

## MR 및 EMR제조공정에 따른 탄탈륨분말 특성

박형호 · 윤재식<sup>a,\*</sup> · 배인성<sup>b</sup> · 김양수<sup>a</sup> · 윤동주<sup>c</sup> · 원대희<sup>c</sup> · 김병일<sup>d</sup>  
전북대학교 재료금속공학과, <sup>a</sup>한국기초과학지원연구원, <sup>b</sup>주식회사 픽슨  
<sup>c</sup>순천대학교 산학협력중심대학, <sup>d</sup>순천대학교 재료금속공학과

## Characteristics of Tantalum Powder Manufactured by the MR and EMR Process

Hyeoung Ho Park, Jae Sik Yoon<sup>a,\*</sup>, In Sung Bae<sup>b</sup>, Yang Soo Kim<sup>a</sup>,  
Dong Ju Yoon<sup>c</sup>, Dae Hee Won<sup>c</sup> and Byung Il Kim<sup>d</sup>

Material science and Metallurgical Engineering, Chonbuk University, Chonbuk 561-756, Korea

<sup>a</sup>Korea Basic Science Institute, Sunchon 540-742, Korea

<sup>b</sup>Fixon inc. Kwangyang 545-833, Korea

<sup>c</sup>Fostering project corps of industrial - academic cooperation centered university  
Sunchon University, Sunchon 540-742, Korea

<sup>d</sup>Material Science and Metallurgical Engineering, Sunchon University, Sunchon 540-742, Korea

(Received May 7, 2007; Accepted June 2, 2007)

**Abstract** In the metallothermic reduction (MR) process used to obtain tantalum powder in one batch, it is difficult to control the morphology and location of the tantalum deposits. On the other hand, an electronically mediated reaction (EMR) process is capable of overcoming this difficulty. The effect of using  $K_2TaF_7$  as the raw material and sodium as the reducing agent on the characteristics of tantalum powder are investigated. As the temperature of the reduction varied from 1023K to 1223K, the powder particles obtained with MR were relatively large ( $\sim 34 \mu m$ ), while those prepared via EMR were of uniform ( $13 \mu m$ ). In the MR process, the Ta powder recovery rate increased from 37% to 83% at 1123K in contrast with EMR process.

**Keywords** : Tantalum powder, Metallothermic reduction, Electronically mediated reaction, Particle size

### 1. 서 론

탄탈륨 소재는 용점이 높고 연성과 내식성 등 우수한 기계적, 물리적 특징으로 인해 전기, 전자를 비롯하여, 기계, 화공, 의료 뿐 아니라 우주, 군사 등 산업전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있는 금속이다. 특히 피막 유전율이 23으로 Al에 비해 약 2.7배가 크며, 모든 금속중 가장 안정한 양극산화 피막을 형성시킬 수 있다는 장점 등으로 소형 커패시터의 양극소재로 널리 사용되고 있다.

이와 같이 산업전반에 걸쳐 주요 핵심소재로 사용되

는 탄탈륨 소재의 제조공정은 coulombite, tantalite, pyrochlore광석이나 주석제련시 생성되는 주석 슬래그 부산물에서  $Ta_2O_5$ <sup>1)</sup>,  $TaCl_5$ <sup>2)</sup> 및  $K_2TaF_7$ <sup>3,4)</sup> 등의 중간물질을 제조하는 공정과 상기 중간물질에서 탄탈륨 분말을 제조하는 두 단계 공정으로 구분된다. 먼저 탄탈륨 광석으로부터 중간물질을 제조하는 공정에는 일반적으로 염화반응, 알칼리용융법 및 불산 침출법 등이 있다. 또한 중간물질로부터 탄탈륨 분말을 제조하는 방법으로는 탄소나 칼슘에 의한  $Ta_2O_5$  환원법과 수소에 의한  $TaCl_5$  환원법 그리고 용융염전해나 금속나트륨에 의한  $K_2TaF_7$  환원법으로 크게 대

\*Corresponding Author : [Tel : +82-61-752-8153; E-mail : tametal@naver.com]

별할 수 있다. 이 중, 현재 상업적으로 적용되는 탄탈륨 소재의 제조법은 원료물질로서  $K_2TaF_7$ 과 희석제로서 NaCl, KCl 및 KF 등의 단독 혹은 복합염 그리고 환원제로 Na를 혼합장입하여, 고온에서 원료물질과 환원제의 물리적 접촉방식에 의해 금속 탄탈륨을 제조하는 금속열환원법(Metallothermic Reduction : MR)이 널리 사용된다.

