

Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF_6 водородом

© 2017 г. Ю.М. Королев

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

Статья поступила в редакцию 05.12.15 г., доработана 21.04.16 г., подписана в печать 25.04.16 г.

Осаждение вольфрама из газообразной смеси его гексафторида с водородом на поверхности пористой заготовки из торированного вольфрама позволяет скрепить между собой частицы периферийных слоев и ее сердцевину, а также создать на поверхности более пластичную оболочку, способную релаксировать возникающие при ротационной ковке напряжения, предотвращая разрушение полуфабрикатов. Описанный прием позволил произвести ротационную ковку опытно-промышленной партии недостаточно спеченных заготовок из торированного вольфрама, которые разрушались при обработке без покрытия. Достигнутое улучшение технологических свойств можно использовать при получении подобных композиций на основе вольфрама (марки ВЛ и ВИ), а также при других видах деформации. Полученные результаты могут быть применимы для: 1) уменьшения температуры спекания-сварки штабиков (и прутков) из дисперсно-упрочненных композиций на основе вольфрама, что снижает расход электроэнергии и повышает межремонтный ресурс оборудования; 2) увеличения размеров получаемых полуфабрикатов на существующем оборудовании, что повышает производительность технологического процесса и расширяет ассортимент выпускаемой продукции; 3) выпуска экологически менее опасной продукции из торированного вольфрама, многократно уменьшающей радиоактивное облучение операторов; 4) использования комбинированных катодов в дуговых ксеноновых лампах, повышающих ресурс их работы в 2–3 раза.

Ключевые слова: вольфрам, оксид тория, гексафторид вольфрама, водородное восстановление, осаждение в порах, пластичная оболочка, ротационная ковка, комбинированный катод газоразрядных ламп, ресурс работы, уменьшение радиоактивности, экология.

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

Для цитирования: Королев Ю.М. Опыт повышения технологических свойств полуфабрикатов и качества продукции из торированного вольфрама путем осаждения вольфрамовых покрытий восстановлением WF_6 водородом // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 52–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-52-57.

Korolev Yu.M.

The experience of improving technological properties of semi-finished products and quality of thoriated tungsten products through deposition of tungsten coatings by WF_6 hydrogen reduction

Tungsten deposition from a gaseous mixture of tungsten hexafluoride and hydrogen on the surface of a porous preform made of thoriated tungsten makes it possible to bond particles of peripheral layers and its core against each other, and create more plastic surface coating capable of relaxing stresses occurring during rotary forging, thus preventing destruction of semi-finished products. The described method made it possible to carry out rotary forging of the pilot batch consisting of insufficiently sintered preforms of thoriated tungsten which were previously destroyed if processed uncoated. The achieved improvement of technological properties may be used in the production of similar tungsten-based compositions (grade VL and VI), as well as for other types of deformation. The results can be applicable for the following: 1) Lowering the sintering-welding temperature of bars (and rods) made of dispersion-strengthened tungsten-based compositions, thus reducing power consumption and increasing the time between equipment overhauls; 2) Increasing the size of semi-finished products produced with the existing equipment, thus increasing the process productivity and expanding the range of output products; 3) Releasing less environmentally hazardous thoriated tungsten products, thus greatly reducing radiation exposure of operators; 4) Using composite cathodes in arc xenon lamps, thus increasing their operational life by 2–3 times.

Keywords: tungsten, thorium oxide, tungsten hexafluoride, hydrogen reduction, deposition in pores, plastic sheath, rotary forging, composite cathode of gas-discharge lamps, service life, radioactivity reduction, ecology.

Korolev Yu.M. – Dr. Sci. (Tech.), prof., president Scientific-technical association «Powder Metallurgy» (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 9/23). E-mail: stapm@mail.ru.

Citation: Korolev Yu.M. Opyt povysheniya tekhnologicheskikh svoystv polufabrikatov i kachestva produktsii iz torirovannogo vol'frama putem osazhdeniya vol'framovykh pokrytii vosstanovleniem WF_6 vodorodom. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 52–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-52-57.

