УДК 669.273 6.004.86

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО КРУПНОГАБАРИТНЫХ ТИГЛЕЙ ИЗ БЕСПОРИСТОГО ВОЛЬФРАМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ФТОРИДНОГО ПЕРЕДЕЛА ПРИ КРУГООБОРОТЕ РЕАГЕНТОВ

Ю. М. Королев¹, О. А. Скачков²

¹ Научно-техническая ассоциация «Порошковая металлургия» (г. Москва, Россия), ² ЦНИИчермет имени И. П. Бардина (г. Москва, Россия)

Уровень отработки технологического процесса на основе фторидного передела в технологии вольфрама позволяет создать производство плотных тиглей диаметром 700-1000 мм и высотой 800-1100 мм с любой толщиной стенки. Технология предусматривает фторирование металла с последующим восстановлением синтезированного WF₆ водородом на поверхности медной подложки и использованием выделяющегося НF для получения фтора и водорода. Кругооборот используемых реагентов обеспечивает соблюдение экологических норм. Предложенная «замкнутая» цепочка аппаратов, потребляющая порошок вольфрама или металлические отходы, обеспечивает производительность по готовым изделиям 93-127 т/год и может тиражироваться. Расходы на создание одной производственной цепочки для изготовления вольфрамовых тиглей по описанной технологии окупаются в течение 2 мес эксплуатации. Включение в технологическую цепочку ректификационной очистки WF₆ открывает возможности для получения изделий из вольфрама высокой чистоты. Новая технология гарантирует производство тиглей строго заданной формы с высокой чистотой внутренних поверхностей из плотного вольфрама с повышенными физико-механическими свойствами и малой деградацией свойств во время эксплуатации, что позволяет использовать тигли с меньшей толщиной стенки. Ключевые слова: вольфрам, тигли, фторидный передел, замкнутый цикл, ректификация, экология.

ольфрамовые тигли используются для производства монокристаллов лейкосапфира, широко применяемого в электронной промышленности. Выращивание монокристаллов лейкосапфира осуществляется при температуре > 2000 °C, что в сочетании с недопустимостью наличия некоторых окрашивающих кристалл примесей предопределяет применение в качестве технологической оснастки тиглей из нелегированного вольфрама.

До настоящего времени тигли для выращивания монокристаллов лейкосапфира получали из вольфрамового порошка методом гидростатического прессованием «сырой» заготовки и последуюшего ее спекания в среде водорода при температурах 2500-2600 °C [1]. Интенсификация производства лейкосапфира потребовала поэтапного увеличения размеров внутреннего пространства тиглей (*D*×*h*) от 140×200 мм до 700×800 мм. Особо крупногабаритные тигли для комплектации высокопроизводительного «ростового» оборудования изготавливают с использованием высокотемпературного газостатического прессования (ГИП) вольфрамового порошка. Наличие в тигле остаточной пористости приводит к дополнительной усадке вольфрама при длительной высокотемпературной эксплуатации и, как следствие, изменению геометрии и качества внутренних поверхностей тигля.

Описанные проблемы устраняются при формировании тигля осаждением плотного слоя вольфрама из смеси его гексафторида с водородом на поверхности нагретой медной подложки тигельной формы, которая затем удаляется [2 – 16]. Для решения экологических проблем и снижения производственных затрат целесообразно газофазное осаждение вольфрама осуществлять в комбинации с фторидным переделом при кругообороте используемых реагентов [17 – 20].

Настоящая работа посвящена оценке эффективности использования фторидного передела в технологии вольфрама с кругооборотом используемых реагентов для производства особо крупногабаритных вольфрамовых тиглей.

Описание технологии получения тиглей 700×800 мм. Фторидный цикл в технологии вольфрама основан на трех процессах, осуществляемых при атмосферном давлении [17]:

электрохимическое разложение HF в расплаве (K, Na, Li) HF_2 + HF при температуре ~40 °C с раздельным выделением фтора и водорода;

фторирование вольфрамового порошка или отходов фтором при температуре 300-400 °С с конденсацией образовавшегося WF₆ при температуре 2,5-3,0 °C;

восстановление газообразного WF₆ водородом при стехиометрическом соотношении компонентов и температуре 580-630 °С.



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

		•			· · · ·	- /	
Nº		Реакционные камеры					
п/п	Показатели процесса	1	2	3	4	5	
1	Температура подложки, °С	580	600	610	620	630	
2	Полнота восстановления WF ₆ , %-	75,0	86,8	91,3	93,6	95,0	
3	Вес осажденного вольфрама в						
	камере, кг/ч	11,58	1,822	0,695	0,356	0,215	

Таблица 1. Полнота восстановления WF₆ и количества осаждаемого металла при разном числе реакционных камер в технологической цепочке получения вольфрамовых тиглей размером 700×800 мм. Расход фтора 9,6 кг/ч (ток в ЭХР – 15 кА)

Взаимосвязь этих процессов показана на схеме (рис. 1). Фтор, полученный при электрохимическом разложении HF, направляется на фторирование металлического вольфрама. Образующийся WF₆ конденсируется и передается на восстановление водородом, полученным одновременно с фтором. Образовавшийся после восстановления HF направляется на электрохимическое разложение. В результате создается кругооборот фторсодержащих продуктов и водорода. В описанный цикл входят металлический порошок или металлические отходы, а выходят готовые изделия из плотного вольфрама.

