

УДК 669.054:[27+28]

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.

К.А. Печерица ⁽²⁾, директор

А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент

Ю.В. Мосейко ⁽¹⁾, доцент, к.п.н.

В.Н. Очинский ⁽¹⁾, ст. преподаватель

РАФИНИРОВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ООО «Титан Трейд», г. Запорожье

Рассмотрены технологии рафинирования вольфрама и молибдена: электролитическое, метод химических транспортных реакций (термическая диссоциация хлоридов), рафинировочные плавки (в том числе вакуумная дуговая, электронно-лучевая, зонная, плазменно-индукционная), комплексные методы. Выбор способа рафинирования определяется степенью чистоты и химическим составом исходного металла.

Ключевые слова: вольфрам, молибден, электролиз, термическая диссоциация, обжиг, рафинировочные плавки, вакуумные технологии, комплексные методы

Розглянуті технології рафінування вольфраму та молібдену: електролітичне, метод хімічних транспортних реакцій (термічна дисоціація хлоридів), рафінувальні плавки (у тому числі вакуумна дугова, електронно-променева, зонна, плазмово-індукційна), комплексні методи. Вибір способу рафінування визначається мірою чистоти та хімічним складом початкового металу.

Ключові слова: вольфрам, молібден, електроліз, термічна дисоціація, випалення, рафінувальні плавки, вакуумні технології, комплексні методи

The technologies of affinity for tungsten and molybdenum: electrolytic, method of chemical transport reactions (thermal dissociation of chlorides), refining melting (including vacuum arc, cathode-ray, area and plasma-induction) and complex methods have been considered. The choice of method of affinity is determined by the degree of cleanness and chemical composition of initial metal.

Keywords: tungsten, molybdenum, electrolysis, thermal dissociation, burning, refining meltings, vacuum technologies, complex methods

Введение. Вольфрам и молибден входят в подгруппу тугоплавких редких металлов (температура плавления 3395 ± 15 °C и 2620 ± 10 °C соответственно). Основным промышленным способом получения вольфрама и молибдена является восстановление их триоксидов водородом до металлического порошка. Компактные заготовки данных металлов получают методами порошковой металлургии или плавкой. Для некоторых областей применения чистота вольфрама и молибдена, полученных по общепринятой технологии, является недостаточной. Для получения высокочистых вольфрама и молибдена используют различные химические, электрохимические и физико-химические методы, но завершают процесс рафинирования, как правило, физические методы, в основе которых лежат такие процессы, как испарение и конденсация, диффузия и кристаллизация, электромиграция и другие [1,2].

Различные аспекты физических методов рафинирования редких металлов рассмотрены в работах

ННЦ «Харьковский физико-технический институт» [3-5]. Для глубокой очистки металлов использовали такие методы рафинирования, как дистилляция, высоковакуумный отжиг, электронно-лучевая плавка, зонная перекристаллизация и электроперенос. Получение металлов высокой чистоты тесно связано с вакуумными условиями, при которых происходит заключительная очистка. В большинстве случаев при рафинировании химически активных тугоплавких редких металлов лимитирующими процесс очистки являются газовые и газообразующие примеси внедрения: азот, водород, кислород и углерод. Очистка от данных примесей происходит за счет выделения их в виде газа при нагреве рафинируемого металла в вакууме, в связи с чем большое значение приобретают вопросы улучшения вакуумной среды. В работе [3] экспериментально изучено влияние вакуумных условий: степени вакуума (давления остаточных газов), натекания в вакуумную систему, чистоты вакуума (состава остаточных газов) на содержание примесей в редких металлах, в том числе вольфраме и молибдене. Повышение чистоты вакуума и снижение остаточного давления за счет применения гетероионных и сублимационных средств откачки способствуют более глубокому

рафинированию от примесей внедрения и повышению чистоты металла. Был получен ряд металлов (рений, рутений, осмий), по уровню чистоты не имеющих аналогов в мировой практике, а уровень чистоты многих других редких металлов, в том числе вольфрама и молибдена, соответствует лучшим зарубежным достижениям [4,5].

