

УДК 669.054:669.27/29

Г.О. Колобов ⁽¹⁾, професор, к.т.н.Т.М. Нестеренко ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.В.В. Павлов ⁽²⁾, гол. інженер, к.т.н.Ю.В. Мосейко ⁽¹⁾, доцент, к.п.н.Г.В. Карпенко ⁽¹⁾, асистент

ТЕХНОЛОГІЇ РАФІНУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ РІДКІСНИХ МЕТАЛІВ V ГРУПИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ

⁽¹⁾ Запорізька державна інженерна академія,⁽²⁾ Запорізький металургійний дослідно-промисловий завод ДП «Інститут титану»

Рассмотрены технологии рафинирования тугоплавких редких металлов V группы периодической системы элементов: ванадия, ниобия и тантала. Методы очистки ванадия и тантала от примесей изложены кратко со ссылками на работы, где данные методы рассмотрены с достаточной полнотой. Технологии рафинирования ниобия проанализированы подробно с указанием технологических параметров отдельных операций и оценкой эффективности технологии в целом, при этом рассмотрены методы электролитического и йодидного рафинирования, электронно-лучевая плавка, зонная перекристаллизация с получением монокристаллов и комбинированные методы, позволяющие получить ниобий максимально высокой степени чистоты для специальных целей.

Ключевые слова: ванадий, ниобий, тантал, электролитическое и йодидное рафинирование, электронно-лучевая и зонная плавки, электроперенос, распыляемые мишени

Розглянуто технології рафінування тугоплавких рідкісних металів V групи періодичної системи елементів: ванадію, ніобію та танталу. Методи очищення ванадію та танталу від домішок викладено коротко з посиланням на роботи, де такі методи розглянуто з достатньою повнотою. Технології рафінування ніобію проаналізовано детально з наданням технологічних параметрів окремих операцій й оцінкою ефективності технології у цілому, при цьому розглянуто методи електролітичного та йодидного рафінування, електронно-променевого плавлення, зонна перекристалізація з одержанням монокристалів і комбіновані методи, що дозволяють одержувати ніобій максимально високого ступеня чистоти для спеціальних цілей.

Ключові слова: ванадій, ніобій, тантал, електролітичне та йодидне рафінування, електронно-променевого та зонне плавлення, електроперенесення, розпилені мішені

There are considered technologies of affinage for refractory rare metals of V group for the periodic system of elements: vanadium, niobium and tantalum. The methods of cleaning for vanadium and tantalum from impurities are expounded briefly with references on works, where these methods are considered with sufficient plenitude. Technologies of affinage for niobium are analyzed in detail with pointing of technological parameters of separate operations and estimation of technology efficiency on the whole, the methods of electrolytic and iodide affinages, cathode-ray melting, floating-zone refining with the receipt of monocrystals and combined methods, allowing to get niobium of maximally high degree of cleanness for the special aims, have been considered.

Keywords: vanadium, niobium, tantalum, electrolytic and iodide affinage, cathode-ray and zone melting, electrotransfer, sprayed targets

Ванадій. Всі методи очищення ванадію від домішок поділяють на попередні та методи глибокого очищення. До попередніх методів відносять електролітичне рафінування у розплавлених солях та електронно-променевого плавлення. Електролітичне рафінування застосовують для очищення як чорного ванадію, так і відходів ванадієвих сплавів. Електронно-променевого плавлення зазвичай передують іншим методам, що використовують для одержання високочистого ванадію, до яких належать вакуумна дистиляція,

зонне плавлення та електроперенесення [1].

Зонне плавлення забезпечує видалення домішок як за механізмом зонної перекристалізації, так і шляхом випаровування з поверхні розпавленої зони. Як початкові матеріали слід використовувати матеріали після їх попереднього рафінування методами, що виконують очищення від домішок, які важко видаляються під час зонного плавлення. Ефективне очищення ванадію, ніобію та танталу від домішок впровадження (водню, азоту та кисню) методом зонного плавлення з електронно-променевим нагріванням потребує проведення процесу в надвисокому ва-

куумі ($1 \cdot 10^{-6}$ Па), якого забезпечують «безолизовими» засобами відкачування. Для одержання зазначених металів вищого ступеня чистоти рекомендується після зонного плавлення виконувати фінішне очищення від газових і газотвірних домішок: для ванадію – електроперенесенням, для ніобію та танталу – високотемпературним надвисоковакуумним ($1 \cdot 10^{-8}$ Па) відпалюванням. Використання такої комплексної технології рафінування дозволяє одержувати ванадій, ніобій і тантал рекордного ступеня чистоти [2].