Введение

Присутствие диоксида тория (ThO_2) в вольфраме обеспечивает увеличение температуры рекристаллизации, замедление роста зерен при повышенных температурах и, как следствие, более высокие прочностные свойства материала. Кроме того, низкая работа выхода электронов, характерная для тория, предопределила использование торированного вольфрама как эмиссионно-активного материала [1; 2; 3, с. 230, 231]. Стержни из вольфрама с присадкой ThO_2 применяются в сварочном производстве для изготовления наиболее ответственных конструкций, а также в качестве катодов дуговых ксеноновых ламп для прожекторной техники и кинематографии.

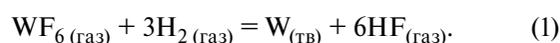
Стандартная технология изготовления стержней из торированного вольфрама марки ВТ-50 предусматривает прессование штабиков или прутков из смеси порошков вольфрама и диоксида тория, предварительное спекание для придания прессовке механической прочности и окончательное спекание-«сварка», осуществляемое путем прямого пропускания электрического тока через соответствующую заготовку, которая нагревается до температуры 2800–3000 °С [4]. Далее спеченную заготовку подвергают ротационной ковке до требуемого диаметра при $t = 1500$ °С [2, 5, 6]. При нагревании штабика пропусканием тока основной отвод тепла осуществляется излучением с его поверхности, что приводит к возникновению градиента температур по его сечению [3, с. 183; 4]. Стремление избежать перегрева в центре спекаемой заготовки может приводить к недостаточному спеканию ее поверхностных слоев (особенно в углах штабика), что создает условия для образования трещин и разрушения заготовки во время ротационнойковки. Для предотвращения трещинообразования необходимо поверхностные частицы заготовки скрепить между собой и с центральной ее частью путем осаждения слоя плотного, более чистого и пластичного вольфрама из газовой фазы [7, с. 7–60; 8; 9]. В этом случае напряжения, возникающие при ковке, будут релаксировать за счет пластической деформации вольфрамового покрытия.

Целью настоящей работы является демонстрация возможностей газофазного осаждения вольфрамового покрытия путем восстановления гексафторида вольфрама водородом для повышения технологических свойств полуфабрикатов из

торированного вольфрама и улучшения качества получаемой продукции.

Методика экспериментов

В работе использовано более 200 штабиков сечением 11,5×11,5 мм и длиной ~450 мм из тех производственных партий торированного вольфрама марки ВТ-50, которые показали отрицательный результат при технологическом опробовании на первой ковке. Осаждение вольфрамовых покрытий на поверхность штабиков производили из смеси гексафторида вольфрама и водорода по реакции



Эксперименты осуществляли с использованием реакционной камеры, схема которой показана на рис. 1 [10]. Штабик 4 закрепляли в токоподводах 3 по оси камеры 1, представляющей собой вертикально расположенный цилиндр диаметром 60 мм и длиной 700 мм. Нагрев штабика до температуры 550–800 °С проводили пропусканием через него электрического тока. Герметичность камеры обеспечивалась за счет сальниковых уплотнений 5, в

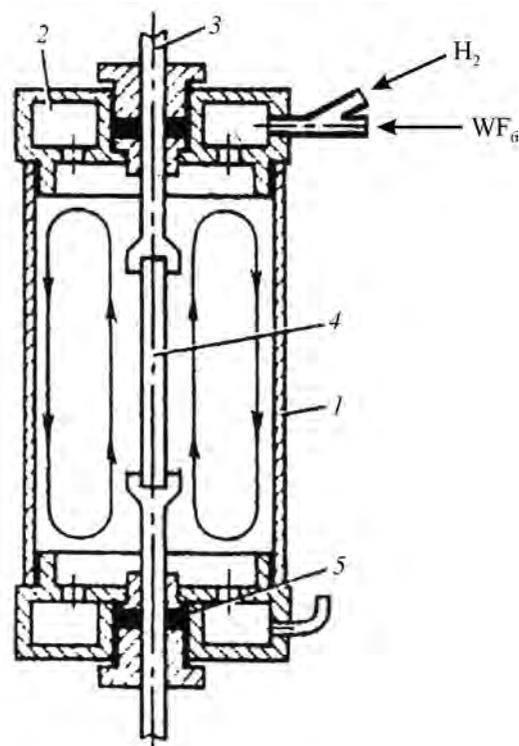


Рис. 1. Реакционная камера для осаждения вольфрамового покрытия из смеси гексафторида вольфрама с водородом на штабики и прутки