Аппаратурно-технологическая схема для реализации фторидного передела в технологии вольфрама при расходе фтора 9,6 кг/ч приведена на рис. 2, где схематически показаны конструкции аппаратов, технологические параметры и газовые потоки, обеспечивающие экологическую безопасность процесса.

Синтез гексафторида вольфрама. Для синтеза WF₆ необходим электрохимический реактор (ЭХР), представляющий собой модернизированный промышленный электролизер для получения фтора, где под действием электрического тока, пропускаемого через расплав состава (0,46 KF + 031 NaF + 0,23 LiF) + 1,8 HF [17, 21], при напряжении 10-12 В и температуре ~40 °C фтористый водород разлагается на фтор, выделяющийся на угольном аноде, и водород, выделяющийся на стальном катоде. При токе 15 кА выделяется 9,6 кг/ч фтора [17, 22] и 252 моль/ч водорода. Фтор и водород, выходящие из электролизера и содержащие < 3 об. % HF, можно использовать в дальнейшем без очистки от фтористого водорода [17].

Фтор поступает в реактор фторирования металлического вольфрама, разделенный на две секции, представляющие собой никелевый реактор диам. 360 мм и длиной 1,5 м. В реакторе размещается пять ярусов никелевых лодок с вольфрамовым порошком или раздробленными отходами вольфрама. Фтор, проходя над слоем нагретого металла, реагирует с ним, образуя WF₆ и выделяя 9,3 кДж тепла на 1 г прореагировавшего вольфрама. Это позволяет в первой секции поддерживать требуемую температуру ~300 °C за счет тепла реакции. Во второй секции рабочая температура 350-400 °C обеспечивается внешним нагревом. Полнота использования фтора на первой стадии фторирования достигает ~93,7 %.

Смесь непрореагировавшего фтора и образовавшегося WF_6 из фторатора поступает в конденсатор из нержавеющей стали, выполненный в виде теплообменника с 19 трубами диам. 40 мм и длиной 1 м. При охлаждении газа, проходящего по трубам, до температуры 2,5-3 °C происходит частичная конденсация WF_6 в жидком виде (~17 кг/ч), который стекает в накопитель.

Газовая смесь из конденсатора, содержащая непрореагировавший фтор и несконденсированный WF₆, направляется на вторую стадию фторирования, где используется аналогичный односекционный фторатор, в котором поддерживается температура ~400 °C. На второй стадии фторирования достигается полнота использования фтора ~99,97 %. Газообразная смесь после второй стадии фторирования поступает во второй аналогичный конденсатор, где при 2,5-3 °C происходит практически полная конденсация полученного WF₆ (~8 кг/ч).

Производительность описанной технологической цепочки составляет 25 кг/ч WF₆ при суммарной полноте использования фтора > 99,99 % [23]. Из цепочки выделяется 0,21 г/ч фтора и 2,1 г/ч WF₆. При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрация F₂ и WF₆ в них равна 0,042 и 0,42 мг/м³, что ниже допустимых концентраций (ПДК) 0,15 и 0,5 мг/м³, соответственно [24].

Для обеспечения непрерывной работы цепочки необходимо систематически заменять аппараты, в которых процесс завершен, а полученный WF_6 сливать из конденсаторов в мобильные емкости и передавать на восстановление водородом, который получается в ЭХР попутно с фтором [17 – 20, 25].

Целевое осаждение вольфрама. Гексафторид вольфрама испаряется, смешивается с водородом и восстанавливается до металла на поверхности медной подложки тигельной формы, нагретой до температуры 580-630 °С, образуя слой плотного вольфрама требуемой толщины. Для получения вольфрамовых тиглей указанных размеров необходимы реакционные камеры диам. 1,5 м и высотой 1,7 м, внутри которых размещается пъедестал для закрепления подложки. Внутри него располагается нагреватель, обеспечивающий требуемую температуру подложки.