Ефективність очищення ванадію електронно-променевим зонним плавленням ілюструється наступним: після трьох проходів зони вміст домішок у ванадії становить, млн.⁻¹: кисню – 20; вуглецю – 13; кремнію – 10; азоту – 5, заліза – 3; вольфраму – 2; водню – 1, танталу – 0,5.

Ніобій. Металевий ніобій технічної чистоти одержують методами метало- або карботермічного відновлення його пентаоксиду. Чистота ніобію є критичним чинником у прогресі виробництва високочастотних (що працюють у НВЧ діапазоні хвиль) надпровідних резонаторів для прискорювачів. У високочистому ніобії вміст домішок, які найбільш важко видаляються, – танталу, вольфраму, вуглецю, кисню, азоту, водню – повинно складати близько $1 \cdot 10^{-5}$ %. Для одержання високочистого ніобію використовують комплекс методів, що передбачає електролітичне та йодидне рафінування, вакуумну дистиляцію, електронно-променеве та зонне плавлення, а також високовакуумне відпалювання. Ніобій надвисокої чистоти може бути одержаним шляхом плавлення у струмені водневої плазми або методом твердофазного електролізу (електроперенесенням).

Електролітичне та йодидне рафінування. Під час одержання тугоплавких рідкісних металів високої чистоти практично обов'язковим процесом є електролітичне рафінування у розплавлених солях [3]. Стосовно тугоплавких рідкісних металів IV і V груп (у тому числі, ніобію та танталу) метод електролітичного рафінування у розплавлених солях служить найбільш ефективним під час очищення їх від металів VI групи, зокрема вольфраму та молібдену. Одночасно відбувається глибоке очищення від домішок впровадження, які найбільш важко вилучати з тугоплавких металів. У дослідних партіях танталу та ніобію, одержаних в ІХТРЕМС КНЦ РАН [4], вміст більшості домішок є нижчим, ніж в аналогічній продукції світових лідерів виробництва порошків і розпиленних мішеней.

Інститутом ДІРЕДМЕТ (Російська Федера-

ція) розроблено технологію та сконструйовано електролізери для рафінування ніобію алюмо- й карботермічного відновлення та промислових відходів ніобієвих сплавів у хлоридно-фторидних електролітах складу $K_2NbF_7-NaF-KCl-NaCl$ [5-7]. Така технологія рафінування припускає виконання процесу під надлишковим тиском очищеного аргону або гелію ($1 \dots 2$ МПа) в герметичному електролізері за сили струму до 3,0 кА. Температура електролізу – 973... 1273 К, робоча концентрація іонів Nb^{4+} в електроліті – 6...8 %, катодна щільність струму – 0,3...0,5 А/см², анодна ~ 0,1 А/см². Вихід за струмом сягає 100 %, тривалість одиничного циклу електролізу складає 6...8 год., ступінь виробітку анодного матеріалу – 80...85 %. Для електролітичного рафінування алюмотермічного ніобію його необхідно заздалегідь піддати електронно-променевому переплавленню, що дозволяє понизити вміст алюмінію в ньому до 0,1...0,5 % [5].

За одноразовим рафінуванням одержують ніобієвий порошок, де вміст контрольованих домішок складає, % (не більше ніж): алюміній, вольфрам, молібден, цирконій, азот, водень, вуглець – 0,01; калій, натрій фтор – 0,02; кремній – 0,03; нікель, титан – 0,07; тантал – 0,10; кисень – 0,30.

Високочистий ніобієвий порошок, одержаний після подвійного рафінування, містить наступну кількість домішок, %: цирконій, гафній, реній ($1 \cdot 10^{-6}$); вольфрам, молібден, титан, кремній, алюміній ~ $1 \cdot 10^{-5}$; тантал, вуглець, азот, мідь ~ $1 \cdot 10^{-4}$; залізо ~ 0,001...0,030; кисень ~ 0,002...0,020. Такі порошки можуть бути використаними під час виготовлення мішеней для магнетронного розпилення [6].

