

## Niobium, een minder bekend metaal

**Citation for published version (APA):**

Smit, J. (1959). Niobium, een minder bekend metaal. *De Ingenieur*, 71(26), 21-30.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1959

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# DE INGENIEUR

## Ch. CHEMISCHE TECHNIEK 3.

COMMISSIE VAN BIJSTAND; ir. A. H. DE HAAS VAN DORSSER, dr. ir. J. J. LEENDERTSE, dr. ir. L. J. REVALLIÉ, dr. F. SJENITZER, ir. T. W. WILLEMSE

### Niobium, een minder bekend metaal

669.293

door dr. J. SMIT,

Scheikundige bij de N.V. Billiton Maatschappij

**Summary:** *Niobium, a less common metal.*

A review is given of the world consumption of niobium bearing ore concentrates; the several countries of origin are mentioned. Up to now the most important application of niobium is as a stabilizer of austenitic stainless steels. For this purpose niobium is added to the steel bath as ferroniobium. Niobium is also used as a minor constituent in superalloys.

The paper deals more extensively with the production of pure niobium metal and with the development of niobium-base alloys. It is to be expected that these metals will find ample application in the fields of high temperature technology, nuclear energy production and highly corrosion resistant materials of construction.

#### 1. Inleiding

In de laatste tien jaren is er een sterk toenemende belangstelling voor het metaal niobium, dat in de Amerikaanse literatuur ook vaak met de naam columbium wordt aangeduid. Deze belangstelling gaat niet alleen uit naar niobium als legeringselement in sommige staalsoorten, waarin het niobiumgehalte tot 1 % bedraagt. Er bestaat ook een grote interesse voor non-ferro legeringen, die enige procenten niobium bevatten (zgn. superalloys), maar zeker niet minder voor niobium-metaal als zodanig en voor legeringen waarin niobium het hoofdelement is.

Het element niobium is in 1801 door Charles Hatchett ontdekt. Het lijkt chemisch zeer veel op het element tantalium, genoemd naar de Griekse mythologische figuur Tantalus, wiens dochter Niobe zou zijn. De metalen tantalium en niobium vormen de nevenreeks van de vijfde groep van het periodiek systeem der elementen, tezamen met vanadium, een metaal dat o.m. in de staal-metallurgie reeds lang toepassing vindt.

De grote chemische overeenkomst tussen niobium en tantalium heeft aanvankelijk tot veel verwarringen aanleiding gegeven. Het werk van De Marignac [1], van 1866, heeft een klassieke oplossing gegeven van het vraagstuk van de scheiding van niobium en tantalium. De door hem uitgewerkte methode van gefractioneerde kristallisatie van complexe niobium- en tantalium-verbindingen vindt tot op heden toepassing en komt dan ook later in dit artikel meer in detail ter sprake.

In het begin van deze eeuw werd door Siemens & Halske het eerste niobium-metaalpoeder op de markt gebracht, als resultaat van het werk van von Bolten [2]. De onderzoeken van Balke [3] bij de Fansteel Metallurgical Corporation te Chicago leidden in 1929 tot het eerste niobium in staafvorm. Het onderzoek van de eigenschappen van niobium-metaal en zijn legeringen nam echter pas na 1950 zijn huidige grote vlucht.

Inmiddels was in 1898 door Goldschmidt [4] de aluminothermische reductie van metaaloxiden ontwikkeld. Dit opende ook de weg voor de produktie van ferro-niobium als voorlegering ten behoeve van de staalindustrie. Andere werkwijzen zijn hierop gevolgd.

