

УДК 669.294:621.762.2.242

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА ПАРАМИ МАГНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 540–680°C

© 2022 г. В. М. Орлов¹, *, Е. Н. Киселев¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.

После доработки 23.03.2022 г.

Принята к публикации 24.03.2022 г.

Исследованы характеристики и особенности образования пористой структуры порошков, полученных восстановлением Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ парами магния в интервале 540–680°C. Показано, что снижение температуры восстановления позволяет в значительной степени предотвратить огрубление первичной структуры восстановленной частицы оксида и тем самым увеличить объем пор диаметром менее 5 нм. Это позволило восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C получить порошок тантала с удельной поверхностью 59 м²/г. При восстановлении Mg₄Ta₂O₉ в этих условиях удельная поверхность порошка со снижением температуры восстановления уменьшается вследствие полного заполнения большинства пор естественным оксидом Ta₂O₅.

Ключевые слова: порошок тантала, магниетермическое восстановление, пентаоксид тантала, танталат магния, удельная поверхность, пористая структура

DOI: 10.31857/S0002337X22080097

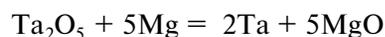
ВВЕДЕНИЕ

Благодаря сочетанию уникальных свойств металлургический тантал нашел применение в таких отраслях техники, как производство сплавов для авиационной промышленности, теплообменников, используемых в агрессивных средах; биомедицина и, особенно, современная электроника. Танталовые конденсаторы, отличающиеся надежностью, высоким удельным зарядом и малыми токами утечки, являются неотъемлемой частью современной радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) [1, 2]. В качестве порошков на их производство используется до 34% производимого металлического тантала [3].

Тенденция к миниатюризации РЭА требует постоянного совершенствования методов получения танталовых порошков с развитой поверхностью [4]. Наиболее широкомасштабным способом получения таких порошков является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K₂TaF₇) в расплаве, содержащем в качестве разбавителя галогениды щелочного металла [5–11]. Совершенствование условий восстановления позволило увеличить удельную поверхность получаемых порошков с 0.3–0.8 [5] до 3.2–5 м²/г [9, 10] и даже 12 м²/г [11]. Еще большей удельной поверхностью обладают порошки, получаемые вос-

становлением пентахлорида тантала (TaCl₅) [12–14]. Восстановлением паров пентахлорида тантала натрием в пламенном реакторе получен порошок металла с размером частиц 30 нм [12]. При этом образующийся порошок тантала заключен в оболочку из NaCl, которая предохраняет его от взаимодействия с воздухом. Восстановлением паров TaCl₅ водородом в струйном реакторе получен порошок с размером частиц 14–56 нм [13], а при восстановлении в низкотемпературной плазме удельная поверхность порошка тантала достигала 30 м²/г [14]. Однако способы получения порошков тантала с большой удельной поверхностью восстановлением пентахлорида тантала не нашли промышленного применения из-за неустойчивости TaCl₅ на воздухе и ограниченных масштабов переработки танталового сырья хлорированием.

Более перспективно получение наноразмерных порошков тантала, используемых в производстве конденсаторов, восстановлением пентаоксида магнием. Реакция



сопровождается большим тепловыделением (1701 кДж на кг шихты). Ее адиабатическая температура составляет 2320°C [15]. Поэтому восста-

новление ведут либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [16–19], либо парами магния [20–28].

При ведении процесса магнетермического восстановления в режиме СВС параметры процесса регулируют введением теплового балласта, которым могут служить нейтральный флюс (NaCl) [16, 17] или избыток восстановителя [18, 19]. Увеличение мольного отношения NaCl : Ta₂O₅ в шихте с 3 до 6 привело к увеличению удельной поверхности порошка тантала с 2.4 до 13.2 м²/г. Размер частиц порошка уменьшился с 100–300 до 20–50 нм [16]. При четырехкратном избытке магния в шихте был получен нанопорошок тантала с размером частиц менее 50 нм и удельной поверхностью 31.47 м²/г [18, 19].