Для одержання надпровідних сплавів на основі ніобію використовують метал з відносним питомим електричним опором (співвідношення електричного опору за кімнатної температури та за температури рідкого гелію) $RRR = 1000 \dots 2000$. В цьому разі електролітичне рафінування, яке проводять у дві-три послідовні стадії, входить до комплексного процесу очищення металу в поєднанні з проміжною операцією електронно-променевого плавлення у печі, яку обладнано високовакуумною системою «безолизового» відкачування. Така технологія забезпечила можливість одержання ніобієвої продукції (порошків, зливків і напівфабрикатів) із вмістом суми газових і газотвірних домішок (азоту, кисню, водню, вуглецю) не більше ніж 10 ppm і металевих домішок на рівні 10 ppm [7]. Ще вищу чистоту ніобію (вміст домішок танталу, вольф-

раму, вуглецю, азоту, кисню, водню складає $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ %) досягають шляхом використання комплексних методів, які включають електролітичне рафінування, вакуумну дистиляцію, електронно-променеве плавлення, високовакуумне відпалювання. Метал такої якості використовують у виробництві НВЧ надпровідних резонаторів для прискорювачів.

Електролітичне рафінування ніобію може бути здійсненим і в хлоридних розплавах (система $Nb-Nb(Cl)_n-(Na-K)Cl_{екв}$) [8].

Ніобій досить високої чистоти (99,5 %) було одержано за допомогою електророзкислення пентаоксиду ніобію (Nb_2O_5) у розплавлених солях (різновид процесу FFC Cambridge Process) [9]. Процес електрохімічного відновлення Nb_2O_5 вивчали в розплаві $CaCl_2-NaCl$ з анодом із графіту та катодом із спеченого Nb_2O_5 . Було встановлено, що зазначений процес відновлення проходить ступінчасто за нижченаведеною схемою: $Nb_2O_5 \Rightarrow NbO_2 \Rightarrow NbO \Rightarrow Nb_{мет}$ та протікає від поверхні катода углиб його.

Для одержання високочистого ніобію використовують також йодидне рафінування. У роботі [10] йодидному рафінуванню піддавали чорновий ніобій з наступним вмістом домішок, $\% \cdot 10^{-4}$: тантал – 2000; кисень – 200; вуглець – 100; алюміній і вольфрам – 30; залізо та кремній – 20; цирконій, хром, молібден, водень – 10; Процес відбувається за нижченаведеною схемою: $Nb_{чорн} \Rightarrow NbO_5 \Rightarrow NbO_3 \Rightarrow Nb_{чист}$. Кінцевий продукт містить, $\% \cdot 10^{-4}$: вуглець – 25; кисень – 15; тантал – 6; водень – 1; залізо, алюміній, кремній, вольфрам, цирконій, хром, молібден ~ 1 (кожного окремо).

Електронно-променеве та зонне плавлення. Технологію електронно-променевого плавлення чорнового ніобію розроблено інститутом ДІРЕДМЕТ [11,12] і Чепецьким механічним заводом [13,14]. Технологія, яка впроваджена на Іртишському та Донецькому хіміко-металургійних заводах [11], містить алюмотермічне відновлення пентаоксиду ніобію з одержанням сплаву «ніобій-(8...10 %) алюміній» з низьким вмістом кисню, а також первинне рафінування цього сплаву від алюмінію та кисню у спеціальній електронно-променевої печі з горизонтальним кристалізатором. Фінішне рафінування сплаву здійснюють в електронно-променевих печах звичайного типу з вертикальним кристалізатором. Вихід ніобію на операціях відновлення та первинного рафінування становить, відповідно, 99,0 і 98,5

%. Сублимати первинного та фінішного рафінування використовують у виробництві феронію.

Інститутом ДІРЕДМЕТ (Російська Федерація) також розроблено технологію та обладнання для одержання ніобію, танталу та титану ультрависокої чистоти шляхом поєднання методів електролітичного рафінування початкових металів у сольових розплавах і наступного електронно-променевого плавлення у «безоливовому» вакуумі [12].

