Лекція. МЕТАЛУРГІЯ НІОБІЮ

1 ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ НІОБІЮ

Ніобій (лат. Niobium), Nb, хімічний елемент V групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 41, атомна маса 92,9064; метал сіро-стального кольору. Елемент має один природний ізотоп ^{93} Nb.

Елемент, що займає у таблиці Менделєєва клітинку 41, людство знає давно. Назва ніобій була винайдена на півстоліття пізніше. Трапилося так, що елемент N41 був відкритий двічі. Перший раз у 1801 р. англійський вчений Чарльз Хатчет досліджував зразок мінералу, надісланий у Британський музей з Америки. З цього мінералу він виділив оксид невідомого раніше елемента. Новий елемент Хатчет назвав колумбієм, відзначаючи тим самим його заокеан-ське походження. А чорний мінерал отримав назву колумбіт.

Через рік шведський хімік Екеберг виділив з колумбіту оксид ще одного нового елемента, названого тантал. Схожість сполук колумбію і танталу була така велика, що протягом 40 років більшість хіміків вважали, що тантал і колумбій - один і той самий елемент.

У 1844 р. німецький хімік Генріх Розі досліджував зразки колумбію, знайдені в Баварії. Він знову виявив оксиди двох металів. Один з них був окси-дом відомого вже танталу. Оксиди були схожі, і, підкреслюючи їх схожість, Ро-зі назвав елемент, що створює другий оксид, ніобієм на ім'я Ніобі, дочки міфо-логічного мученика Тантала. Втім, Розі, як і Хатчет, не зумів отримати цей еле-мент у вільному стані.

Металевий ніобій був вперше отриманий лише у 1866 р. шведсь-ким ученим Бломстрандом при відновленні хлориду ніобію воднем. У кінці XI ст. були знайдені ще два способи отримання цього елемента. Спочатку Муассан отримав його в електропечі, відновлюючи окисел ніобію вуглецем, а потім Го-льдшмідт зумів відновити той же елемент алюмінієм.

Середній вміст ніобію у земній корі (кларк) 2^{-10}-3% за масою. Тільки у лужних вивержених породах – ніфелінових сієнитах та інших – вміст ніобію підвищений до 10^{-2} -10^{-1}%. У цих породах і пов'язаних з ними пегматитах, карбонатитах, а також у гранітних пегматитах виявлено 23 мінерали ніобію і близько 130 інших мінералів, що містять підвищені кількості ніобію. Це в основному складні і прості оксиди. У мінералах Nb пов'язаний з рідкоземельними елементами та з Ta, Ti, Ca, Na, Th, Fe, Ba (тантало-ніобати, титанати та ін.). З 6 промислових мінералів найбільш важливі пірохлор і колумбіт. Промислові родовища ніобію пов'язані з масивами лужних порід (наприклад, на Кольському півострові), їх корою вивітрювання, а також з гранітними пегматитами. Важливе значення мають і розсипи танталоніобатів.

2 ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІОБІЮ

За хімічними властивостями ніобій близький до танталу. Обидва вони надзвичайно стійкі (тантал більш стійкий, ніж ніобій) на холоді і при невеликому нагріванні до дії багатьох агресивних середовищ. Компактний ніобій помітно окиснюється на повітрі тільки вище 200°С. На ніобій діють: хлор вище 200°С, водень при 250°С (інтенсивно при 360°С), азот при 400°С. Практично не діють на ніобій очищені від домішок кисню рідкі Na, Ko і їх сплави, Li, Bi, Pb, Hg, Sn, застосовувані як рідкометалеві теплоносії в атомних реакторах.

Елементарний ніобій - надзвичайно тугоплавкий (2468°С) і висококиплячий (4927°С) метал, дуже стійкий у багатьох агресивних середовищах. Усі кислоти, за винятком плавикової, не діють на нього. Кислоти-окиснювачі «пасивують» ніобій, покриваючи його захисною окисною плівкою (К 205). Але при високих температурах хімічна активність ніобію підвищується. Якщо при 150-200°С окиснюється лише невеликий поверхневий шар металу, то при 900-1200°С товщина окисної плівки значно збільшується.

Ніобій активно реагує з багатьма неметалами. З ним утворюють сполуки галогену, азоту, водню, вуглецю, сірки. При цьому ніобій може прояв-

ляти різні валентності - від двох до п'яти. Але головна валентність цього елемента 5^+. П'ятивалентний ніобій може входити до складу солі і як катіон, і як один з елементів аніона, що свідчить про амфотерний характер елемента N41.