그러나 MR공정은 회분식 조업인 관계로 제조시간이 길며, 전력소비가 많고, 원료물질과 환원제 및 희석제 등을 매회 새로이 장입해야 하는 등의 고비용 저효율의 생산방식이 큰 문제점으로 남아 있다. 한편 Shadoway는<sup>5)</sup> 전자의 이동에 의해 석출분말의 위치제어가 가능한 도전체매개반응법(Electronically Mediated Reaction : EMR)을 제안함으로써, 원료물질과 환원제가 직접적으로 접촉하지 않고서도 탄탈륨 분말이 제조됨을 실험적으로 입증하였다. 이에 본 연구에서는 MR공정의 회분식 제조방식의 문제점을 개선하고, 탄탈륨 분말제조 시 연속공정화에 대한 가능성을 타진하고자 EMR공정을 적용한 실험을 진행하였다. 또한 본 연구에서는 향후 상용화적용가능성에 관한 기초자료를 얻고자 MR, EMR공정에서 얻어진 분말의 입도, 형태 및 불순물거동 등에 대해 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. MR공정

그림 1은 본 실험에서 적용한 MR제조법에서 적용한 실험장치의 개략도이다. 그림에서 보는 것처럼 실험

장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 불활성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되어 있다. 제조공정은 먼저  $K_2TaF_7$  원료물질 50g, 희석제 100g(KCl:KF = 4:1 wt%), Na 환원제를 원료물질을 환원시키는 데 필요한 이론화학당량보다 5 wt% 많은 15.4g을 반응용기 내에 교대로 장입하였다. 이후  $3 \times 10^{-3}$  ton까지 진공 및 Ar가스주입을 3회 반복 실시 후, 온도를 상승시킨다. 반응챔버 내부가 목적인도에 도달하면 교반기를 반응용기 바닥 10 mm 상부위치까지 침적시키고, 80 rpm의 속도로 1시간 동안 교반을 실시하고, 환원반응이 완전히 이루어지도록 2시간동안 유지하였다. 반응종료 후 석출된 시료는 수차례 증류수 세척 후, 진공건조로에서 60°C의 온도로 8시간동안 건조시킨 후, 차후분석을 실시하였다. 한편 본 실험에서는 제조공정에 따른 분말특성에 주안점을 둔 바, 석출분말들에 존재하는 불화물, 산화물 등의 제거를 위한 산세, 탈산 및 열처리 등은 실시하지 않았다.

### 2.2. EMR 제조공정

그림 2는 본 실험에서 적용한 EMR제조법에서 적용한 실험장치의 개략도이다. 기본 구성은 그림 1과 유사하나, 연속공정에 필요한 전자의 이동을 외부에서 측정하고 제어할 수 있는 전류측정장치가 구비되어 있다. 즉, 본 실험에서는 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하기 위하여 CIO-DAS1062/16 Boards를 PC에 부착하고, Delpi5.0 software를 이용하여 직접 프로그래밍함으로써 데이터를 얻었고, 전류를 측정,

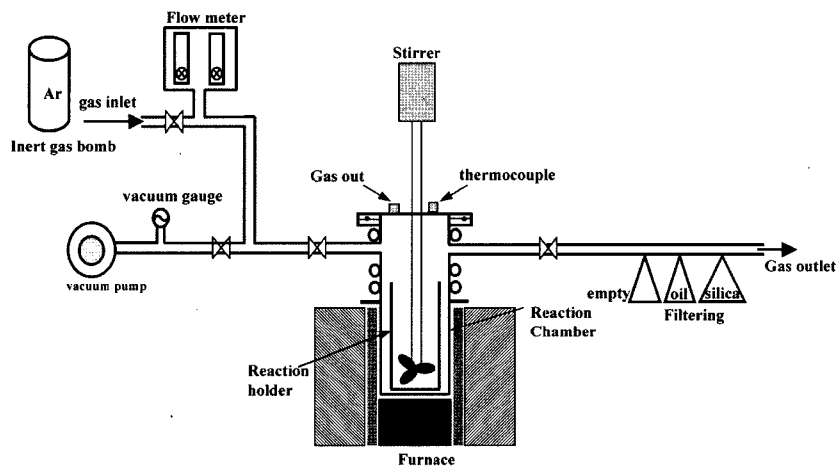


Fig. 1. Schematic representation of MR process.

