

ЗОННАЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТАНТАЛА

Н. Н. Пилипенко, А. А. Дробышевская

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 28. 04. 2014

Изложены результаты исследования процесса рафинирования тантала методом зонной перекристаллизации с применением высоковакуумной техники. Очистка тантала осуществлялась зонной плавкой в высоком вакууме, среде кислорода и в сочетании с электропереносом. Основное внимание уделялось поведению примесей. Получены высокочистые и совершенные монокристаллы тантала.

Ключевые слова: тантал, рафинирование, распределение примесей, зонная плавка, электроперенос.

ЗОННА ПЕРЕКРИСТАЛІЗАЦІЯ ТАНТАЛУ

М. М. Пилипенко, А. О. Дробішевська

Приведено результати дослідження процесу рафінування танталу методом зонної перекристалізації із застосуванням високовакуумної техніки. Очищення танталу здійснювалось зонною плавкою у високому вакуумі, середовищі кисню і в поєднанні з електроперенесенням. Основна увага приділялася поведінці домішок. Отримано високочисті і досконалі монокристали танталу.

Ключові слова: тантал, рафінування, розподіл домішок, зонна плавка, електроперенесення.

ZONE RECRYSTALLIZATION OF TANTALUM

M. M. Pylypenko, A. A. Drobyshevskaya

The results of investigation on the purification process in tantalum by the method of zone recrystallization using high-vacuum technique are presented. The refining of tantalum was realized by zone recrystallization in high vacuum, oxygen environment and in combination with electrotransport. The particular attention was given to behavior of impurities. The high pure tantalum single crystals were obtained.

Keywords: tantalum, refining, distribution of impurities, zone melting, electrotransfer.

Одним из основных критериев, определяющих эффективность применения метода зонной перекристаллизации (ЗП), является равновесный коэффициент распределения примеси, представляющий собой отношение концентраций примесей в твердой и жидкой фазах ($K = C_{\text{тв}} / C_{\text{ж}}$). Некоторые сведения о коэффициентах распределения примесей в тантале при кристаллизационной очистке могут быть получены из диаграмм состояния тантал — примесь.

Анализ существующих диаграмм состояния тантал — примесь [1—3] в области, близкой к ординате чистого тантала, показывает, что можно выделить такие типы взаимодействия примесей с основой: а) образование непрерывного ряда твердых растворов (Os, Mo, Nb, V); б) заметная растворимость

в твердом состоянии (Re, Ru, Cr, Hf); в) эвтектические превращения с широкими областями растворимости (Fe, Be, Co, Pu); г) в твердом состоянии растворимость невелика или отсутствует (Al, Ag, Y, Pr, Nd, Cu, Th, Zr, Ce, Gd, Hg). Из двойных диаграмм состояния методом касательных были определены значения равновесных коэффициентов распределения примесей. Поскольку определение K из диаграмм состояния затруднено тем, что положение линий ликвидуса и солидуса на диаграммах состояния, особенно в области малых концентраций примесей, определены лишь приблизительно или совсем неизвестны, был также проведен расчет равновесных коэффициентов распределения по соотношениям [4], использующим термодинамические данные.

На рис. 1 приведены значения коэффициентов распределения примесей, и они совмещены с периодической системой Д. И. Менделеева. Из сравнения значений для K ,

атомный радиус тантала и примеси) в зависимости от порядкового номера в периодической системе элементов представлены на рис. 2 [5]. Для этих соотношений характерно

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
2	Li	Be 0,5	B 0,7(0,25)	C 0,82(0,5)	N	O	F				Ne
3	Na 0,5	Mg	Al 0,37	Si 0,2(0,15)	P	S	Cl				Ar
4	K 0,48	Ca 0,54	Sc 0,56	Ti 0,67(0,46)	V 0,71(0,22)	Cr 0,75(0,86)	Mn 0,6	Fe 0,65(0,72)	Co 0,59	Ni 0,55(0,38)	
	Cu 0,5	Zn	Ga	Ge 0,1	As	Se	Br				Kr
5	Rb	Sr	Y 0,58	Zr 0,74(0,65)	Nb 0,83(0,9)	Mo 0,86(0,7)	Tc	Ru 0,78(0,45)	Rh 0,68(0,6)	Pd 0,61(0,32)	
	Ag 0,5	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
6	Cs	Ba	La	Hf 0,77(0,49)	Ta	W 1,13(2,7)	Re 0,9(0,82)	Os 0,82(0,61)	Ir 0,8(0,44)	Pt 0,64	
	Au 0,5	Hg 0,35	Tl	Pb 0,46	Bi	Po	At				Rn
Лантаноиды		Ce 0,49	Pr 0,53	Nd	Pm						