Электролитическое рафинирование. Как и другие тугоплавкие редкие металлы, технические молибден и вольфрам могут быть очищены способом электролитического рафинирования [6]. В патенте № 918167 (Великобритания) для электрорафинирования молибдена предлагается использовать электролит, состоящий из 30...80 % $CaCl_2$ и 10...40 % MoO_3 , с температурой плавления 700 °С. Опыты выполняли при температуре 1050...1200 °С, анодной плотности тока до 4,0 А/см², его катодной плотности – 1,5...11,0 А/см² с использованием катода из титана, молибдена, вольфрама или железа. Был получен металл чистотой 99,80...99,99 % и установлено, что присутствие в электролите солей щелочных металлов способствует загрязнению катодного продукта. В том же патенте электрорафинирование технического вольфрама предлагается выполнять в электролите, содержащем 30...80 % $CaCl_2$ и 10...35 % WO_3 . Такой электролит плавится при температуре 700 °С, но устойчив до температуры 1400 °С. В качестве катодного материала использовали, как и при рафинировании молибдена, титан, вольфрам, молибден или железо. Процесс выполняли при катодной плотности тока 1,5...11,0 А/см² и анодной – до 4,0 А/см². Были получены блестящие крупные кристаллы чистотой 99,80...99,99 % вольфрама. Указывается, что наличие в электролите солей щелочных металлов благоприятствует загрязнению катодного продукта.

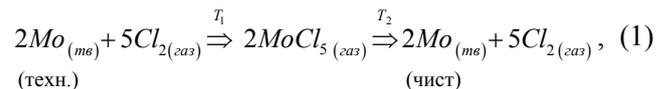
В работе [7] для электрорафинирования алюмотермического молибдена рекомендуется расплав $KCl-K_3MoCl_6$, содержащий около 7,5 % молибдена. Исследования выполняли в среде аргона при температуре 900 °С, катодной плотности тока 0,75...0,88 А/см² с катодом из нержавеющей стали. Выход чистого металла составляет 85 %. В этой же работе, как наиболее перспективные для рафинирования вольфрама, рассматриваются электролиты двух составов: 1) 60 % KCl , 30 % NaF , 10 % WCl_6 и 2) 50 % $Na_4P_2O_7$, 40 % $NaCl$, 10 % WO_3 . Указан режим электролиза для первого электролита: катодная плотность тока 0,6 А/см², анодная плотность тока – 0,1 А/см², температура процесса – 700...800 °С.

В работах [8,9] рассмотрен способ получения чистого крупнокристаллического вольфрама электролитическим рафинированием его отходов (обломков штабиков, прутков и др.) в хлоридно-фторидном расплаве (60 % $NaCl$, 15 % NaF , 25 % WO_3) при поддержании инертной атмосферы в ра-

бочем пространстве электролизера. Вольфрам осаждали на молибденовом катоде в виде отдельных игольчатых кристаллов и сростков. Технологические параметры процесса: катодная плотность тока – 0,4...1,0 А/см², анодная – 0,1 А/см², температура – 800 ± 20 °С. В процессе электролиза концентрация вольфрама в электролите остается постоянной до степени выработки растворимого анода 50...55 %. В дальнейшем электролит начинает обедняться по вольфраму и при 70...75 %-ой выработке анода процесс необходимо прекращать либо догружать свежий анодный материал. Полученные катодные осадки вольфрама отмывают от электролита в 3 %-ом растворе щелочи, затем промывают в 1 %-ом растворе соляной кислоты, а также дистиллированной воде, а затем подвергают сушке при температуре 60...80 °С. Основная масса порошкового металла представлена фракциями: -1...+0,4 мм (~35 %) и -0,4 мм (~55 %). По большинству примесей катодные вольфрамовые порошки примерно на порядок чище рафинируемого металла. Отмечается, что обеспечивается хорошая очистка вольфрама от углерода и кремния, хуже – от молибдена. Такие порошки пригодны для переплавки в слиток или превращения в компактные заготовки методом горячего изостатического прессования.