В процессе, когда восстановление ведется парами магния, характеристики получаемого порошка контролируются температурой и давлением аргона в реакторе. Так, при атмосферном давлении аргона в реакторе, по данным [20], снижение температуры с 1000 до 900°С привело к увеличению удельной поверхности порошка тантала с 3.7 до 7 м²/г. В работе [25] при повышении температуры восстановления с 850 до 950°С удельная поверхность порошка тантала изменилась также практически в 2 раза: с 12.23 до 6.52 м²/г. Аналогичным образом сказывается и изменение давления аргона в реакторе. В процессе восстановления Ta₂O₅ при 800°С увеличение остаточного давления в реакторе с 10 Па до 10 кПа привело к росту удельной поверхности порошка тантала с 5.2 до 10 м²/г [24]. Эти данные говорят о том, что скорость поступления паров магния в зону реакции является одним из основных факторов, влияющих на характеристики получаемого порошка тантала.

Авторы [27, 28] для получения порошка с особыми характеристиками использовали в качестве прекурсора прессовки, полученные спеканием смеси пентаоксида тантала (средний размер частиц 0.2–0.3 мм) с CaCl₂. Авторы отмечают кораллоподобный вид частиц и их укрупнение с ростом температуры от 700 до 1000°С [27]. Для снижения скорости испарения магния при температуре 1000°С в следующей работе они использовали сплавы Mg–Ag с содержанием Ag 25, 50 и 75 мол. % [28]. По сравнению с чистым магнием упругость его паров снизилась в 2, 6 и 50 раз соответственно, а средний размер частиц уменьшился с 1 мм до 0.5, 0.2 и 0.1 мм.

Полученные в рассмотренных работах зависимости параметров порошков тантала от условий восстановления Ta₂O₅ парами магния обусловлены особенностями структуры восстановленной частицы [29]. Авторы [29] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения исследовали сечение частицы пентаоксида тантала размером 30 мкм

после восстановления в течение 0.5 ч при температуре 950°С и атмосферном давлении аргона в реакторе. Они показали, что на фронте реакции образуется тонкодисперсная полосчатая структура, состоящая из прожилок оксида магния и металлического тантала толщиной около 30 и 10 нм соответственно. Магний по микротрещинам и зазорам между прослойками MgO и Ta проникает в объем частицы пентаоксида вслед за фронтом реакции. Таким образом процесс восстановления происходит во всем объеме частицы. В дальнейшем вследствие процессов диффузии при высокой температуре структура существенно огрубляется. При таком механизме восстановления после выщелачивания оксида магния растворами минеральных кислот остается нанопористый металлический каркас, по форме и внешним размерам во многом соответствующий исходной частице пентаоксида. Удельная поверхность порошка в этом случае определяется в основном поверхностью образовавшихся внутренних пор.

Увеличение количества прослоек оксида магния в случае использования в качестве прекурсора танталата Mg₄Ta₂O₉, приводит к многократному увеличению удельной поверхности порошка тантала. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ в течение 4 ч при температуре 830°С и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа, составила 10 и 51 м²/г соответственно [24]. Мезопористая структура порошков подтверждена в работе [30], в которой восстановлением Mg₄Ta₂O₉ получен порошок тантала с удельной поверхностью 85 м²/г.

В настоящей работе исследована перспектива увеличения удельной поверхности порошков тантала в процессе восстановления Ta₂O₅ и Mg₄Ta₂O₉ парами магния при минимальных возможных температурах. Это позволяет в большей степени сохранить первичную структуру восстановленной частицы оксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактором для восстановления служила реторта из нержавеющей стали внутренним диаметром 100 мм с рубашкой водяного охлаждения вакуумного уплотнения и крышкой, имеющей патрубки для ввода термопары и подсоединения вакуумной системы, внутри которой размещали реакционный стакан с плотно закрывающейся крышкой (рис. 1). В крышке реакционного стакана имелось отверстие для ввода чехла термопары с минимальным зазором между ними. Конструкция крышки позволяла извлекать термопару из реакционного стакана и вновь опускать без герметизации реактора. Контейнер с магнием устанавливали на дно реакционного стакана, выше (через 5 мм) размещали контейнер с восстанавливаемым материа-

лом. Для измерения температуры использовали хромель-алюмелевую термопару, подключенную к прибору ТЕРМОДАТ-13К5. После сборки реактор устанавливали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и нагревали до температуры 200–250°C для дегазации загрузки и рабочего объема. После дегазации реторту заполняли аргоном до давления 110 кПа и продолжали нагревать до требуемой температуры (540–680°C). Затем реактор вакуумировали при открытом отверстии крышки реакционного стакана, термопару опускали в реакционный стакан до уровня загрузки оксида и проводили выдержку в течение заданного времени при постоянном вакуумировании. После завершения выдержки реактор заполняли аргоном и охлаждали до комнатной температуры, после чего вакуумировали и дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка тантала. Обработку продуктов реакции проводили 15%-ным раствором HNO_3 при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 1 ч. Операцию повторяли, затем порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при 85°C.

