

بررسی تأثیر میزان فلاکس کلرید کلسیم بر فرآیند احیای کلسیوترمی اکسید تانتالیم

زهرا کریمی^۱، محمدرضا ابوطالبی^{۲*}، سیدحسین سیدین^۳، حامد توکلی^۴

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران. (z_karimi3543@yahoo.com)

(۲) استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران. (mrezab@iust.ac.ir)

(۳) دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران. (seyedein@iust.ac.ir)

(۴) دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران. (hamedtavakoli@gmail.com)

The Effect of the Amount of CaCl₂ on the Calciothermic Reduction of Tantalum Oxide Process

Z. karimi¹, M.R. Aboutalebi^{2*}, S.H. Seyedein³, H. Tavakoli⁴

1- M.Sc Student, School of Metallurgy and materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (z_karimi3543@yahoo.com)

2-Professor, School of Metallurgy and materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (mrezab@iust.ac.ir)

3- Associate Professor, School of Metallurgy and materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (seyedein@iust.ac.ir)

4-PhD Student, School of Metallurgy and materials Engineering, Iran University of Science and Technology, (hamedtavakoli@gmail.com)

چکیده

تانتالیم فلزی دیرگداز است که به دلیل داشتن دمای ذوب بالا (۲۹۹۶°C)، برای کاربرد در دماهای بالا مورد توجه بوده است. در پژوهش حاضر، تولید پودر تانتالیم از طریق احیاء اکسید تانتالیم بوسیله کلسیم تحت گاز آرگون در مقادیر متفاوت کلرید کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش‌ها، از کلسیم به میزان دو برابر استوکیومتری و از کلرید کلسیم در مقادیر ۱، ۲/۵، ۳، ۴، ۵، ۶ برابر استوکیومتری استفاده شد. آنالیز XRD نشان داد که پودرهای حاصله، حاوی فازهای تانتالیم و تتالات کلسیم است. مقدار کلسیم موجود در نمونه‌ها با آزمون ICP تعیین شد که کمترین مقدار کلسیم در پودر حاصل از احیا با کلرید کلسیم به میزان ۲/۵ برابر استوکیومتری برابر با ۲۳۶۱۴ ppm بود. مورفولوژی محصولات نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مورفولوژی پودر تانتالیم حاصله مرجانی شکل است که با افزایش میزان کلرید کلسیم، دانه‌های آن ریزتر شدند.

واژه‌های کلیدی: تانتالیم، احیای کلسیوترمی، کلرید کلسیم

Abstract

Tantalum is a refractory metal that has always been considered in high temperature applications because of its high melting point (2996°C). In the present study, the production of tantalum powder by the reduction of Ta₂O₅ with calcium under argon atmosphere at different amounts of calcium chloride has been studied. In the experiments, the calcium amount was twice the stoichiometric ratio and calcium chloride in 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 times of the stoichiometric amount was used. XRD analysis showed that the obtained powders include tantalum and calcium tantalate phases. The calcium amount in the samples was determined by ICP analysis that the calcium in the powder obtained by calcium chloride with the amount of 2.5 times of stoichiometry, was 23614 ppm and less than other samples. The morphology of the products was studied by scanning electron microscopy too. Based on the results, the morphology of the tantalum powder was coral-like which the size of the particles decreases by increasing the amount of calcium chloride.

Keywords: tantalum, calciothermic reduction, tantalum oxide, calcium chloride

مقدمه

دست یافت. اگر به همراه کلسیم از گرماساز گوگرد یا ید استفاده شود، محصول شمش تانتالیم خواهد بود اما در صورت استفاده از کلسیم و نمک کلریدکلسیم، پودر تانتالیم تولید خواهد شد [7,14].

کلسیم با Ta_2O_5 طبق رابطه (۱) واکنش می‌دهد:



اما گرمای حاصل از واکنش بالا بوده و باعث سینتر شدن ذرات و چسبیدن آن‌ها به یکدیگر می‌شود از طرفی CaO که یکی از محصولات واکنش است، بین Ca و Ta_2O_5 محصور می‌شود و مانع از تماس اکسید و احیاکننده شده و باعث به تأخیر افتادن احیا می‌شود [7].

افزودن $CaCl_2$ باعث رفع مشکلات فوق الذکر می‌شود؛ از آنجا که واکنش فوق گرمای زیادی تولید می‌کند، حضور کلریدکلسیم به عنوان کاهش‌دهنده گرمای واکنش، از سینتر شدن بیش از حد ذرات جلوگیری می‌کند. از طرفی CaO می‌تواند تا ۲۰٪ مولی در $CaCl_2$ حل شود بنابراین یکی از محصولات واکنش یعنی CaO که باعث تأخیر در احیا می‌شود، حذف شده و وارد نمک مذاب می‌شود [7,15].