$K < 1$ $K > 1$

Рис. 1. Классификация примесей в тантале по характеру их поведения при кристаллизационной очистке тантала

Под символом элемента указаны значения коэффициентов распределения примесей, рассчитанных термодинамическим путем, в скобках — определенные, где это оказалось возможным, из диаграмм состояния тантал — примесь

рассчитанных по уравнениям и методом касательных, следует, что наибольшее совпадение наблюдается между значениями для примесных элементов, образующих с танталом непрерывный ряд твердых растворов и имеющих эвтектические превращения с широкими областями растворимости вблизи компонента основы (выше 10 ат. %), наибольшее различие наблюдается в тех случаях, если область твердых растворов примеси в основе составляет несколько атомных процентов и меньше.

Периодичность всех физических и химических свойств элементов (ионизационных потенциалов, атомных диаметров, энтальпии плавления, абсолютной энтропии и др.) свидетельствует о том, что величины коэффициентов распределения примесей в тантале также должны периодически изменяться в зависимости от их порядкового номера. Соотношения величины коэффициента распределения K и величины размерного фактора $|\Delta r| = (r_i - r_{Ta}) / r_{Ta} \times 100 \%$ (где r_{Ta} , r_i

наличие максимумов в периодах. Во втором периоде наибольшее значение K приходится на углерод, в третьем периоде на натрий, в четвертом — хром и железо, в пятом — преимущественно на молибден, в шестом на вольфрам. Для больших периодов максимальные значения K приходятся на элементы, имеющие минимальное значение размерного фактора $|\Delta r|$, то есть на элементы, обладающие значительной растворимостью в тантале.

Зонная перекристаллизация тугоплавких металлов имеет ряд особенностей. В частности, она проводится в вакууме из-за высокой их химической активности по отношению к газам и при высоких температурах. В таких условиях широко используется бестигельная ЗП в вакууме с электронно-лучевым нагревом. При температурах плавления тугоплавких металлов упругость пара большинства примесных элементов выше 10^1 — 10^4 Па и они интенсивно испаряются. В этом случае происходит очистка как за

счет эффекта зонного рафинирования, так и за счет преимущественного испарения летучих примесных элементов.

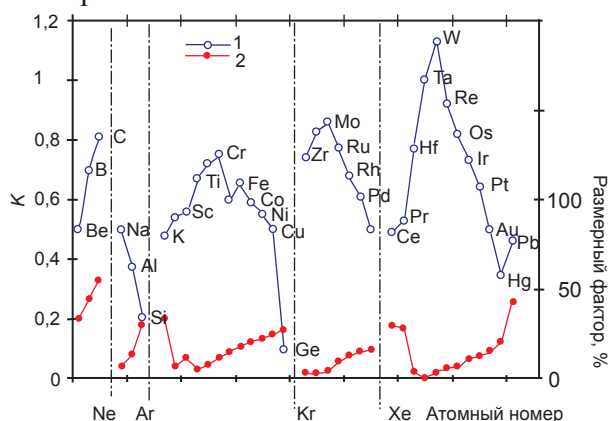


Рис. 2. Изменение равновесных коэффициентов распределения K (1) и размерного фактора $|\Delta r|$ (2) для примесных элементов в тантале в зависимости от атомного номера элемента в периодической системе