В качестве исходных материалов использовали пентаоксид тантала марки А производства ОАО «Соликамский магниевый завод», термообработанный при температуре 1200–1300°C, магний металлический марки Mg 95 (ГОСТ 804-93), а также танталат магния $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, синтезированный спеканием пентаоксида тантала со стехиометрическим количеством оксида магния квалификации «ч. д. а.» при температуре 1300°C [24]. Масса разовой загрузки восстанавливаемого Ta_2O_5 составляла 6.5 г, толщина слоя 7 мм, $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ – 4 г и 2 мм, что позволяло свести к минимуму разброс характеристик порошка по высоте слоя.

Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020. ДСК–ТГ-кривые порошков снимали методом синхронного термического анализа, прибор NETZSCH STA 409 PC Luxx, скорость нагрева 10°C/мин, атмосфера – воздух, расход 100 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для восстановления 6.5 г Ta_2O_5 или 4 г $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ требуется соответственно 1.8 и 0.8 г магния. Рассчитанная по уменьшению массы магния в ходе экспериментов скорость его испарения составила около 0.09 и 0.04 г/мин при 680 и 550°C соответственно. Упругость паров магния при этих температурах отличается в 15 раз (4.5 и 0.3 мм рт. ст.), и

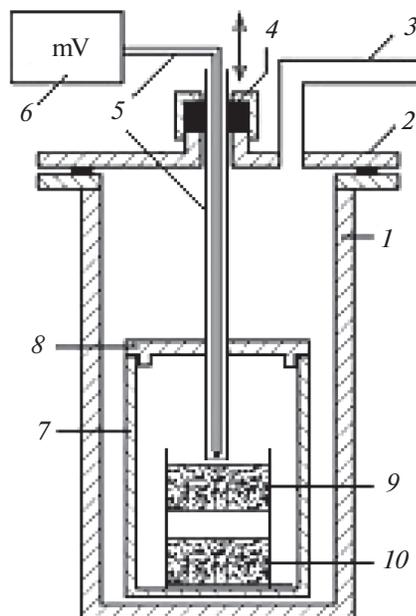


Рис. 1. Схема установки восстановления: 1 – реторта-реактор, 2 – крышка реторты, 3 – патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном, 4 – вакуумное уплотнение, 5 – термопара с чехлом, 6 – регулятор температуры ТЕРМОДАТ-13К5, 7 – реакционный стакан, 8 – крышка реакционного стакана, 9 – контейнер с восстанавливаемым материалом, 10 – контейнер с магнием.

незначительная разница в скоростях испарения объясняется тем, что восстановление ведется в замкнутом объеме, а потери магния через неплотности между крышкой и реакционным стаканом незначительны.

Снижение температуры восстановления пентаоксида тантала до 680°C, как и ожидалось, привело к существенному росту удельной поверхности порошка, которая составила 35.3 м²/г. Для сравнения, при восстановлении Ta_2O_5 в используемом нами оптимальном высокотемпературном режиме (830°C, остаточное давление аргона 10 кПа) были получены порошки тантала с удельной поверхностью всего 13 м²/г [30]. При дальнейшем снижении температуры удельная поверхность порошков тантала продолжала расти (рис. 2а).

Совсем другая картина наблюдается при восстановлении танталата магния. Уже при температуре восстановления 680°C удельная поверхность порошков была в 2 раза меньше, чем у полученных восстановлением танталата в оптимальном высокотемпературном режиме [30] и продолжала уменьшаться с понижением температуры (рис. 2б). Такую аномалию в поведении измеренной удельной поверхности порошков можно объяснить одновременным влиянием двух факторов: изменением образующейся после выщелачивания прослоек оксида магния пористой структуры частиц и при-