کلسیم به میزان ۴-۲٪ مولی در کلریدکلسیم حل می‌شود لذا کلسیم حل‌شده در نمک مذاب نیز می‌تواند باعث احیای اکسید شود. به علاوه واکنش احیا در حضور $CaCl_2$ ملایم‌تر و یکنواخت تر پیش می‌رود. لازم به ذکر است که CaO و $CaCl_2$ با Ta واکنش نمی‌دهند [16].

هدف از انجام این تحقیق، بررسی اثر میزان نمک کلریدکلسیم بر فرآیند احیای کلسیوترمیک اکسیدتانتالیم، مقدار کلسیم باقیمانده در پودر حاصله و همچنین راندمان فرآیند است. مورفولوژی پودر تانتالیم حاصله نیز بررسی خواهد شد. لازم به ذکر است که اثر میزان کلریدکلسیم بر روند احیا و همچنین راندمان فرآیند در تحقیقات گذشته بررسی نشده است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، از پودرهای اکسیدتانتالیم (با خلوص ۹۹٪، اندازه

عناصر جدول تناوبی که در گروه‌های IV, V, VI قرار دارند و شامل تیتانیم، زیرکونیم، هافنیم، وانادیم، نیوبیم، تانتالیم، کروم، مولیبدن و تنگستن می‌باشند، به دلیل داشتن دمای ذوب بالا به فلزات دیرگداز معروفند. این فلزات با داشتن نقطه ذوب بالا و مقاوم بودن در برابر حملات شیمیایی، همواره در صنایع مختلف مانند ساخت لوازم الکترونیکی، تولید مواد شیمیایی، ساخت قطعات مقاوم به حرارت در صنایع هوا-فضا، نیروگاه‌های هسته‌ای و تولید سوپرآلیاژها مورد توجه بوده‌اند [1].

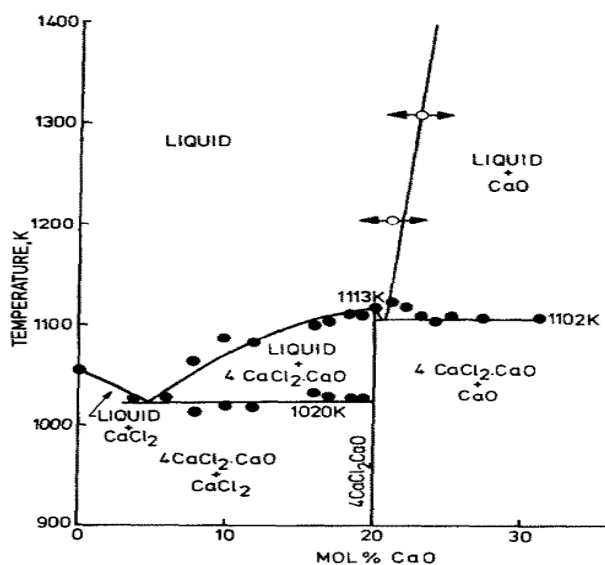
تانتالیم با دمای ذوب $2996^\circ C$ بعد از تنگستن با دمای ذوب $3410^\circ C$ دومین فلز دیرگداز جدول تناوبی با فراوانی ۲ppm در پوسته زمین است که به دلیل داشتن دمای ذوب بالا، فشار بخار کم، چکش‌خواری مطلوب، مقاومت به خوردگی خوب، استحکام مکانیکی بالا و دیگر خواص در بسیاری از کاربردهای دما بالا به عنوان یک انتخاب ایده‌آل مطرح است [2,3]. امروزه از این فلز و آلیاژهای آن در ابزارهای الکترونیکی مانند خازن تلفن همراه و لپ‌تاپ، صنایع نظامی و هوا فضا مانند برخی از قسمت‌های فضاپیماها، راکت‌ها و موشک‌ها، در بخش‌های مقاوم به حرارت در نیروگاه‌های هسته‌ای، تجهیزات تولید مواد شیمیایی و ساخت تجهیزات پزشکی مانند اعضای مصنوعی بدن انسان استفاده می‌شود [4,5,6].

استخراج تانتالیم از دو ترکیب Ta_2O_5 و $K_2Ta_2O_7$ صورت می‌گیرد. احیای $K_2Ta_2F_7$ با سدیم مذاب انجام می‌گیرد اما به دلیل استفاده از حجم بالای نمک‌های کلریدی، این فرآیند از نظر زیست محیطی مخرب است. بنابراین در سال‌های اخیر، دانشمندان در پی جایگزین کردن روش‌های دیگر جهت تولید تانتالیم بوده‌اند [7].