1 – корпус; 2 – газораспределительное устройство; 3 – токоподвод; 4 – штабик (пруток); 5 – уплотнение

которых закреплялись верхний и нижний токоподводы 3. Для компенсации удлинения штабика при нагреве уплотнение нижнего токоподвода позволяло ему вертикальное перемещение.

Газообразная смесь гексафторида вольфрама и водорода при атмосферном давлении подавалась в реакционную камеру сверху через газораспределительное устройство 2, обеспечивающее ее равномерное распределение по сечению камеры, и выводилась снизу через такое же устройство. Расход газовой смеси составлял ~8 моль/ч. Для измерения температуры к штабику на расстоянии ~50 мм от верхнего и нижнего концов прикреплялись термопары, показания которых фиксировались до начала процесса и во время осаждения вольфрама.

В описанной реакционной камере за счет различия температур штабика и стенок камеры (~100 °С) возникает конвекционный газовый поток (показан на рис. 1 стрелками), который более интенсивно охлаждает нижнюю часть нагреваемого штабика. В результате ее температура на ~50 °С меньше, чем у верхней части штабика. При наличии отвода тепла через токоподводы и описанного конвекционного потока максимальная температура на поверхности штабика фиксировалась на расстоянии ~150 мм от верхнего его конца. Она была на 30—40 °С выше температуры в зоне верхней термопары.

Скрепление поверхностных частиц будет эффективным, когда в процессе нанесения вольфрамового покрытия достигается его прочное сцепление с материалом покрываемой поверхности. В работах [7, с. 142; 11; 12] для получения прочно сцепленного покрытия на вольфраме при атмосферном давлении рекомендуется температура выше 700 °С. В этой связи для проведения экспериментов был выбран интервал температур 710—720 °С (в нижней части штабика), 760—770 °С (в верхней части штабика) и ~800 °С (в зоне максимальной температуры). Для образования плотных вольфрамовых покрытий из смеси гексафторида вольфрама с водородом при $t = 800$ °С необходимо поддерживать в ней содержание $WF_6 \geq 50$ мол.% [7, рис. 17]. В этом случае полнота использования WF_6 не может превышать 33 %. Поэтому после нагрева штабика до требуемой температуры подавалась газовая смесь с содержанием $WF_6 \geq 50$ мол.% для осаждения первого прочно сцепленного с основой слоя вольфрама. Одновременно сила тока, использованного для нагрева штабика, уменьшалась до величины, необходимой для поддержания его температуры 550 °С, что приводило к снижению тем-

пературы штабика до 550 °С в течение 5 мин. Через 4—5 мин после начала процесса содержание WF_6 в газовой смеси уменьшалось до ~25 мол.%, и далее процесс проходил в течение 13—15 мин при стехиометрическом соотношении компонентов [8]. За время процесса расходовалось ~140 г WF_6 . Масса штабика после осаждения вольфрама увеличивалась на 35—40 г. Полнота использования WF_6 составляла 43—45 %.

Для удобства и сокращения времени подготовки экспериментов штабики группировали сначала по сечению, а затем, внутри групп, — по массе на единицу длины (т.е. практически по плотности). Для каждой подгруппы проводили 1—2 эксперимента с измерением температур при осаждении вольфрама, в ходе которых фиксировали график изменения силы электрического тока (I) в зависимости от времени (τ). В дальнейших процессах температуру не измеряли, а повторяли данный график $I(\tau)$.

Результаты экспериментов

По описанной методике было проведено осаждение покрытий толщиной ~100 мкм на 202 штабика из некондиционных партий.