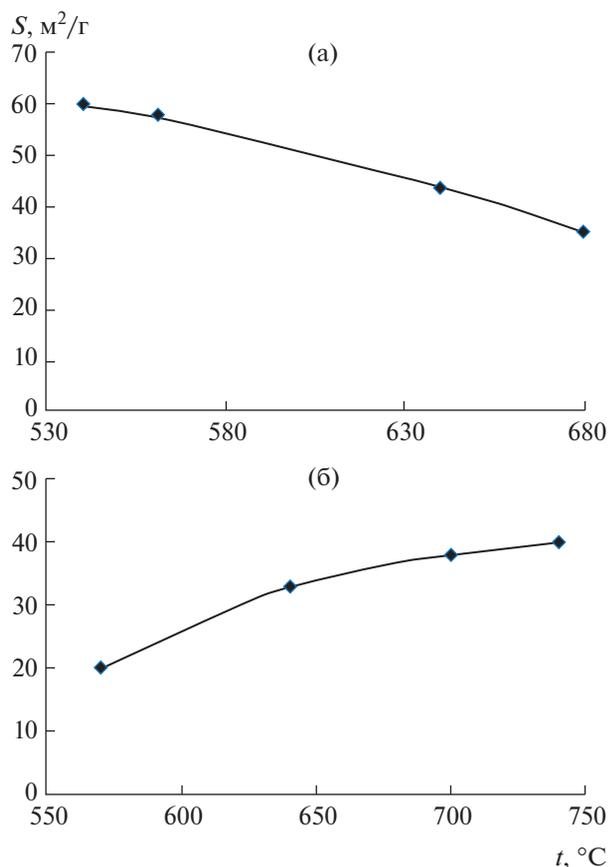


Рис. 2. Зависимости удельной поверхности порошков тантала от температуры восстановления, прекурсор: Ta_2O_5 (а), $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (б).

сутствием на поверхности металла пленки естественного оксида Ta_2O_5 [31].

В случае восстановления при температуре 830°C , остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа и использовании в качестве прекурсора $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$,

удельная поверхность порошков была в 5 раз больше, чем у полученных из Ta_2O_5 , за счет увеличения количества мезопор диаметром менее 10 нм и, особенно, менее 5 нм [30]. Снижение температуры восстановления не только уменьшает концентрацию магния в его парах, но и замедляет диффузионные процессы. Это позволяет в большей степени сохранить первичную структуру восстановленной частички оксидного соединения. Следствием более тонкой полосчатой структуры с меньшей толщиной прослоек Ta и MgO должно быть увеличение количества мезопор меньших размеров, образовавшихся после выщелачивания MgO, и, соответственно, рост удельной поверхности порошка. Это мы и наблюдаем при восстановлении пентаоксида тантала (рис. 2а). Данные о пористой структуре порошков в зависимости от температуры восстановления приведены в табл. 1, где d_{cp} – средний диаметр пор, V – объем пор, V_1 – объем пор с диаметром >10 нм, V_2 – объем пор с диаметром <5 нм. В порошках, полученных восстановлением пентаоксида тантала, с уменьшением температуры процесса общий объем пор снизился незначительно. При этом в 3 раза увеличился объем пор диаметром менее 5 нм, результатом чего является увеличение удельной поверхности порошка. Что касается порошков, полученных восстановлением танталата магния, то общий объем пор уменьшился в 5 раз, а объем пор менее 5 нм практически не изменился.

Следует учесть, что часть объема пор, образовавшихся после выщелачивания оксида магния, занимает естественная оксидная пленка на поверхности металла, тем самым уменьшая их объем. Количество естественного оксида можно рассчитать по массы порошков после окисления на воздухе. Результаты термического анализа порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 при температуре 540°C и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ при температуре 680°C (удельная поверхность 59 и $28 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно), приведены на рис. 3.

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности и пористой структуры порошков от температуры восстановления

Прекурсор	t , $^\circ\text{C}$	S , m^2/g	d_{cp} , нм	Объем пор				
				V , cm^3/g	V_1 (>10 нм)		V_2 (<5 нм)	
					cm^3/g	%	cm^3/g	%
Ta_2O_5	680	35.3	12.10	0.113	0.090	81	0.008	8
	640	43.7	10.31	0.116	0.081	69	0.013	11
	560	57.4	6.09	0.087	0.028	32	0.023	26
	540	59.4	5.92	0.087	0.028	32	0.026	30
$\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$	680	43	9.77	0.101	0.067	66	0.012	12
	640	38.8	5.90	0.051	0.015	29	0.015	29
	600	24.4	7.22	0.037	0.019	51	0.008	22
	570	21.7	4.63	0.020	0.007	32	0.011	53