У патенті Російської Федерації № 2137857 [13] запропоновано спосіб одержання чистого ніобію, який передбачає відновне плавлення пентаоксиду ніобію з алюмінієм або кальцієм і наступне багатократне електронно-променеве рафінуєчє переплавлення. Перед електронно-променевим переплавленням зливки чорнового ніобію піддають вакуумному прожаренню в індукційній печі за температури, що перевищує температуру плавлення шлаку на 100...150 градусів, і залишковим тиском до 0,4 кПа з наступним охолодженням зливок також під вакуумом. Під час прожарення покращується якість поверхні зливок і відбувається часткова дегазація металу. Як додаткова сировина під час відновного плавлення пентаоксиду ніобію можуть бути використані сублимати (у неокисленому вигляді) від другого та наступних електронно-променевих переплавлень у кількості до 4,5 % від маси пентаоксиду ніобію [14].

За електролізом K_2NbF_7 , $NbCl_5$ або Nb_2O_5 одержують ніобій у вигляді порошку. Для доведення порошку до високочистого стану його піддають водневій дегазації, пресуванню в штабіки та спіканню, а потім електронно-променевому або електронно-променевому зонному плавленню. В результаті одержують ніобій чистотою 99,9 % з концентрацією домішок, млн.⁻¹: кисень – 70...3800; вуглець – 20...180; азот – 10...170; тантал – 90; вольфрам – 15...40; залізо – 3...58; титан – 8...45; водень ~ 10 ; алюміній – 2...7; кремній – 3.

Вважається, що рівень очищення від домішок тугоплавких рідкісних металів шляхом електронно-променевого плавлення складає порядок частин на 1 млн. ($1 \cdot 10^{-4}$ %). Спосіб рафінування ніобію багатократним електронно-променевим переплавленням у кристалізатор з витягуванням зливка і електромагнітним перемішуванням розплаву запропоновано у патенті Російської Федерації № 2114928 [15]. Щонайменше, одне з переплавлень, за винятком останнього, здійснюють послідовним наплавленням порцій металу, кожну з яких після наплавлення

піддають витримці з одночасною дією електронного променя й електромагнітного перемішування, а після досягнення заданого ступеня рафінування металу здійснюють наплавлення наступної порції. Висота порції, яку наплавають, становить 10... 25 % від діаметра кристалізатора, тривалість витримки кожної порції – не менше 3 хвилини, а питома потужність електронного променя у період витримки складає $(0,5...1,5) \cdot 10^{-4}$ кВт/м² поперечного перерізу кристалізатора. Спосіб дозволяє забезпечити високий ступінь очищення й однорідність металу.

У роботах ННЦ ХФТІ початковим матеріалом для електронно-променевого переплавлення служить ніобій, одержаний кальцієтермічним відновленням його пентаоксиду. Здійснення відпалювання в атмосфері кисню, а потім у надвисокому вакуумі, дозволяє одержувати метал з відносним електричним опором $R(300\text{ K})/R(4,2\text{ K}) = 2500$ [16]. Метал з відносним електричним опором, що дорівнює 12000 було одержано методом зонного плавлення ніобію після водневого відновлення його пентаоксиду.

Спосіб одержання зливок ніобію з високою однорідністю за вмістом домішкових елементів і рівнем механічних властивостей [17] передбачає такі операції: стоплення заготовки у проміжну ємність, накопичування та рафінувальну витримку порції розплаву в ній під дією електронного променя з наступним зливанням порції розплаву в кристалізатор, де підтримують рідку ванну за рахунок обігрівання поверхні розплаву електронним променем, а також витягування зливка, що формують у кристалізаторі.

У патенті Російської Федерації № 2247164 [18] запропоновано спосіб одержання зливок ніобію високої чистоти з регламентованим рівнем електрофізичних властивостей, якого вживають у фізико-енергетичних установках, що працюють з використанням явища низькотемпературної надпровідності. Запропонований спосіб включає електронно-променево переплавлення ніобієвої витрачуваної заготовки, при цьому для одержання зливок ніобію із заданим (у інтервалі 200...500) значенням співвідношення питомого електричного опору за температури 293 і 9,2 К як матеріал витрачуваної заготовки використовують ніобій сорту НБ-1 з рівномірно розподіленим в нім ніобієм, одержаним йодидним рафінуванням. Відношення мас ніобію сорту НБ-1 і ніобію, одержаного йодидним рафінуванням, визначають із співвідношення питомого електричного опору за температури 293 і 9,2 К.