#### 2. Grondstoffen

##### 2.1. Voorafgaande opmerkingen

Het feit dat niobium, zoals overigens diverse andere metalen als titanium, zirconium etc., thans pas onder de aandacht komt wordt niet veroorzaakt door de zeldzaamheid van niobium in de aardkorst. De oorzaak is gelegen in het feit dat de conventionele manier van metaalwinning — nl. de reductie van een oxydisch erts met kool — voor al deze metalen niet kan worden toegepast. In sommige gevallen is de affiniteit van het metaal voor zuurstof te groot; in andere gevallen ontstaan bij de reductie met kool carbiden, die ofwel onbruikbaar zijn, dan wel een tussenprodukt vormen, dat verder verwerkt moet worden. Op de recent ontwikkelde methoden, die bij de winning van niobium worden toegepast, wordt verderop in dit artikel teruggekomen.

Omtrent het voorkomen van niobium in de aardkorst dient tenslotte vermeld te worden, dat bij de thans bekende gegevens de wereldreserve aan niobium ongeveer een derde bedraagt van die van koper en dus te vergelijken is met de wereldvoorraad van een metaal als cobalt.

In de meeste gevallen bedraagt het gehalte aan niobium-pentoxyde in het erts zelden meer dan 1 %, vaak slechts zelfs enkele tiende procenten. Toch gelukt het met veelal conventionele mijnbouwkundige methoden om uit deze ertsconcentraten te bereiden, die vijftig of meer procenten pentoxyde van niobium of niobium plus tantalium bevatten. Zulke concentraten zijn uitgangspunt voor verdere verwerking.

##### 2.2. Columbiet

Tot op heden is het mineraal columbiet de belangrijkste leverancier van niobium op de wereldmarkt. Columbiet komt vaak in pegmatitische gesteenten als begeleidend mineraal voor naast kassiteriet, dat het mineraal is waaruit praktisch al het tin van de wereld wordt gewonnen. Tegenwoordig is voor sommige producenten van kassiteriet-concentraten de winning van columbiet-concentraat een bron van neveninkomsten. Belangrijke hoeveelheden tantalium en niobium zijn ook gewonnen door de ver-

TABEL 1.

Import in de Verenigde Staten van niobiumertsconcentraten in de jaren 1950 t/m 1957 ( $\times 1000$  lbs)

Land van herkomst	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956	1957
Nigeria	1281	1336	1451	3167	4576	5739	3593	1805
Belgische Congo	401	177	355	580	977	1248	759	906
West-Duitsland					268	849		2
Noorwegen				40	343	563	521	236
Malakka			20	102	180	516	522	128
Brazilië	11	6	5	41	131	233	16	54
Portugal	2			68	149	168	31	73
Mozambique		17	21	58	31	65	43	81
Unie van Z. Afrika			6	34	77	55	18	31
Australië				25	35	62		
Madagascar					11	36	11	3
Oeganda			5	20	4	24		
Brits West-Afrika						14	19	
Rhodesia				20	12	13	7	
Argentinië					11	11		
Brits Guyana			1	2		7		
Frans Aequatoriaal Afrika						5		
Bolivia			15	10	6		4	
Overige landen	32			23		2	12	30
Totaal van de import in de V.S.	1727	1536	1879	4190	6811	9610	5556	3349
Wereldomzet	2450	2850	3400	5500	9000	10700	6600	

werking van tinslakken, die deze metalen in gebonden, oxydische vorm bevatten.

De chemische samenstelling van columbiet kan worden weergegeven door  $(\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{Nb}_2, \text{Ta}_2) \text{O}_6$ . Het is wederom een gevolg van de grote overeenkomst tussen niobium en tantalium, dat in het rooster van columbiet een deel van de niobium-plaatsen door tantalium kan worden ingenomen, zelfs zo verre gaande dat er een continue reeks van mengkristallen mogelijk is. Afhankelijk van het overwegen van tantalium of niobium noemt men het mineraal dan ook tantaliet of columbiet.