Солі ніобієвих кислот називають ніобатами. Їх отримують у результаті обмінних реакцій після сплаву п'ятиокису ніобію з содою:

$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 > 2Na_3NbO_4 + 3CO_2. \quad (1)$$

Досить добре вивчені солі декількох ніобієвих кислот, в першу чергу метаніобієвої $HNbO_3$, а також диніобати і пентаніобати ($K_4Nb_2O_7$, $K_7Nb_5O_{16}$). А солі, в яких елемент N41 виступає як катіон, як правило, отримують прямою взаємодією простих речовин, наприклад,

$$2Nb + 5C1_2 > 2NbCl_5. \quad (2)$$

Яскраво забарвлені голчасті кристали пентагалогенідів ніобію (NbC1 - жовтого кольору, $NbBr_5$ – пурпурно-червоного) легко розчиняються в органічних розчинниках - хлороформі, ефірі, спирті. Але при розчиненні у воді ці сполуки повністю розкладаються, гідролізуються з утворенням ніобатів:

$$NbCl_5 + 4H_2O > 5HCl + H_3NbO_4. \quad (3)$$

Гідролізу можна запобігти, якщо у водний розчин додати якунебудь сильну кислоту. У таких розчинах пентагалогеніди ніобію розчиняються, не гідролізуючись.

Ніобій утворює подвійні солі і комплексні сполуки, найлегше – фтористі. Фторніобати - так називаються ці подвійні солі. Вони виходять, якщо у розчин ніобієвої і плавикової кислот додати фторид якого-небудь металу.

Склад комплексної сполуки залежить від співвідношення реагуючих в розчині компонентів. Рентгенометричний аналіз однієї з цих сполук показав будову, що відповідає формулі K_2NbF_7. Можуть утворитися і оксосполуки ніобію, наприклад, оксофторніобат калію $K_2NbOF_5nH_2O$.

Ніобій особливо цінується за його стійкість до дії неорганічних і органічних речовин.

Є різниця в хімічній поведінці порошкоподібного і кускового металу. Останній стійкіший. Метали на нього не діють, навіть якщо нагрівати їх до високих температур. Рідкі лужні метали і їх сплави – вісмут, свинець, ртуть, олово можуть знаходитися у контакті з ніобієм довго, не змінюючи його властивостей. Він не змінюється навіть при дії таких сильних окиснювачів, як хлорна кислота, «царська горілка», не кажучи вже про азотну, сірчану, соляну і всі інші. Розчини лугів на ніобій теж не діють.

Існують, проте, три реагенти, які можуть переводити металевий ніобій в хімічні сполуки. Одним з них є розплав гідроксиду якого-небудь лужного металу:

$$4Nb + 4NaOH + 5O_2 > 4NaNbO_3 + 2H_2O. \quad (4)$$

Двома іншими є плавикова кислота (HF) або її суміш з азотною (HF + HNO). При цьому утворюються фторидні комплекси, склад яких у значній мірі залежить від умов проведення реакції. Елемент у будь-якому випадку входить до складу аніона типу $[NbOF_5]_2$ або $[Nb(OH)_2F_5]_{2-}$.

Якщо ж узяти порошкоподібний ніобій, то він дещо активніший. Наприклад, у розплавленому нітраті натрію він навіть западав, перетворюючись на оксид. Компактний ніобій починає окиснюватися при нагріванні вище 200°С, а порошок покривається окисною плівкою вже при 150°С. При цьому виявляється одна з чудових властивостей цього металу – він зберігає пластичність.

У вигляді тирси при нагріванні вище 900°С ніобій повністю згорає до Nb_2O_5. Енергійно згорає в струмі хлору

$$2Nb + 5Cl_2 \rightarrow 2NbCl_5. \quad (5)$$

При нагріванні реагує із сіркою. З більшістю металів він ледь сплавляється. Виняток, мабуть, становлять лише два: залізо, з яким утворюються тверді розчини різного відношення, та алюміній, що має з ніобієм сполуку Al_2Nb.

При зіткненні з окиснювачами на поверхні металу виникає найтонший (тому він і непомітний), але дуже щільний шар оксидів. Цей шар стає непереборною перешкодою на шляху окиснювача до чистої металевої поверхні. Проникнути крізь нього можуть тільки деякі хімічні реагенти, зокрема аніон фтору.

Отже, по суті, метал окиснюється, але практично результатів окиснення непомітно через наявність тонкої захисної плівки. Пасивність по відношенню до розбавленої сірчаної кислоти використовують для створення випрямляча змінного струму. Влаштований він просто: платинова і ніобієва пластинки занурені в розчин сірчаної кислоти. Ніобій в пасивуючому, стані, може проводити струм, якщо є негативним електродом – катодом, тобто електрони можуть проходити крізь шар оксидів тільки з боку металу. З розчину шлях електронам закритий. Тому коли через такий прилад пропускають змінний струм, то проходить лише одна фаза, для якої платина – анод, а ніобій – катод.