В работе [10] для получения мелкокристаллического порошка вольфрама предлагается электролит, содержащий, %: 38...42 KF ; 38...42 KCl ; WCl_6 – остальное. Вольфрамовый порошок с содержанием основного компонента 99,8 % был получен при катодной плотности тока 0,8 А/см² и температуре процесса 750 °С.

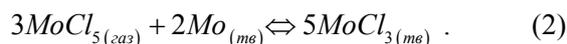
Рафинирование методом химических транспортных реакций (ХТР). Способ йодидного рафинирования, как разновидность метода ХТР, для очистки вольфрама и молибдена неприменим, поскольку оба металла не взаимодействуют с йодом. Однако для получения чистых вольфрама и молибдена может быть использована другая разновидность метода ХТР – термическая диссоциация их высших хлоридов (WCl_6 и $MoCl_5$) на раскаленной нити. Применительно к молибдену этот процесс описывается следующей реакцией:



где $T_1 > T_2$.

Скорость осаждения молибдена на нити имеет максимальное значение при температуре исходного молибдена 300...400 °С, когда взаимодействие молибдена с хлором является наиболее активным. При дальнейшем повышении температуры наблюдается вторичное взаимодействие пентахлорида молибдена ($MoCl_5$) с исходным молибденом с обра-

зованием твердого трихлорида молибдена ($MoCl_3$) по реакции:



Твердый $MoCl_3$, откладываясь на поверхности рафинируемого (исходного) молибдена, препятствует его контакту с хлором: реакция (1) затухает и отложение металла на нити при температуре 500...600 °С прекращается.

Что касается влияния температуры нити, то с ее повышением происходит увеличение скорости отложения молибдена. Это объясняется, очевидно, увеличением значения константы равновесия реакции термической диссоциации по мере повышения температуры. Оптимальный режим осаждения молибдена из его высшего хлорида отвечает температуре нити 1300...1400 °С, температуре исходного молибдена 300...400 °С и давлению $MoCl_5$, равному 40 Па. Полученный молибден характеризуется малым содержанием примесей (кислорода, азота, водорода и других) и повышенной пластичностью по сравнению с исходным металлом [1].

Чистый вольфрам может быть получен восстановлением его гексафторида (WF_6) водородом на нагретой поверхности. Для получения высокочистого вольфрама методом водородного восстановления его гексафторида разработана специальная установка с различными вариантами реакционных камер и технологической оснастки. Для каждого вида получаемых изделий оптимизированы технологические параметры процесса осаждения вольфрама [11].

Отжиг и рафинирующие плавки. На основании анализа исследований, посвященных проблеме рафинирования тугоплавких редких металлов от примесей внедрения, в работе [12] для очистки молибдена (и вольфрама) предложен метод вакуумного высокотемпературного диффузионного отжига и исследовано влияние технологических параметров процесса на качество очистки.

При использовании новых технологий плавки (вакуумной дуговой, электронно-лучевой, зонной) в процессе переплава чернового металла происходит не только его расплавление, но и наблюдается рафинирующий эффект. В первую очередь, это касается вакуумных видов плавки, которые обеспечивают хорошую дегазацию металлов. Расчеты показывают, что, в отличие от титана, циркония, ванадия и, частично, ниобия и тантала, при вакуумной плавке вольфрама и молибдена достигается степень очистки от кислорода в 4900 и 7350 раз соответственно. Действительно, как показано экспериментально, снижение концентрации кислорода в молибдене от 0,32 до 0,03 % достигается за 3...5 минут. Скорость и степень удаления кислорода при плавке в вакууме возрастают, если в вольфраме и молиб-

дене присутствует углерод (из-за образования моноксида углерода). Кроме газовых примесей и углерода, при вакуумной дуговой (остаточное давление - $10^{-1}...10^{-3}$ Па) и электронно-лучевой (остаточное давление - $10^{-3}...10^{-5}$ Па) плавках тугоплавких редких металлов концентрация в них сравнительно хорошо летучих металлов: щелочных, щелочно-земельных и других (магния, цинка, свинца, меди, олова, никеля, железа) снижается. Причем, чем больше разница в летучести рафинируемого металла и металлов-примесей, содержащихся в нем, тем эффективнее протекает очистка [13].