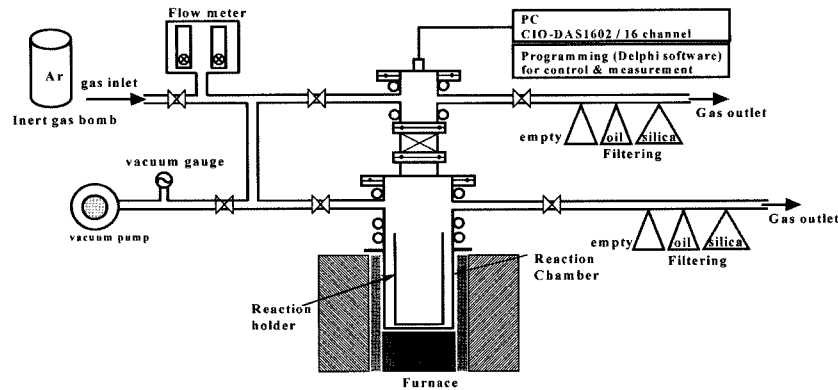
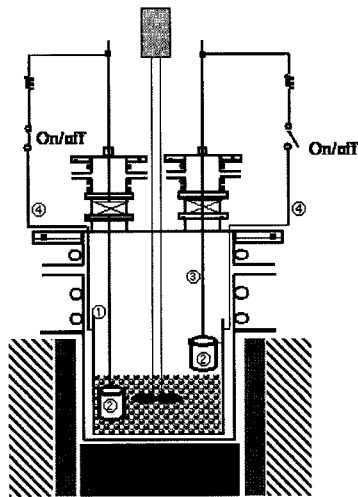


Fig. 2. Schematic representation of EMR process.



- ① reaction holder :  $KCl/KF + Na(100wt\%)$
- ② feed holder :  $K_2TaF_7 + KCl/KF$
- ③ electron transport bar
- ④ external circuit

Fig. 3. Schematic representation of the experimental set up for controlling and monitoring EMR process.

제어하기 위해 외부회로에 표준저항(1 m $\Omega$ )과 on/off 스위치를 연결하여 사용하였다. 그림 3은 EMR제조공정에 적용된 반응챔버영역을 나타낸 것으로 외부회로의 on/off 스위치를 이용하여 반응을 개시하고, 종료시킬 수 있게 하였다. 즉, STS 반응챔버 내에 환원제와 희석제가 혼합장입된 STS반응용기(①)를 장입하고, 원료물질은 별도의 STS 원료용기(②)에 장입하여, 반응용기내로 원료용기의 장입 및 회수가 가능하도록 하였다. 또한 환원반응 동안 생성된 전자가 원료용기로 이송할 수 있는 이동경로(③)를 제공하고 이를 제어하기 위해 원료용기와 반응용기를 외부적 회로를 이

용하여 연결 및 단락(④)을 시킬 수 있도록하였다.

한편 본 실험조건은 MR공정과 동일하되, 환원반응시 원료용기가 반응용기 내에 충분히 침적될 수 있도록 희석제를 1,250 g을 장입하였으며, 환원제는 전자의 이동에 의한 환원반응을 감안하여 이론 화학양론양만을 장입하였다. 환원공정은 목적온도 도달 시, 원료용기를 희석제와 환원제가 용융되어 있는 반응용기 내부에 침적하여, 반응용기 내에서 환원제에 의해 생성된 전자가 원료용기내로 이송될 수 있도록 반응용기와 원료용기를 외부도체를 이용하여 전기적으로 연결하여 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하였다. 이 후 외부도체를 제거하여 반응용기와 원료용기를 전기적으로 단락시키고, 원료용기를 반응용기 상부로 회수함으로써 반응을 종료하였다.