Рассчитанные значения равновесных коэффициентов распределения примесей K (рис. 1) были использованы для определения эффективного коэффициента распределения $K_{эфф}$ основных примесей, находящихся в тантале. В реальных условиях процесс описывается эффективным коэффициентом распределения, учитывающим геометрию фронта кристаллизации, скорость движения зоны и другие факторы. При бестигельной ЗП в вакууме с электронно-лучевым нагревом режим испарения примесей близок к молекулярному, а концентрация может быть рассчитана по простому соотношению [4]:

$$C_{ng} / C_0 = \left(\frac{K_{эфф}}{K_{эфф} + g_i} \right)^n$$

где C_{ng} / C_0 — относительная концентрация в квазистационарной области после n проходов зоны; $K_{эфф}$ — эффективный коэффициент распределения примеси; g_i — приведенный коэффициент испарения i -й примеси (безразмерная величина), определяемый коэффициентом Ленгмюра, активностью примеси в расплаве, атомным объемом основного компонента расплава, длиной расплавленной зоны, мольным временем испарения, скоростью перемещения зоны вдоль слитка и радиусом расплавленной зоны (исходного слитка). Используя это соотношение, еще до

постановки эксперимента можно оценить, какова ожидаемая степень очистки слитка после соответствующего числа проходов. На основании проведенных расчетов была определена эффективность очистки тантала от примесей и определено оптимальное число проходов зоны для изменения содержания примесей. В табл. 1 приведены расчетные данные по эффективности очистки тантала методом ЗП в зависимости от величины коэффициента испарения при скоростях движения зоны 2 и 4 мм/мин [5].

Из табл. 1 следует, что для получения высокочистых монокристаллов тантала с содержанием каждого из примесных элементов ($\sim 10^{-5}—10^{-6}$ %) необходимо, чтобы содержание примесей с $g_i < 3,5 \cdot 10^{-1}$ в исходном состоянии было ($10^{-5}—10^{-6}$ %). Примесей с $g_i = (3,5 \cdot 10^{-1}—2)$ должно быть $< (10^{-3}—10^{-4})$ %, а с g_i от 2 до 8 — $\leq 10^{-2}$ %.

Выбор скорости движения зоны при очистке тугоплавких металлов методом ЗП имеет существенное значение. Упругость пара тантала при его температуре плавления сравнительно высока и малая скорость перекристаллизации приведет к значительным потерям металла и накоплению в нем малолетучих примесей.

Для примесей Al, Fe, Nb и Re в тантале зависимости эффективных коэффициентов распределения примесей $K_{эфф}$ от скорости движения зоны имеют следующий вид:

$$\lg(1 / K_{Al} - 1) = -0,1439f + 0,2323$$

$$\lg(1 / K_{Fe} - 1) = -0,1423f - 0,2648$$

$$\lg(1 / K_{Nb} - 1) = -0,1397f - 0,6881$$

$$\lg(1 / K_{Re} - 1) = -0,1777f - 0,9108,$$

где f — скорость перемещения зоны, мм/мин.

Обращает внимание различный темп изменения $K_{эфф}$ при изменении скорости движения зоны для примесей, что, очевидно, связано с различными значениями коэффициентов диффузии примесей в жидком тантале. Для эффективного удаления примесей из тугоплавких и химически активных металлов, в том числе и из тантала, авторы различных работ [4, 7, 8] рекомендуют скорость перемещения зоны около 4 мм/мин, и только для порошкового тантала начальную зонную плавку эффективно проводить с повышенной скоростью движения зоны.

Эффективность очистки тантала от примесей зонной плавкой

Интервал значений g_i	Число проходов зоны	Примесные элементы
$1,0 \cdot 10^{-5}—1,0 \cdot 10^{-1}$	$\gg 20$	W, Re, Os, Nb, Mo, Ir, Ru, Rh, C, V, Zr, Pt
$1,0 \cdot 10^{-1}—3,5 \cdot 10^{-1}$	> 10	Cr, Ti, Pd, Si
$3,5 \cdot 10^{-1}—2$	5—10	Fe, Ni
2—8	1—5	Cu, Al, Co

С увеличением числа проходов зон чистота металла повышается, снижается уровень металлических и газовых примесей. Однако, слишком значительное увеличение числа проходов для отгонки примесей из тугоплавких металлов нецелесообразно, так как, во-первых, степень очистки металлов уменьшается, во-вторых, теряется основной металл и, наконец, в-третьих, вследствие испарения основного металла в нем увеличивается доля тугоплавких металлов. При этом, чем меньше скорость плавки, тем раньше наблюдается процесс замедления очистки. Особенно сильно это проявляется у легколетучих примесных элементов, например, для примесей циркония, кремния и ванадия.