Достаточная равномерность осаждения вольфрама достигалась за счет действия двух факторов:

- при подаче исходной газовой смеси со скоростью меньшей, чем скорость конвекционного потока, она разбавляется восходящим потоком газа, содержащим, в основном, продукт реакции HF, и вытесняется в нисходящую ветвь конвекционного потока. Относительно высокие концентрации WF_6 и H_2 в верхней части нисходящей ветви конвекционного потока и низкие их концентрации в восходящей его ветви создают условия для диффузии реагирующих компонентов в направлении поверхности осаждения, которая имеет максимальную скорость вверх и замедляется при движении вниз в результате уменьшения разницы концентраций реагирующих компонентов. В нижней части камеры нисходящая и восходящая ветви конвекционного потока имеют близкий состав. Поэтому скорость диффузионной доставки реагентов к поверхности осаждения близка к нулю. Здесь скорость поступления реагентов к реакционной поверхности определяется восходящей ветвью конвекционного потока. Она снижается при движении вверх за счет расхода реагентов на осаждение вольфрама. Описанные два способа доставки реагентов к поверхности осаждения, интенсивность

которых противоположно изменяется по высоте камеры, обеспечивают относительно равномерное осаждение вольфрама по длине штабика [10].

- при нагреве штабика пропусканием через него электрического тока происходит саморегулирование скорости осаждения вольфрама. Участки, на которых сформировалась большая толщина вольфрама, имеют увеличенное сечение и меньшее электросопротивление. На этих участках выделяется меньше тепла, температура снижается и, как следствие, уменьшается скорость осаждения вольфрама. Напротив, на участках меньшего сечения повышается электросопротивление, выделяется больше тепла, растет температура и, в силу этого, увеличивается скорость осаждения вольфрама [10].

В результате толщина вольфрамового покрытия на гранях штабика изменялась от 90—100 мкм в верхней части до 70—80 мкм в нижней, а на углах штабика достигала 110—120 и 90—100 мкм соответственно. Последнее обусловлено более интенсивной доставкой реагирующих веществ за счет лучшего омывания ребер газовым потоком.

Структурные исследования показали, что поверхность штабиков состояла из частиц вольфрама и пор, различающихся по форме и размерам [13]. Характер осаждения в них вольфрама схематично изображен на рис. 2.

Поры с углом раскрытия в сторону наружной поверхности более 110° заполняются вольфрамом полностью (рис. 2, а) [14, 15]. Если их угол раскрытия составляет 90° и 60° (рис. 2, б, в), то наблюдается незаполненная узкая пора, протяженность которой увеличивается с уменьшением угла раскрытия. Полностью заполняются поры с вертикальными

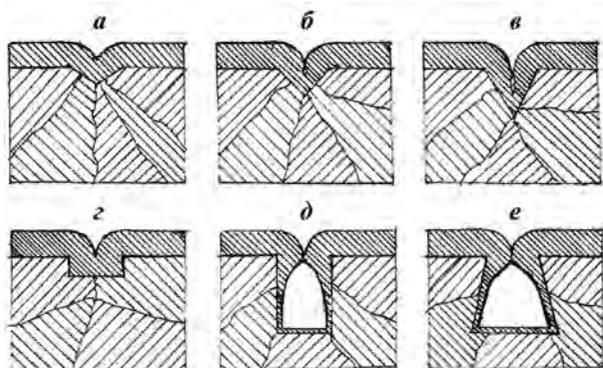


Рис. 2. Характер осаждения вольфрама (мелкая штриховка) в поверхностных порах различной конфигурации

а–в – с углом раскрытия $>110^\circ$ (а); 90° (б) и 60° (в);
з, д – с вертикальными стенками; е – с уменьшающимся сечением в сторону наружной поверхности штабика

стенками, имеющие глубину в $>2,5$ раза меньшую, чем их диаметр (рис. 2, з). В аналогичных порах большей глубины после перекрытия наружного отверстия остается пора, по форме близкая к треугольной (рис. 2, д). Примерно такая же картина после перекрытия наружного отверстия характерна для пор, диаметр которых уменьшается в направлении наружной поверхности штабика (рис. 2, е).