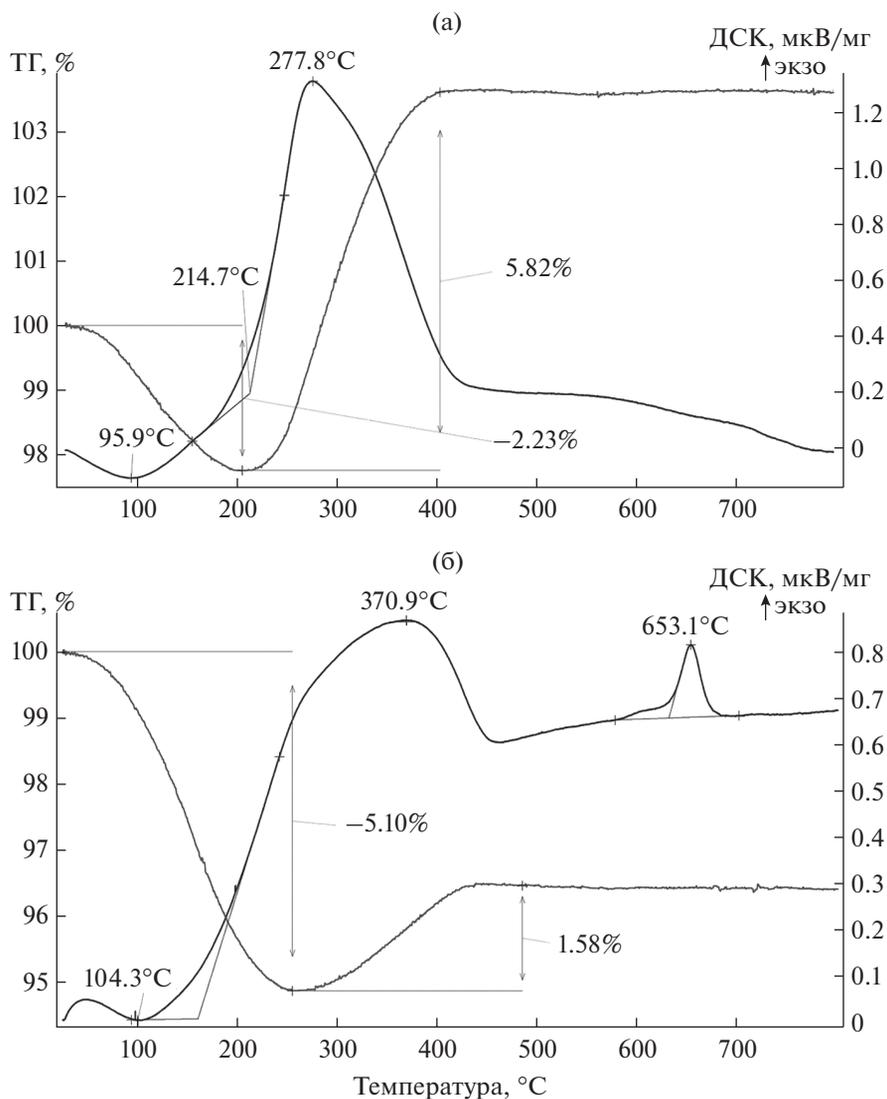


Рис. 3. ДСК- и ТГ-кривые порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 (а), $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ (б); температура восстановления 540 (а), 680°C (б).

Убыль массы на первом этапе нагрева, наблюдавшаяся до температуры 200–260°C, связана с удалением сорбированной влаги. Ее испарению соответствуют эндопики на кривых ДСК. Последующее увеличение массы образцов обусловлено окислением металлической части порошка. При этом, судя по температуре и форме экзопиков на кривых ДСК, у порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 , процесс окисления протекает быстрее и при более низкой температуре (277.8°C). При окислении порошка, полученного восстановлением $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, соответствующий пик наблюдается при температуре 370.9°C. Возможно, это следствие затрудненной диффузии молекул кислорода к поверхности металла из-за малого размера пор в порошке или их заполнения естественным оксидом. Данные термогравиметрии коррели-

руют с результатами работы [13], в соответствии с которыми окисление нанодисперсного порошка тантала начиналось при 200°C и полностью заканчивалось при 400°C.

