

УДК 546.7

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2024 г. О. П. Лазукина*, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Россия, 603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

**e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 05.04.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

В статье рассмотрены уровень чистоты и примесный состав образцов хрома, молибдена и вольфрама, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрены примесный состав массива элементов 6-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 6-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, хром, молибден, вольфрам

DOI: 10.31857/S0002337X24050108, EDN: MWJCOY

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] рассмотрен современный уровень чистоты элементов 1–5-й групп Периодической системы Д.И. Менделеева (ПС). Данная работа посвящена элементам 6-й группы – хрому, молибдену и вольфраму, образцы которых представлены на Выставке-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [6]. За 20 лет произошло повышение максимального уровня чистоты элементов 6-й группы ПС, производимых зарубежными фирмами: молибдена – с 4N5 до 5N, вольфрама – с 5N5 до 6N по содержанию примесей металлов, максимальный уровень чистоты хрома остается равным 5N [6,7].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов хрома, молибдена и вольфрама Выставки-коллекции. Для

установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным анализа применен метод, использованный в [1–5] с аналогичным разбиением примесей на классы [8]:

– газообразующие и легкие *p*-элементы (класс “ГО и легкие”) – H, C, N, O, F, Cl, B, Al, Si, P, S;

– 13 *p*-элементов 13–16-й групп ПС (класс *p*-элементы) – Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Br, I;

– переходные металлы (класс ПМ) – 26 элементов 4–12-й групп ПС;

– щелочные и щелочноземельные металлы (класс ЩМ и ЩЗМ) – 10 элементов 1- и 2-й групп ПС;

– редкоземельные металлы (класс РЗМ) – 16 элементов 3-й группы ПС.

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты эле-

ментов 6-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток ($6N=99.9999$ мас. % основы, $5N5=99.9995$ мас. % основы и т.д.).

ХРОМ, МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 31 образец элементов 6-й группы. 26 образцов поступили в 1974–1987 годах из ИМЕТ РАН (Москва), МИФИ, ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), АО “Гиредмет” (Москва), ИФТТ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИПТМ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИХВВ РАН (Нижний Новгород), Подольского научно-исследовательского и технологического института (ПНИТИ, в настоящее время АО “НИИ НПО “Луч”, Подольск, Московская обл.), ВНИИ монокристаллов (Харьков, Украина), ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов (Чирчик, Узбекистан). В 1997 г. из ИМЕТ РАН и в 2022 г. из АО “НИИ НПО “Луч” поступили образцы молибдена и вольфрама; в 2018 г. из ФГБУ “ВНИИМС” (Москва) – образец вольфрама.

Глубокая очистка образцов проводилась методами вакуумной дистилляции, йодидного рафинирования, зонной плавки в атмосфере водорода, электронно-лучевой бестигельной зонной плавки [6]. Для анализа образцов применялись методы искровой и лазерной масс-спектропии, кулонометрический, реакционной газовой хроматографии, радиоактивационный, вакуумного плавления, окислительного плавления во взвешенном состоянии.

Хром. На Выставке-коллекции 4 образца хрома. Наиболее чистым является образец, поступивший из ННЦ ХФТИ (1984 г.) [6]. Образец прошел глубокую очистку методом вакуумной дистилляции. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образце как сумма классов примесей, составляет 1.3×10^{-3} ат. % (1.2×10^{-3} мас. %), основной вклад вносят примеси классов ПМ и “ГО и легкие”. Уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет

5N. У образца хрома, полученного разложением бисэтилбензолхрома (ИХВВ РАН, 1977 г.), уровень чистоты по металлам также 5N, основной является примесь углерода – 2×10^{-1} ат. % (5×10^{-2} мас. %). Остальные образцы хрома соответствуют уровню чистоты 3N–4N.

Молибден. На Выставке-коллекции 11 образцов молибдена. Наиболее чистым по сумме примесей является образец, поступивший из ИФТТ РАН (1975 г.). Образец получен восстановлением оксида молибдена водородом, прошел глубокую очистку методом зонной плавки. Содержание примеси W в образце 1×10^{-4} ат. % (2×10^{-4} мас. %), примеси углерода – $< 5 \times 10^{-4}$ ат. % ($< 6 \times 10^{-5}$ мас. %). Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образце как сумма классов примесей, составляет 6×10^{-4} ат. % (4×10^{-4} мас. %), основной вклад вносят примеси классов ПМ и “ГО и легкие”. Уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 5N6. В образце ИПТМ РАН (1985 г.) [6] основной вклад вносит примесь углерода – 3×10^{-2} ат. %, (4×10^{-3} мас. %), содержание примеси W в образце 7×10^{-5} ат. % (1.3×10^{-4} мас. %). Образец получен восстановлением водородом очищенного с использованием ионного обмена триоксида молибдена с последующей электронно-лучевой зонной плавкой и выращиванием ориентированных монокристаллов; уровень чистоты данного образца по примесям металлов 5N7. В ряде образцов основной примесью является вольфрам, по суммарному содержанию примесей уровень чистоты таких образцов не выше 3N5. В ряде образцов превалирует примесь углерода при уровне чистоты по примесям металлов 4N6–4N8.

Вольфрам. На Выставке-коллекции 16 образцов вольфрама. Наиболее чистым является образец, поступивший из ИПТМ РАН в 1984 г. [6]. Образец получен восстановлением очищенного возгонкой диоксидйодида вольфрама водородом с последующей электронно-лучевой плавкой в вакууме. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в данном образце как сумма классов примесей, составляет 1×10^{-4} ат. % (2×10^{-5} мас. %). Основной

вклад в эту величину вносят примеси класса “ГО и легкие” – 6.5×10^{-5} ат. % (9×10^{-6} мас. %) и ПМ – 2×10^{-5} ат. % (6×10^{-6} мас. %); уровень чистоты данного образца по всем примесям металлов составляет 7N. На рис. 1 приведены примесный состав

и распределение примесей по концентрации в данном образце. Уровень чистоты по примесям металлов образцов, представленных ИФТТ РАН (1987 г.), АО “Гиредмет” (1982 г.) и ПНИТИ (1987 г.), составляет 5N2–5N8 при низком содержании ГО-примесей.