### 2.3. 분석

본 연구에서는 분말 제조공정에 의해 얻어진 분말 내 미량 불순물의 거동과 분말 형태 및 결정상, 입자 크기 및 분포, 회수율 등을 분석하였다. 먼저 분말내의 미량 불순물 거동은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Thermo Jarrel Ash Co., IRIS-Advantage)를 사용하여 조사하였으며, N, O함량은 Nitrogen/Oxygen Determinators(TC500, LECO)를 이용하였다. 또한 회수된 분말의 평균입자와 분포는 입도분석기(Particle Size Distribution, CILAS Co., CILAS 1064 Liquid)를 이용하였으며, 형태학적 관찰은 주사전자현미경(SEM, Hitachi Co., S-3500N)을, 그리고 결정상들은 X-선 회절장치(XRD, Rigaku, DMX-3A)를 이용하여  $CuK\alpha$ , 40 kV, 30 mA에서 scan speed 4°/min 조건으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. EMR 공정에서 환원반응속도

그림 4는 EMR 제조공정 시, 반응시간동안 환원반응에 참여한 전하량과 외부회로를 통해 흐른 전류를 나타낸 것이다. 그림에서 횡축은 원료용기를 반응용기 내부로 장입시 시작된 반응시간 T, 종축의 좌측은 외부회로에서 관찰된 전류 I, 종축의 우측은 계산된 누적 전하량 Q로서 시간에 따라 외부회로를 통과한 전류의 적분값이다. 그림에서 보는 바와 같이 외부회로를 통해 흐른 전류는 초기 약 7분 후 최대 9.4 A까지 증가하다가 급격하게 감소하여 약 150분 후에 1 A까지 감소하였으며, 반응동안 흐른 전체 전하량은 약 22,500 C에 관찰되었다. 이러한 측정 전하량 값은 본 실험에 사용된 원료물질을 완전히 환원시키는데 필요한 61,500 C의 이론 전하량 값에 비해 상당히 적은 값이다. 따라서 본 실험의 경우 원료물질의 약 37% 정도가 환원제와 원료물질 사이의 물리적 접촉없이 전자기동에 의해 반응이 진행되는 EMR 공정에 의해 환원되었음을 확인하였다. 이러한 연구 결과는 Shadoway 등<sup>6)</sup>의 연구결과와 비교적 잘 일치하고 있는데, 이들의 보고에 의하면 본 실험조건과는 약간 다르지만 순수한 전자의 이동에 의해서 15~38% 정도의 회수율을 나타냈다. 한편, 관찰된 외부전류가 이론치보다 훨씬 낮은 이유는 고온에서 Na환원제의 증발과 외부 도체의 저항 그리고 원료물질과의 일부 환원제의 물리적 접촉 등에 의한 반응을 피할 수 없

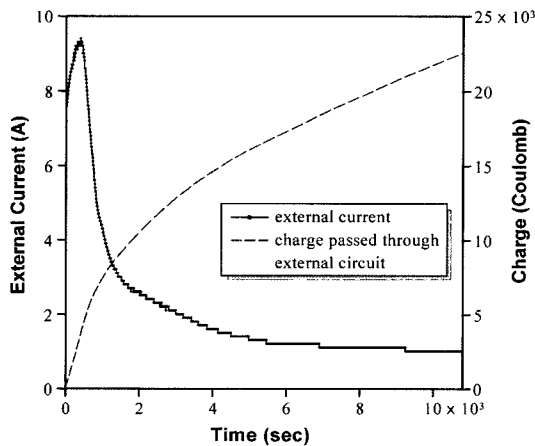


Fig. 4. Current and charge amount passed through external circuit in producing of tantalum powder by EMR process at 1123K.