Расчитанное по изменению массы образцов содержание в порошках металлического тантала, поверхностного оксида и кислорода приведено в табл. 2.

Эти данные подтверждают, что причиной уменьшения поверхности порошков тантала, полученного восстановлением танталата $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, со снижением температуры процесса от 680 до 570°C, являются изменения в пористой структуре восстановленных частиц оксида. С уменьшением температуры восстановления снижается концентрация магния в парах. Соответственно, уменьшается локальная температура в зоне реакции

Таблица 2. Состав порошков, рассчитанный на основании данных термического анализа

Порошок	Прекурсор	t , °C	S , м ² /г	Содержание, мас. %		
				Ta	Ta ₂ O ₅	O
1	Ta ₂ O ₅	830	10	81.3	18.7	3.4
2		540	59	26.3	73.7	13.3
3		830	53	31.2	68.8	12.5
4	Mg ₄ Ta ₂ O ₉	830	75	25.5	74.5	13.7
5		680	28	7.1	92.9	16.8

восстановления, что в сочетании с замедлением диффузионных процессов, протекающих после прохождения фронта реакции, приводит к образованию более тонкой полосчатой структуры перемежающихся слоев оксида магния и металла. Такой структуре должен соответствовать рост удельной поверхности порошка. Действительно, увеличение содержания поверхностного оксида с 74.5 до 92.9% при снижении температуры восстановления Mg₄Ta₂O₉ с 830 до 680°C отвечает увеличению удельной поверхности металлической фазы в продукте восстановления. Одновременно со снижением температуры уменьшается размер пор, образовавшихся после выщелачивания оксида магния. Размеры пор уменьшаются настолько, что большинство их заполнено естественным оксидом. В результате уменьшается измеренная удельная поверхность.

Порошки, полученные восстановлением Ta₂O₅, характеризуются в целом более крупнопористой структурой. Снижение температуры восстановления привело к увеличению количества пор меньших, но не достигших критического размеров и, соответственно, к значительному росту удельной поверхности. Пористая структура такого порошка идентична структуре порошка, полученного восстановлением Mg₄Ta₂O₉ при 830°C. Об этом свидетельствует соотношение между удельной поверхностью и содержанием оксидной фазы в порошках. В порошке, полученном восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C, с удельной поверхностью 59 м²/г содержание естественного оксида составило 73.7% (порошок 2, табл. 2). Эти параметры соответствуют порошкам, полученным восстановлением Mg₄Ta₂O₉ при температуре 830°C (порошки 3 и 4, табл. 2), с удельной поверхностью 53 и 75 м²/г, содержание естественного оксида в них составило 68.8 и 74.5% соответственно [30]. В то же время пористая структура порошка, полученного восстановлением Mg₄Ta₂O₉, такова, что подавляющее количество пор заполнено естественным оксидом Ta₂O₅. Его содержание достигает 93 мас. %, а объем свободных пор уменьшился до 0.04 см³/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс восстановления оксидных соединений тантала парами магния в интервале 540–680°C. Проанализированы изменения в пористой структуре полученных порошков.

Замедление диффузионных процессов, обусловленное снижением температуры восстановления, приводит к образованию более тонкой полосчатой структуры восстановленной частицы оксида. Это выражается в увеличении количества и объема пор, размеры которых менее 5 нм. В соответствии с этим должна увеличиться удельная поверхность порошков тантала. Восстановлением Ta₂O₅ при температуре 540°C получен порошок тантала с удельной поверхностью 59 м²/г, которая в 4–5 раз превышает удельную поверхность порошков, полученных ранее при температуре 800–830°C [24, 30].

С другой стороны, при восстановлении танталата Mg₄Ta₂O₉ образуется настолько тонкая полосчатая структура, что большинство образовавшихся после выщелачивания оксида магния пор целиком заполняется слоем естественного оксида Ta₂O₅, растущего на поверхности металла. При этом значительная часть металла уходит на образование этого оксида. Количество пор таких размеров со снижением температуры восстановления увеличивается, а удельная поверхность порошков уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zednicek T.* Tantalum Capacitors: Current Trends and Potentials Future // T.I.C. Bull. 2019. № 176. P. 15–21.
2. *Freeman Y.* Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. N.Y.: Springer, 2018. 120 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2
3. *Stratton P., Anderson J., Baylis R.* The Changing Face of Tantalum // T.I.C. Bull. 2018. № 172. P. 16–21.
4. *Millman W., Huntington D.* Tantalum Capacitors Bring Micro-Miniaturisation to Electronic Devices // Proc. CARTS Asia. Taipei 2006. P. 9–18.
5. *Bergman R.M., Mosheim Ch.E.* Tantalum Powder Process: US Patent. 4684399. 1987.