Gupta و همکارانش [8,9]، موفق به تولید شمش تانتالیم توسط احیای آلومینوترمی اکسید آن شدند. Awasthi و دیگران [10]، اکسیدتانتالیم را با سیلیسیم در خلأ احیا کردند که این فرآیند منجر به تولید پودر تانتالیم شد. تانتالیم از احیای اکسید با بخار منیزیم نیز تولید می‌شود [11,12,13].

از احیای اکسیدتانتالیم با کلسیم نیز می‌توان به فلز تانتالیم

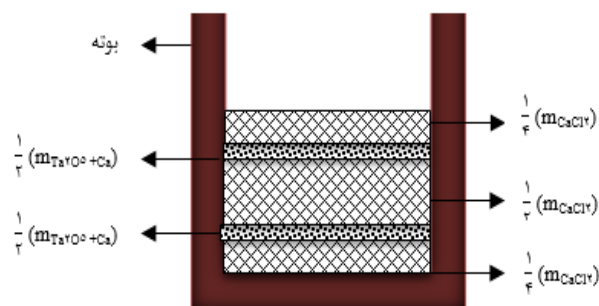
استوکیومتری کلریدکلسیم در شارژ مواد اولیه به ازای یک گرم اکسیدتانتالیم حدود ۵ گرم در نظر گرفته شد. به منظور انجام عملیات احیا، از کوره تیوبی افقی با تیوب شیشه‌ای با قطر داخلی ۱۰ cm ساخت شرکت Nabertherm آلمان استفاده شد. شکل ۳ شکلی نمادین از این کوره را نشان می‌دهد. به دلیل خروج گاز آرگون از منافذ کوره به دلیل آب بندی نبودن آن، نمونه‌ها با جریان گاز آرگون با دبی ۳-۴ L/min احیا شدند. نرخ گرمایش نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای مورد نظر نیز ۱۵ °C/min بود. پس از اتمام عملیات احیا در دمای ۹۰۰ °C و به مدت ۲ ساعت، نمونه‌ها در کوره و تحت آرگون تا رسیدن به دمای محیط خنک شدند. محصول پس از خروج از کوره به طور متوالی با آب مقطر و اسید هیدروکلریک ۱۰٪ و در نهایت استون شستشو داده شد و در دمای ۸۰ °C و تحت خلأ به مدت ۲ ساعت خشک شد.



شکل ۲: دیاگرام فازی دوتایی [17] CaO-CaCl₂.

ذرات ۲۰ میکرون و تولید Alfa Aesar (آمریکا)، کلریدکلسیم با خلوص ۹۹/۹٪، اندازه ذرات ۲۰ میکرون و تولید Applichem (آلمان) و فلز کلسیم (با خلوص ۹۹/۵٪، اندازه ذرات ۲-۳ میلی‌متر و به صورت دانه‌ای) استفاده شد. خلوص گاز آرگون مورد استفاده به عنوان اتمسفر محافظ کوره ۹۹/۹۹۹٪ بوده که مقدار اکسیژن آن حدود ۲ ppm بود.

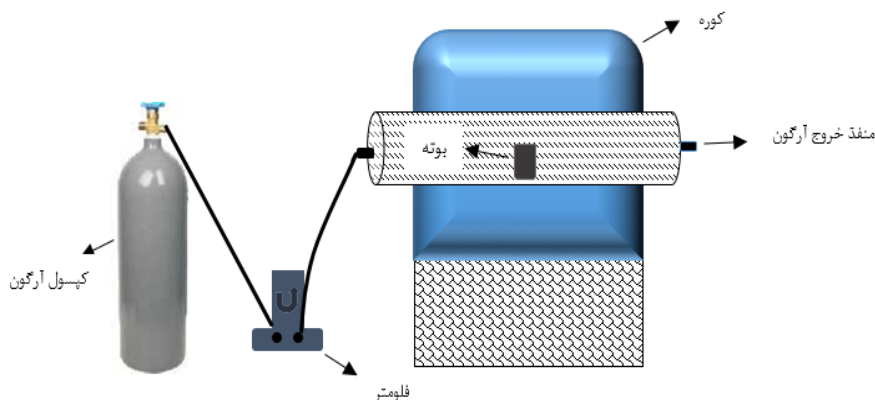
جهت احیا از بوته منیزیایی استفاده شد. شارژ مواد اولیه در بوته بدین صورت انجام گرفت: در ابتدا ¼ کل جرم کلریدکلسیم در ته بوته، سپس روی آن ½ مخلوط کلسیم و اکسیدتانتالیم، بر روی آن ½ جرم کلریدکلسیم، سپس ½ مخلوط کلسیم و اکسید و لایه آخر ¼ جرم کلریدکلسیم. شکل نمادین این لایه بندی در شکل ۱ ارائه شده است. این نحوه لایه‌بندی به دلیل ایجاد تماس بیشتر مذاب کلسیم با ذرات اکسید انجام گرفت.