Начиная с некоторой концентрации, очистка тугоплавких металлов даже от легколетучих примесных элементов замедляется, а затем прекращается при достижении предельных концентраций. Например, степень очистки тантала от молибдена уменьшается при концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ мас. %, от ниобия — при концентрации его в расплаве тантала $3 \cdot 10^{-2}$ мас. % [9].

Глубокий вакуум или контролируемая атмосфера способствуют очистке тугоплавких и химически активных металлов от газообразующих примесей и ряда металлических примесей. Азот из тантала удаляется в виде молекул N_2 , хотя для глубокой очистки от него требуется более низкая скорость перемещения расплавленной зоны. Труднее осуществить очистку тантала от кислорода, его равновесное давление очень мало, а при давлениях $10^{-3}—10^{-4}$ Па он поглощается

расплавленным металлом. При содержании кислорода в тантале равном 10^{-3} ат. % равновесное давление его над расплавом должно быть равно 10^{-8} Па [5, 6]. При тех же условиях равновесное давление водорода и азота составляет 10^0 и 10^{-4} Па, соответственно. Поэтому для очистки тантала от кислорода ЗП необходимо проводить в сверхвысоком вакууме ($< 10^{-6}$ Па).

Избыточное содержание углерода отрицательно сказывается на свойствах тантала, поэтому необходим тщательный контроль содержания углерода в тантале. Эффективным путем удаления углерода является его взаимодействие с кислородом, поэтому очистка тантала от углерода осуществится ЗП в разреженной атмосфере кислорода.

В табл. 2 представлены экспериментальные результаты рафинирования тантала методом ЗП из различного исходного материала. Эти данные подтверждают существование двух механизмов очистки: зонной перекристаллизации (распределения примесей по длине слитка) и испарения примесей. Например, содержание меди в начальной части слитка — $1 \cdot 10^{-5}$, а в конечной — $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, кремния $7 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, соответственно. Из табл. 2 также четко видно влияние скорости перемещения расплавленной зоны при рафинировании тантала данным методом на распределение примесей по слитку.

Элементный анализ полученных образцов показал, что основными примесными элементами, сдерживающими чистоту тантала, являются ниобий (содержание после ЗП —

Распределение относительного остаточного электросопротивления $R_{ост} = R(300\text{ K}) / R(4,5\text{ K})$ по длине образцов тантала после ЗП

Исходный металл	$R_{ост}$				Параметры
	Исходный	Начальная часть образца	Середина	Конечная часть образца	
пруток	9	100	98	70	$n = 5, f = 12$
	9	160	154	140	$n = 5, f = 4$
порошок	–	109	115	110	$n = 5, f = 12$
	–	173	154	114	$n = 5, f = 12$ $n = 1, f = 4$

Примечание: n — число проходов, f — скорость движения зоны, мм/мин

$8 \cdot 10^{-2}$ мас. %), вольфрам ($4 \cdot 10^{-3}$ мас. %), углерод ($4 \cdot 10^{-1}$ мас. %) и кислород ($<3 \cdot 10^{-3}$ мас. %) [8].

Содержание металлических примесей в полученном тантале находится ниже чувствительности методов анализа: для легколетучих $<10^{-5}\%$, для труднолетучих $<10^{-4}\%$.

Содержание металлических примесей в монокристаллах тантала, полученных из исходного сырья с низким содержанием лимитирующих примесей (Nb, W) [8], сравнимо с паспортными данными образцов тантала Выставки-коллекции веществ особой чистоты в Институте химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород) [10]. Проведение зонной перекристаллизации тантала в среде кислорода приводит к снижению содержания углерода в тантале на несколько порядков. Например, проведение зонной перекристаллизации тантала при парциальном давлении кислорода в камере $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па приводит к снижению содержания углерода в металле до $4 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Эффективность ЗП повышается в случае сочетания ее с электропереносом. При этом изменяется эффективный коэффициент распределения за счет дополнительных электродиффузионных потоков и увеличение степени очистки металлов достигается в результате электромиграции примесей [7]. Для подтверждения существенного вклада электропереноса в очистку от металлических