De voornaamste leverancier van niobiumertsconcentraten is Nigeria, alhoewel ook vele andere landen deze grondstoffen produceren. In het piekjaar 1955 kwam de import in de Verenigde Staten voor 60 % uit Nigeria. De andere leveranciers en hun percentages waren: Belgische Congo 13 %, West-Duitsland 9 %, Noorwegen 6 %, Malakka 5,5 %, Brazilië 2,5 % en alle overige landen tezamen 4 %. Afrika leverde 75 % van de totale hoeveelheid. De laatste vijftien jaar heeft de wereldomzet van deze concentraten zich tussen 1000 en 5000 ton per jaar bewogen. Het gehalte van deze concentraten aan niobiumpentoxyde varieert tussen 30 en 50 %. In tabel 1 wordt een meer gespecificeerd overzicht gegeven van de wereldproductie in de loop van de laatste jaren, alsook van de landen van herkomst.

De sterke toename van de omzet in de jaren 1953 tot 1956 is het gevolg van het aankoop-programma van de Defense Minerals Procurement Agency of the United States Government. De bedoeling van dit aankoop-programma was het aanleggen van een grote voorraad grondstoffen van allerlei aard, die van strategisch belang zijn. In mei 1952 besloot de Amerikaanse regering om een bonus van 100 % te verlenen boven een vastgestelde aankoopprijs van niobium-tantaliumertsconcentraten, welke bonus aan de producent ten goede kwam. Eind 1955 was een voorraad niobiumertsconcentraat bereikt, die over-

eenkwam met vijftien miljoen lbs niobiumpentoxyde. Op dat moment gaf de Amerikaanse regering aan haar agenten opdracht de aankopen te haren gunste te stoppen, hetgeen zich in het omzetcijfer voor 1956 direct weerspiegelt.

De activiteit van de Amerikaanse regering heeft een sterke stimulans gegeven tot de exploratie en exploitatie van niobium-ertsen. De verdere ontwikkeling van de wereldomzet zal het gevolg moeten zijn van een wisselwerking tussen een toenemend aanbod op de vrije markt, zekerheid aan de zijde van de verbruiker van een ruime en ongestoorde aanvoer, toenemende toepassing voor reeds bekende doeleinden en speurwerk naar nieuwe gebruiksmogelijkheden.

### 2.3. Pyrochloor

Alhoewel columbiet/tantaliet de belangrijkste leverancier van niobium is, laat in dit verband sinds enige jaren ook het mineraal pyrochloor van zich horen. De klassieke formule van dit mineraal is  $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$ , maar het spreekt welhaast vanzelf dat daarnaast talrijke andere mineralen optreden, die soms sterk van de genoemde basisformule afwijken. Pyrochloor komt herhaaldelijk voor in pegmatieten en carbonatieten, vaak naast opmerkelijke hoeveelheden apatiet (een fosfaat-mineraal) en oxydische ijzermineralen.

Vindplaatsen van dit mineraaltypen werden het eerst in Europa geëxploiteerd. In Duitsland was dit te Kaiserstuhl, in de omgeving van Freiburg, maar deze exploitatie is sinds enige tijd gestaakt omdat zij niet verder lonend was. Reeds meer dan 10 jaar worden er pyrochloor-concentraten gewonnen in Noorwegen in het Söve-district te Ulefoss nabij Oslo. Zoals men echter uit tabel 1 kan zien is deze bijdrage tot de wereldomzet gering, zoals dit tot op heden ook nog het geval is met andere pyrochloor bevattende ertsen.

In grotere hoeveelheid komt dit mineraal-type o.m. voor in Afrika. Een der vindplaatsen is in het Zuid-Westen van Tanganyika gelegen. De mogelijke exploitatie hiervan

wordt onderzocht door de Mbeya Exploration Co., een dochteronderneming van de N.V. Billiton Maatschappij. Een uitvoeriger mededeling hierover verscheen reeds eerder in dit tijdschrift [5].