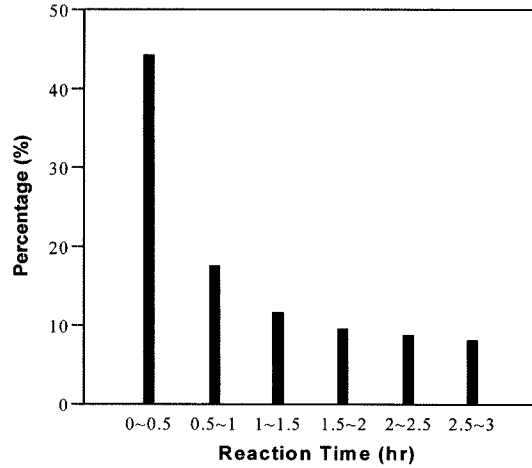


Fig. 5. Charge percentage passed through external circuit in producing of tantalum powder by EMR process at 1123K.

기 때문으로 판단된다.

그림 5는 환원반응 동안 외부회로를 통해 흐른 전하량을 반응시간별 백분율(%)로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응개시 초기인 0.5시간 이내에 전체 반응의 44.3%(9,987 C)가 진행되었고, 1시간 후 61.9%(13,948 C), 이후 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

#### 3.2. 형태 및 결정상 분석

그림 6은 회수된 분말들의 형태를 관찰하기 위한 SEM 사진으로 개개 입자의 덩어리가 응집화(agglomerate)된 형태를 나타내고 있다. 한편 전기적 특성에 영향을 미치는 입자 표면적과 관련해서는 MR공정에 비해 EMR공정의 경우가 매우 미세화 되었음을 알 수 있다. 이는 EMR제조공정의 경우, 회석제량이 많고, 반응종료 후 원료용기를 곧바로 반응용기로부터 회수한 반면, MR공정에서는 반응용기가 냉각될 때까지 지속적으로 입자성장이 진척되었기 때문으로 판단된다. 또한 동일한 MR공정에서는 반응온도가 증가함에 따라 입자크기가 증가됨이 관찰된다. 이는 반응동안 형성되는 핵생성에 기인하는 것으로 반응온도가 낮을수록 환원반응 동안 핵생성이 용이하지 않아 입자가 미세화 되는 반면, 높은 반응온도에서는 분말 입자간의 응집, 성장으로 인하여 입도가 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 반응온도에 따른 분말특성을 연구한 Bose 등<sup>4,7)</sup>의 연구결과와 유사한데, 그들은 반응온도가 낮고, 환원제 첨가량이 적고, 회석제 양이