(а)

Примесь	Содержание, ат. %	Примесь	Содержание, ат. %
«ГО и легкие»			
F	2×10^{-5}	C	$<31 \times 10^{-2}$
Cl	6×10^{-6}	O	$<4 \times 10^{-4}$
Al	6×10^{-6}	N	$<1 \times 10^{-4}$
S	1×10^{-6}	Si	$<7 \times 10^{-6}$
B	7×10^{-7}		
ПМ			
Cr	7×10^{-6}	Ir	$<1 \times 10^{-6}$
Zn	3×10^{-6}	Cd	$<1 \times 10^{-6}$
Fe	2×10^{-6}	Ru	$<9 \times 10^{-7}$
Ti	6×10^{-7}	Ag	$<7 \times 10^{-7}$
Ta	$<1 \times 10^{-5}$	Cu	$<6 \times 10^{-7}$
Zr	$<1 \times 10^{-5}$	Ni	$<4 \times 10^{-7}$
Mo	$<3 \times 10^{-6}$	Co	$<3 \times 10^{-7}$
Pd	$<2 \times 10^{-6}$	Rh	$<3 \times 10^{-7}$
Os	$<2 \times 10^{-6}$	Mn	$<2 \times 10^{-7}$
Pt	$<2 \times 10^{-6}$	V	$<2 \times 10^{-7}$
Hf	$<1 \times 10^{-6}$		
p-элементы			
In	1×10^{-5}	Se	$<2 \times 10^{-6}$
Ge	$<1 \times 10^{-5}$	Pb	$<1 \times 10^{-6}$
Tl	$<9 \times 10^{-6}$	Br	$<1 \times 10^{-6}$
Ga	$<6 \times 10^{-6}$	Sb	$<9 \times 10^{-7}$
As	$<4 \times 10^{-6}$	I	$<6 \times 10^{-7}$
Te	$<4 \times 10^{-6}$	Bi	$<5 \times 10^{-7}$
Sn	$<2 \times 10^{-6}$		
РЗЭ			
Nd	$<1 \times 10^{-6}$	Tm	$<4 \times 10^{-6}$
Sm	$<1 \times 10^{-6}$	La	$<3 \times 10^{-6}$
Gd	$<1 \times 10^{-6}$	Ce	$<3 \times 10^{-6}$
Dy	$<1 \times 10^{-6}$	Pr	$<3 \times 10^{-6}$
Er	$<1 \times 10^{-6}$	Ho	$<3 \times 10^{-6}$
Yb	$<1 \times 10^{-6}$	Tb	$<3 \times 10^{-6}$
Eu	$<6 \times 10^{-7}$	Y	$<2 \times 10^{-7}$
Lu	$<4 \times 10^{-7}$	Sc	$<1 \times 10^{-7}$
Щ и ЩЗ			
Ca	4×10^{-6}	Be	$<2 \times 10^{-7}$
Na	$<2 \times 10^{-6}$	Rb	$<2 \times 10^{-7}$
K	$<1 \times 10^{-6}$	Sr	$<2 \times 10^{-7}$
Ba	$<3 \times 10^{-7}$	Cs	$<2 \times 10^{-7}$
Mg	$<2 \times 10^{-7}$		

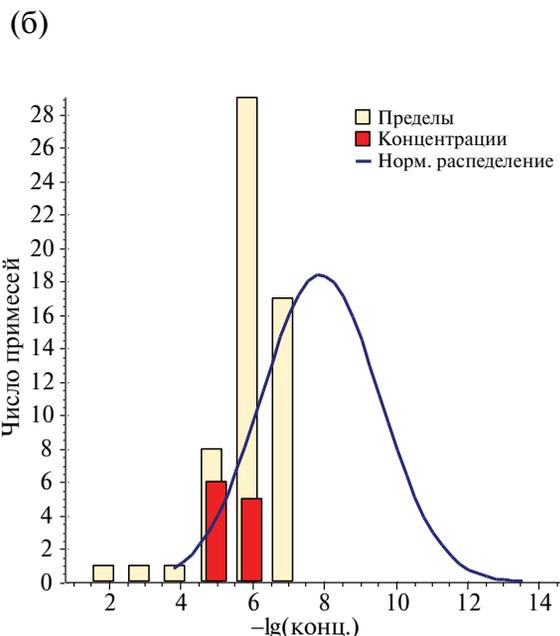


Рис. 1. Примесный состав образца вольфاما (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg(x)$ (x – концентрация примеси, ат. %), по оси ординат – число примесей, попавших в данный интервал (б).

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 6-й группы: оксиды молибдена (4 образца) и вольфрама, элементоорганические соединения: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (2 образца), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Wn}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$. Образцы поступили из ИПТМ РАН, ИХВВ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), НИИ Химии ННГУ. Особенности их примесного состава детально описаны в [6, 9]. Уровень чистоты выставочных образцов оксидов составляет 5N–7N5, элементоорганических соединений – 4N–6N8.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 6-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов хрома, молибдена и вольфрама Выставки-коллекции. Суммарное содержание примесей ПМ в образцах W(1), Mo(1), Cr, Mo(2) находится на уровне $(2-5) \times 10^{-4}$ ат. %, содержание примесей класса “ГО и легкие” меняется от 10^{-2} до 4×10^{-4} ат. %. В рекордно чистом образце W (2) суммарное содержание примесей классов ПМ и “ГО и легкие” составляет по $n \times 10^{-5}$ ат. %.

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 57% (общая) и 17% для примесей с измеренной концен-

трацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 29 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей (кроме углерода) находится в интервале $7 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-4}$ ат. %; наиболее высокое ее значение 3×10^{-2} ат. % установлено для примеси углерода в одном из образцов молибдена, в остальных образцах массива содержание примеси углерода ниже предела обнаружения (от $< 5 \times 10^{-4}$ до $< 7 \times 10^{-2}$ ат. %). Для 47 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов элементов 6-й группы. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет (2.93 ± 0.20) , что ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы (2.51 ± 0.28) .

Примеси классов “ГО и легкие” и ПМ вносят сопоставимый вклад в суммарное содержание примесей, равный 7×10^{-4} и 4×10^{-4} ат. % соответственно. Оценка сред-

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 6-й группы, ат. %

Образец	Организация, год	N_x	N_y	$-\lg\text{Sum}_x$	$-\lg\text{Sum}_p$	$\pm\Delta\lg\text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg\text{Sum}_K \pm \Delta\lg\text{Sum}_K$
Mo(1)	ИПТМ РАН, 1985	14	36	1.52	1.95	0.90	“ГО и легкие” ПМ	1.97 ± 0.94 3.53 ± 0.56
W(1)	ПНИТИ, 1987	16	37	2.46	2,77	0,54	“ГО и легкие” ПМ	2.95 ± 0.79 3.26 ± 0.40
Cr	ННЦ ХФТИ, 1984	14	18	3.00	2.90	0.30	ПМ “ГО и легкие”	3.16 ± 0.45 3.30 ± 0.43
Mo(2)	ИФТТ РАН, 1985	13	16	3.46	3.22	0.28	ПМ “ГО и легкие”	3.41 ± 0.42 3.67 ± 0.20
W(2)	ИПТМ РАН, 1984	11	57	4.22	4.02	0.26	“ГО и легкие” ПМ	4.19 ± 0.36 4.75 ± 0.49

Примечание. N_x – число примесей в образце с установленной концентрацией;

N_y – число определявшихся примесей с содержанием ниже предела обнаружения методов анализа;

$-\lg\text{Sum}_x$ – ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце с измеренной концентрацией;

$-\lg\text{Sum}_p, \pm\Delta\lg\text{Sum}_p$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в образце и ее неопределенность;

$-\lg\text{Sum}_K \pm \Delta\lg\text{Sum}_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность.