Цепочка аппаратов (*CVD*-1 – *CVD*-5) состоит из пяти реакционных камер [17 – 20]. Исходная смесь, содержащая 84 моль/ч (25 кг/ч) WF₆ и 252 моль/ч (0,5 кг/ч) H₂, подается в первую камеру, где проходит осаждение основной массы вольфрама. Для повышения полноты использования реагентов газ из первой камеры направляется во вторую, третью, четвертую и пятую камеры, где также происходит целевое осаждение вольфрама. Температура в первой камере поддерживается 580 °C, а в остальных – 600-630 °C. Эффективность процессов получения вольфрамовых тиглей при описанных выше

№ п/п	Толщина стенки/ дна тигля, мм	Вес готового тигля, кг	Вес W-осадка, кг	Производительность, кг/ч	Время цикла, ч	Количество циклов, шт./год	Товарная продукция, т/год
				Тигли 700×800 мм			
1	12/16	592,2	651,4	14,67	44,4	157,7	93,4
2	9/12	439,7	483,6	14,67	33,0	212,4	93,4
3	3/4*	144,2	158,6	14,65	10,8	645,4	93,2
Тигли 800×900 мм							
4	12/16	760,4	836,4	14,84	56,4	124,2	94,4
5	3/4*	185,8	204,4	14,82	13,8	507,6	94,3

Таблица 2. Показатели процессов получения вольфрамовых тиглей диам. 700 и 800 мм с разной толщиной стенки/дна при расходе фтора 9,6 кг/ч (ток в ЭХР – 15 кА)

* Тигли одноразового использования.

условиях и разном количестве реакционных камер в технологической цепочке показана в табл. 1.

Показатели процессов получения вольфрамовых тиглей с разной толщиной стенки/дна при расходе фтора 9,6 кг/ч приведены в табл. 2. Тигельная сборка после осаждения вольфрама за каждый цикл показана на рис. 3. В верхней части находится подложка с вольфрамовым осадком. В центральной части показаны вспомогательный экран, предотвращающий осаждение вольфрама на внутренней поверхности подложки, и пьедестале с закрепленной на нем термопарой. Верхний край вспомогательного экрана крепится на подложке, поэтому толщина вольфрамового слоя на экране в этой зоне такая же, как на подложке. В нижней части экрана толщина осажденного вольфрама в ~5 раз меньше. Поэтому первый разрез проводится в нижней части экрана. Затем снимается с пьедестала подложка с оставшейся частью экрана и осажденным на них вольфрамом. Размерный рез осуществляется немного выше верхнего края экрана. Он определяет высоту полученного тигля и формирует его верхний торец. После этого растворяется подложка.

Равномерность слоя вольфрама по диаметру подложки обеспечивается равномерным распределением газового потока по сечению реакционной камеры. Получение требуемой толщины осаждаемого вольфрамового слоя по высоте тигля без дополнительной механической обработки достигается за счет использования 3-5-секционного нагревателя. При необходимости можно удалить излишне осажденный вольфрам электрохимическим растворением.

Размеры и качество внутренней поверхности тигля определяются размерами и качеством наружной поверхности подложки. Для достижения заданных размеров вольфрамового тигля нужно учитывать увеличение размеров медной подложки при нагреве до температуры осаждения вольфрама и уменьшение размеров вольфрамового тигля при охлаждении согласно уравнению [17]:

$d_{\rm W} = d_{\rm Cu} \left[1 + (\alpha_{\rm Cu} - \alpha_{\rm W}) (t - 20) \right],$

где d_W и d_{Cu} — внутренний диаметр вольфрамового тигля и наружный диаметр медной подложки; α_W и α_{Cu} — температурные коэфициенты линейного расширения вольфрама и меди; *t* — температура осаждения вольфрама, °С. При охлаждении подложки с осажденным слоем вольфрама размеры подложки уменьшаются больше, чем размеры вольфрама. В результате между тиглем и подложкой может образоваться зазор, что при конической форме внутренней поверхности тигля по всей длине делает возможным извлечение из него подложки механическим путем и многократное ее использование.

Вольфрам, осажденный на экране (9,3 т/год), возвращается на фторирование.

При систематической замене аппарата, в котором процесс закончен, производительность по вольфрамовым тиглям составляет ~93,4 т/год.

Довосстановление WF₆. Для достижения более полного взаимодействия WF₆ и H₂ газовая смесь после целевого осаждения вольфрама направляется в аппарат довосстановления WF₆ (CVD-6 на рис. 2), выполненный в виде вертикально расположенного стального цилиндра диам. 500 мм с длиной зоны нагрева 2000 мм. Его рабочая зона нагревается до температуры ~800 °C. Для увеличения реакционной поверхности в нем послойно размещают кольца Рашига разного размера из стали. Характеристики рекомендуемых слоев насадки, расположенных в направлении движения газа и осажденных на ней слоев вольфрама, приведены в табл. 3.