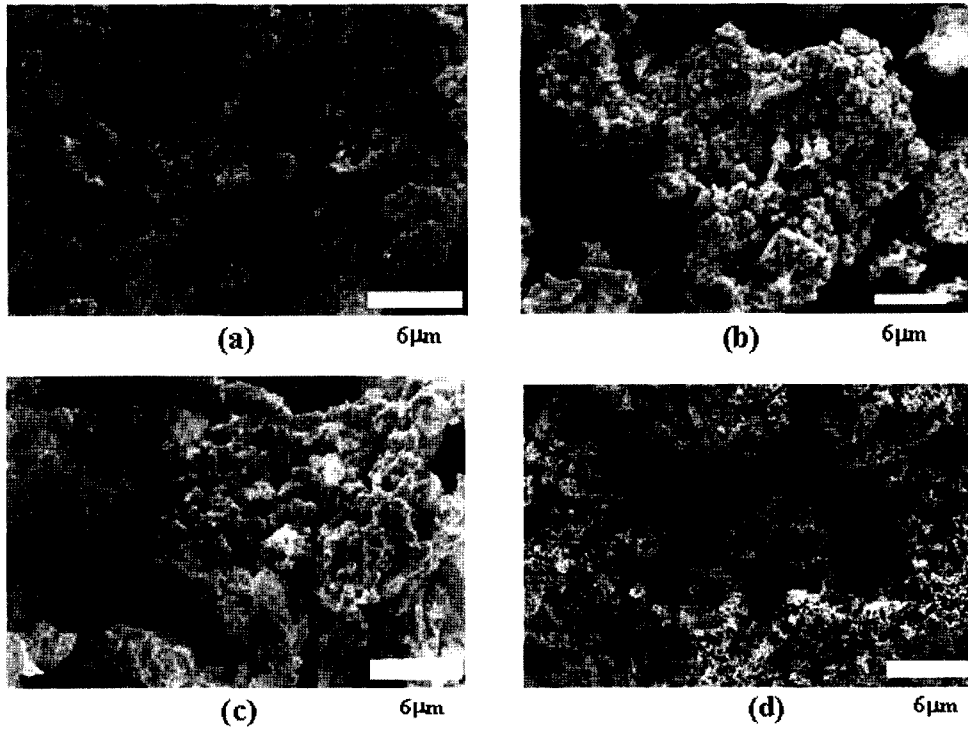


Fig. 6. SEM photographs of Ta powders produced at (a) 1023K, (b) 1123K, (c) 1223K on MR process and (d) 1123K on EMR process.

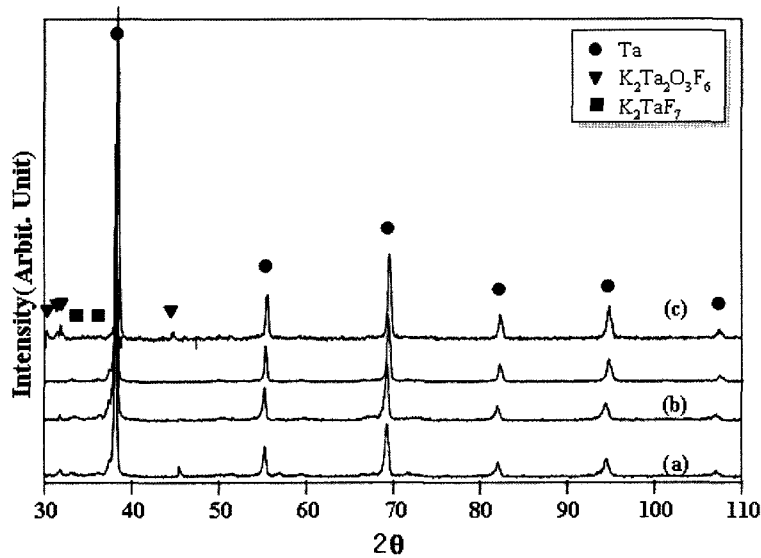


Fig. 7. The X-ray patterns of Ta powders produced at (a) 1023K, (b) 1123K (c) 1223K on MR process and (d) 1123K on EMR process.

많을수록 분말의 입도가 미세화 된다고 보고하였다. 즉, 온도가 낮고, 희석제로 사용하는 KCl과 KF가 많

을 경우, 반응열을 흡수함으로써 석출분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고, 입자성장을 방해하여 석출분

말이 미세화 된다고 보고하고 있다.

그림 7은 회수된 분말의 X-선 회절분석을 나타낸 그림으로 대부분 전형적인 Ta피크를 보여주고 있으나, MR조건에서는 Ta<sub>2</sub>N과 KTaO<sub>3</sub>상이 존재하는 반면, EMR조건에서는 K<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>상을 비롯하여 심지어 원료물질인 K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>상이 관찰되었다. 이러한 상들은 낮은 진공도에 기인한 반응용기 내 잔존산소나 질소의 영향 뿐 아니라 EMR 경우, 1절에서 언급하였듯이 전자기동에 의한 환원이 37%로 매우 낮았기 때문으로 판단되며, 이런 관점에서 볼 때, EMR공정 적용시 회수율이 낮을 것으로 예견된다.

**3.3. 불순물거동**

표 1은 회수된 분말의 화학조성을 ICP로 분석한 결과이다. 표에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우, Fe, Cr, Ni, Ca, Na, K, O 등을 제외하고는 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위를 크게 벗어나지 않고 있다. 반면, Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물들은 반응온도가 증가함에 따라 증가한 반면, K는 반응온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이처럼 반응온도가 증가함에 따라 Fe, Cr, Ni 등과 같은 중금속 불순물들의 혼입이 증가하는 것은 스테인레스 재질의 반응용기가 고온 용융염에서 장시간 노출됨에 따라 부식에 의한 혼입으로 추정된다. 한편 MR공정에 비해 EMR공정적용시 Fe, Cr, Ni 중금속불순물의