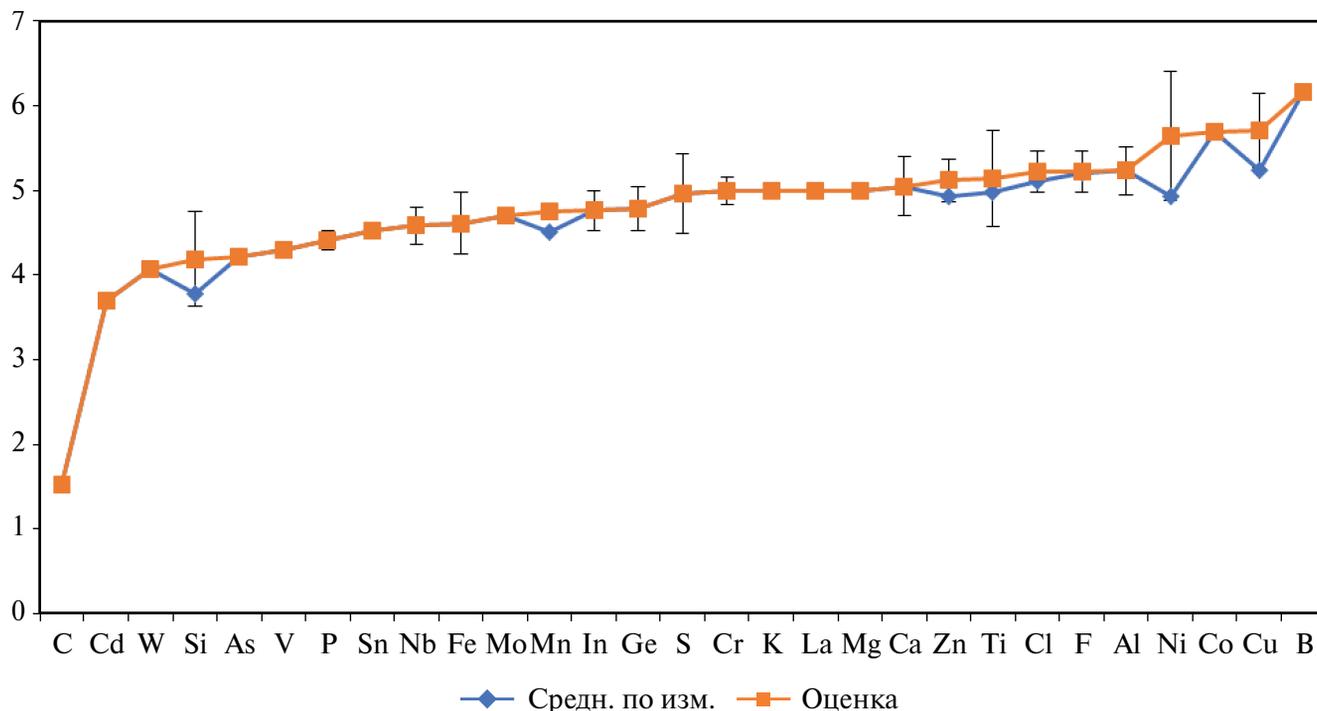


Рис. 2. Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 6-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации: оценки приведены с доверительными интервалами; по оси ординат отложено значение $-\lg x$ (x – средняя концентрация примеси, ат. %).

него суммарного содержания примесей класса p -элементов – 2×10^{-5} ат. %, класса ЩМ и ЩЗМ – 5×10^{-6} ат. %. Верхняя граница содержания примесей для класса РЗЭ составляет 2×10^{-5} ат. %. Оценка среднего сум-

марного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце 6-й группы равна 1×10^{-3} ат. % (5×10^{-4} мас. %). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 5 наиболее чистых образцов

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 5 наиболее чистых образцов элементов 6-й группы. Разложение на классы примесей, $(-\lg)$ концентрации, ат. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.75	0.78	5.17	1.11	68	164	2.93	1.65	2.51	0.28
“ГО и легкие”	4.70	1.10	3.62	1.53	22	24	3.22	1.66	3.16	0.30
ПМ	4.76	0.64	5.31	0.73	35	56	3.77	3.99	3.37	0.26
p -элементы	4.64	0.32	5.26	0.55	6	38	4.48	4.13	4.64	0.38
РЗМ	5.00		6.10	0.57	1	20	5.00	4.91	>4.65	
ЩМ и ЩЗМ	5.02	0.29	5.43	0.92	4	26	4.90	4.22	5.34	0.51
Сумма классов примесей									2.93	0.20

Примечание. \bar{X} , S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);

\bar{Y} , S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);

N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;

N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;

$-\lg \text{Sum}_X$ – значение $(-\lg)$ среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;

$-\lg \text{Sum}_Y$ – значение $(-\lg)$ средней суммы пределов обнаружения примесей;

$-\lg \text{Sum}$, $\pm \Delta \lg \text{Sum}$ – оценка $(-\lg)$ среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

Cr, Mo и W составляет 2×10^{-4} мас. % (37% по массе от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 5N8.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 6-Й ГРУППЫ

Разработка методов получения и глубокой очистки хрома, молибдена и вольфрама. Массив образцов хрома, молибдена и вольфрама на Выставке-коллекции, поступивших в XX веке в основном из научно-исследовательских институтов, представительно отражает достигнутый в СССР высокий уровень разработок. Были развиты комплексные методы получения высокочистых хрома, молибдена и вольфрама, включающие химические и физические методы глубокой очистки исходных соединений и получаемых металлов и финишную зонную плавку [10–28].

Вакуумной дистилляцией получен хром чистотой 3N8 [10,16]. На Выставке-коллекции представлен образец хрома, прошедший глубокую очистку данным методом, чистотой 5N [6].