Электронно-лучевая плавка вольфрама и молибдена с расходуемым электродом является весьма эффективным средством для получения компактных пластичных заготовок (слитков и прутков) с минимальным содержанием газовых примесей. Так, например, электронно-лучевой плавкой 99,8 %-ого молибдена при температуре 2700 °С и остаточном давлении 0,0013 Па с выдержкой жидкого металла в течение 15 мин был получен молибден чистотой выше 99,99 %. В результате плавки содержание кислорода, азота, углерода, кремния, фосфора, железа, меди и кобальта значительно снижается. Кислород удаляется не только в виде его оксида (CO), но и, возможно, в виде MoO , азот улетучивается в молекулярной форме. Кремний, фосфор и металлические примеси возгоняются в ходе плавки, так как давление их паров выше давления пара молибдена в $10^3...10^8$ раз [1].

Способ получения вольфрама высокой чистоты по патенту [14] может быть применен при производстве слитков высокочистого вольфрама, а также листового проката из высокочистого вольфрама для использования в микроэлектронике, квантовой электронике, гелиотехнике и электротехнике. Технология предусматривает вакуумное рафинирование первым переплавом электронно-лучевой плавки (ЭЛП) и вторым переплавом электродуговой вакуумной плавки (ВДП) с затвердеванием расплава в кристаллизаторах в слитки. Исходным материалом служат металлокерамические прутки, полученные из порошкового нелегированного вольфрама. ВДП ведут при интенсивном перемешивании расплава электромагнитным полем соленоида с формированием мелкозернистой структуры слитков вольфрама. Соотношение между диаметрами кристаллизаторов для первого и второго переплавов составляет $d_1/d_2 = 0,57$.

Способ получения молибдена высокой чистоты по патенту [15] аналогичен способу получения высокочистого вольфрама [14]. Отличие заключается лишь в том, что ЭЛП молибдена ведут со скоростью 0,5...0,6 кг/мин, а соотношение между диаметрами кристаллизаторов составляет $d_1/d_2 = 0,6$.

Способ электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью (ЭЛПЕ) является одним из рафинирующих переплавов. В работе [16] исследованы слитки молибдена, полученные способом ЭЛПЕ с применением периферийного нагрева металла в кристаллизаторе. Определены степень рафинирования молибдена от примесей в зависимости от параметров плавки и механические свойства выплавленных слитков.

В способе получения молибдена высокой чистоты по патенту [17] вакуумное рафинирование выполняют двумя последовательными электронно-лучевыми переплавами. Первый переплав исходной металлокерамической заготовки в слиток ведут с небольшой скоростью, а второй проводят с максимально возможной высокой скоростью для формирования мелкозернистой структуры слитка второго переплава. Соотношение между диаметрами кристаллизаторов для первого и второго переплавов составляет $d_1/d_2 = 0,5$. Кристаллизацию расплава осуществляют в вертикальных кристаллизаторах круглого или прямоугольного сечения с получением цилиндрических или прямоугольных слитков или в горизонтальных круглых или прямоугольных кристаллизаторах с получением цилиндрических или прямоугольных плоских слитков. Полученные слитки высокочистого молибдена могут быть прокатаны в лист, фольгу, проволоку или из них могут быть изготовлены мишени для магнетронного распыления.

В настоящее время вакуумную электронно-лучевую плавку широко используют для переплава молибденового скрапа с получением чистых продуктов (слитков и полуфабрикатов). Так, в патенте № 480332 (Япония) предлагается способ переработки отходов молибдена и вольфрама в чистый слиток. Пример: молибденовый скрап плавил в электронно-лучевой печи (остаточное давление – 0,13... 0,013 Па, мощность – 1200 кВт, производительность – 50 кг/ч) с получением слитка размерами 1570×470×150 мм. Содержание примесей в шихте и слитке составило, % · 10⁻⁴: Al - 10 и 5, Fe - 50 и 20, Ti - 25000 и 10, O - 111 и 4, N - 10 и 1, C - 175 и 25, S 1, H 1.