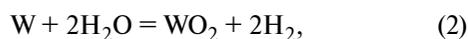
Во всех случаях первые два наружных слоя и, частично, третий слой спеченной заготовки гарантированно и надежно скрепляются между собой осажденным вольфрамом. Когда наружное отверстие поры не перекрыто, реагирующие компоненты имеют возможность проникать в низлежащие поры, осаждая и там скрепляющие слои вольфрама. Более глубоких слоев заготовки достигает меньшее количество реагентов, и образуются пленки вольфрама меньшей толщины, но нужно учитывать, что они скрепляют частицы слоев, которые во время предшествующего спекания находились при более высокой температуре. После перекрытия пор происходит осаждение плотного слоя чистого вольфрама, толщина которого определяется продолжительностью процесса.

Скрепление частиц периферийных слоев спеченной заготовки между собой и с ее центральной частью, а также создание на поверхности заготовки оболочки из более пластичного вольфрама, способной релаксировать возникающие при ротационной ковке напряжения, позволили проковать по стандартной технологии до диаметра 3 мм все обработанные описанным способом штабики без единого разрушения. Полученные прутки из торированного вольфрама имели вольфрамовое покрытие толщиной ~ 15 мкм, которое не препятствовало их использованию в качестве сварочных электродов и катодов газоразрядных ламп. Наличие на прутках более пластичного покрытия также способствует их успешному волочению при получении проволоки для прямокальных катодов. При необходимости поверхностный слой можно удалить травлением. Описанный выше эффект будет достигнут при аналогичной обработке штабиков из вольфрама с присадкой La_2O_3 и Y_2O_3 .

Возможные варианты практического использования

Снижение температуры спекания-сварки заготовки. Окончательное спекание-сварку штабиков и прутковых заготовок из торированного воль-

фрама можно проводить при температуре 2600—2700 °С, а затем недостаточно спеченные периферийные слои заготовки скреплять осаждением тонкого слоя плотного и чистого вольфрама из газовой фазы. Это техническое решение позволяет уменьшить вероятность крайне нежелательного перегрева и катастрофического роста зерен вольфрама в центральной части заготовки (особенно при получении заготовок большого сечения), а также снижает на ~20 % расход электроэнергии на наиболее энергоемкой операции. Уменьшение температуры спекания-сварки продлевает ресурс работы высокотемпературных узлов оборудования, увеличивая его межремонтный интервал времени, а также снижает испарение WO_2 , образующегося по реакции



при использовании недостаточно осушенного водорода. Последнее является следствием уменьшения интенсивности процесса испарения WO_2 и смещения равновесия в реакции (2) в сторону образования вольфрама [3, с. 184, 185].

Увеличение сечения получаемой заготовки. Разница температур между центром и поверхностью спекаемой заготовки при ее нагреве прямым пропусканием электрического тока возрастает с увеличением ее сечения. Снижение допустимой температуры наружной поверхности заготовки при спекании расширяет диапазон используемых температур и позволяет увеличить сечение заготовки, подвергаемой спеканию, повышая тем самым производительность наиболее медленной стадии технологической цепочки. Таким путем можно получать более крупные заготовки из торированного вольфрама на существующем оборудовании, поменяв лишь оснастку на операции прессования.

Создание экологически более чистой продукции. Выпускаемые в настоящее время прутки (электроды) из торированного вольфрама упаковываются в транспортную тару и отправляются потребителю. В процессе транспортировки в результате истирания соприкасающихся прутков образуется радиоактивная пыль, которая может высыпаться из негерметичной упаковки. Оператор, постоянно работающий с таким продуктом, подвергается радиоактивному облучению, исходящему от прутков и от пыли, которая может попадать ему в легкие. Нанесение на поверхность спеченной заготовки из торированного вольфрама газофазного покрытия толщиной 0,25—0,3 мм с последующей ротаци-

онной ковкой позволяет получить электроды для сварки с наружным покрытием из чистого вольфрама толщиной ≥ 50 мкм. Транспортировка таких прутков исключает образование радиоактивной пыли, а оператор не будет подвергаться опасности. Покрытие из чистого вольфрама защищает оператора от α - и β -излучений практически полностью, а от γ -излучения — более чем на 80 %.