Двукратным йодидным рафинированием получены монокристаллы хрома чистотой 4N–4N5 по примесям металлов и концентрацией примесей внедрения $< 1 \times 10^{-3}$ % [17].

При зонном рафинировании также достигается глубокая очистка хрома [18]. В процессе многократной индукционной зонной плавки содержание примесей азота и кислорода в хrome удается снизить до 1×10^{-3} % [10]. Методом индукционной зонной плавки в атмосфере водорода получены монокристаллы хрома чистотой 3N4, основной вклад вносит примесь железа, содержание остальных примесей металлов на порядок ниже [19].

С применением зонной плавки были разработаны методы глубокой очистки и получены высокочистые монокристаллы молибдена и вольфрама чистотой 5N и 5N5 соответственно [16].

Развиты методы получения высокочистых тугоплавких монокристаллов, в том числе молибдена и вольфрама, чистотой 4N–5N зонной плавкой с последовательным при-

менением плазменно-дугового и электронно-лучевого нагрева [15,20,21].

Высокочистые монокристаллы молибдена и вольфрама чистотой 5N8 и >5N5 были получены очисткой триоксидов молибдена и вольфрама с последующим водородным восстановлением и зонной перекристаллизацией очищенного металла в вакууме; в молибдене содержание примесей: $(O+H) < 6 \times 10^{-4}$, $C < 6 \times 10^{-6}$, $N < 6 \times 10^{-6}$ мас. %, в вольфраме содержание примеси $C < 1 \times 10^{-4}$ мас. % [22, 23]. Для очистки триоксида молибдена был применен метод зонной сублимации, очистку триоксида вольфрама осуществляли путем термообработки в кислороде. На Выставке-коллекции представлены прошедшие зонную плавку образцы молибдена и вольфрама чистотой 5N7 и 7N соответственно, полученные с использованием в качестве исходных соединений триоксида молибдена, очищенного с применением ионного обмена, и диоксидиодида вольфрама [6].

Молибден чистотой 6N был получен по схеме, включающей 15 операций с финишной четырехкратной зонной перекристаллизацией [24].

Глубокая очистка молибдена по комплексной методике, включающей экстракцию молибдена трибутилфтолатом из солянокислых растворов, получение диоксида молибдена из очищенного экстракцией триоксида, его хлорирование с последующей отгонкой диоксидхлорида молибдена, постадийное водородное восстановление и многократную зонную перекристаллизацию очищенного металла в вакууме позволила получить молибден чистотой >6N [25].

Развивались методы глубокой очистки летучих соединений элементов 6-й группы ректификацией, дистилляцией, сублимацией [12,13,26]: при сублимации в токе хлора получен пентахлорид молибдена чистотой >4N; методом ректификации получен гексахлорид вольфрама чистотой >3N8. Разработан способ очистки гексафторида вольфрама сочетанием методов ректификации и сорбции для получения продукта, пригодного для применения в микроэлектронике (предельно допустимое содержание примесей менее

10–2%) [27]. Глубокая очистка бис(этилбензол)хрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$ методом ректификации позволила затем получить хром чистотой >5N7 по примесям металлов [28]; на Выставке-коллекции представлен образец данного элементоорганического соединения чистотой 7N.

Таким образом, к концу XX века был разработан комплекс методов глубокой очистки, позволивший достичь уровня чистоты хрома >5N7, молибдена >6N и вольфрама 7N.

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения особо чистых Cr, Mo, W и их соединений.

Развиваются сорбционные, электрохимические, экстракционные и другие технологии извлечения металлов 6-й группы из концентратов и различных видов вторичного сырья: шлаков, металлических отходов, лома твердых сплавов и др. [29–40]. Разработана технология производства оксидов ванадия, вольфрама и молибдена высокой чистоты из техногенного сырья; применение сорбционного разделения на ионообменных смолах соединений ванадия, молибдена и вольфрама позволит получать товарные продукты высокого качества [29]. Разработаны экстракционные методы извлечения хрома из отходов производства феррохрома [30] и получения оксида хрома чистотой 2N5 [31]. Усовершенствован способ алюминотермического получения металлического хрома чистотой до 2N5 [32]. Представлена схема замкнутого цикла экстракционной переработки вольфрамсодержащих руд и концентратов, позволяющая получить триоксид вольфрама чистотой >3N [33]. Разработана технологическая схема электрохимического способа регенерации вольфрама из металлических отходов; установлены оптимальные условия процесса; чистота получаемого паравольфрамата аммония составляет >3N5 [34]. Разработан экстракционный метод очистки вольфраматных растворов от примеси Mo; показана возможность вывода основного количества Mo (<90%) из вольфраматных растворов с получением пара-

вольфрамата аммония, содержащего <0.01% Mo [35].

Получили дальнейшее развитие комплексные методы глубокой очистки элементов 6-й группы и их соединений.

Восстановлением парамолибдата аммония в азотно-водородных средах получены ультрадисперсные монофракционные порошки молибдена чистотой 4N5 [41–43]. Разработан способ получения наноразмерного порошка вольфрама чистотой 4N5 методом аммиачно-водородного восстановления паравольфрамата аммония [44].

Предложен способ производства феррохрома или хрома чистотой >4N, включающий предварительный изотермический отжиг слитков низкоуглеродистого феррохрома или алюминотермического хрома, затем высокотемпературный циклический нагрев и охлаждение в вакууме [45]. С применением метода вакуумной сублимации усовершенствована технология получения CrCl_2 чистотой 4N [46].

Из брикетов восстановленного порошка молибдена электронно-лучевым переплавом с промежуточной емкостью получены слитки молибдена с содержанием примесей C, N, O, S, Fe, Cu 5×10^{-4} – 7×10^{-3} мас. %; исследовано изменение структуры и механических свойств слитков после применения данного метода [47,48].

Предложен способ получения вольфрама высокой чистоты, включающий вакуумное рафинирование первым переплавом электронно-лучевой плавкой и вторым переплавом электродуговой вакуумной плавкой с затвердеванием расплава в кристаллизаторах с получением слитков; уровень чистоты – 4N5 – обусловлен примесью молибдена (50 ppm), содержание остальных примесей металлов 10^{-6} – 3×10^{-5} % каждой, ГО – 3×10^{-5} – 10^{-4} % [49].