Методом электронно-лучевого переплава молибденового скрапа была получена высокочистая молибденовая проволока для подвесок вольфрамовой нити в лампах накаливания. Эффект рафинирования наблюдали в результате двойного переплава шихты в слиток: содержание (в млн⁻¹) кислорода снизилось с 600 до 20, углерода – с 260 до 50. Проволоку из слитка диаметром 105 мм получали путем выполнения следующих последовательных операций: резки слитка, экструзии заготовок,ковки заготовок в прутки и протяжки прутков в проволоку диаметром 0,12 мм. С целью очистки от смазки

и повышения прочности проволоку подвергали отжигу в атмосфере влажного водорода [18].

Кристаллофизическое рафинирование (зонная плавка). Наиболее чистые молибден и вольфрам получены зонной плавкой. Так, отношение электросопротивлений $R(300\text{ K}) / R(4,2\text{ K})$ для молибдена и вольфрама после зонной плавки в вакууме ~ 10⁻⁴ Па составляет 60000 и 70000 соответственно. Интересно, что проведение зонной плавки в аналогичных условиях таких металлов как ванадий, ниобий и цирконий не позволяет получить металл с отношением электросопротивлений более 500 [3].

Рафинирование молибдена и вольфрама при зонной плавке происходит не только за счет испарения примесей, но также и за счет их зонного перераспределения. Большинство металлических примесей имеют коэффициент распределения в молибдене меньше единицы, поэтому очистка от них при зонной плавке молибдена является эффективной. Наиболее трудно удаляемыми металлическими примесями служат: для молибдена – вольфрам, хром, кремний и другие тугоплавкие элементы, для вольфрама – молибден, рений и тантал.

Основными неметаллическими примесями, ограничивающими чистоту вольфрама и молибдена, являются углерод и, в меньшей степени, кислород. С увеличением числа проходов зоны чистота металлов повышается, снижается уровень содержания металлических, газовых примесей и углерода. Иногда для снижения содержания углерода зонную плавку молибдена и вольфрама выполняют в разреженных средах кислорода и водорода.

Метод зонной перекристаллизации с применением электронно-лучевого и плазменно-дугового нагрева позволяет получать монокристаллы тугоплавких металлов высокой чистоты. На примере получения монокристаллов вольфрама и молибдена в работе [19] показано, что эффективность очистки наблюдается уже в результате двух проходов зоны, а в результате электронно-лучевой зонной плавки при наложении электрического поля напряженностью 0,25 В/см за четыре прохода зоны был получен вольфрам с относительным удельным электросопротивлением до 60000.

Рафинирование квазиэвтектических сплавов тугоплавких металлов (молибдена, ниобия, тантала) с высоким содержанием карбидной фазы имеет свои особенности, как при зонной перекристаллизации, так и в посткристаллизационный период [20]. В процессе посткристаллизационной обработки значительное повышение чистоты матричной составляющей сплавов сопровождается перераспределением фаз. Так, в системе Mo-ZrC оставшиеся после кристаллизации охрупчивающие карбиды Mo₂C при отжиге практически полностью поглощаются карбидами циркония, эффективно очищая молибденовую матрицу.

Институтом электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины для выращивания монокристаллов вольфрама предложена плазменно-индукционная плавка [21,22].

Рафинирующая способность плазменной плавки определяется, в отличие от традиционной зонной плавки, капельным механизмом переноса металла в ванну. При этом процесс рафинирования протекает на всех стадиях: при оплавлении исходного прутка, в капле и ванне. Отмечается, что, в отличие от электронно-лучевой зонной плавки, плазменно-индукционная плавка позволяет более эффективно удалять из вольфрама углерод и кислород, так как при таком комбинированном нагреве и избыточном давлении в камере печи устраняются источники углерода, связанные с попаданием паров масла в объем печи, а содержащийся в металле углерод окисляется и удаляется.

Дальнейшее повышение чистоты вольфрама и молибдена может быть достигнуто путем максимально полного удаления из исходного материала примесей, трудноудаляемых зонной плавкой и проведения процесса в «безмасляном» вакууме.