После довосстановления суммарная полнота использования WF₆ повышается до > 99,9 %. В аппарате довосстановления осаждается ~0,757 кг/ч вольфрама, что позволяет эксплуатировать его без замены в течение ~1750 ч (3 мес). Средняя толщина вольфрама, осажденного за этот период, изменяется по слоям насадки от 8,75 до 0,02 мм, что указывает на целесообразность изменения температуры по высоте рабочей зоны от 750 °C (вверху) до 850 °C (внизу).

В рабочей зоне аппарата после осаждения вольфрама образуется неразъемный монолит, состояший из стальной трубы, стальной насадки и осажденного вольфрама, который необходимо вырезать, а взамен него вварить новую стальную трубу. Полученный в аппарате довосстановления WF₆ монолитный продукт (W + Fe) можно после разрезки, дробления и усреднения использовать взамен ферровольфрама. За год в ферровольфрам переходит ~5,3 т вольфрама.

Возвращение НF в цикл. Согласно приведенной схеме (рис. 2) после довосстановления газовая смесь (~504 моль/ч), содержащая > 99,94 об. % HF с при-

№ п/п	Количество насадки по слоям, <u>высота, м</u> объем, м ³	Виды колец, <u>размеры колец, мм</u> удельная поверхность, м ² /м ³	Характеристики слоев насадки, <u>поверхность, м²</u> масса, кг	Характеристики W-слоя после 1750 ч, <u>масса, кг</u> толщина, мм	Среднее содержание вольфрама в слое, мас. %
1	$\frac{0,2}{0,03925}$	<u>50×50×1</u> 110	<u>4,317</u> 16,9	<u>719</u> 8,75	96,4*
2	$\frac{0,2}{0,03925}$	$\frac{25\times25\times0,8}{220}$	<u>9,028</u> 25,1	<u>338</u> 1,95	90,6*
3	$\frac{0,3}{0,05989}$	$\frac{15\times15\times0,5}{350}$	$\frac{20,615}{38,8}$	$\frac{161}{0,41}$	74,9*
4	$\frac{0,4}{0,07850}$	<u>10×10×0,5</u> 500	$\frac{39,250}{75,4}$	<u>68,2</u> 0,09	41,7*
5	$\frac{0,9}{0,17660}$	<u>8×8×0,3</u> 630	$\frac{111,258}{132,5}$	$\frac{38,5}{0,02}$	17,8*
Итого:	$\frac{2,0}{0,3925}$		$\frac{184,468}{288,7}$	1324,7	79,7*

Учтена масса наружной трубы (корпуса аппарата довосстановления).



Рис. 2. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплоотдачи диам. 360 мм с пятью ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 9,6 кг/ч

месью непрореагировавших WF₆ (~0,016 об. %) и H₂ (~0,048 об. %) направляется в ЭХР, в котором создается периферийный газоход, отделенный от электрохимической ячейки перегородкой, верхний край которой герметично приварен к крышке ЭХР, а нижний погружается в жидкий электролит. Активное поглощение HF электролитом 10,04 кг/ч (> 99,99 %) сопровождается уменьшением объема газовой смеси до 0,27 моль/ч (в ~1860 раз), что способствует достижению равновесной концентрации HF в выходящем газе (< 3 кПа) и выносу в вентилляцию < 0,2 г/ч HF. При объеме вентиляционных газов 5000 м³/ч концентрация HF в них равна ~0,04 мг/м³, что ниже допустимой концентрации ПДК = 0,1 мг/м³ [24].

Растворение медной подложки. Наиболее рациональный метод удаления медной подложки заключаяется в растворении меди на аноде электрохимической ячейки и одновременном выделении ее на катоде. В

п/ п	Статья расходов	Расход	Цена за единицу, руб Сумма затрат при изготовлении тигля из порошка, руб.		Сумма затрат при изготовлении тигля из отходов, руб.
1	Сырье:				
	вольфрамовый порошок, кг	1,063	2250	2392	_
	вовлекаемые отходы, кг	1,063	1200	-	1276
	возвращаемые отходы, кг	0,1	—	_	_
	Итого по п. 1			2392	1276
2	Основные материалы:			1.4.0*1	1 4 0*1
	компоненты электролита	0.0027	100	14,2	14,2
	фтористыи водород, кг	0,0037	100	0,37	0,37
	угольные аноды, комплект			13,7 -	13,7 -
	Итого по п. 2			0,75 37	8,75 37
				57	51
3	Вспомогательные материалы:				
	лист медный, толщ. 2-4 мм, кг			30/120*	30/120*
	труба стальная диам. 500×4 мм, кг			5	5
	прочие материалы			8	8
	Итого по п.3			43/133	43/133
4	Электроэнергия, кВт · ч	29	6	174	174
5	Заработная плата			110^{*3}	110^{*3}
6	Начисления на зарплату (15,1 %)			16,6	16,6
7	Амортизационные отчисления			70^{*4}	70^{*4}
8	Прочие расходы			27,4	33,4
9	Накладные расходы (500 %)			550	550
10	Себестоимость			3420/3510*	2310/2400*
11	Ожидаемая прибыль			2580/2490*	3690/3600*
12	Цена			6000*5	6000*5

|--|

* В числителе – для многоразовых тиглей; в знаменателе – для одноразовых тиглей.