Rijke vindplaatsen zijn er waarschijnlijk in Brazilië. Ook op vele plaatsen in Canada en hier en daar in de Verenigde Staten wordt dit mineraal aangetroffen. Dit is niet zonder betekenis voor de ontwikkeling van het metaal niobium. Tot voor kort leek het er op — zie tabel 1 — dat de Verenigde Staten en het westelijk halfmond in het algemeen voor dit metaal op import waren aangewezen. De aanwezigheid van "domestic sources", die in tijden van nood veel minder gemakkelijk afgesneden kunnen worden, is in de Verenigde Staten een duidelijke stimulans om de mogelijke verdere toepassing van dit metaal aan een nader onderzoek, waarmede grote bedragen gemoeid zijn, te gaan onderwerpen.

### 3. Niobium in roestvrij staal

De laatste jaren is circa 60 % van het niobiumpentoxyde uit de verwerkte concentraten in ferro-niobium omgezet. Dit ferro-niobium bevat globaal 30 % ijzer, 60 % niobium en verder enige procenten aan mangaan, silicium, titanium of aluminium. Ferro-niobium wordt voor het grootste gedeelte in de staalindustrie gebruikt om austenitische roestvrije chroomnikkel staalsoorten met niobium te legeren. Zoals bekend verliezen deze staalsoorten bij hoge temperaturen ten dele hun goede eigenschappen. Bij werktemperaturen van 450 tot 900° C treedt een carbide-precipitatie op; d.w.z. dat bij genoemde temperaturen de opgeloste koolstof van het staal zich in de vorm van chroomcarbiden gaat uitscheiden en wel speciaal op de korrelgrenzen. Hierdoor gaat in de eerste plaats de sterkte van het staal achteruit, en bovendien lopen zulke staalsoorten in hoge mate het gevaar van interkristallijne corrosie. Het legeringselement chroom wordt nl. juist aan het staal toegevoegd om het roestvrij te maken. Als gevolg van de carbide-precipitatie is het chroom speciaal op de korrelgrenzen gebonden; komt nu zulk staal in een corrosief milieu dan zal er dus vooral langs de korrelgrenzen corrosie optreden.

Men kan dit euvel bestrijden door aan het staal een „koolstofbinder” toe te voegen; d.w.z. een element dat een grotere affiniteit tot de koolstof in het staal heeft dan chroom. Niobium is een uitstekende koolstofbinder. Men moet daartoe tienmaal zoveel niobium in gewichtsprocenten aan het staal toevoegen als dit koolstof bevat. Zowel de sterkte als de corrosiebestendigheid van het staal blijven op deze manier ook bij hogere temperaturen behouden.

Omdat de interkristallijne corrosie van chroomnikkel staal in een agressief milieu zijn verklaring vindt in eerder opgetreden carbide-precipitatie bij hogere temperatuur, is het duidelijk waarom na het lassen van deze staalsoorten vaak zulke ernstige corrosieverschijnselen optreden. Deze verschijnselen worden mede voorkomen door het gebruik van de geschikte laselektrode, waaraan ook vaak niobium als koolstofbinder is toegevoegd.

Het verdient natuurlijk geen aanbeveling het niobium als zodanig aan het staalbad toe te voegen. Gelet op zijn hoog smeltpunt — ongeveer 2500° C — en zijn grote affiniteit voor zuurstof zou het reeds lang tot niobiumpentoxyde zijn verbrand vóór het in het staalbad zou zijn opgenomen. De gebruikelijke ijzer-niobium legeringen bezitten smeltpunten nabij die van het staalbad, dit maakt een snelle opname van het niobium mogelijk zonder dat er excessieve verliezen in de slak optreden. Bovendien is het aan-

zienlijk eenvoudiger en goedkoper om ferro-niobium te maken dan niobium-metaal als zodanig.

De aluminothermie [4] [6] is de klassieke manier om ferro-legeringen te maken, die tot op heden voor de bereiding van ferro-niobium op technische schaal wordt toegepast. Het principe van de aluminothermie wordt weergegeven door de volgende vergelijking:

metaaloxijde + aluminium  $\rightarrow$  metaal + aluminiumoxyde (+ warmte). Wanneer men daarnaast aan het reactiemengsel nog ijzeroxyde of ijzermetaal toevoegt verkrijgt men de gewenste ferro-legering.