и газовых примесей были проведены опыты по очистке тантала этим методом. В результате электропереноса, проведенного в условиях криогенной откачки, произошло перераспределение примесей по длине образцов. Например, концентрация углерода составляла 0,002 и $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, железа $0,7 \cdot 10^{-4}$ и $<0,1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, ниобия 0,015 и 0,004 мас. % в катодной и анодной части образцов. Исследования показали, что при электропереносе достигается разделение примесных элементов (ниобий, углерод и кислород), лимитирующих очистку тантала зонной плавкой, поэтому сочетание зонной плавки с электропереносом обеспечивает более высокую степень по рафинированию.

Используя зонную перекристаллизацию тантала в высоком вакууме, в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом были получены совершенные монокристаллы тантала чистотой более 99,999 % с разориентацией элементов субструктуры $<0,01^\circ$ и микротвердостью 750 МПа [8, 11, 12]. Содержание примесных элементов в тантале такой чистоты приведено ниже:

Ag $< 7,0 \cdot 10^{-6}$; In $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; Rh $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; As $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; K $< 3,0 \cdot 10^{-6}$; Ru $< 1,0 \cdot 10^{-4}$; В — $3,0 \cdot 10^{-5}$; Mg $< 1,7 \cdot 10^{-6}$; S $< 2,0 \cdot 10^{-6}$; Ba $< 2,0 \cdot 10^{-5}$; Mn $< 1,0 \cdot 10^{-5}$; Sb $< 7,0 \cdot 10^{-5}$; Bi $< 5,0 \cdot 10^{-4}$; Mo $< 2,0 \cdot 10^{-4}$; Se $< 5,0 \cdot 10^{-5}$; Br $< 2,0 \cdot 10^{-5}$; Na $< 1,0 \cdot 10^{-6}$; Si — $6,6 \cdot 10^{-6}$; С — $4,0 \cdot 10^{-3}$; Nb — $2,4 \cdot 10^{-4}$; Sn $< 1,0 \cdot 10^{-4}$;

Cl — $2,0 \cdot 10^{-5}$; Ca < $3,0 \cdot 10^{-6}$; Sr < $1,0 \cdot 10^{-4}$; Co < $3,0 \cdot 10^{-5}$; Ni < $4,0 \cdot 10^{-5}$; Th < $6,0 \cdot 10^{-5}$; Cr < $1,0 \cdot 10^{-5}$; O < $3,0 \cdot 10^{-3}$; Ti < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Cs < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Os < $7,0 \cdot 10^{-5}$; Tl < $2,0 \cdot 10^{-4}$; Cu < $1,0 \cdot 10^{-5}$; P < $1,0 \cdot 10^{-5}$; V < $9,0 \cdot 10^{-6}$; Fe — $1,2 \cdot 10^{-5}$; Pb < $6,0 \cdot 10^{-5}$; W < $4,0 \cdot 10^{-4}$; Ga < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Pd < $5,0 \cdot 10^{-5}$; Zn < $1,0 \cdot 10^{-4}$; Ge < $1,0 \cdot 10^{-5}$; Rb < $2,0 \cdot 10^{-5}$; F < $1,0 \cdot 10^{-6}$; I < $4,0 \cdot 10^{-5}$; Re < $3,0 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Зонная перекристаллизация в разреженной среде кислорода и в сочетании с электропереносом является эффективным процессом, позволяющим получать монокристаллические образцы тантала высокой степени чистоты и совершенства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эллиот Р. П. Структура двойных сплавов. Пер. с англ. в 2-х томах. — М.: Металлургия, 1970. — 472 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. в 2-х томах. — М.: Металлургиздат, 1962. — 1488 с.
3. Шанк Ф. А. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
4. Пейзулаев Ш. И. Учет испарения примесей при бестигельной зонной плавке // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. — 1967. — Т. 3, № 9. — С. 1523—1532.
5. Пилипенко Н. Н. Рафинирование тантала и исследование некоторых его свойств // Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Харьков. — 1998. — 16 с.
6. Пилипенко Н. Н. Рафинирование тантала методом электронно-лучевой плавки // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ). — 2002. — № 1. — С. 37—39.
7. Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажажа В. М. Получение сверхчистых редких металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 161 с.
8. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Еленский В. А., Пилипенко Н. Н. и др. Получение монокристаллов тантала зонной перекристаллизацией // ВАНТ. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. — 1998. — Вып. 1(2). — С. 63—71.
9. Елютин А. В., Вороненко Л. И., Филиппов П. В. Рафинирование тугоплавких металлов от микроконцентраций металлических примесей в процессе электронно-лучевой плавки // Научные труды Гиредмета. — 1980. — Т. 96. — С. 52—62.
10. Девятых Г. Г., Карпов Ю. А., Ковалев И. Д.