Пояснения к таблице 4: ^{*1} ежегодное обновление 20 % электролита в ЭХР; ^{*2} учтена замена анодов 4 раза в год; ^{*3} на участке занято 5 бригад по 3 оператора + 4 инженерно-технических специалиста; ^{*4} учтена стоимость нового оборудования при сроке эксплуатации 5 лет, а также амортизация здания; ^{*5} Китай поставляет в Россию пористые порошковые тигли размером 700×800 мм по цене 80 долл. за 1 кг вольфрама в тигле, что при курсе = 75 руб./долл. равно 6000 руб./кг.

качестве электролита рекомендуется использовать раствор CuSO₄. В этом варианте нет выделяющихся газов, а раствор CuSO₄ используется многократно. Металлическая медь, полученная на катоде электрохимической ячейки, может быть отправлена на переплав.

Апробация технологического процесса и получаемой продукции. Работоспособность представленной технологии подтверждена:

опытно-промышленными испытаниями цепочки фторирования, которые проводились при производительности 5,2 кг/ч WF₆: произведено более 10 т WF₆, параллельно подтверждена эффективность поглощения HF электролитом;

опытно-промышленными испытаниями цепочки восстановления WF_6 водородом (целевое осаждение вольфрама + довосстановление), которые проводились при производительности 6 кг/ч вольфрама в виде круглых тиглей диам. 320 мм, высотой 460 мм и шестигранных тиглей с шириной грани 200 мм такой же высоты. Получено более 10 т металлического вольфрама. Вольфрамовые тигли, полученные по описанной технологии, использовались на всех этапах становления производства лейкосапфира в СССР и РФ одновременно с тиглями, полученными методами порошковой металлургии.

Организация производства. Для реализации описанной технологии получения вольфрамовых тиглей размером 700×800 мм (при наличии помещения) необходимо оборудование:

промышленный электролизер для получения фтора на 15 кА – 2 шт.;

выпрямитель электрического тока на 15 кА – 1 шт.; фторатор цилиндрический из никеля диам. 360 мм и длиной 1500 мм – 6 шт.;

кожухотрубный теплообменник вертикальный (конденсатор) из

нержавеющей стали с 19 — 37 трубами диам. 20-40 мм и длиной 1 м — 2-3 шт.;

реакционные камеры вертикальные для целевого осаждения вольфрама из нержавеющей стали диам. 1,5 м и высотой 1,7 м – 6 шт.;

№ п/п	Толщина стенки/ дна тигля, мм	Масса тигля, кг	Масса W-осадка, кг	Производительность, кг/ч	Время цикла, ч	Количество циклов, шт./год	Товарная продукция, т/год
				Тигли 900×1000 мм			
1	12/16	950,6	1045,7	19,92	52,5	133,3	126,7
2	3/4*	232,8	256,1	19,90	12,86	544,3	126,6
				Тигли 1000×1100 мм			
4	15/20	1460,5	1606,6	20,08	80,0	87,5	127,8
5	3/4*	284,5	313,0	20,06	15,6	448,7	127,7

Таблица 5. Показатели процессов получения вольфрамовых тиглей диам. 900 и 1000 мм и расходе фтора 12,9 кг/ч (ток в ЭХР – 20 кА)

Тигли одноразового использования.



Рис. 3. Тигельная сборка после осаждения вольфрама

камеры цилиндрические стальные для довосстановления WF₆ диам. 500 мм и высотой 3 м – 2 шт.;

транспортные емкости из нержавеющей стали для WF₆ объемом 25 – 100 л – 10 – 20 шт.

Ориентировочная стоимость перечисленного оборудования, включая его монтаж и обвязку трубопроводами с запорно-регулирующей аппаратурой и контрольно-измерительными приборами, составляет ~20 млн руб. Для размещения и экслуатации оборудования требуется помещение площадью ~1000 м² и высотой > 8 м с грузоподъемным механизмом ≥ 10 т. Кратность обмена воздуха в помещении должна соответствовать требованиям для химических производств.

Для предотвращения смешения используемых фтора и водорода (с образованием взрывоопасной смеси) цепочка аппаратов, связанная с фторированием, и цепочка аппаратов, связанная с восстановлением WF₆ водородом, должны иметь разграничительную перегородку и отдельные вентиляционные системы. Следует отметить, что газовые смеси, находящиеся в первом и последующих аппаратах целевого осаждения вольфрама и в аппарате довосстановления WF_6 , не образуют взрывоопасных смесей с воздухом. Технологические аппараты должны опираться на тензометрические платформы, что позволяет в режиме «онлайн» фиксировать изменение их массы и оценивать эффективность производственного процесса в целом.