Предложен комплекс химико-металлургических операций получения высокочистых молибдена и вольфрама. Термическим разложением парамолибдата аммония, очищенного от примесей ионным обменом, получали оксид молибдена, который очищали зонной сублимацией в кислороде и затем восстанавливали водородом до порошка

молибдена. Монокристаллы высокочистого молибдена чистотой $>5N3$ выращивали многократной электронной вакуумной зонной перекристаллизацией прутков, спрессованных из порошка молибдена [50]. Получение высокочистого вольфрама по аналогичной схеме позволило достичь уровня чистоты монокристаллов $>5N7$ [51].

Установлены оптимальные условия выращивания монокристаллов молибдена с пониженной плотностью дислокаций методом зонной плавки с применением электронно-лучевого нагрева [52]. Предложен процесс получения высокочистых монокристаллических слитков Mo и сплава Mo–Nb–Zr методом вакуумной бестигельной зонной плавки с электронно-лучевым нагревом [53].

Разработана экспериментальная опытно-промышленная установка для глубокой очистки гексафторида вольфрама методом ректификации; чистота полученных проб не менее $5N$ [54].

Разработана фторидная технология получения изделий из высокочистого вольфрама природного, изотопнообогащенного и изотопносмещенного составов. Метод основан на восстановлении высокочистого гексафторида вольфрама водородом с получением вольфрама чистотой до $5N8$ [55,56].

Газофазным методом химических транспортных реакций (ХТР) в системах W–WCl₆ и W–NbCl₅ получены монокристаллические W и сплав W–Nb чистотой $4N8$ и $4N5$. Высокая чистота исходных загружаемых компонентов (достигаемая их предварительной очисткой методами ректификации и дистилляции), рафинирующие свойства самого процесса ХТР, высокая температура осаждения, проведение процесса в вакууме играют определяющую роль при получении особо чистых и совершенных монокристаллических W и сплава W–Nb [57].

Эффективным методом глубокой очистки MoO₃ и WO₃ является сублимация в вакууме [58–62]. Разработан способ получения высокочистого MoO₃ сублимацией в вакууме с предварительным прокаливанием исходного MoO₃. Содержание примесей ПМ (Mn, Fe, Cu, Cr, Ni, Co, V) в полученном MoO₃ $<3 \times 10^{-5} - <3 \times 10^{-6}$ мас. % каждой [60].

Разработан способ очистки MoO₃ сублимацией в вакууме с добавлением оксида *d*-элемента. Сублимацию смеси в вакууме чередуют с окислением при давлении кислорода 0.1–0.4 атм. Метод позволяет получить MoO₃ чистотой $\geq 4N5$ с фиксированным отклонением состава от стехиометрического в пределах области гомогенности фазы α -MoO₃ [61]; образец чистотой $5N$ представлен на Выставке-коллекции.

Разработан метод получения WO₃ чистотой $5N$, основанный на двухстадийной сублимационной очистке [62].

Способ получения высокочистого WO₃ с чистотой по металлам $\geq 7N$ включает гидролиз очищенного WF₆ с последующим выделением оксида вольфрама из раствора продуктов гидролиза и прокаливанием последнего; очистка WF₆ проводилась дистилляцией с последующей фильтрацией потока WF₆ [63]. Образец чистотой $7N5$ представлен на Выставке-коллекции.

Предложена технология получения особо чистого WO₃, включающая очистку паравольфрамата аммония, его разложение и получение порошка WO₃. Уровень чистоты полученного WO₃ достаточен для выращивания однородных сцинтилляционных кристаллов CdWO₄ высокого качества [64].

Сформулированы требования к примесному составу веществ, используемых в нанотехнологиях, поскольку примеси могут радикально изменять свойства нанобъектов. Суммарное содержание примесей не должно превышать 100 нг на 1 г основного вещества (уровень чистоты $7N$). Жесткие требования к суммарному содержанию могут быть выполнены только при использовании технологий очистки веществ, включающих комплекс химических и физико-химических методов. При очистке тугоплавких и редких металлов на финише, как правило, используется зонное рафинирование с электронно-лучевым или плазменно-дуговым нагревом [65].

Таким образом, за последние годы получены высокочистые оксиды молибдена и вольфрама чистотой $5N-7N5$. Уровень чистоты элементов 6-й группы, достигнутый в конце XX века, не превзойден.

Производство хрома, молибдена и вольфрама в России и за рубежом. Уровень чистоты Cr, Mo, W и их соединений, выпускаемых зарубежными фирмами, в настоящее время достигает 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 3N–4N [66–73]. Максимальный уровень чистоты по металлам – 6N – достигнут для вольфрама и соединений элементов 6-й группы, относящихся к двумерным (2D) материалам (кристаллы CrTe₂, CrPS₄, MoWS₂, MoReS₂, WReSe₂, WTaSe₄ и др) [66].

В конце прошлого века в СССР выпускались металлы 6-й группы и их соединения чистотой до 3N5–5N [26, 74–76]. В настоящее время максимальный уровень чистоты выпускаемых Cr, Mo, W и их соединений составляет 4N–4N6.

Добыча и переработка (обогащение) хромовых руд в России осуществляется в основном на Сарановской шахте “Рудная” (п. Сараны, Горнозаводский район, Пермский край) [77], горно-добывающем предприятии “Конгор-Хром” (г. Лабытнанги, р.п. Харп, Тюменская обл., Ямало-Ненецкий АО) [78], ООО “Аккаргинские хромиты” (пос. Светлый, Оренбургская обл.) [79]. Руда используется для производства хромистых ферросплавов различных марок и хромовых соединений.

Основными производителями феррохрома в России являются АО “Челябинский электрометаллургический комбинат”, АО “Серовский завод ферросплавов” (г. Серов, Свердловская обл.), ООО “Тихвинский ферросплавный завод” (г. Тихвин, Ленинградская обл.), ПАО “Ключевский завод ферросплавов” (пос. Двуреченск, Свердловская обл.) [80–83].

Хромовые соединения технической и реактивной квалификации производят АО “Новотроицкий завод хромовых соединений” (АО “НЗХС”, г. Новотроицк, Оренбургская обл.) и завод “Хромпик” (он же “Русский Хром 1915”, г. Первоуральск, Свердловская обл.) [84–86]. Выпускается бихромат натрия (Na₂Cr₂O₇ 98.9%), бихромат калия (K₂Cr₂O₇ 2N7), хромовый ангидрид (CrO₃ 2N7), оксид хрома (Cr₂O₃ 2N), хлорид хрома(III) 6-водный (CrCl₃·6H₂O

98%), калий двуххромовоокислый (K₂Cr₂O₇ 3N) и другие. АО “НЗХС” также производит хром металлический и порошок хрома чистотой 2N, хром металлический электролитический чистотой 2N6, феррохром.