3 СИРОВИНА БАЗА ТА ВИРОБНИЦТВО НІОБІЮ

Руди ніобію – як правило, комплексні і збіднені Nb, хоча їх запаси набагато перевершують запаси руд Та. Рудні концентрати містять Nb_2O_5: пірохлорові - не менше 37%, лопаритові - 8%, колумбітові - 30-60%. Велику їх частину переробляють алюміно- або силікотермічним відновленням на фероніобій (40-60% Nb) й феротанталоніобій. Металевий ніобій отримують з рудних концентратів за складною технологією у три стадії: 1) розкриття концентрату, 2) розділення Nb і Та і отримання їх чистих хімічних сполук; 3) відновлення і рафінування металевого ніобію і його сплавів. Основні промислові методи виробництва ніобію і сплавів алюмінотермічний, натрієтермічний, карботермічний: з суміші Nb_2O_5 і сажі спочатку одержують при 1800°С в атмосфері водню карбід, потім з суміші карбіду і оксид при 1800-1900°С у вакуумі - метал; для отримання сплавів ніобію у цю суміш додають оксиди легуючих металів; за іншим варіантом ніобій відновлюють при високій температурі у вакуумі безпосеред-

ньо з Nb_2O_5 сажею. Натрієтермічним способом ніобій відновлюють натрієм з K_2NbF_7, алюмінотермічним - алюмінієм з Nb_2O_5. Компактний метал (сплав) виробляють методами порошкової металургії, спікаючи спресовані з порошків штабки у вакуумі при 2300°С, або електронно-променевим і вакуумним дуговим плавленням; монокристали ніобію високої чистоти – безтигельним електронно-променевим зонним плавленням.

Металевий ніобій можна отримати відновленням його сполук, наприклад хлориду ніобію або фтор-ніобату калію, при високій температурі:

$$K_2\,NbF_7 + 5Na \rightarrow Nb + 2KF + 5NaF. \qquad (6)$$

Але перш ніж досягти цієї, по суті, останньої стадії виробництва, ніобієва руда проходить безліч етапів переробки. Перший з них – збагачення руди, отримання концентратів. Концентрат сплавляють з різними інгредієнтами: їдким натром або содою. Отриманий сплав вилуговують. Але розчиняється він не повністю. Нерозчинним осадом і є ніобій. Правда, він тут ще у складі гідроокису, не роздільний зі своїм аналогом за підгрупою - танталом - і не очищений від деяких домішок.

До 1866 р. не було відомо жодного придатного для виробничих умов способу розділення танталу і ніобію. Перший метод розділення цих надзвичайно схожих елементів запропонував Жан Шарль Галіссар де Маріньяк. Метод базується на різній розчинності комплексних сполук цих металів і називається фторидним. Комплексний фторид танталу нерозчинний у воді, а аналогічна сполука ніобію розчинна.

Фторидний метод складний і не дозволяє повністю розділити ніобій і тантал. Тому в наші дні він майже не застосовується. На зміну йому прийшли методи виборчої екстракції, іонного обміну, ректифікації галогенідів та ін. Цими методами отримують оксид і хлорид п'ятивалентного ніобію. Після розділення ніобію і танталу йде основна операція – відновлення. П'ятиокис ніобію Nb_2O_5 відновлюють алюмінієм, натрієм, сажею або карбідом ніобію, отриманим при взаємодії Nb_2O_5 з вуглецем; пентахлорид ніобію відновлюють металевим натрієм або амальгамою натрію. Так отримують порошкоподібний ніобій, який

потрібно потім перетворити на моноліт, зробити пластичним, компактним, придатним для обробки. Як і інші тугоплавкі метали, ніобій-моноліт отримують методами порошкової металургії, суть якої полягає у такому.

З отриманого металевого порошку під великим тиском (1 т/см^2) пресують так звані штабки прямокутної або квадратної форми. У вакуумі при 2300°С ці штабки спікають, сполучають у прутки, які плавлять у вакуумних дугових печах, причому прутки у цих печах виконують роль електрода. Такий процес називається плавкою з електродом, що витрачається. Багатокристалічний пластичний ніобій отримують методом безтигельного зонного електронно-променевого плавлення. Суть його в тому, що на порошкоподібний ніобій (операції пресування і спікання виключені) спрямовують могутній пучок електронів, який плавить порошок. Краплі металу стікають на ніобієвий злиток, який поступово росте і виводиться з робочої камери.