Осуществление оптимизированных операций с кругооборотом фторсодержащих реагентов и водорода решает экологические проблемы и значительно снижает затраты на производство продукции. Для повышения производительности описанную технологическую цепочку можно тиражировать.

Технико-экономические показатели процесса. Исходным сырьем для производства тиглей диам. 700 мм может быть порошок вольфрама или металлические отходы — как порошкообразные («высевки»), так и кусковые, раздробленные до размеров < 10 мм. В описанном цикле фторируется ~108,6 т металлического вольфрама в год, в том числе ~99,3 т/год порошка или вновь вовлекаемых металлических отходов и ~9,3 т/ год возвращаемых отходов, на что расходуется ~70,83 т/год HF. В результате синтезируется ~176 т/год WF₆.

После восстановления WF₆ водородом на целевом осаждении образуется ~103,2 т/год металлического вольфрама, из которых 9,3 т/год (~9%) возвращает-ся на фторирование. В виде готовых тиглей выходит ~93,4 т/год металла. Попутно на довосстановлении WF₆ водородом получается ~5,30 т/год W-Fе лигатуры (в пересчете на вольфрам), используемой вместо ферровольфрама, и образуется ~70,49 т/год HF, который возвращается в ЭХР для получения фтора и водорода. Дефицит возвращаемого HF (~340 кг/год) вызван выводом из цикла WOF₄ на фторировании и накоплением WF₆ в электролите при поглощении HF.

Из описанного технологического цикла в вентиляцию (2×5000 м³/ч) выделяются **без превышения ПДК** равномерно в течение года (7000 ч) < 1,5 кг фтора, < 15 кг WF₆ и < 4 кг HF.

В табл. 4 приведен расчет себестоимости 1 кг вольфрама в готовых тиглях, изготовленных из вольфрамового порошка (при цене 30 долл./кг или 2250 руб/кг) и из металлических отходов вольфрама (при цене 16 долл./кг или 1200 руб/кг).

Себестоимость 1 кг вольфрама в тигле, полученном из порошка, равна 3420-3510 руб., а при использова-



Рис. 4. Аппаратурно-технологическая схема фторидного передела в технологии вольфрама для фторатора с развитой поверхностью теплоотдачи диам. 360 мм с пятью ярусами лодок с вольфрамом при расходе фтора 12,9 кг/ч

нии в качестве сырья металлических отходов – 2310-2400 руб. Ожидаемая прибыль после вычета налога на прибыль (20 %) равна 2064-1992 и 2952-2880 руб/кг, соответственно. Рентабельность производства многоразовых тиглей достигает 60 и 128 %, а одноразовых 57 и 120 %, соответственно. Выручка от реализации продукции (93,4 т/год) составляет ~560 млн. руб./год.

Затраты на организацию производства оцениваются ~27 млн руб., а их окупаемость не превышает 2 мес при использовании в качестве сырья вольфрамового порошка и ~1,2 мес при использовании отходов. Попутно с производством тиглей получается ~6,6 т/год W-Fe лигатуры с усредненным содержанием вольфрама ~80 мас. %, которая может использоваться вместо ферровольфрама. Дополнительная выручка от реализации этой лигатуры по цене вольфрамового порошка составит ~11,9 млн руб./год.

Для устранения сомнений в целесообраности использования 5-й реакционной камеры при целевом осаждении вольфрама приводим дополнительные разъяснения. В пятой реакционной камере в течение года осаждается ~1500 кг вольфрама, из которых 1350 кг пополняют объем готовой продукции на сумму ~9,9 млн руб., в то время как затраты, включающие стоимость камеры (2 млн руб.) и годовой расход за потребляемую ею электроэнергию (0,5 млн руб.), составляют 2,5 млн руб., т. е. ее использование дает годовой доход 7,4 млн руб. При использовании четырех реакционных камер указанные выше 1350 кг вольфрама увеличивают массу лигатуры W-Fe, попутно получаемой при довосстановлении WF₆, реализация которой по цене вольфрамового порошка дает доход ~3 млн руб. Таким образом, использование пятой реакционной камеры позволяет получить дополнительный доход ~4,4 млн руб. в первый год эксплуатации. В последующие четыре года дополнительный доход от использования 5-й камеры при отсутствии затрат на ее изготовление увеличивается до ~6, 4 млн руб. в год.

ПРЕИМУЩЕСТВА ГАЗОФАЗНЫХ ТИГЛЕЙ ПО СРАВНЕНИЮ С ПОРОШКОВЫМИ

1. По описанной технологии получаются беспористые тигли.

2. Описанная технология гарантирует более точное соблюдение формы и размеров, а также более высокую чистоту поверхности внутреннего пространства тигля.