6. *Purushotham Y., Balaji T., Kumar A. et al.* Chemical and Physical Properties of Tantalum Powder // *Mod. Phys Lett. B.* 2001. V. 15. № 20. P. 867–871. <https://doi.org/10.1142/S0217984901002622>
7. *Cho S.W., Shim G., Park J.S. et al.* Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process // *Met. Mater. Int.* 2006. V. 12. № 1. P. 51–56. <https://doi.org/10.1007/BF03027523>
8. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю. и др.* Получение танталовых конденсаторных порошков с высокоразвитой поверхностью // *Хим. технология.* 2007. Т. 8. № 2. С. 62–65.
9. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.* Исследования по технологии высокоемких танталовых конденсаторных порошков // *Цв. металлы.* 2011. № 11. С. 30–35.
10. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
11. *Небера А.Л., Лизунов А.В., Семенов А.А.* Танталовые порошки с нанокристаллической структурой: получение, свойства, перспективы использования // *Композиты и наноструктуры.* 2015. Т. 7. № 3. С. 121–126.
12. *Barr J.L., Axelbaum R.L., Macias M.E.* Processing Salt-Encapsulated Tantalum Nanoparticles for High Purity, Ultra High Surface Area Applications // *J. Nanopart. Res.* 2006. V. 8. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-8336-2>
13. *Park K.Y., Kim H.J., Suh Y.J.* Preparation of Tantalum Nanopowders through Hydrogen Reduction of TaCl₅ Vapor // *Powder Technol.* 2007. V. 172. № 3. P. 144–148. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.11.011>
14. *Blagoveshenskiy Y.V., Isaeva N.V., Melnik Y.I., Blagoveshenskaia N.V.* Tantalum and Niobium Nanopowders for Nanoporous Material Creation // *Rare Met.* 2009. V. 28. Spec. Iss. Oct. P. 646–649.
15. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // *ЖПХ.* 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
16. *Nersisyan H.H., Lee J.H., Lee S.I., Won C.W.* The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame.* 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
17. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Магнийтермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы.* 2010. № 3. С. 18–23.
18. *Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I.* Tantalum Network Nanoparticles from a Ta₂O₅ + kMg System by Liquid Magnesium Controlled Combustion // *Combust. Flame.* 2020. V. 219. September. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
19. *Ryu H.S., Nersisyan H.H., Park K.T., Lee J.H.* Porous Tantalum Network Structures Exhibiting High Electrochemical Performance as Capacitors // *J. Energy Storage.* 2021. V. 34. February. 102222. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102222>
20. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.* Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Patent. 6171363. 2001.
21. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // *CARTS Europe 2004: 18th Ann. Passive Components Conf.* 2004. P. 5–8.
22. *Haas H., Schnitter Ch.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proc. EMC.* 2005. P. 1–8.
23. *Haas H., Schnitter Ch., Sato N.* Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Europe 2008 Helsinki,* 2008. P. 157–167.
24. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнийтермическим восстановлением танталатов // *Металлы.* 2015. № 4. С. 93–97.
25. *Hwang S.M., Wang, J.P., Lee D.W.* Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals.* 2019. V. 9. № 2. P. 205–207. <https://doi.org/10.3390/MET9020205>
26. *Hwang S.M., Park S.J., Wang J.P. et al.* Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. November. 105620. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105620>
27. *Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S.* Production of Tantalum Powder by Magnesiumthermic Reduction of Feed Preform // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. № 12. P. 2646–2653. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2646>
28. *Yuan B., Okabe T.H.* Production of Fine Tantalum Powder by Preform Reduction Process Using Mg–Ag Alloy Reductant // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 443. № 1–2. P. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.004>
29. *Müller R., Bobeth M., Brumm H., et al.* Kinetics of Nanoscale Structure Development During Mg-vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145. <https://doi.org/10.3139/146.101567>
30. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* Порошки тантала с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504. <https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>
31. *Розенберг Л.А., Штельман С.В.* Состояние кислорода в танталовых порошках // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1985. № 4. С. 163–164.