{D})$, где q – оптимальный расход газовой смеси, моль/ч; d – диаметр реакционной поверхности, мм; D – диаметр реакционной камеры, мм.

На начальных стадиях процесса, когда диаметр реакционной поверхности равен 6,5 мм, оптимальным является расход газовой смеси ~ 6 моль/ч, в то время как в конце процесса в связи с увеличением диаметра реакционной поверхности в процессе осаждения ~ 14 моль/ч (при диаметре прутка 20 мм). Для упрощения технологического процесса расход газовой смеси поддерживался постоянным (9,0–9,6 моль/ч).

С целью выбора оптимального температурного режима процесса осаждения изучали распределение температуры по длине реакционной поверхности на различных стадиях процесса, для чего на исходной подложке укрепляли шесть термопар и проводили процесс осаждения во-

льфрама с регистрацией температуры в каждой точке. Полученные результаты приведены на рис. 2.

На первом этапе осаждения после снижения температуры и концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси в зоне контрольной термопары, укрепленной на расстоянии 60 мм от нижнего токоподвода, рекомендованная выше температура 560 °С недопустима, так как максимальная температура вблизи центральной части подложки достигает 820 °С (рис. 2, кривая 1), что сопровождается образованием дендритных осадков. Так как осаждение вольфрама происходит с большей



скоростью в области максимальной температуры, уменьшая тем самым электрическое сопротивление прутка и, следовательно, температуру на этом участке, неравномерность распределения температуры по длине прутка уменьшается в процессе, т.е. с увеличением диаметра реакционной поверхности. При выбранном составе газовой смеси рост дендритных осадков наблюдается при температурах выше 620 °С [1], поэтому процесс осаждения вольфрама следует проводить таким образом, чтобы температура в любой точке реакционной поверхности не превышала указанную. Используя данные, приведенные на рис. 2, составили регламент изменения температуры в области контрольной термопары во времени (рис. 3), который был реализован во всех последующих экспериментах.

Основными показателями рассматриваемого процесса являются полнота восстановления гексафторида вольфрама и производительность.

Для расчета полноты восстановления гексафторида вольфрама (a , доли), в работе [6] предложены nomogramмы, приведенные на рис. 4. Расчет сводится к вычислению "критерия эффективности" ($\pi dl/q$) и к определению по nomogramмам величины a для заданных параметров процесса (температуры и состава газовой смеси). В тех случаях, когда это необходимо, производят интерполяцию результатов.

Производительность процесса рассчитывается по уравнению [6] $m = 0,184 N_{WF} q_a$, где m – производительность, кг/ч; N_{WF} – содержание WF₆ в исходной газовой смеси, мол. доли.

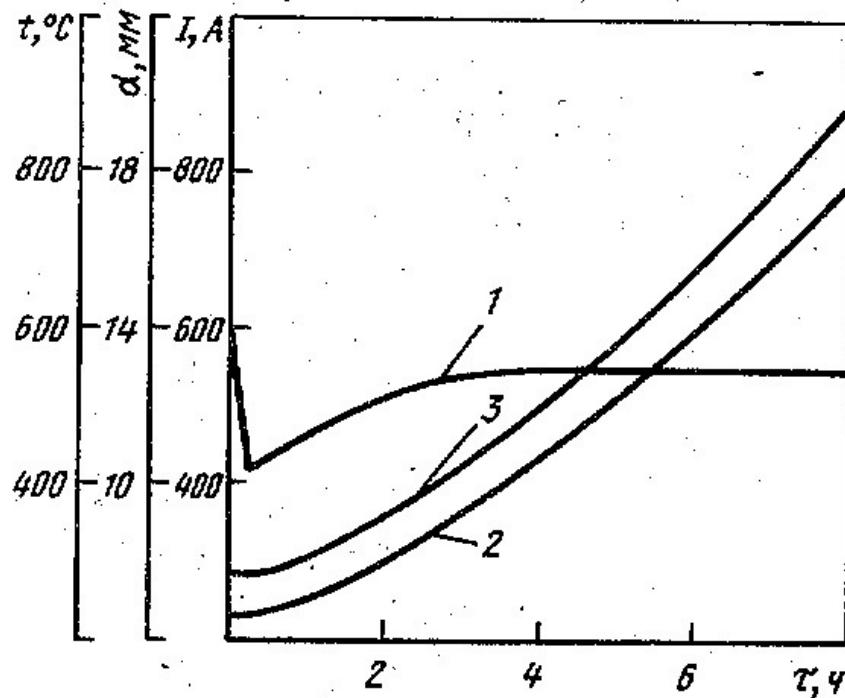


Рис. 3. Температура (1), диаметр прутка (2); сила тока (3) в зависимости от продолжительности процесса для прутка длиной 550 мм