Цими ж авторами розроблено розрахункову

методику оцінки швидкості рафінування ніобію від кисню для безперервного багатоступінчастого процесу електронно-променевого переплавлення із застосуванням моделі ідеального перемішування на кожному ступені у припущенні про лімітуючу стадію процесу десорбції молекул монооксиду ніобію NbO з поверхні «розплав-вакуум» [19]. Методика враховує термодинаміку взаємодії у розплаві ніобію з киснем, парціальний тиск кисню у паровій фазі над розплавом і вигар ніобію. Процес електронно-променевого переплавлення за парціального тиску кисню над розплавом менше ніж $2,67 \cdot 10^{-3}$ Па дозволяє понизити вміст кисню до значення $\leq 0,006$ % мас., тобто одержати ніобій, придатний для виробництва надпровідників з НВ, яке не перевищує 490 Н/мм².

Плавлення в електронно-променевої печі дозволяє вилучити з ніобію домішки, які мають низьку температуру плавлення та високий тиск пари. Подальше підвищення чистоти досягають шляхом електролітичного рафінування ніобію в сольовому розплаві евтектичного складу: $LiF-NaF-KF-16\% K_2NbF_7$ (температура – $973...1298$ К, щільність струму – $0,4$ А/мм²).

Під час виробництва деталей, які використовують в аерокосмічній промисловості, застосовують монокристалічний ніобій, що одержують методом електронно-променевого безтигельного зонного плавлення ніобію, якого електролітично осаджено. При цьому знижується вміст у ніобії таких домішок, як кремній, залізо, мідь, калій та алюміній. Одержані монокристали піддають термообробці.

Так само (електролітичне рафінування у фторидному розплаві евтектичного складу, електронно-променево безтигельне зонне плавлення, відпалювання та термообробка у надглибокому вакуумі) у Німеччині одержують високочистий ніобій для цілей дозиметрії швидких нейтронів.

Розпилені мішені є порівняно новою та перспективною галуззю використання високочистих тугоплавких рідкісних металів (ніобію, танталу, молібдену та титану). Вони застосовуються для вакуумного напилення в мікроелектроніці. Найбільш шкідливими домішками у металах для розпиленних мішеней є радіоактивні елементи, мобільні іони, важкі метали та газові домішки. Фірма «Goodfellow» (США) випускає розпилені мішені у вигляді дисків з ніобію товщиною $3,0$ мм і діаметром від $62,0$ до $203,2$ мм, а також

дисків з молібдену товщиною 6,0 мм і такого ж діаметра.

Ніобій для магнетронного напилення повинен містити не більше ніж 50 млн.⁻¹ домішок металів і не більше ніж 400 млн.⁻¹ неметалевих домішок (кисню, азоту та вуглецю). Метод одержання ніобію такої чистоти (99,99 %, 99,999 % або вище), який має добре рекристалізовані зерна із середнім розміром менше ніж 150 мкм і первинну текстуру типу (111) за товщиною металу, запропоновано у патенті США № 6863750 [20]. Для одержання такого металу необхідно виконати цілу низку послідовних деформаційних і термічних обробок початкового металевого ніобію.

У інституті ДПРЕДМЕТ створено технологію й апаратуру, які забезпечують одержання плоских, прямокутних і круглих зливків ніобію, танталу, молібдену та титану високої чистоти електронно-променевим плавленням у «безоливовому» вакуумі з низьким вмістом газових і газотвірних домішок (водню, кисню, азоту та вуглецю), а також лужних і лужноземельних металів. З таких зливків одержано мішені із сумарним вмістом домішок 0,003...0,005 % мас. – для ніобію, танталу і молібдену та вмістом домішок 0,04... 0,045 % мас. – для титану [21].

Тантал. Найбільш шкідливими домішками, що негативно впливають на механічні властивості танталу та його сплавів, є домішки, які утворюють тверді розчини впровадження: кисень, азот, водень і вуглець. Для розкислювання танталу та танталового скрапу може бути застосований вуглецевий відновник, причому кількість вуглецю, що вводять до шихти, має бути більше ніж 90 % від стехіометричного з розрахунку на утворення монооксиду вуглецю (CO). Також для глибокого очищення металевого танталу від домішок кисню та вуглецю використовують плазмове переплавлення у гелієво-водневій суміші He + (3...6 %) H₂. Зниження вмісту кисню, а та-

кож натрію, калію та фтору в танталових конденсаторних порошках, має бути досягнутим шляхом їх термообробки за наявності металів-розкислювачів, які характеризуються високим тиском пари, наприклад магнію.