함유가 높게 나타나고 있는데 이는 반응용기의 부식과 더불어 외부회로를 통하여 전송된 전자가 원료물질 뿐 아니라 부식된 상기이온들의 석출에 참여한 것으로 해석된다. 또한 K 및 O는 2절의 X-선 회절분석 결과에서 보여 주듯, 미반응 원료물질과 저 진공도에 기인한 산소와의 결합으로 판단된다. 따라서 이러한 화학분석 결과, 산소 및 질소의 함량을 줄이기 위해서는 반응용기내의 진공도를 높이고, 고온용융염에 내식성이 우수한 고 Ni계 합금의 반응용기를 사용할 필요가 있다. 또한 미반응 원료물질이나 불화물, 산화물의 제거를 위한 후처리를 실시가 필요하다고 사료된다.

**3.4. 입도 및 회수율**

표 2는 회수된 분말의 평균입도, 입도분포 및 회수율을 나타낸 표이다. 표에서 보는 바와 같이 MR에 비해 EMR제조공정 적용 시 분말의 평균입도가 매우 미세화 되었다. 즉, 동일한 1123K온도에서 MR공정의 경우 325 mesh이하 분말이 69%정도인 반면 EMR공정에서는 99%이상이었으며, 평균입도 역시 13 μm로 MR공정의 34 μm에 비해 매우 미세화 되었음을 알 수 있다. 또한 동일한 MR공정에서는 온도가 증가함에 따라 평균입도 역시 증가됨이 확인된다. 즉, 반응온도가 1023K에서 1223K로 증가함에 따라 27 μm에서 39 μm로 증가하였으며, 325 mesh (45 μm) 이하의 분말역시 77%에서 65%로 감소하였다. 이는 앞선 형태학적 연구결과에서 나

**Table 1. Chemical compositions of Ta powder produced by various reaction temperature** unit: ppm

Impurity Temperature	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	Cu	Al	Ca	Mg	Na	K	O	condition
Commercial	<50	<10	<10	<10	<50	<10	<10	<10	<20	<10	<10	<50	<3,000	
1023K	134	61	33	<10	<20	<10	<10	<10	127	<10	502	13,350	22,700	
1123K	240	72	40	<10	<20	<10	<10	<10	110	<10	430	2,083	21,336	MR
1223K	372	106	51	<10	<20	<10	<10	<10	100	<10	404	965	19,140	
1123K	800	540	560	<10	<50	<10	<10	<10	50	<10	524	16,400	17,500	EMR

**Table 2. The yield and particle size of Ta powder with the temperature**

Temperature (K)	Mean diameter (μm)	Yield (%)	-325mesh (%)	325~200 mesh (%)	+200 mesh (%)	condition
1023	26.85	63	76.68	20.52	2.80	
1123	33.74	83	68.61	19.45	11.94	MR
1223	39.44	81	64.73	15.82	19.35	
1123	12.50	37	99.29	0.71	0	EMR

타나 듯 EMR공정에서 분말미세화는 입자의 핵생성과 성장방해에 영향을 미치는 희석제에 기인하며, 동일조건에서 반응온도 증가에 따른 입도증가는 분말 입자간의 응집 및 성장이 용이하기 때문으로 판단된다.

회수율에 있어서는 1123K 동일온도에서 MR공정 적용 시, 83%에 비해 EMR공정에서는 37%로 매우 낮게 나타났다. 또한 동일 MR조건에서는 반응온도가 1023K에서 1123K까지 증가할 경우에는 회수율이 63%에서 최고 83%까지 증가한 반면, 1223K에서는 반응온도의 증가에도 불구하고 회수율은 81%로 오히려 약간 감소하는 경향을 나타냄에 따라 적절한 반응온도는 1123K라고 사료된다. 이러한 EMR공정에서 낮은 회수율의 일부원인은 앞 절에서도 언급하였듯이, 반응 동안 고온에서 환원제의 증발과 외부도체의 저항 그리고 일부 원료물질과의 환원제의 물리적 접촉을 피하기 어렵고, 수세처리 시 미세한 석출분말의 유실에 기인한 것으로 해석된다. 따라서 순수한 전자기동만을 주된 기구로 하는 EMR공정을 탄탈륨분말의 연속공정화에 적용하기에는 낮은 회수율로 인하여, 상용화가능성에 접목하기에는 한계점이 노출될 것으로 예견된다.