Een ander vaak toegepast reductiemiddel is silicium, meestal in de vorm van ferro-silicium. De warmte die bij dit proces nodig is wordt in dit geval veelal elektrisch toegevoerd. Het is dan ook niet verwonderlijk dat aan de Niagara-waterval een van de grootste producenten van ferro-legeringen is gevestigd: de Union Carbide Metals Company, vroeger Electro-Metallurgical Company genaamd.

Een variant op de toevoeging van ferro-niobium is de toevoeging van ferro-tantalium-niobium, dat men produceert uit ertsconcentraten die naast niobium ook tantalium bevatten. Dit met tantalium én niobium gestabiliseerd staal is in Amerika bekend onder de aanduiding: type 347. Type 348 duidt op staal dat hoofdzakelijk door toevoeging van niobium is gestabiliseerd; bij type 348 mag het tantaliumgehalte hoogstens een tiende van het niobiumgehalte bedragen. Er moet echter worden opgemerkt, dat in de praktijk met type 347 veelal zowel het niobium als het niobium én tantalium bevattende staal wordt aangeduid.

Men heeft ook op andere manieren geprobeerd het vraagstuk van de interkristallijne corrosie van chroomnikkel staal op te lossen. In de eerste plaats is men staal met lage koolstofgehalten gaan produceren, nl. de typen 304 L en 304 LC (koolstofgehalten minder dan resp. 0,05 en 0,03 %). De productie van deze staalsoorten brengt echter enige speciale moeilijkheden met zich mee. Bovendien moet men voor het legeren van chroom in dit staal over ferro-chroom met een uitzonderlijk laag koolstofgehalte beschikken. En tenslotte verkrijgt men dan een staal dat, speciaal bij hogere temperaturen, aanzienlijk minder sterk is dan type 347.

Een ander element dat stabiliserend in austenitische staalsoorten kan werken is titanium, dat wordt toegepast in staal type 321. Wanneer men type 347 met type 321 vergelijkt, blijkt dat ook dan type 347 de voorkeur verdient. Staal 347 is gemakkelijker te gieten, bezit een betere structuur en oppervlakte-kwaliteit en is beter lasbaar.

De ontwikkeling van de typen 304L en LC en 321 is sterk gestimuleerd door het gebrek aan niobium voor civiele doeleinden in de jaren 1952 tot 1955. Deze schaarste was een gevolg van de activiteit van de Defense Minerals Procurement Agency, waarover reeds eerder gesproken werd. Men ziet de productie van met niobium gestabiliseerd staal de laatste jaren dan ook weer toenemen. In 1950 werd circa 36000 ton staal 347 geproduceerd, in 1953 was deze productie gedaald tot ongeveer 9000 ton, maar in 1956 alweer aangegroeid tot circa 14500 ton. In dit verband is het belangrijk dat de producent van met niobium gestabiliseerd staal zekerheid verkrijgt dat er geen storingen meer zullen optreden in de beschikbaarheid van de grondstoffen, zoals deze sinds 1940 enige malen zijn voorgekomen. De recente ontdekking van enkele grote ertsgebieden maakt deze vrees steeds minder gegrond.

Zijn er van de zijde van de producent dus aanwijzingen, dat de productie van met niobium gestabiliseerd staal zal

toemenen, van de zijde van het verbruik zijn deze aanwijzingen niet minder sterk. De grote afnemers van type 347 zijn de chemische en de petroleum-industrie, voor apparaturen die bij hogere temperaturen en onder corrosieve omstandigheden gebruikt worden. Deze industrieën zijn sterk groeiend. Andere toepassingen waarvoor hetzelfde geldt zijn o.m.: bepaalde onderdelen van straalmotoren, rotors en hoge druk stoomleidingen van stoomturbinegeneratoren, constructies op het gebied van nucleaire energiewinning. Bij deze laatste toepassing moet worden aangetekend, dat hiervoor alleen met niobium gestabiliseerd staal in aanmerking komt; tantalium heeft een veel te grote werkzame doorsnede voor neutronen. Dit komt verder in dit artikel nog ter sprake.