شکل ۱: شکل نمادین نحوه شارژ مواد اولیه در بوته

در تمامی آزمایش‌ها از ۱ گرم اکسید و ۰/۹ گرم کلسیم استفاده شد (مقدر کلسیم به دلیل وجود لایه‌ای از اکسید بر روی آن و همچنین تبخیر آن در حین فرآیند احیا، به میزان دو برابر استوکیومتری در نظر گرفته شد). با توجه به دیاگرام فازی دوتایی CaO-CaCl₂ که در شکل ۲ آمده است، نسبت مولی CaO به CaCl₂ در بیشینه‌ی انحلال اکسیدکلسیم در کلریدکلسیم، ۱ به ۴ است. طبق رابطه ۱، از احیای یک مول اکسیدتانتالیم ۵ مول CaO تولید می‌شود بنابراین نسبت استوکیومتری کلریدکلسیم جهت حل کردن این مقدار اکسیدکلسیم ۲۰ مول می‌شود. لذا نسبت مولی مواد اولیه با کلریدکلسیم به میزان استوکیومتری آن برابر با Ta₂O₅:Ca:CaCl₂=۱:۱۰:۲۰ خواهد شد. بنابراین مقدار

آنالیز فازی نمونه‌ها توسط آزمون XRD با دستگاه مدل X'Pert Pro MPD، با قدرت ۴۰ kV و ۴۰ mA و مجهز به لامپ مسی انجام شد. جهت تعیین کلسیم موجود در نمونه‌ها پس از حل‌سازی آن‌ها در HF، از آزمون ICP بهره گرفته شد. SEM نیز جهت بررسی مورفولوژی پودر تولیدی به کار گرفته شد. دستگاه مورد استفاده مدل TESCAN ساخت کشور چک بود.



شکل ۳: شکل نمادین کوره مورد استفاده جهت عملیات احیا

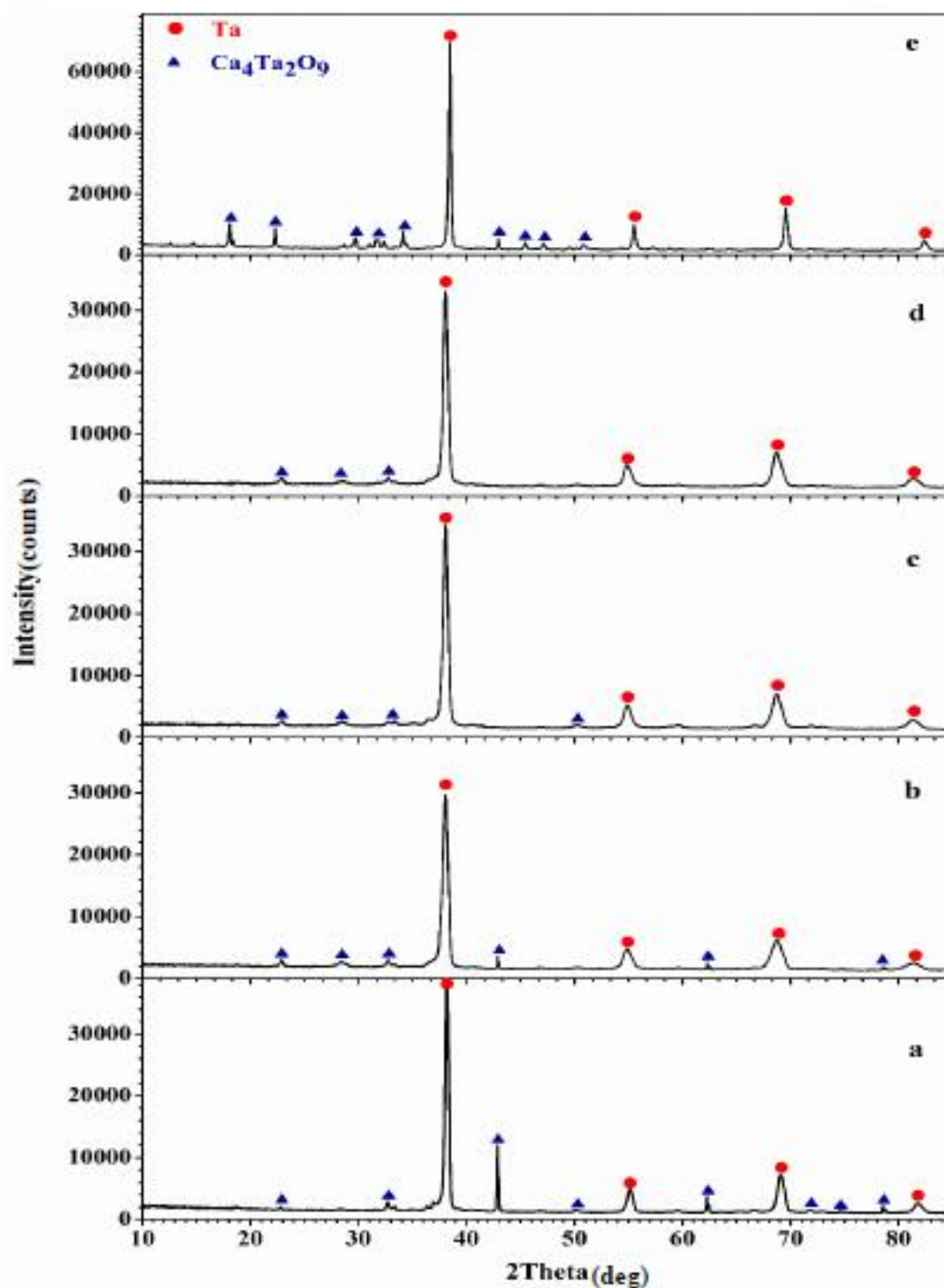
نتایج و بحث:

پودرها تحت آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) قرار گرفتند که نتایج آن در شکل ۴ آمده است.

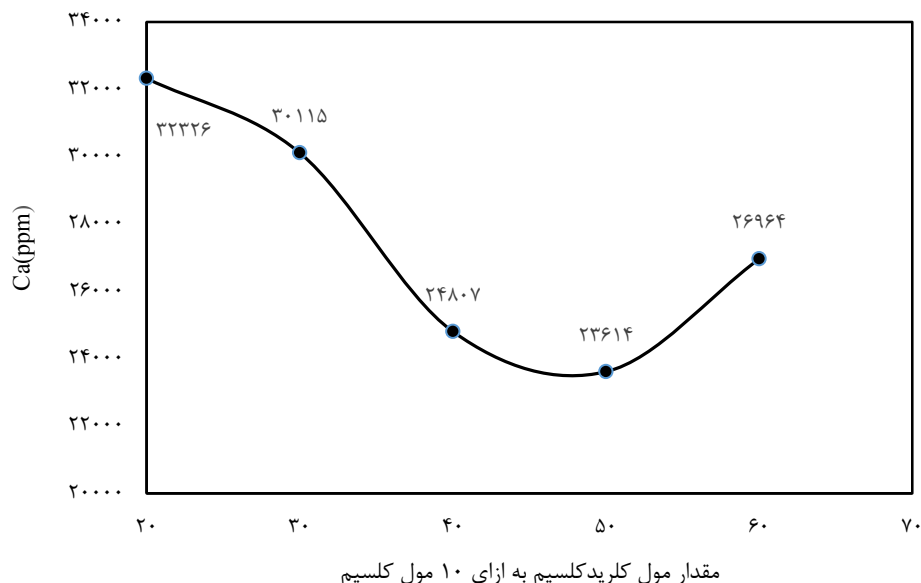
همانگونه که مشاهده می‌شود تمامی الگوها حاوی پیک‌های تانتالیم فلزی و فاز $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ یا تانتالات کلسیم هستند. با افزایش مقدار CaCl_2 تا ۲/۵ برابر استوکیومتری ($\text{Ca}:\text{CaCl}_2=10:50$) که در شکل‌های ۴a تا ۴d آمده است، شدت پیک‌های $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ کاهش یافته است اما اگر مقدار نمک تا ۳ برابر استوکیومتری افزایش داشته باشد ($\text{Ca}:\text{CaCl}_2=10:60$)، شدت پیک‌های تانتالات-کلسیم افزایش می‌یابد (شکل ۴e). این تغییر در شدت پیک‌ها می‌تواند نشان‌دهنده تغییر در درصد تانتالیم حاصله یا همان بازده فرآیند باشد.