Добычу и производство молибденового концентрата в России осуществляет ООО “Сорский ГОК” (Хакасия); в цепочку производства входит ООО “Сорский ферромолибденовый завод”, выпускающий ферромолибден [87–91]. Ферромолибден производит также ООО “Нижневожский ферросплавный завод” (г. Камышин, Волгоградская обл.) [92].

Добыча и производство вольфрамового концентрата осуществляются в основном ОАО “ГРК “АИР” в производственной связке с ОАО “Приморский ГОК” (п. Восток, Приморский край), а также ЗАО “Закаменск” (г. Закаменск, Бурятия) [87, 88, 93–96]. Первичная переработка вольфрамовых и молибденовых концентратов, за исключением выплавки ферросплавов, проводится для получения из них соответствующих триоксидов, используемых при производстве металлических вольфрама и молибдена и их карбидов.

Одним из основных потребителей вольфрамовых концентратов в России являлся АО “Гидрометаллург” (г. Нальчик, Кабардино-Балкария); завод специализировался на производстве WO₃ чистотой до 3N8 и паравольфрамата аммония (WO₃>88.5%) [97–99].

ПАО “Ключевский завод ферросплавов” (пос. Двуреченск, Свердловская обл.) выпускает ферросплавы, получаемые методом восстановления металлов из их кислородных и иных соединений. В том числе (помимо феррохрома) ферромолибден, ферровольфрам, хром металлический алюминиотермический чистотой 2N [83].

ООО “Молирен” (г. Рошаль, Московская обл.) выпускает ферросплавы (FeCr, FeMo, FeW), сплавы MoCr и WCr, а также Cr металлический чистотой 2N [100].

Унечский завод тугоплавких металлов (г. Унеча, Брянская обл.) производил порошки вольфрама и карбида вольфрама, штабики вольфрама (W 3N2) и молибдена (Mo 2N4),

оксид молибдена, ферровольфам и ферро-молибден [101].

АО “ПОЛЕМА” (г. Тула) предлагает разнообразный ассортимент легированных порошковых сплавов и порошков чистых металлов, получаемых различными методами: распылением расплава газом и водой высокого давления, восстановлением из оксидов и механическим измельчением. Производит электролитический порошок хрома чистотой до 4N2–4N6; молибденовый порошок, прутки и др. чистотой 3N5–3N7; порошок вольфрама чистотой 3N5–3N8, листы и пластины вольфрама чистотой >3N8 [102].

ОАО “ПОБЕДИТ” (г. Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания) производит продукцию из вольфрама, молибдена и твердых сплавов. Выпускает порошки, штабики, листы молибдена и вольфрама чистотой 2N7–3N7, молибденовый ангидрид чистотой 2N7 [103].

ООО “Группа компаний “СпецМеталл-Мастер” (г Москва) производит продукцию из тугоплавких металлов, в том числе молибдена и вольфрама (порошки, штабики, прутки) чистотой до 3N5–3N7 [104].

Ряд научно-производственных организаций, предприятий и институтов России (ООО “Ланхит” (г. Москва), АО “НИИ НПО “Луч” (г. Подольск, Московская обл.) и др.) выпускают Cr, Mo, W и их соединения чистотой 2N–4N5 [105–110] (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, затем в России были разработаны методы получения элементов 6-й группы и их соединений чистотой до 6N–7N, выпускалась промышленная продукция чистотой до 5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N5–5N5 [6,7].

В настоящее время в России выпускаются элементы 6-й группы и их соединения чистотой до 4N–4N6 (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 6-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, для наиболее чистых образцов превышает достигнутый тогда уровень зарубеж-

ных фирм. Структура примесного состава образцов свидетельствует о сопоставимом вкладе классов “ГО и легкие” и ПМ в суммарное содержание примесей.

Таблица 4. Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 6-й группы и их соединений, производимых в настоящее время в России и мире, в сравнении с образцами Выставки-коллекции

Металл	Cr	Mo	W
Зарубежные фирмы	5N 6N*	5N 6N	6N 6N
Россия	4N6 4N	4N5+ 4N	>4N 4N5
Выставка-коллекция	5N 6N8	5N7 5N	7N 7N5

*Соединения (курсив).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты). // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080109>
4. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1155–1163. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2310007X>

Таблица 3. Некоторые производители продукции из хрома, молибдена и вольфрама в России (указаны отдельные виды продукции и наиболее чистые марки)

АО “Новотроицкий завод хромовых соединений”, г. Новотроицк, Оренбургская обл. http://nzhs.ru/	Cr – 2N–2N6 Na ₂ Cr ₂ O ₇ – 98.9% K ₂ Cr ₂ O ₇ – 2N7 CrO ₃ – 2N7 Cr ₂ O ₃ – 2N
“Хромпик” (он же “Русский Хром 1915”), г. Первоуральск, Свердловская обл., https://chrompik.ru/	Na ₂ Cr ₂ O ₇ – 98.9%, K ₂ Cr ₂ O ₇ – 2N7 CrO ₃ – 2N7, Cr ₂ O ₃ – 2N CrC ₁₃ ·6H ₂ O – 98% K ₂ Cr ₂ O – 3N
АО “Гидрометаллург”, г. Нальчик, Кабардино-Балкария, http://www.hidromet.ru/	WO ₃ – 3N8 (NH ₄) ₁₀ ·H ₂ W ₁₂ O ₄₂ ·4H ₂ O (WO ₃ >88.5%)
ПАО “Ключевский завод ферросплавов”, пос. Двуреченск, Свердловская обл. https://www.miduralgroup.ru/kzf.htm	Cr – 2N
ООО “Молирен”, г. Рошаль, Московская обл., https://www.moliren.ru/	Cr – 2N
Унечский завод тугоплавких металлов, г. Унеча, Брянская обл., https://uztm.org/	Mo – 2N4 W – 3N2
АО “ПОЛЕМА”, г. Тула, http://www.polema.net/	Cr – 4N2–4N6 Mo – 3N5–3N7 W – 3N5–3N8
ОАО “Победит”, г. Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания, https://ao-pobedit.ru/	Mo – 2N7–3N6, MoO ₃ – 2N7 W – 3N–3N7
ООО ГК “СпецМеталлМастер”, г. Москва, https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/	Mo – 2N8–3N5 W – 3N3–3N7
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург, http://unichim.su	MoO ₃ – 2N5 WO ₃ – 3N
ООО “Ланхит”, г. Москва, http://lanhit.ru/	Cr, CrCl ₂ – 4N, CrCl ₃ – 3N (мет. прим.) Mo, MoO ₃ , MoCl ₅ – 4N, MoSe ₂ – 3N (мет. прим.) W, WCl ₆ – 4N, WO ₃ – 4N5 (мет. прим.)
ООО “Компонент-реактив”, г. Москва, https://www.component-reaktiv.ru/	Cr – 3N, CrO ₃ – 2N7 W – 3N ₄ , MoO ₃ – 2N
ООО “ДалХМ”, г. Нижний Новгород, https://dalchem.com/ru/prodlist/element	Металлорганические соединения Cr и Mo до 98+% W(CO) ₆ – 2N
АО “НИИ НПО “Луч”, г. Подольск, Московская обл., http://sialuch.com/	Mo – >4N (без примеси W 0.05 мас. %) W – >4N Образцы монокристаллов, полученные методом электронно-лучевого плавления, поступили на Выставку-коллекцию в 2022 г.
АО “Гиредмет”, г. Москва, https://giredmet.ru/ru/production/nanoporoshki-redkih-metallov/	Микро- и нанокристаллические порошки Mo – 4N5+
АО “ВНИИХТ”, Москва, https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/	Mo (техн.) Имеется возможность получения тугоплавких металлов (в том числе W)

5. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты ванадия, ниобия и тантала (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорг. материалы. 2024. Т. 60. № 2. С. 000–000. <https://doi.org/>
6. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
7. Карпов Ю.А., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances—Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(8). P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>.
8. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
9. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорг. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
10. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
11. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
12. Зеликман А.И. Молибден. М.: Металлургия, 1970. 440 с.
13. Зеликман А.И., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
14. Зеликман А.И., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
15. Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика К.А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 408–412.
16. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород 2007. С. 10–11.
17. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Маслов В.П. Структура и механические свойства монокристаллов йодидного хрома // Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1973. С. 25–29.
18. Ракицкий А.Н., Трефилов В.И. Рафинирование электролитического хрома и его свойства. Обзор // Порошковая металлургия. 1976. № 4. С. 20–29.
19. Евстюхин А.И., Лажечников М.О., Крапивка Н.А., Безверхий В.И. Получение и свойства монокристаллов зонноплавленного и йодидного хрома // Высокочистые вещества. 1987. № 6. С. 24–27.
20. Лякишев Н.П., Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы. М.: Элиз, 2002. 311 с.
21. Бурханов Г.С., Шишин В.М., Кузьмищев В.А., Сергеев Н.Н., Шнырев Г.Д. Плазменное выращивание тугоплавких монокристаллов. М.: Металлургия, 1981. 199 с.
22. Копецкий Ч.В., Клименко Г.Л., Плющева С.В. Получение высокочистого молибдена зонной сублимацией его триоксида // Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 120–126.
23. Копецкий Ч.В., Плющева С.В., Сапунина Л.Ф., Цепкова З.Н. Получение вольфрама особой чистоты // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 2. С. 59–61.
24. Бартель И., Бертель К.-Г., Ерлих Г., Фишер К., Хаммер Х., Мюль П., Петри А., Шарфенберг Р., Вайзе Г. Технология изготовления особо чистых монокристаллов молибдена // Проблемы физики твердого тела и материаловедения. М.: Наука, 1976. С. 369–374.
25. Копецкий Ч.В., Плющева С.В., Валяев В.В., Сорокина Е.Ф., Цепкова З.А. О получении молибдена высокой чистоты // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 173–175.
26. Нисельсон Л.А., Титов А.А. Ректификационные методы разделения и очистки редких металлов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 59–69.
27. Володин А.Н., Галата А.А., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Способ очистки гексафторида вольфрама: Патент РФ № 2303570. 2003.

28. *Власов С.М., Мазавин С.М.* Получение хрома особой чистоты из бис(этилбензол)хрома // *Металлы*. 1979. № 6. С. 43–46.
29. Проект “Создание импортозамещающего производства оксида ванадия высокой чистоты для глубокой переработки углеводородного сырья”. 2021. <https://pp218.ru/labs/075112021053/>
30. *Лазаревский П.П., Романенко Ю.Е.* Экстракция хрома из отходов производства углеродистого феррохрома // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении*. Сб. тр. VI междунар. науч.-практ. конф. Юргинский технологический институт. 2015. С. 110–114.
31. *Пиввуев В.Я., Мартин Д.В.* Способ получения окиси хрома: Патент РФ № 2258039. 2004.
32. *Гильварг С.И., Григорьев В.Г., Кузьмин Н.В., Мальцев Ю.Б.* Шихта и способ алюминотермического получения хрома металлического с ее использованием: Патент РФ № 2495945. 2012.
33. *Зайцев В.П., Мацкевич Н.И., Бочкарева И.И.* Очистка вольфрама с помощью ресурсосберегающей экстракционной технологии переработки шеелитовых руд и концентратов // *Естественные и технические науки*. 2022. № 9 (172). С. 96–101.
34. *Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П.* Анодная переработка металлических отходов вольфрама в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония // *Universum: химия и биология*. 2022. № 7–2 (97). С. 43–47.
35. *Палант А.А., Брюквин В.А., Палант С.В.* Экстракционная очистка вольфрамовых растворов от молибдена // *Цв. металлы*. 2012. № 10. С. 84–86.
36. *Колобов Г.А., Панов В.С., Ракова Н.Н.* Технологии вторичных тугоплавких редких металлов (Обзор) // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2014. № 1. С. 41–48.
37. *Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Мешков Е.И.* Совершенствование технологии переработки отходов твердых сплавов. Часть 1. Анализ современного состояния технологий // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2019. Т. 17. № 4. С. 26–33.
38. *Левчук О.М., Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Цыбин О.И.* Электрохимическая переработка отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока // *Цв. металлы*. 2011. № 5. С. 29–35.
39. *Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Смирнов К.М.* Сорбционные процессы в технологии гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов // *Цв. металлы*. 2010. № 12. С. 56–59.
40. *Карелин В.А., Ковалев С.В.* Синтез высокочистого порошка молибдена электролитическим методом из фторидных расплавов // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2005. Т. 308. № 3. С. 97–100.
41. *Иванов В.В., Ракова Н.Н., Воробьева М.В., Едренникова Е.Е.* Исследование процесса получения молибдена высокой чистоты восстановлением в азотно-водородных средах // *Цв. металлы*. 2008. № 4. С. 56–58.
42. *Едренникова Е.Е.* Разработка способа получения ультрадисперсных порошков молибдена азотно-водородным восстановлением парамолибдата аммония: Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва. 2010. 25 с.
43. *Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н.* Способ получения нанодисперсных порошков молибдена: Патент РФ № 2367543. 2009.
44. *Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Карцев В.Е.* Способ получения порошков вольфрама: Патент РФ № 2448809. 2012.
45. *Орыщенко А.С., Слепнёв В.Н., Удовиков С.П., Тихомиров А.В., Попов О.Г.* Способ производства низкоуглеродистого особо чистого феррохрома и хрома: Патент РФ № 2439187. 2010.
46. *Евстигнеев О.Д., Василенко С.А., Ягафаров Р.А., Савов Г.А., Жарков Д.О., Блитман Д.М.* Усовершенствование процесса получения безводного хлорида хрома (II) чистотой 99,99% // Тез. докл. XVII Всерос. конф. “Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2022. С. 58.
47. *Мушегян В.О.* Электронно-лучевая плавка восстановленного концентрата молибдена // *Современная электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 26–28.
48. *Мушегян В.О., Потятыник Е.Н.* Исследование структуры и механических свойств мо-