Комплексные методы рафинирования. Наиболее чистые молибден и вольфрам были получены путем применения комплексных методов рафинирования. Так, для снижения содержания примесей в молибдене, которые плохо удаляются в процессе зонной плавки, использовали химический метод рафинирования, включающий хлорирование исходного порошка молибдена с последующей дистилляцией $MoCl_5$ [2]. Подобная схема позволила значительно снизить содержание в молибдене вольфрама и ряда других примесей.

В другом примере для получения высокочистых монокристаллов молибдена и вольфрама была использована комплексная схема рафинирования, которая включала в себя предварительную очистку триоксидов молибдена (MoO_3) и вольфрама (WO_3) с последующим их водородным восстановлением и зонной перекристаллизацией очищенного металла в вакууме. Для очистки MoO_3 был применен метод зонной сублимации, что позволило значительно снизить содержание в MoO_3 вольфрама, ниобия, железа, кремния и других примесей. Очистку WO_3 осуществляли путем термообработки в кислороде, при этом из WO_3 удаляли в виде оксидов молибден, углерод и другие примеси. При последующем водородном восстановлении триоксидов молибдена и вольфрама происходила очистка их от углерода, серы и кислорода [2].

Комплексный способ получения высокочистого вольфрама, предназначенного для тонкопленочной металлизации магнетронным распылением мишеней [23], предусматривает очистку паравольфрамата аммония (ПВА) вначале сульфидом аммония от примесей молибдена, а затем ионным обменом

на анионите АМ-п. Термическим разложением ПВА при температуре 600...800 °С получали вольфрамовый ангидрид, который очищали зонной сублимацией при температуре 900...950 °С в постоянном токе кислорода. Водородным восстановлением WO_3 при температуре 700...750 °С получали металлический порошок вольфрама и прессовали его в прутки. Пруток подвергали электронно-лучевой зонной плавке с получением монокристаллического плоского слитка, который в вакууме проплавливали с каждой стороны на всю глубину не менее двух раз. При этом прутки перед зонной перекристаллизацией обрабатывали хлором при скорости подачи 100 мл/мин и температуре 300 °С в течение одного часа.

Подобный способ получения высокочистого молибдена, предназначенного для тонкопленочной металлизации магнетронным распылением мишеней, включает нижеперечисленные химико-металлургические операции [24-26]. Очистку парамольбдата аммония от примесей выполняли методом ионного обмена в нейтральных и слабощелочных средах на гидратированном оксиде олова и на слабоосновном анионите АН-106. Термическим разложением ПМА при температуре 600...800 °С получали молибденовый ангидрид, который очищали зонной сублимацией при температуре 750...800 °С в токе кислорода и затем восстанавливали водородом при температуре 700...750 °С до металлического порошка молибдена. Порошок прессовали в прутки, который подвергали электронно-лучевой зонной плавке с получением монокристаллического плоского слитка (мишени). В плоском кристаллизаторе слитки проплавливали с каждой стороны на всю глубину не менее двух раз. При этом перед зонной перекристаллизацией прутки обрабатывали хлором при скорости подачи 100 мл/мин и температуре 300 °С в течение одного часа.

Комплексная технология, разработанная сотрудниками «Bhabha Atomic Research Centre» (Индия) [27], была применена при получении порошка молибдена высокой чистоты из кислых растворов, образующихся при переработке молибденового скрапа. Технология включала в себя адсорбцию молибдена на угле, десорбцию его аммиаком, осаждение из раствора молибдата аммония, его кальцинацию до MoO_3 и двухстадийное восстановление MoO_3 водородом. Содержание примесей в полученном порошке составляет, млн⁻¹: $Fe < 100$, Ni , Cr , Al , Mn , $Pb < 20$, $Co < 30$, K , $Mg < 10$, $Sn < 200$, $Cu < 6$.

Заклучение. Выбор того или иного способа рафинирования вольфрама и молибдена определяется степенью чистоты и химическим составом исходного металла. Достижение наивысшей степени чистоты вольфрама и молибдена возможно примене-

нием комплексных методов рафинирования с физическим использованием физических методов рафинирования в условиях глубокого вакуума.