и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 6. Простые вещества элементов 6-го периода системы Д. И. Менделеева // Высокочистые вещества. — 1992. — № 5—6. — С. 25—47.

11. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Пилипенко Н. Н. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия, тантала // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: материалы междунар. науч.-техн. конф. — К.: ИВЦ «Політехніка». — 2002. — С. 220—225.
12. Ажажа В. М., Вьюгов П. Н., Лавриненко С. Д., Пилипенко Н. Н. Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) // Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра: материалы междунар. науч.-техн. конф. — К.: ИВЦ «Політехніка». — 2002. — С. 79—84.

LITERATURA

1. Elliot R. P. Struktura dvojných splovov. Per. s angl. v 2-h tomah. — M.: Metallurgiya, 1970. — 472 p.
2. Hansen M., Anderko K. Struktury dvojných splovov. Per. s angl. v 2-h tomah. — M.: Metallurgizdat, 1962. — 1488 p.
3. Shank F. A. Struktury dvojných splovov. — M.: Metallurgiya, 1973. — 760 p.
4. Pejzulaev Sh. I. Uchet ispareniya primesej pri bestigel'noj zonnoj plavke // Izv. AN SSSR. Ser. Neorg. mater. — 1967. — Vol. 3, No. 9. — P. 1523—1532.
5. Pilipenko N. N. Rafinirovanie tantala i issledovanie nekotoryh ego svojstv // Avtoref. dis. kand. fiz.-mat. nauk. Har'kov. — 1998. — 16 p.
6. Pilipenko N. N. Rafinirovanie tantala metodom elektronno-luchevoj plavki // Voprosy atomnoj nauki i tehniky (VANT). — 2002. — No. 1. — P. 37—39.
7. Tihinskij G. F., Kovtun G. P., Azhazha V. M. Poluchenie sverhchistyh redkih metallov. — M.: Metallurgiya, 1986. — 161 p.
8. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Elenskij V. A., Pilipenko N. N. i dr. Poluchenie monokristallov tantala zonnoj perekristallizaciej // VANT. Ser.: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki. — 1998. — Vyp. 1(2). — P. 63—71.
9. Elyutin A. V., Voronenko L. I., Filippov P. V. Rafinirovanie tugoplavkih metallov ot mikrokoncentracij metallicheskih primesej v processe elektronno-luchevoj plavki // Nauchnye trudy Giredmeta. — 1980. — Vol. 96. — P. 52—62.
10. Devyatyh G. G., Karpov Yu. A., Kovalev I. D.

- i dr. Primesnyj sostav obrazcov Vystavki-kollekcii veschestv osoboj chistoty. 6. Prostye veschestva elementov 6-go perioda sistemy D. I. Mendeleeva // *Vysokochistye veschestva*. — 1992. — No. 5—6. — P. 25—47.
11. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Lavrinenko S. D., Pilipenko N. N. Elektronno-luchevaya zonnaya plavka vanadiya, niobiya, tantala // *Special'naya metallurgiya: vchera, segodnya, zavtra: materialy mezhdunar. nauch.-tehn. konf.* — K.: IVC «Politehnika». — 2002. — P. 220—225.
12. Azhazha V. M., V'yugov P. N., Lavrinenko S. D., Pilipenko N. N. Poluchenie vysokochistyh metallov (Sc, Ti, Fe, Zr, Hf, Cu, V, Nb, Ta) // *Tam zhe*. — P. 79—84.