Електролітичне рафінування танталу в розплавлених солях є найефективнішим під час очищення його від домішок вольфраму та молібдену. Одночасно відбувається глибоке очищення від домішок впровадження, які найбільш важко вилучати з тугоплавких рідкісних металів.

Рафінування танталу вакуумним електронно-променевим плавленням знижує вміст більшості металевих домішок на один-два порядки, при цьому помітно знижується і вміст домішок впровадження.

Для підвищення ефективності рафінування й одержання монокристалічного танталу використовують безтигельне зонне плавлення у надвисокому вакуумі та контрольованих активних середовищах, а також зонне плавлення у поєднанні з електроперенесенням. Так, монокристали танталу, одержані у контрольованому середовищі кисню, мають чистоту 99,999 % мас. [16]. Для виконання зонного плавлення танталу потрібним є його попереднє очищення від домішок вуглецю, кремнію, ніобію, молібдену та вольфраму. Після зонного плавлення здійснюють завершальне очищення танталу від газових і газотвірних домішок, наприклад шляхом високо-температурного та надвисоковакуумного відпалювання. Твердофазний електроліз (електроперенесення або електротранспорт) дозволяє понизити вміст кисню у танталі від 0,4 до 0,004 % ат. Вищеописані технології детальніше розглянуто в оглядовій роботі [22].

Висновки. Виконано розгляд методів рафінування тугоплавких рідкісних металів V групи періодичної системи, зокрема ванадію, ніобію та танталу.

Бібліографічний список

1. Колобов, Г. А. Рафинирование черного ванадия и отходов ванадиевых сплавов [Текст] / Г. А. Колобов, И. Е. Лукошников, В. В. Павлов // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗДІА, 2012. – Вип. 2(27). – С. 64-70. – Библиогр.: с. 69-70.*
2. Ажажа, В. М. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия и тантала [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // *Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра: матер. междунар. научн.-техн. конф. – Киев : ИВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 220-225. – Библиогр.: с. 225.*
3. Колобов, Г. А. Вторичный ниобий (сообщение 2). Часть 1. Электролитическое рафинирование ниобийсодержащих металлических отходов [Текст] / Г. А. Колобов, А. В. Елютин // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗДІА, 2011. – Вип. 23. – С. 68-78. – Библиогр.: с. 77-78.*
4. Маслов, В. П. Электролитическое нанесение покрытий и электролитическое рафинирование редких металлов в солевых расплавах [Текст] / В. П. Маслов, Е. Г. Поляков, Л. П. Полякова, П. Т. Стангрит // *Цветные*