Библиографический список

1. **Беляев, А. И.** Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников [Текст] : учеб. пособие / А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. – М. : Metallurgia, 1969. – 504 с. – Библиогр.: с. 488-499. – 6000 экз.
2. **Тихинский, Г. Ф.** Получение сверхчистых редких металлов [Текст] / Г. Ф. Тихинский, Г. П. Ковтун, В. М. Ажажа. – М. : Metallurgia, 1986. – 160 с. – Библиогр.: с. 153-161. – 1095 экз.
3. **Ажажа, В. М.** Вакуум в металлургии особо чистых металлов [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра : материалы междунар. науч.-техн. конф. (г. Киев, 8-9 окт. 2002 г.). – Киев : ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 73-78. – Библиогр.: с. 78.
4. **Ажажа, В. М.** Получение и металлофизика особо чистых металлов [Текст] / В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, Г. Ф. Тихинский // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – Т. 22, № 2. – С. 21-35. – Библиогр.: с. 34-35.
5. **Ажажа, В. М.** Редкие металлы высокой чистоты и их свойства [Текст] / В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, П. Н. Вьюгов // Благородные и редкие металлы : сб. материалов 3-й междунар. конф. «БРМ-2000». – Донецк : ДонГТУ, 2000. – С. 333.
6. **Сучков, А. Б.** Электролитическое рафинирование в расплавленных средах [Текст] / А. Б. Сучков. – М. : Metallurgia, 1970. – 256 с. – Библиогр.: с. 244-255. – 1700 экз.
7. **Васько, А. Т.** Электрохимия тугоплавких металлов [Текст] / А. Т. Васько, С. К. Ковач. – Киев : Техніка, 1983. – 160 с. – Библиогр.: с. 148-159. – 2000 экз.
8. **Павловский, В. А.** Электролитический способ получения катодного кристаллического вольфрама [Текст] / В. А. Павловский, В. А. Резниченко // Технология металлов. – 1999. – № 7. – С. 2-3. – Библиогр.: с. 3.
9. **Колобов, Г. А.** Металлургия редких металлов [Текст] : консп. лекций / Г. А. Колобов. – Ч. 1. Вторичный вольфрам. – Запорожье : ЗГИА, 2005. – 44 с. – Библиогр.: с. 42. – 100 экз.
10. **А.с. 547482 СССР, МПК С 25 С 3/00.** Электролит для электролитического получения мелкокристаллического порошка вольфрама [Текст] / А. Б. Сучков, Б. Ф. Ковалев, Е. М. Рабинович, Л. И. Корнеев, А. Л. Созина, Г. Д. Гужавин и А. Р. Демачев (СССР); заявитель Научно-производственное объединение «Тулачермет». – № 2180435/02; заявл. 10.10.75; опубл. 25.02.77, Бюл. № 7.
11. **Колобов, Г. А.** Извлечение из вторичного сырья и рафинирование тугоплавких редких металлов [Текст] / Г. А. Колобов, В. В. Павлов, Ю. В. Мосейко // Теория и практика металлургии. – 2014. – № 1-2 (96-97). – С. 109-113. – Библиогр.: с. 113.
12. **Дзядыкевич, Ю. В.** Исследование процесса очистки молибдена и вольфрама от примесей внедрения [Текст] / Ю. В. Дзядыкевич, Р. М. Горбатюк // Высокочистые вещества. – 1996. – № 1. – С. 57-61. – Библиогр.: с. 61.
13. **Колобов, Г. А.** Рафинирование цветных металлов. Физико-химические и технологические основы [Текст] / Г. А. Колобов, С. И. Давыдов, К. А. Печерица. – Запорожье : Просвіта, 2012. – 160 с. – Библиогр.: с. 155-160. – 300 экз. – ISBN 978-966-653-305-3.
14. **Пат. 2349658 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/36, С 22 В 9/20.** Способ производства вольфрама высокой чистоты [Текст] / В. Г. Глебовский, Е. Д. Штинов, А. И. Пашков, О. С. Кочетов; патентообладатель В. Г. Глебовский. – № 2007140539/02; заявл. 02.11.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8.
15. **Пат. 2349657 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/34, С 22 В 9/20.** Способ производства молибдена высокой чистоты [Текст] / В. Г. Глебовский, Е. Д. Штинов, А. И. Пашков, О. С. Кочетов; патентообладатель В. Г. Глебовский. – № 2007140538/02; заявл. 02.11.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8.
16. **Мушегян, В. О.** Исследование структуры и механических свойств молибдена, полученного способом ЭЛПЭ [Текст] / В. О. Мушегян, Е. Н. Потятыник // Современная электрометаллургия. – 2012. – № 12. – С. 31-33. – Библиогр.: с. 33.
17. **Пат. 2351669 Рос. Федерация, МПК С 22 В 34/36 (2006.01), С 22 В 9/20 (2006.01).** Способ производства молибдена высокой чистоты Глебовского [Текст] / В. Г. Глебовский, Е. Д. Штинов, А. И. Пашков, О. С. Кочетов; патентообладатель В. Г. Глебовский. – № 2007140537/02; заявл. 02.11.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10
18. **Колобов, Г. А.** Металлургия редких металлов [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Колобов. – Ч. 2. Вторичный молибден. – Запорожье : ЗГИА, 2005. – 27 с. – Библиогр.: с. 26. – 100 экз.
19. **Солопихин, Д. А.** Применение зонной перекристаллизации для получения высокочистых тугоплавких металлов [Текст] / Д. А. Солопихин // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 4. – С. 204-210. – Библиогр.: с. 210.
20. **Семененко, В. Е.** Особенности зонной перекристаллизации сплавов тугоплавких металлов с высоким содержанием углерода [Текст] / В. Е. Семененко, Н. Н. Пилипенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2007. – № 4. – С. 143-148. – Библиогр.: с. 148.
21. **Шаповалов, В. А.** Рафинирование вольфрама в процессе плазменно-индукционного выращивания монокристаллов [Текст] / В. А. Шаповалов, Ю. В. Латаш, И. В. Шейко и др. // 10-я конф. по химии высокочистых веществ : тезисы докладов. – Н.Новгород, 30 мая-1 июня 1995 г. – Н. Новгород : ИХВВ РАН, 1995. – С. 98.
22. **Шаповалов, В. А.** Рафинирование вольфрама при плазменно-индукционном выращивании монокристаллов [Текст] / В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. В. Латаш, В. В. Жолудь // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1977. – № 2. – С. 43-48. – Библиогр.: с. 48.