3. В плотном газофазном тигле отсутствует усадка в процессе эксплуатации.

4. Структура газофазного тигля в сочетании с высокой плотностью обеспечивают более высокие его физико-механические свойства, что позволяет использовать тигли с меньшей толщиной стенки [17].

5. Электрохимическое удаление мелкозернистого слоя (~50 мкм) с внутренней поверхности тигля позволяет повысить температуру рекристаллизации оставшегося слоя вольфрама до ~2200 °C, т. е. предотвратить деградацию его прочностных свойств во время эксплуатации [17]. Перспективы развития производства. Описанное оборудование позволяет изготавливать плотные вольфрамовые тигли размером 800×900 мм при сохранении той же производительности процесса и себестоимости получаемой продукции (показатели процессов получения таких тиглей см. табл. 2, строки 4 и 5).

Для получения тиглей размером 900-1000×1000-1100 мм целесообразно использовать реакционные камеры для целевого осаждения вольфрама размером $1,85\times2$ м, а также более производительный промышленный электролизер для получения фтора, рассчитанный на пропускание постоянного тока 20 кА, что обеспечит расход фтора на фторирование 12,9 кг/ч и синтез WF₆ в количестве 33,67 кг/ч (236 т/год). Для выполнения экологических требований необходимо ввести вторую секцию реактора второй стадии фторирования. Аппаратурнотехнологическая схема фторидного передела для получения вольфрамовых тиглей размером 1000×1100 мм приведена на рис. 4. Показатели процессов получения таких тиглей с различной толщиной стенки/дна тигля при расходе фтора 12,9 кг/ч приведены в табл. 5.

Описанная технология позволяет получать вольфрамовые тигли других размеров и форм. Например:

дно тигля может иметь форму, близкую к полусфере, а затем переходить в конус с углом раскрытия, благоприятным для роста монокристалла;

одноразовый тигель, по форме приближающийся к сфере, с люком сверху для загрузки шихты.

Если использовать медную подложку в форме шестигранного тигля с шириной грани 520 мм, то подобно описанному в п. 4 табл. 5 формируется заготовка, после разрезки которой по ребрам получается шесть пластин размером 520×1100 мм и шестигранник с диаметром вписанной окружности ~900 мм. Их толщина зависит от продолжительности процесса. Они могут использоваться как мишени для высокопроизводительных установок магнетронного распыления вольфрама или для получения крупногабаритных листов прокаткой. Описанные технические решения могут быть использованы для изготовления из вольфрама тороидальных фрагментов «первой стенки» диверторов в перспективных термоядерных реакторах [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ использования фторидного передела в технологии вольфрама с кругооборотом используемых реагентов для производства крупногабаритных вольфрамовых тиглей показал, что при современном уровне изученности и отработки технологический процесс обеспечивает получение плотных тиглей с внутренним диаметром 700-1000 мм и высотой 800-1100 мм практически с любой толщиной стенки (дна). Описанный технологический процесс является экологически чистым. Оптимизация его параметров и оборудования обеспечивает соблюдение предельно допустимых концентраций опасных веществ уже после их выделения в вентилляцию. При организации «замкнутого» цикла не требуется постоянно расходовать свежие реагенты (за исключением восполнения потерь) и складировать значительные количеств отходов. Исходным сырьем для производства может служить дешевый порошок вольфрама или отходы металлического вольфрама (кусковые или порошкообразные «высевки»). Оптимизированная цепочка аппаратов обеспечивает производительность по готовым изделиям из вольфрама 93-127 т/год и может тиражироваться как для увеличения производительности, так и для производства изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получать традиционными методами. Используемые газофазные процессы легко поддаются автоматизации. Включение в технологическую цепочку ректификационной очистки WF₆ открывает возможности для получения изделий из вольфрама высокой чистоты [13]. Описанная технология обеспечивает производство тиглей строго заданной формы с высокой чистотой внутренних поверхностей из плотного вольфрама с повышенными физико механическими свойствами и низкой скоростью деградации свойств во время эксплуатации, что позволяет использовать тигли с меньшей толщиной стенки/дна. Открываются широкие возможности для формирования тиглей новых более совершенных конфигураций. Из вышеописанного следует, что принципиально новая и высокоэффективная технология производства продукции из вольфрама на основе фторидного передела, не имеющая альтернативных решений, обеспечивает повышение качества и расширение ассортимента выпускаемой продукции при снижении затрат на ее производство по сравнению с используемой технологией, что дает основания рекомендовать ее для модернизации существующего производства вольфрамовой продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Зеликман А. Н., Никитина Л. С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. – 272 с.
- Neiberlein V. A., Kenworthy N. U.S. Bureau of mines. Report of investigation. No. 5539. 1959. P. 1 − 27.
- Reid W. E., Brenner A. Tungsten for high-temperature coating / U.S. Bureau of standards. Technical news bulletin. 1960. Vol. 44. No. 2. P. 32 – 33.
- Martin W. R., Heestand R. L., McDonald R. E., Reimann G. Al. Application of chemical vapor deposition to the production of tungsten tubing // Proceeding of Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys and Compounds (Gatlinburg, Tennesse. Sept. 12 – 14, 1967). P. 303 – 311.
- Pat. 3139658. (USA). Production of tungsten objects / Brenner A., Chase C., Reid W. E., Connor J. H. 1964.
- Thin wall tungsten tubing produced by vapor deposition // Materials in Design Engineering. 1966. Vol. 64. No. 2. P. 19.
- Lewin R. H. Chemical vapor coating // Engineering. 1970. Vol. 209. No. 5429. P. 535 – 538.
- Martin W. R. Chemical vapor deposition makes dense tungsten part // Metal Progress. 1968. Vol. 97. No. 5. P. 93.
- Spruiell J. E., Shuler B. F., Patterson F. H. Deformation studies of termochemically deposited tungsten sheet // Transaction of metallurgical soc. of AIME. 1967. Vol. 239. No. 11. P. 1763 – 1767.
- Shroff A. M., Deival G. Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum // High temperatures. High pressures. 1971. Vol. 3. P. 695 – 712.