- либдена, полученного способом ЭЛПЕ // Современная электрометаллургия. 2012. № 2. С. 31–33.
49. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Пашков А.И., Кочетов О.С. Способ производства вольфрама высокой чистоты: Патент РФ № 2349568. 2007.
50. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Сидоров Н.С. Исследование процессов получения высокочистого молибдена // Перспективные материалы. 2011. № 11 С. 51–53.
51. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Сидоров Н.С., Ковтун Г.П. Исследование процессов получения высокочистого вольфрама // Перспективные материалы. Специальный выпуск: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. 2008. № 6. С. 38.
52. Труханов С.В. Технологии получения монокристаллов тугоплавких металлов методом зонной плавки с применением электронно-лучевого нагрева // Инновации и инвестиции. 2018. № 12. С. 200–203.
53. Выбыванец В.И., Родягина Ю.В., Степанов В.А., Федосеев Р.А., Шотаев А.Н. Получение высокочистых длинномерных ($l \geq 500$ мм) монокристаллических слитков молибдена и сплавов на его основе методом бестигельной зонной плавки // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.98.
54. Выбыванец В.И., Косухин А.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С. Получение высокочистого гексафторида вольфрама // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С. 48.
55. Главин Г.Г., Овчинников С.В., Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В. Изучение изотопного и полного примесного состава вольфрама методами искровой масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с тлеющим разрядом // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 110–115.
56. Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В. Получение высокочистого вольфрама методом водородного восстановления гексафторида вольфрама // Тез. докл. XIV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2011. С. 236.
57. Смирнов В.П., Киселёв Д.С. Получение высокочистых монокристаллических W и жаропрочного сплава W-Nb методом химических транспортных реакций // Тез. докл. XIV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2011. С. 233–234.
58. Василенко С.А., Гасанов А.А., Чувиллина Е.Л. Получение высокочистого оксида молибдена // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.59.
59. Иванов И.М., Денисова Т.Н., Макаров Е.П., Цыганкова А.Р., Насонов С.Г., Жданков В.Н., Пода Д.В., Барабаш А.С., Шлегель В.Н. Особо чистый MoO_3 и $100MoO_3$ для монокристаллов // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.35.
60. Моисеев А.Н., Чилиясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А., Пименов В.Г., Евдокимов И.И. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2382736. 2008.
61. Аветисов И.Х., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Садовский А.П. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2610494. 2015.
62. Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Юркин А.М., Аветисов И.Х. Высокочистый оксид вольфрама (VI) для получения перспективных лазерных материалов // Стекло и керамика. 2021. Т. 94. № 1. С. 9–15.
63. Моисеев А.Н., Чилиясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А. Способ получения высокочистого оксида вольфрама (VI): Патент РФ №2341461. 2007.
64. Иванов И.М., Павлюк А.А., Стенин Ю.Г., Макаров Е.П., Шлегель В.Н., Денисова Т.Н. Получение особо чистого WO_3 для выращивания оптически однородных скнтилляционных кристаллов $CdWO_4$ // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2007. С. 68.
65. Бурханов Г.С. Наноразмерный фактор в материаловедческих разработках // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 39–47.

66. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
67. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
68. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
69. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
70. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
71. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) http://intl-lab.org/search_frame.asp
72. Сайт NOAH Technologies Corp. (USA) <https://noahchemicals.com/>
73. Сайт Chempur (Germany) <https://chempur.de/>
74. <https://ochv.ru/>
75. <https://specmetal.ru/gost-i-tu/na-volfram>
76. <https://specmetal.ru/gost-i-tu/na-molibden>
77. <https://uralmines.ru/saranovskaya-shahtarudnaya/>
78. https://vesti-yamal.ru/ru/vjesti_jamal/kak_ustroeno_gornopererabatyvayushee_predpriyitie/
79. <https://chromite.webtm.ru/ru/products>
80. <https://chemk.ru/>
81. <http://www.sfap.ru/>
82. <https://www.yilmaden.com/ru-tikhvin>
83. <https://www.miduralgroup.ru/kzf.htm>
84. <http://nzhs.ru/>
85. <https://chrompik.ru/>
86. https://www.opt-union.ru/company.php?comp=1486406&type=i_store
87. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
88. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года. https://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda
89. <https://fabricators.ru/proizvoditel/sorskiy-gorno-obogatitelnyy-kombinat-sorskiy-gok>
90. <https://заводы.пф/factory/sorskiy-gok>
91. <https://searchfactory.ru/proizvoditel/25258-sorskiy-ferromolibdenovyy-zavod>
92. <https://rusmetallurgiya.ru/firm/info.php?id=16036>
93. <https://www.metaltorg.ru/analytics/color/?id=830>
94. <https://pgok.ru/#главная>
95. <https://grk-air.ru/>
96. <https://mcuzakamna.ru/promishlennost>
97. <https://wmcy.ru/#3>
98. <http://www.hidromet.ru/>
99. <https://kavkaz.rbc.ru/kavkaz/freenews/63e55db49a7947533fa43d56>
100. <https://www.moliren.ru/>
101. <https://uztm.org/>
102. <http://www.polema.net/>
103. <https://ao-pobedit.ru/>
104. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavki-metally/>
105. <http://unichim.su>
106. <http://lanhit.ru/>
107. <https://www.component-reaktiv.ru/>
108. <http://sialuch.com/>
109. <https://giredmet.ru/ru/production/nanoporoshki-redkih-metallov/>
110. <https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavki-metallov/>