23. Пат. 2434960 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/36, С 22 В 3/24, С 22 В 9/20. Способ получения высокочистого вольфрама для распыляемых мишеней [Текст] / В. Г. Глебовский, Н. С. Сидоров, Е. Д. Штинов ; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2010137604/02; заявл. 10.09.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.
24. Пат. 2375479 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/34, С 22 В 3/20, С 22 В 9/20. Способ получения высокочистого молибдена для распыляемых мишеней и устройство для его реализации [Текст] / В. Г. Глебовский, Н. С. Сидоров ; патентообладатель В. Г. Глебовский. – № 2008125866/02; заявл. 26.06.2008; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34.
25. Пат. 2434959 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/34, С 22 В 3/24, С 22 В 9/20. Способ получения высокочистого молибдена для распыляемых мишеней / В. Г. Глебовский, Н. С. Сидоров, Е. Д. Штинов ; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН). – № 2010137605/02; заявл. 10.09.2010; опубл. 27.11.2011, Бюл. № 33.
26. Глебовский, В. Г. Исследование процессов получения высокочистого молибдена [Текст] / В. Г. Глебовский, Е. Д. Штинов, Н. С. Сидоров // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 51-53. – Библиогр.: с. 53.
27. Bidaye, A. C. Recovery of reactive and refractory metals from their respective scrap. Molibdenum [Text] / A. C. Bidaye, J. G. Sharma // BARC News lett. – 2003. – No 237. – P. 140-142. – Bibliog. : p. 142.

Стаття надійшла до редакції 03.12.2014 р.
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>