- СТАТЬ
- Tuffias R., Gard A., Kuplan R. Large seamless tungsten crucible made by CVD // Inttrnat. J. refractory and hard metals. 1984. Vol. 3. No. 3. P. 175.
- 12. Пат. 2355 818 С1 (РФ). Способ изготовления крупногабаритных тиглей из вольфрама / Выбыванец В. И., Косухин В. В., Романов С. К. и др. ; заявл. 26.07.2007 ; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14.
- 13. Выбыванец В. И., Косухин В. В., Черенков А. В., Шилкин Г. С. Фторидная технология получения высокочистых вольфрамовых изделий / Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности : сб. тезисов докладов V междунар. науч.-практ. конф. (Томск 7 8 июня 2010). Томск : ТПУ, 2010. Секция 3. С. 129.
- 14. Лазарчук В. В., Ледовских А. К., Матвеев А. А. и др. Комплексная безотходная технология получения изделий из металлического вольфрама методом газофазного восстановления / Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности : сб. тезисов докладов V междунар. науч.-практ. конф. (Томск 7 8 июня 2010). Томск : ТПУ, 2010. Секция 3. С. 102.
- 15. Пат. 2641596 С2 (РФ). Способ получения вольфрамовых изделий послойным нанесением вольфрама и устройство для его осуществления / Брендаков В. Н., Демиденко А. А., Шваб А. В. и др. ; заявл. 30.05.2016 ; опубл. 18.01.2018, Бюл. № 2.
- 16. Королев Ю. М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов – экологически чистый процесс // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 22 – 27.
- 17. **Королев Ю. М.** Фторидный передел в технологии вольфрама. – М. : Спутник+, 2018. – 152 с.
- Королев Ю. М. Экологически чистый фторидный цикл в технологии вольфрама. Обоснование технологического цикла с кругооборотом фтора и водорода // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2016. №. 6. С. 29 – 41.
- 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.

- 20. Королев Ю. М. Модернизация производства на основе фторидного передела в технологии вольфрама с кругооборотом используемых реагентов // Сб. Новые материалы и технологии : труды 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси (Минск, 9 – 11 сентября 2020 г.). – Минск : Беларуская навука, 2020. С. 35 – 56.
- Bergman A. G., Dergunov E. P. General Phase Diagram for KF-LiF-NaF System / Compt. rend. acad. sci. 1941. Vol. 31. P. 753 – 755.
- 22. Галкин Н. П., Крутиков А. Б. Технология фтора. М. : Госатомиздат, 1968. 176 с.
- 23. **Королев Ю. М.** Оптимизация фторирования порошка вольфрама фтором в реакторе с неподвижным слоем при обеспечении экологических требований. Изв. вузов. Цветная металлургия. 2016. № 4. С. 23 33.
- 24. Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Вып. XXI. М.: Минздрав СССР, 1986. 264 с.
- 25. Гузеева Т. И., Андреев Г. Г., Красильников В. А., Макаров Ф. В. Комплексная переработка солей, концентратов, отходов тугоплавких металлов с использованием элементарного фтора / Фторидные технологии : сб. тезисов докладов всеросийской конференции (Томск 24 26 июня 2009 г.). Томск : ТПУ, 2009. С. 47.
- 26. Кривченко О. В., Курило Ю. И., Шепелев А. Г. Оптимальный материал для термоядерной энергетики будущего // Вопросы атомной науки и техники. 2011. № 6. Серия: Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники (19). С. 62 – 70.

Статья поступила 12.02.2021