Alhoewel de producent van austenitisch staal de grootste afnemer van ferro-niobium is, zijn er voor ferro-niobium ook nog andere toepassingen. Om een voorbeeld te noemen: in koolstofstaal en in laaggelegerde kwaliteiten werkt niobium korrelverfijnend. Treksterkte en vloeigrens worden vaak met 10 tot 15 kg/mm<sup>2</sup> verhoogd. Deze kwaliteitsverbetering wordt bereikt door toevoeging van 0,01 tot 0,03 procent niobium aan het staal. Dit staal is speciaal geschikt voor middeldikke en dunne plaat, toe te passen in buizenfabricatie en bij lichte constructies. Ook in zuivere chroomstalen werkt niobium korrelverfijnend en gaat o.m. het harden van deze stalen aan de lucht tegen. Na deze enkele voorbeelden moet in het kader van dit artikel over vele andere toepassingen van niobium in ijzer en staal stilzwijgend worden heengegaan [7].

Tenslotte wordt niobium eveneens via de ferro-legering geïntroduceerd in de zgn. superalloys, waarover in de volgende sectie gesproken wordt.

#### 4. Non-ferro legeringen met enige procenten niobium (superalloys).

Naast de zestig procent van het verbruik aan niobium als legeringselement in austenitisch staal staat een hoeveelheid van dertig procent voor het gebruik als legeringselement in zgn. "superalloys". Superalloys zijn legeringen die men heeft ontwikkeld voor gebruik bij hoge temperaturen, waarbij gestreefd werd naar het behoud van sterkte en kruipweerstand. Het zijn meestal legeringen op basis van cobalt of nikkel, waaraan metalen als molybdeen, wolfram, niobium en titanium worden toegevoegd. Het element niobium dient in deze legeringen speciaal om de sterkte te verhogen. Er zijn thans een dertigtal van deze legeringen bekend, waarin het niobiumgehalte varieert van vier tiende tot vier procent. Wanneer men op de sterk groeiende betekenis van hitte bestendige materialen let is het niet te verwonderen, dat de interesse in deze superalloys nog voortdurend toeneemt, zozeer zelfs dat men soms de verwachting uitspreekt dat het niobiumverbruik in deze superalloys het verbruik in roestvrij staal zal gaan overtreffen.

### 5. Niobium-metaal en legeringen op niobium basis

#### 5.1. Inleiding

Naast de toepassing van niobium in staal en superalloys groeit snel de belangstelling voor het metaal niobium als zodanig. Ter algemene oriëntatie zij eerst vermeld dat niobium een witachtig metaal is, dat in gewalste vorm eruit ziet als roestvrij staal. Het heeft een soortelijk gewicht van 8,57 en een smeltpunt van ongeveer 2500° C, waarmede het tot de bij de hoogste hitte smeltende metalen behoort naast o.m. molybdeen (ca. 2600° C), wolfram (ca. 3400° C), tantalium (ca. 3000° C), en enige

metalen uit de platinagroep. Enige verdere gegevens omtrent niobium zijn in tabel 2 samengevat.