- металлы. – 2000. – № 10. – С. 66-70. – Библиогр.: с. 70.
5. **Елютин, А. В.** Электролитическое рафинирование ниобия и тантала в хлоридно-фторидных расплавах [Текст] / А. В. Елютин, В. Е. Карцев, Ф. В. Ковалев // Цветные металлы. – 1996. – № 2. – С. 47-54. – Библиогр.: с. 53-54.
 6. **Елизарова, И. Р.** Электрорафинирование редких металлов с получением их порошков [Текст] / И. Р. Елизарова, О. В. Макарова // Редкие металлы и порошковая металлургия : тез. докл. всерос. научн.-практич. конф., 3-5 дек. 2001 г. – М. : МИСиС, 2001. – С. 18.
 7. **Вороненко, Л. И.** Получение ниобия высокой чистоты методами электролитического рафинирования с растворимым анодом и электронно-лучевой плавки [Текст] / Л. И. Вороненко, А. В. Елютин, К. С. Ковалев, Ф. В. Ковалев // Редкоземельные металлы : переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе : тез. докл. междунар. конф. 11-15 сент. 1995 г. – Красноярск, 1995. – С. 153-154.
 8. **Мухаммадеев, А. С.** Электролитическое рафинирование ниобия в хлоридных расплавах [Текст] : автореф. дисс. ... канд. хим. наук / А. С. Мухаммадеев. – УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2004. – 23 с.
 9. **Xie, Dahai.** Исследования по получению ниобия посредством электрораскисления пятиоксида в расплавленных солях [Текст] / Dahai Xie, Xingqing Wang, Fayun Chen // Shanhai Metals. – 2001. – No 2. – P. 23-27. – Библиогр.: с. 25.
 10. **Сато, Н.** Галогенотермические процессы с участием ниобия и их применение для его очистки [Текст] / Н. Сато // Kinzoku=Metal and Technol. – 2002. – Vol. 72, No 3. – P. 238-241. – Библиогр.: с. 241.
 11. **Елютин, А. В.** Получение ниобия методом алюмотермического восстановления и электронно-лучевой плавки в печах с горизонтальным кристаллизатором [Текст] / А. В. Елютин // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе : тез. докл. междунар. конф. 11-15 сент. 1995 г. – Красноярск, 1995. – С. 151-152.
 12. **Елютин, А. В.** Получение, применение и свойства ниобия, тантала, титана, кобальта, никеля высокой чистоты и сплавов на их основе [Текст] / А. В. Елютин, Л. И. Вороненко, Л. И. Грибченков, Л. В. Федулаева // МЕТ: металлургия, оборудование, инструмент. – 2004. – С. 42.
 13. **Пат. 2137857 Российская Федерация, МПК⁶ С 22 В 34/24.** Способ получения чистого ниобия [Текст] / Ю. С. Афонин, М. М. Веселков, А. В. Усламин, В. В. Швыденко ; заявитель и патентообладатель ОАО «ЧМЗ». – № 98108005/2. Заявл. 28.04.1998 ; опубл. 20.09.1999.
 14. **Пат. 2245384 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 34/24, 5/04.** Способ получения чистого ниобия [Текст] / Ю. С. Афонин, М. М. Веселков, А. В. Усламин и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО «ЧМЗ». – № 20031149/74/02. Заявл. 20.05.2003 ; опубл. 27.01.2005.
 15. **Пат. 2114928 Российская Федерация, МПК⁶ С 22 В 34/24.** Способ рафинирования ниобия [Текст] / Ю. С. Афонин, А. И. Грабко, В. А. Дробышев и др. ; заявитель и патентообладатель ОАО «ЧМЗ». – № 97120758/02 ; заявл. 23.12.1997 ; опубл. 10.07.1998. Бюл. №19.
 16. **Ажажа, В. М.** Получение высокочистых металлов (Sc, Ti, Fe, Hf, Cu, V, Nb, Ta) [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра: матер. междунар. научн.-техн. конф. – Киев: ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 79-84. – Библиогр.: с. 84.
 17. **Пат. 2238982 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 9/22.** Способ получения ниобиевых слитков [Текст] / В. А. Дробышев, В. С. Зурабов, Ю. И. Чистов и др. ; заявители и патентообладатели ФГУП «ВНИИНМ», ОАО «ЧМЗ». – № 2003106728/02 ; заявл. 11.03.2003 ; опубл. 27.10.2004.
 18. **Пат. 2247164 Российская Федерация, МПК⁷ С 22 В 34/24.** Способ получения слитков ниобия высокой чистоты с регламентированным уровнем электрофизических свойств [Текст] / В. А. Дробышев, А. Е. Воробьева, В. С. Зурабов др. ; заявители и патентообладатели ФГУП «ВНИИНМ», ОАО «ЧМЗ». – № 2003106726/02 ; заявл. 11.03.2003 ; опубл. 27.02.2005.
 19. **Зурабов, В. С.** Кинетические особенности рафинирования ниобия от кислорода при электронно-лучевом переплаве [Текст] / В. С. Зурабов, В. А. Дробышев, М. В. Кравцова и др. // Электрометаллургия. – 2006. – № 1. – С. 16-20. – Библиогр.: с. 20.
 20. **Pat. 6863750 USA, МПК⁷ С 22 С 30/00.** High purity niobium and products containing the same, and methods of making the same [Text] / Michaluk C.A., L.E. Huber. Cabot Corp. – N 09/861879; заявл. 21.05.2001; опубл. 08.03.2005 ; НПК 148/668.
 21. **Елютин, А. В.** Тугоплавкие редкие металлы – распыляемые мишени для микроэлектроники [Текст] / А. В. Елютин, Л. И. Вороненко, О. Ю. Пасечник // Цветные металлы. – 1992. – № 4. – С. 51-54. – Библиогр.: с. 54.
 22. **Колобов, Г. А.** Рафинирование танталовых металлических отходов [Текст] / Г. А. Колобов, А. В. Елютин // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗДІА, 2012. – Вип. 1(26). – С. 71-75. – Библиогр.: с. 75.