한편 반응온도와 회수율에 관한 연구는 실험방법 및 조건에 따라 매우 다양하게 발표가 되었다. Bose등은<sup>4,7)</sup> 본 연구결과와 동일하게 반응온도가 증가함에 따라 회수율이 증가한다고 보고한 반면, Kelly와 Rees는<sup>8)</sup> 1023K~1103K의 반응온도에서 회수율의 큰 차이를 보이지 않고 오히려 1103K 이상의 온도에서는 회수율이 급격히 감소한다고 보고하였다. 그러나 아직까지는 반응온도와 회수율과의 상관성에 관한 명확한 해석은 없는 실정이나, 본 실험의 경우, 낮은 반응온도에서 회수율이 떨어지는 것은 반응속도가 느려 반응이 완전히 종료되지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 환원반응 동안 비중이 높은  $K_2TaF_7$ , 원료물질과 비중이 낮은 Na 환원제의 접촉이 원활히 되지 않아 일부 미반응한  $K_2TaF_7$ 이 존재하기 때문으로 사료된다. 따라서 반응동안 충분한 교반 등의 조업조건을 최적화함으로써 회수율을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

기존 제조사들이 채택하고 있는 MR공정의 회분식

제조방식의 문제점을 개선하고, 탄탈륨 분말제조 시 연속공정화에 대한 가능성을 타진하고자 EMR공정을 적용한 실험을 실시하였다. 이를 위해 본 연구에서는 원료물질로서  $K_2TaF_7$ , 희석제로서 KCl과 KF, 환원제로서 Na를 사용하여, 1023K~1223K까지의 반응온도에서 MR과 EMR공정을 적용하여 얻어진 분말들에 대한 주요 연구결과는 다음과 같다.

1) 분말 내 불순물 거동 중, Fe, Cr, Ni 함량은 반응온도가 증가함에 따라 증가한 반면, K는 감소하였으며, Ca, Na, O는 반응온도에 큰 영향을 받지 않았다.

2) MR공정에서는 1023K의 낮은 반응온도에서는  $Ta_2N$ 과  $KTaO_3$ 의 불순물이 형성되지만, 1123K 이상의 반응온도에서는 비교적 우수한 분말을 얻을 수 있는 반면, EMR공정에서는  $K_2Ta_2F_6O_3$ 상을 비롯하여 원료물질인  $K_2TaF_7$ 상이 관찰되었다.

3) 탄탈륨 분말의 평균입도는 동일온도인 1123K에서 MR공정의 34  $\mu m$ 에 비해 EMR공정 적용 시 13  $\mu m$ 로 매우 미세화 되었으며, 동일 MR공정에서는 온도가 증가함에 따라 평균입도 역시 증가되었다.

4) MR공정에서 회수율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 최고의 회수율은 1123K의 83%였다. 반면, EMR공정에서는 37%정도로 매우 낮은 회수율을 보임에 따라 탄탈륨분말의 연속공정화의 상용화가능성에 한계점이 노출되었다.

#### 참고문헌

1. G. L. Yudkovski, P. K. Rastogi and M. Bala: J. Met., **18** (1986).
2. CIBA Limited: Belgium Patent 625,178 (1963).
3. V. I. Kontantinov, S. I. Sklyarenko and E. A. Kholesbes: Poroskovaya Met. Acad. Nank SSRI, **4** (1961) 47.
4. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta: Trans. Indian Inst. Met., **24** (1971) 1.
5. D. R. Sadoway, and T. H. Okabe: Production of Metals by Electronically Mediated Reaction. M. I. T. Technology Disclosure, O. S. P. Project 61243 (1994).
6. T. H. Okabe and D. R. Sadoway: J. Mater. Res., **13** (1998) 3327.
7. D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena: Trans. Indian Inst. Met., **23** (1970) 1.
8. J. T. Kelley and G. A. Rees: Canadian Pat. 657,596 (1963).