TABEL 2

*Fysische eigenschappen van niobium* [10] [11] [12]

Atoomnummer	41
Atoomgewicht	92,91
Kristalstructuur	Kubisch gecenterd
Roosterconstante	3,3004 Å, bij 18° C
Werkzame doorsnede, voor thermische neutronen (2200 m/sec)	1,1 barns
Dichtheid	8,57 g/cm <sup>3</sup>
Smeltpunt	2468 ± 10° C [12]
Soortelijke warmte	0,065 cal g <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> , tot 100° C 0,0797 idem tot 1400° C
Warmtegeleidingsvermogen	0,125 cal sec <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> cm °C <sup>-1</sup> bij 0° C
Lineaire uitzettingscoëfficiënt	7,1 · 10 <sup>-6</sup> /° C
Soortelijke weerstand	13,2 microhm cm, bij 20° C
Temperatuurcoëfficiënt van de soortelijke weerstand	0,00395/° C
Magnetische susceptibiliteit	+ 2,28 · 10 <sup>-6</sup> cgs eenheden
Treksterkte, gegloeide plaat	30—35 kg/mm <sup>2</sup> .
idem, koud gewalste plaat	70 idem
Elasticiteitsmodulus	1,06 · 10 <sup>6</sup> idem

#### 5.2. Winning van niobium-spons of -poeder

Bij alle tot nu toe industrieel toegepaste processen voor de produktie van het metaal niobium moet men over niobiumpentoxyde of kaliumniobiumfluoride beschikken. Er zijn verschillende manieren om deze stoffen te maken uitgaande van een ertsconcentraat. Zo kan men bijv. het concentraat ontsluiten door smelten met natriumhydroxyde. De afgekoelde smelt wordt met water en verdund zuur behandeld om vele ongewenste bestanddelen te verwijderen. Het residu wordt opgenomen in fluorwaterstofzuur en hierna wordt aangesloten op het reeds genoemde Marignac-proces: door toevoeging van bijv. kaliumfluoride ontstaan de complexe verbindingen kaliumtantaliumfluoride en kaliumniobiumoxifluoride, welke complexen men door gefractioneerde kristallisatie goed kan scheiden.

Het Marignac-proces ondervindt sinds enige jaren ernstige concurrentie van recent ontwikkelde vloeistofextractie methoden. Hierbij wordt de bovenaangeduide fluorwaterstofzure oplossing geëxtraheerd met eenvoudige organische oplosmiddelen als bijv. methylisobutylketon. Door de zuurgraad van de waterige fase te variëren kan men bereiken, dat het niobium of het tantalium selectief in de organische fase wordt opgenomen. Hieruit kan men dan later op eenvoudige wijze het pentoxyde afscheiden, bijv. door toevoeging van ammonia.

Wanneer men eenmaal de beschikking heeft over niobiumpentoxyde of kaliumniobiumfluoride kan men voor de metallurgie van niobium, in de betekenis van de winning van het metaal niobium uit zijn verbindingen, nog vele wegen gaan. Diverse methoden vinden naast elkaar technische toepassing, dan wel worden nog op laboratoriumschaal bestudeerd. Op technische schaal wordt gesmolten kaliumniobiumfluoride geëlektrolyseerd onder toevoeging van niobiumpentoxyde. Deze werkwijze is geheel analoog aan de winning van aluminium. Een andere technische bereidingswijze bestaat in de omzetting van

niobiumpentoxyde in niobiumcarbide, waarna het gevormde niobiumcarbide met nogmaals dezelfde hoeveelheid niobiumpentoxyde in niobium-metaal wordt omgezet onder vorming van koolmonoxyde. De reductie van kaliumniobiumfluoride met natrium wordt technisch niet meer toegepast. Wel gebruikt men nog het van Arkel-proces. Hierbij wordt het oxyde omgezet in het jodide, dat aansluitend thermisch wordt gedissocieerd. Op deze manier wordt echter metaal van hoge zuiverheid verkregen. Een aanlokkelijke methode lijkt de omzetting van niobiumpentoxyde in niobiumpentachloride, dat men in de gasfase met waterstof reduceert tot niobium-metaal; veel verder dan de laboratoriumfase is deze bereiding echter nog niet.