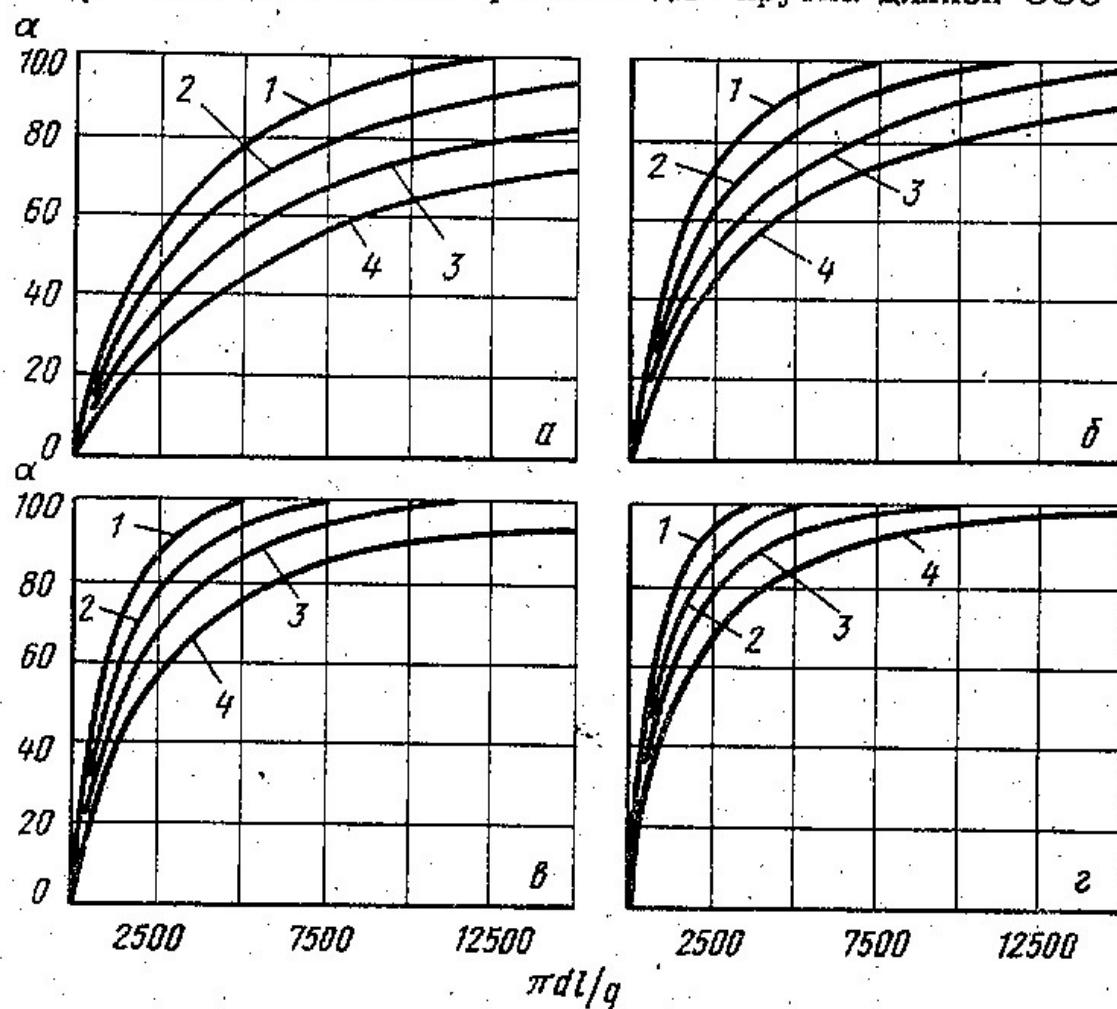
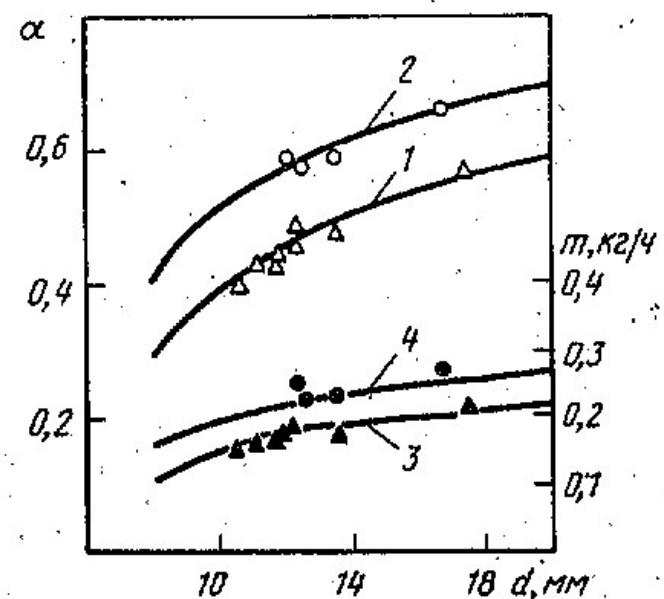


Рис. 4. Номограммы для определения полноты восстановления WF₆ (а) при температурах 450 (а), 500 (б), 550 (в) и 600 °С (г) и мольной доле WF₆ в исходной газовой смеси 0,1 (1), 0,15 (2), 0,20 (3), 0,25 (4)

Результаты расчетов с использованием номограмм хорошо согласуются с экспериментальными данными при постоянных параметрах процесса [6]. В рассматриваемом случае температура и диаметр реакционной поверхности изменяются во времени. Поэтому весь процесс искусственно разбивался на получасовые интервалы, в пределах которых температура и диаметр реакционной поверхности принимались постоянными и равными средним значениям в данном интервале. Это позволило определить полноту восстановления гексафторида вольфрама и количество осажденного металла за каждый интервал. При расчете средней температуры учитывалось также ее изменение по длине реакционной поверхности. Суммированием полученных данных за весь период осаждения были получены расчетные показатели процесса (рис.5). Там же приведены экспериментальные результаты, которые удовлетворительно согласуются с расчетными.