Источником радиоактивного излучения остаются лишь торцы прутка и заточенный конус у электрода. Размеры излучающей поверхности уменьшаются в ~100 раз.

Комбинированные электроды дуговых ксеноновых ламп. При разработке мощных дуговых ксеноновых ламп (≥ 5 кВт) требовались катоды из торированного вольфрама такого диаметра, который невозможно было обеспечить изготовлением из штабиков, рассмотренных выше. Поставленная задача была решена следующим образом. На предварительно прокованный плотный прутки из торированного вольфрама диаметром 6—8 мм по описанной выше методике осаждалось вольфрамовое покрытие толщиной 3—5 мм восстановлением WF_6 водородом. Полученные прутки диаметром 14—18 мм подвергались ротационной ковке до требуемого диаметра. Из них изготавливались комбинированные катоды, внутренняя часть которых состояла из торированного вольфрама, а наружная — из чистого вольфрама. Такие катоды выполняли все необходимые функции по поддержанию электрической дуги в лампах. Наружное покрытие из 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.

Заключение

Скрепление частиц, расположенных на поверхности пористой заготовки из торированного вольфрама, осаждением вольфрамового покрытия из газообразной смеси WF_6 и водорода предотвращает зарождение трещин и разрушение полуфабрикатов при ударных нагрузках, возникающих в процессе ротационнойковки.

Использование описанного технического решения позволяет:

— уменьшить расход электроэнергии на ~20 % за счет снижения температуры на операции спекания-сварки заготовок;

- увеличить продолжительность работы тенапряженных узлов оборудования;
- увеличить размеры получаемых заготовок и повысить производительность используемого оборудования;
- производить продукцию с меньшей интенсивностью радиоактивного излучения;
- создавать композиционные материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Свойства и применение металлов и сплавов для электровакуумных приборов: Справочник / Под ред. Р.А. Нилендера. М.: Энергия, 1973. С. 5—38.
2. Амосов В.М., Карелин Б.А., Кубышкин В.В. Электродные материалы на основе тугоплавких металлов. М.: Metallurgia, 1976. С. 19—33.
3. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Metallurgia, 1978.
4. Зеликман А.Н. Metallurgia тугоплавких редких металлов. М.: Metallurgia, 1986. С. 197—208.
5. Коликов А.П., Крупин А.В., Полухин П.И., Потопов И.Н., Бондарев М.А., Изотов В.М. Технология и оборудование для обработки тугоплавких порошковых и композиционных материалов. М.: Metallurgia, 1989. С. 333—342.
6. Агте К., Вацек Н. Вольфрам и молибден. М.: Энергия, 1964. С. 154—165.
7. Королев Ю.М., Столяров В.И. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Metallurgia, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
8. Korolev Ju.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149—154; Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 1. С. 22—27.
9. Teaford E.Q. Consolidation by chemical sintering: Pat. 3359098 (USA). 1967.
10. Королев Ю.М. Газофазное осаждение — новый технологический процесс для получения изделий и покрытий из тугоплавких металлов. Ч. 2. Технология и аппаратура // *Цвет. металлы.* 1992. No. 5. С. 41—43.
11. Гоулд Е.М. Производство пористых вольфрамовых ионизаторов методом нанесения покрытий из газообразных соединений вольфрама // *Ракетная техника и космонавтика.* 1963. No. 3. С. 191—192.
12. Shroff A.M., Hiveri A., Labbe J. Nouvelle technique de realization d'emetteurs d'ion de cesium pour propulseurs electrostatiques // *Rech. Aerosp.* 1976. No. 3. P. 149—155.
13. Jeffries Z. Sintering of tungsten // *Chem. Metal Eng.* 1916. Vol. 16. P. 503—508.
14. Wilson R.W. Chemical vapor deposition welding — below the recrystallization temperatures // *Weld. J.* 1968. Vol. 47. No. 8. P. 345—354.
15. Locke S.R. Joining of tungsten and 321 stainless steel alloys by chemical vapor deposition in vacuum (10—4 torr) // *Vacuum.* 1969. Vol. 19, No. 4. P. 179—182.