4 ЗАСТОСУВАННЯ НІОБІЮ

У металургії ніобій знайшов найбільш широке застосування, як у кольоровій металургії, так і у чорній. Сталь, легована ніобієм, має гарну корозійну стійкість. Хром теж підвищує корозійну стійкість сталі, і він набагато дешевший за ніобій, але в хромонікелевій сталі, як і у всякій іншій, завжди є вуглець. Але вуглець з'єднується з хромом, утворюючи карбід, який робить сталь крихкішою. Ніобій має більшу спорідненість до вуглецю, ніж хром. Тому при додаванні у сталь ніобію обов'язково утворюється карбід ніобію. Легована ніобієм сталь набуває високих антикорозійних властивостей і не втрачає своєї пластичності. Потрібний ефект досягається, коли до тонни сталі додано всього 200 г металевого ніобію. А хромо-марганцевій сталі ніобій додає високої зносостійкості.

Ніобієм легують і багато кольорових металів. Так, алюміній, що легко розчиняється в лугах, не реагує з ними, якщо в нього додано всього 0,05% ніобію. А мідь, відому своєю м'якістю, і багато її сплавів ніобій немов загарто-

вує. Він збільшує міцність таких металів, як титан, молібден, цирконій, і одночасно підвищує їх жаростійкість і жароміцність.

Зараз властивості і можливості ніобію гідно оцінені авіацією, машинобудуванням, радіотехнікою, хімічною промисловістю, ядерною енергетикою. Всі вони застосовують ніобій.

Унікальна властивість – відсутність помітної взаємодії ніобію з ураном при температурі до 1100°С і, крім того, хороша теплопровідність, невеликий ефективний переріз поглинання теплових нейтронів зробили ніобій серйозним конкурентом визнаних в атомній промисловості металів –алюмінію, берилію і цирконію. До того ж штучна (наведена) радіоактивність ніобію невелика. Тому з нього можна робити контейнери для зберігання радіоактивних відходів або установки щодо їх використання.

Хімічна промисловість споживає порівняно трохи ніобію, але це пояснюється тільки його дефіцитністю. З ніобійутримуючих сплавів і рідше з листового ніобію іноді роблять апаратуру для виробництва високочистих кислот. Здатність ніобію впливати на швидкість деяких хімічних реакцій використовується, наприклад, при синтезі спирту з бутадієну. Споживачами елемента N 41 стали також ракетна і космічна техніка. Не секрет, що на навколоземних орбітах вже обертаються якісь кількості цього елемента. З ніобійутримуючих сплавів і чистого ніобію зроблені деякі деталі ракет і бортової апаратури штучних супутників землі.

Монокарбід ніобію NвC – пластична речовина з характерним рожевим блиском. Ця важлива сполука дуже легко утворюється при взаємодії металевого ніобію з вуглеводами. Поєднання доброї ковкості і високої термостійкості з приємними «зовнішніми даними» зробило монокарбід ніобію цінним матеріалом для виготовлення покриттів. Шар цієї речовини товщиною всього 0,5 мм надійно захищає від корозії при високих температурах багато матеріалів, зокрема графіт, який іншими покриттями фактично не захищений. NвC використовується і як конструкційний матеріал в ракетобудуванні і виробництві турбін.

Висока корозійна стійкість ніобію дозволила використовувати його в медицині. Ніобієві нитки не викликають подразнення живої тканини і добре зрощуються з нею. Відновна хірургія успішно використовує такі нитки для зшивання порваних сухожиль, кровоносних судин і навіть нервів.

Ніобій не тільки має комплекс потрібних техніці властивостей, але і має досить гарний вигляд. Цей білий блискучий метал ювелір намагалися використовувати для виготовлення корпусів ручного годинника. Сплави ніобію з вольфрамом або ренієм іноді замінюють благородні метали: золото, платину, іридій. Останнє особливо важливо, оскільки сплав ніобію з ренієм не тільки зовні схожий на металевий іридій, але майже так само стійкий проти зношування. Це дозволило деяким країнам обходитися без дорогого іридію у виробництві напайок для пер авторучок.

В кінці 20-х років нашого століття електро- і газозварювання підвищили якість виробів, прискорили і здешевили процеси їх збирання. Особливо перспективне зварювання при монтажі великих установок, що працюють в корозійно-активних середовищах або під великим тиском. Але тут з'ясувалося, що при зварюванні неіржавіючої сталі зварний шов має набагато меншу міцність, ніж сама сталь. Щоб поліпшити властивості шва, в нержавіючу сталь почали вводити різні домішки. Кращим з них виявився ніобій.