Рис. 5. Полнота восстановления WF_6 (1,2) и производительность процесса (3, 4) при получении прутков различного диаметра длиной 550 (1,3) и 900 мм (2,4); кривые – расчетные, точки – экспериментальные данные



Представленные данные показывают, что при получении прутковых заготовок диаметром 10 – 15 мм и длиной 550 мм по описанной методике производительность процесса составляет 0,15 – 0,20 кг/ч при полноте восстановления гексафторида вольфрама 39 – 52 %. При получении заготовок диаметром 20 мм и длиной 900 мм производительность процесса возрастает до 0,26 кг/ч, а полнота восстановления до 70 %.

Увеличение диаметра прутка длиной 550 мм и силы электрического тока, необходимого для его нагрева до заданной температуры, в

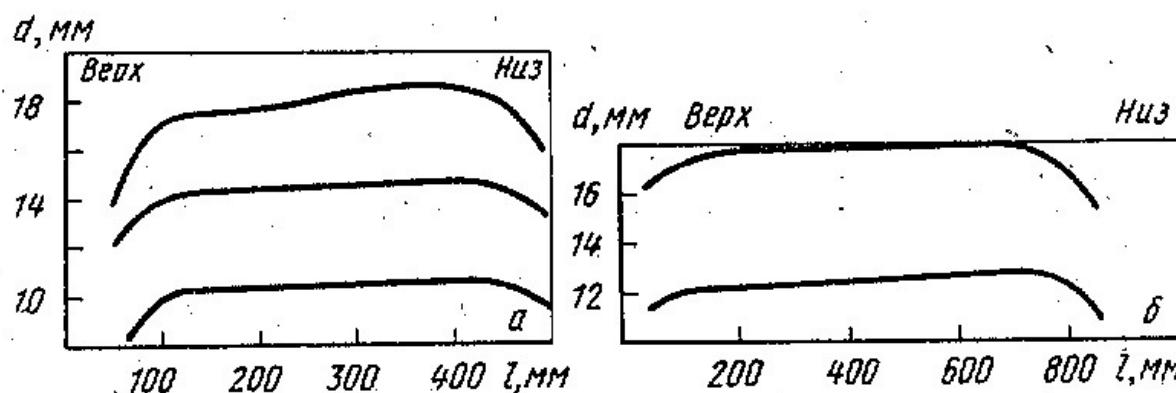


Рис. 6. Изменение диаметра прутков при длине 550 (а) и 900 мм (б)

зависимости от продолжительности процесса см. на рис. З.. Типичное изменение диаметра прутков по длине показано на рис. 6. Центральная часть прутка имеет практически постоянный диаметр. Это объясняется тем, что при описанном способе нагрева происходит отмеченное выше саморегулирование электрического сопротивления и соответственно – температуры по длине прутка. Уменьшение диаметра концов прутков является следствием интенсивного теплоотвода через медные токоподводы.

Из полученных результатов следует, что увеличение длины прутковой заготовки от 550 до 900 мм сопровождается относительным увеличением зоны равномерного осаждения – от 65 – 70 до 70 – 75 %. С увеличением диаметра получаемой заготовки уменьшается зона равномерного осаждения за счет развития концевых участков.

Библиографический список

1. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И. и др. – Металлургия и металловедение чистых металлов. Вып. 11. М.: Атомиздат, 1975, с. 15–23.
2. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Столяров В.И., Ижванов Л.А. – Цветные металлы, 1978, № 3, с. 69–70.
3. Королев Ю.М., Соловьев В.Ф., Агноков Т.Ш. и др. – Химия и технология молибдена и вольфрама. Вып. 4. Нальчик, 1978, с. 12–21.
4. А.с. 457757 (СССР) / Королев Ю.М., Соловьев В.Ф. Опубл. в Б.И. 1975, № 3, с. 68.
5. А.с. № 570658 (СССР) / Королев Ю.М., Соловьев В.Ф. Опубл. в Б.И. 1977, № 32, с. 79.
6. Мороэрова О.В., Королев Ю.М., Ракова Н.Н. – Цветные металлы, 1981, № 1, с. 52–54.

МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт тугоплавких металлов
и твердых сплавов (ВНИИТС)

Металлургия вольфрама и молибдена

Сборник научных трудов

Под научной редакцией
докт. техн. наук О.П. Колчина



Москва
"Металлургия"
1982