References

1. Svoistva i primenenie metallov i splavov dlya elektrovakuumnykh priborov: Spravochnik [Properties and application of metals and alloys for electronic device]. Ed. R.A. Nilender. Moscow: Energiya, 1973. P. 5—38.
2. Amosov V.M., Karelin B.A., Kubyshkin V.V. Elektrodnye materialy na osnove tugoplavkikh metallov [Electrode materials based on refractory metals]. Moscow: Metallurgia, 1976. P. 19—33.
3. Zelikman A.N., Nikitina L.S. Vol'fram [Tungsten]. Moscow: Metallurgia, 1978.
4. Zelikman A.N. Metallurgia tugoplavkikh redkikh metallov [Metallurgy of refractory rare metals]. Moscow: Metallurgia, 1986. P. 197—208.
5. Kolikov A.P., Krupin A.V., Polukhin P.I., Potapov I.N., Bondarev M.A., Izotov V.M. Tekhnologiya i oborudovanye dlya obrabotki tugoplavkikh poroshkovykh i kompozitsionnykh materialov [Technology and equipment for producing of refractory of powder and composite materials]. Moscow: Metallurgia, 1989. P. 333—342.
6. Agte K., Vatssek N. Vol'fram i molibden [Tungsten and molybdenum]. Moscow: Energiya, 1964. P. 154—165.
7. Korolev Ju.M., Stolyarov V.I. Vosstanovlenie ftoridov tugoplavkikh metallov vodorodom [Hydrogen reduction of refractory metal fluorides]. Moscow: Metallurgia, 1981. <http://www.fluoridtech.ucoz.ru>.
8. Korolev Ju.M. Deposition of tungsten by reduction of its hexafluoride with hydrogen under the stoichiometric component ratio: an environmentally pure production process. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 149—154; Королев Ю.М. Осаждение вольфрама восстановлением его гексафторида водородом при стехиометрическом соотношении компонентов — экологически чистый процесс // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2015. No. 1. С. 22—27.
9. Teaford E.Q. Consolidation by chemical sintering: Pat. 3359098 (USA). 1967.
10. Korolev Ju.M. Gazofaznoe osazhdenie — novyi tekhnologicheskii protsess dlya polucheniya izdelii i pokrytii iz tugoplavkikh metallov. Chast' 2. Tekhnologiya i apparatura [Vapor deposition — a new process for obtaining products and coatings of refractory metals. Part 2. Technology and equipment]. *Tsvetnye metally.* 1992. No. 5. P. 41—43.
11. Gould E.M. Proizvodstvo poristyykh vol'framovykh ionizatorov metodom naneseniya pokrytii iz gazoobraznykh soedinenii vol'frama. *Raketnaya tekhnika i kosmonavtika.* 1963. No. 3. P. 191—192.
12. Shroff A.M., Hiveri A., Labbe J. Nouvelle technique de realization d'emetteurs d'ion de cesium pour propulseurs electrostatiques. *Rech. Aerosp.* 1976. No. 3. P. 149—155.
13. Jeffries Z. Sintering of tungsten. *Chem. Metal Eng.* 1916. Vol. 16. P. 503—508.
14. Wilson R.W. Chemical vapor deposition welding — below the recrystallization temperatures. *Weld. J.* 1968. Vol. 47. No. 8. P. 345—354.
15. Locke S.R. Joining of tungsten and 321 stainless steel alloys by chemical vapor deposition in vacuum (10—4 torr). *Vacuum.* 1969. Vol. 19. No. 4. P. 179—182.