بدلیل اینکه الگوی پراش اشعه ایکس شامل فاز تانتالیم و تانتالات کلسیم است، جهت محاسبه راندمان فرآیند، می‌توان میزان فاز ناخالصی تانتالات کلسیم را تعیین کرده و با استفاده از آن میزان تانتالیم موجود در نمونه را بدست آورد. مقدار فاز ناخالصی به طور تقریبی، با اندازه‌گیری مقدار کلسیم موجود در نمونه‌ها و موازنه جرمی، حاصل می‌شود. میزان کلسیم در نمونه‌های احیا شده در شکل ۵ آمده است.

در احیای کلسیوترمی اکسیدتانتالیم، محصول جانبی واکنش، اکسیدکلسیم خواهد بود که در حین فرآیند احیا، ذرات اکسیدتانتالیم را محصور کرده و از نفوذ عامل احیاکننده یا همان کلسیم در ذرات اکسید جلوگیری می‌کند و باعث متوقف شدن عملیات احیا می‌شود. اکسیدکلسیم می‌تواند تا ۲۰٪ مولی در کلریدکلسیم حل شود. بنابراین جهت افزایش سینتیک واکنش و احیای کامل اکسید، می‌توان از این نمک جهت خارج‌سازی اکسیدکلسیم استفاده کرد. احیای کلسیوترمی اکسیدتانتالیم در غیاب کلریدکلسیم به شدت گرم‌زاست که این گرما می‌تواند باعث سینتر شدن ذرات و حبس ناخالصی در فصل مشترک ذرات سینتر شده باشد اما حضور کلریدکلسیم از شدت گرم‌زایی واکنش کاسته و فرآیند احیا را ملایم‌تر و هم‌وزن‌تر پیش می‌برد. لذا با توجه به مطالب ذکر شده مقدار کلریدکلسیم در شارژ می‌تواند از عوامل مؤثر بر احیا باشد. به منظور بررسی مقدار نمک کلریدکلسیم، ه نمونه با مقدار اکسید و کلسیم برابر (مقدار اکسید برابر با یک گرم و کلسیم به میزان دو برابر استوکیومتری) و مقدار CaCl_2 متفاوت (از مقدار استوکیومتری تا سه برابر آن) در دمای 900°C و به مدت دو ساعت احیا شدند. پس از اتمام فرآیند احیا و شستشوی محصول و خشک کردن نمونه‌ها تحت خلأ،



شکل ۴: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌های احیا شده در دمای ۹۰۰°C و به مدت دو ساعت و با مقادیر متفاوت کلرید کلسیم
 Ca:CaCl₂=۱۰:۲۰(a) , Ca:CaCl₂=۱۰:۳۰(b) , Ca:CaCl₂=۱۰:۴۰(c) , Ca:CaCl₂=۱۰:۵۰(d) و Ca:CaCl₂=۱۰:۶۰(e)



شکل ۵: مقدار کلسیم موجود در نمونه‌های احیا شده با مقادیر متفاوت کلرید کلسیم

از نسبت‌های دیگر است، به عنوان نسبت بهینه در نظر گرفته می‌شود.

بررسی اثر میزان کلرید کلسیم بر مورفولوژی پودر حاصله

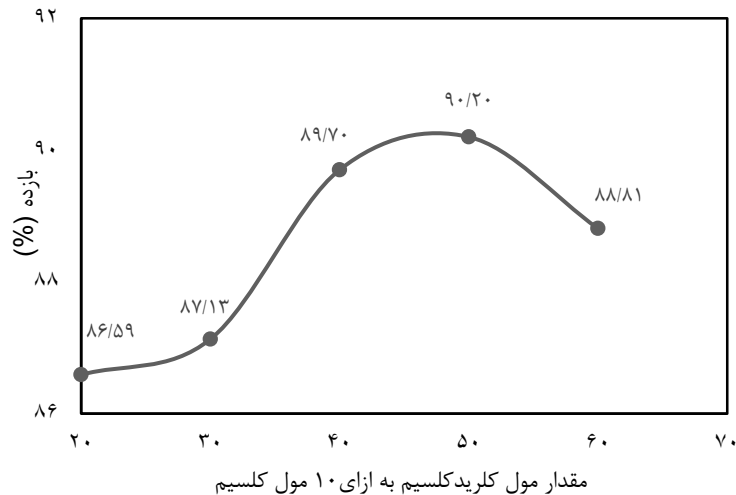
جهت بررسی میزان کلرید کلسیم بر مورفولوژی پودر تانتالیم تولیدی، دو نمونه انتخاب شد. میزان کلرید کلسیم در شارژ مواد اولیه نمونه اول، برابر با مقدار استوکیومتری و در نمونه دوم به میزان ۲/۵ برابر استوکیومتری بود. تصاویر SEM این دو نمونه در شکل ۷ آمده است.

همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نمونه‌ها دارای مورفولوژی مشابهی می‌باشند. پودرها از ذرات ثانویه‌ای تشکیل شده‌اند که از به هم پیوستن ذرات اولیه کروی به وجود آمده و مورفولوژی مرجانی شکل دارند [18].

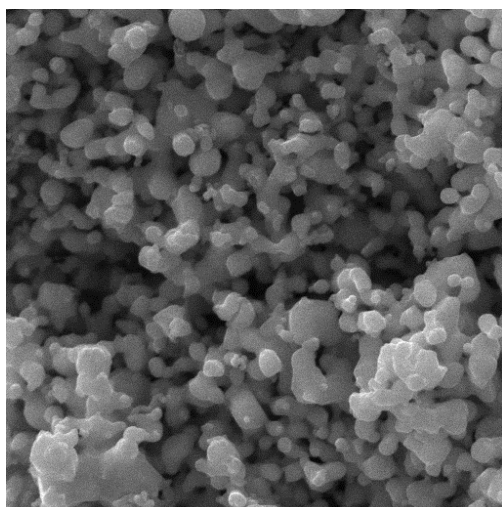
در شکل ۷b میزان کلرید کلسیم هنگام احیا بیشتر بوده در نتیجه ذرات ریزتر از شکل ۷a هستند زیرا کلرید کلسیم بیشتر، باعث کاهش بیشتر گرمای حاصل از واکنش شده لذا از سینتر شدن بیش از حد ذرات جلوگیری می‌کند.

با استفاده از مقدار کلسیم بدست آمده و موازنه جرمی، میزان فاز $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ محاسبه می‌شود. از آنجا که پودر احیا شده حاوی فازهای تانتالیم و تتالات کلسیم ($\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$) است، با کم کردن درصد تتالات کلسیم از ۱۰۰، درصد تانتالیم تولیدی یا راندمان فرآیند بدست می‌آید. بازده فرآیند به ازای مقادیر متفاوت کلرید کلسیم در شکل ۶ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان نمک تا ۲/۵ برابر استوکیومتری ($\text{Ca}:\text{CaCl}_2=10:50$)، مقدار کلسیم موجود در نمونه کاهش و بازده فرآیند افزایش یافته است زیرا با افزایش مقدار نمک کلرید کلسیم، مقدار CaO بیشتری در آن حل می‌شود بنابراین نفوذ کلسیم در ذرات اکسید تانتالیم تسهیل شده و فرآیند احیا بهتر پیش می‌رود. از طرفی در حین احیا، مقداری از نمک تبخیر می‌شود که با افزایش مقدار آن، میزان نمک کمتری از دست رفته و فرآیند احیا کامل‌تر پیش می‌رود [18].

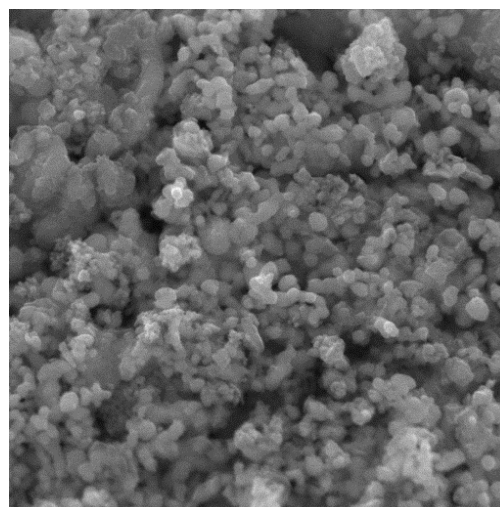
در نمونه احیا شده با نسبت $\text{Ca}:\text{CaCl}_2=10:60$ که مقدار CaCl_2 برابر با ۳ برابر استوکیومتری است، بازده کاهش یافته است. کاهش راندمان می‌تواند به کاهش تماس احیاکننده و ذرات اکسید تانتالیم در اثر افزایش حجم مذاب مرتبط باشد. بنابراین نسبت $\text{Ca}:\text{CaCl}_2=10:50$ که در آن درصد تانتالیم حاصله بیشتر



شکل ۶: بازده فرآیند به ازای مقادیر متفاوت کلرید کلسیم



(a)



(b)

شکل ۷: تصاویر SEM پودر تانتالیم تولید شده با مقادیر متفاوت کلرید کلسیم (a) برابر با مقدار استوکیومتری و (b) برابر با ۲/۵ برابر استوکیومتری

نتیجه گیری:

در پژوهش حاضر، از احیای کلسیوترمی اکسید تانتالیم در حضور کلرید کلسیم جهت تولید پودر تانتالیم استفاده شد که نتایج ذیل به دست آمد:

- در تمامی نمونه‌های حاصل از احیا با مقادیر مختلف کلرید کلسیم، فازهای تانتالیم و تتالات کلسیم مشاهده شد.
- با افزایش میزان کلرید کلسیم تا ۲/۵ برابر استوکیومتری، مقدار

- کلسیم موجود در محصول کاهش یافت و از ۳۲۳۲۶ppm به ۲۳۶۱۴ppm رسید پس از آن مجدداً افزایش یافت و به ۲۶۹۶۶ppm رسید.
- راندمان فرآیند با افزایش میزان کلرید کلسیم تا ۲/۵ برابر استوکیومتری، افزایش یافت و به ۹۰/۲٪ رسید اما با افزایش بیشتر کلرید کلسیم کاهش یافت و به ۸۸/۸۱٪ رسید.
- میزان کلسیم در پودر تانتالیم بهینه (پودر حاصل از احیا با

- reduction of tantalum pentoxide,” *Less-Common Metals*, vol. 41, pp. 87–95, 1975
- [10] A. Awasthi, Y. J. Bhatt, N. Krishnamurthy, Y. Ueda, and S. P. Garg, “The reduction of niobium and tantalum pentoxides by silicon in vacuum,” *Alloys and Compounds*, vol. 315, pp. 187–192, 2001.
- [11] T. H. Okabe, N. Sato, Y. Mitsuda, and S. Ono, “Production of tantalum powder by magnesiothermic reduction of feed preform,” *Materials Transactions*, vol. 44, no. 12, pp. 2646–2653, 2003.
- [12] B. Yuan and T. H. Okabe, “Production of fine tantalum powder by preform reduction process using Mg – Ag alloy reductant,” *Alloys and Compounds*, vol. 443, pp. 71–80, 2007.
- [13] L. N. Shekhter, T. B. Tripp, L. L. Lanin, “Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium,” US6171363 B1, 2001.
- [14] P. K. Jena and C. K. Gupta, “Bomb reduction of tantalum pentoxide by calcium metal,” *Less-Common Metals*, vol. 8, pp. 90–98, 1965
- [15] L. M. George S Perry, “Role of CaCl_2 in the reduction of PuO_2 ,” *Nuclear Materials*, vol. 130, pp. 234–241, 1985.
- [16] R. O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono and K. Yamamoto, “Formation of broccoli-like morphology of tantalum powder,” *Alloys and Compounds*, vol. 389, pp. 310–316, 2005.
- [17] L. M. George S Perry, “Role of CaCl_2 in the reduction of PuO_2 ,” *Nuclear Materials*, vol. 130, pp. 234–241, 1985.
- [18] A. M. Abdelkader and E. El-kashif, “Calciothermic Reduction of Zirconium Oxide in Molten CaCl_2 ,” *ISIJ Int.*, vol. 47, no. 1, pp. 25–31, 2007.
- کلریدکلسیم به میزان ۲/۵ برابر استوکیومتری) برابر با ۲۳۶۱۴ppm و راندمان فرآیند در حدود ۹۰٪ بدست آمد.
- ۵- مورفولوژی پودر تانتالیم حاصله مرجانی شکل بود که با افزایش میزان کلریدکلسیم، دانه‌های آن ریزتر شد.

منابع و مراجع

- [1] C. A. Hampel, “Refractory Metals. tantalum, niobium, molybdenum, Rhenium and tungsten,” *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 53, no. 2, pp. 90–96, 1961.
- [2] W. Kock and P. Paschen, “Tantalum-processing, properties and applications,” *JOM*, vol. 41, no. 10, pp. 33–39, 1989.
- [3] A. N. Eelikman, O. E. Krein and G. V. Samsonov, *Metallurgy of rare metals*. 1966, pp. 99–154.
- [4] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*. 1997, pp. 1417–1427
- [5] D. K. Bose and C. K. Gupta, “Extractive metallurgy of tantalum,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 22, pp. 389–412, 2008.
- [6] S. M. Cardonne, P. Kumar, C. A. Michaluk & H. D. Schwartz, “Tantalum and its Alloys,” *Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 13, pp. 187–194, 1995.
- [7] M. Baba, Y. Ono and R. O. Suzuki, “Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 ,” *Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 466–470, 2005
- [8] C. K. Gupta and P. K. Jena, “production of tantalum metal by alumino-thermic reduction of its pentoxide,” *Metals*, vol. 20, 1968.
- [9] K. U. Nair, T. K. Mukherjee and C. K. Gupta, “Production of tantalum metal by the aluminothermic