### 5.3. Bereiding van massief niobium

De diverse processen waarbij het niobium-metaal uit zijn verbindingen in vrijheid wordt gesteld, verlopen bij temperaturen die ver onder het hoge smeltpunt van dit metaal liggen. Het niobium-metaal wordt daardoor verkregen in de vorm van metaalspons of metaalpoeder. Deze opmerking geldt natuurlijk niet alleen voor niobium, maar voor een hele serie pas bij hoge temperatuur smeltende metalen als molybdeen, wolfram, tantalium, titanium en zirconium.

Er zijn in de laatste tijd diverse methoden ontwikkeld om metaalspons en metaalpoeder in massief metaal om te zetten. Al deze methoden hebben gemeen dat zij in vacuüm moeten worden uitgevoerd of in een voor het betrokken metaal inerte gasatmosfeer, dikwijls van edelgas. Alle genoemde metalen n.l. nemen, veelal reeds bij relatief lage temperaturen, waterstof, zuurstof en stikstof uit een gasatmosfeer op. Kleine hoeveelheden van deze elementen (in de meeste gevallen veel minder dan enige tiende procenten) ontnemen aan de metalen in kwestie hun ductiliteit.

De eenvoudigste methode bestaat uit sinteren. Het metaalpoeder, dat overigens nog aan diverse eisen moet voldoen, wordt hiertoe eerst sterk samengeperst. Vervolgens wordt er een sterke elektrische stroom door de samengeperste staaf geleid, echter zo dat de temperatuur duidelijk beneden het smeltpunt van het metaal blijft. In het geval van niobium en tantalium zijn deze staven zestig tot vijftien centimeter lang en ongeveer twee en halve vierkante centimeter in doorsnede. Het sinteren begint voor niobium bij circa 1700° C; tijdens het proces wordt de temperatuur geleidelijk tot 2300° C opgevoerd. Na het sinterproces bezit het verkregen niobium-metaal negentig procent van zijn theoretische dichtheid. Het metaal wordt gewalst of gesmeed en daarna opnieuw verhit. Na deze tweede sintering heeft het metaal vrijwel zijn theoretische dichtheid bereikt. Naast de beschreven methode van weerstandsverhitting wordt in sommige gevallen ook inductieve verhitting voor sinterdoeleinden toegepast.

Voor diverse metalen, bijv. titanium, leidde het sinterproces echter niet tot een voldoende kwaliteit. Voor dat doel werden de lichtboogovens ontwikkeld. Hierbij deed zich de complicatie voor dat vrijwel geen van de gebruikelijke refractaire materialen geschikt is om het gesmolten metaal te bevatten, omdat dit door opnemen uit de kroeswand ontoelaatbaar verontreinigd zou worden. In de meest gebruikelijke uitvoering past men daarom een watergekoelde metalen coquille toe, veelal van koper, om het hoogsmeltende metaal te bevatten. In de oorspronkelijke methode — "inert arc melting" — wordt de coquille met metaalspons gevuld; als kathode fungeert meestal een wolframstaaf. Omdat het gesmolten metaal onmiddellijk

stolt tegen de koude koperen wand van de coquille wordt een massief metaal verkregen. Door enerzijds de coquille van een beweegbare bodem te voorzien en deze tijdens het smeltproces te laten zakken en anderzijds aan de bovenzijde voortdurend vers metaalspons toe te voeren, kan men met een betrekkelijk bescheiden apparaat toch een, voor dit soort metalen, grote gieteling vervaardigen: "continuous casting". Voor titanium bereikt men bijv. gewichten tot twee ton.

Een variant op deze werkwijze bestaat hierin dat men de wolfram-elektrode vervangt door een gesinterde staaf van het betrokken metaal, die men dus geleidelijk afsmelt: "consumable electrode".

Volgens de beschreven methoden kan men zowel zuivere metalen als legeringen produceren. Bij het boogsmelten moet men echter bijzondere voorzorgsmaatregelen treffen om een homogeen metaal te produceren.

Het merendeel van het tot nu toe geproduceerde niobium-metaal is door sinteren verkregen. Dit hangt mede samen met het feit dat niobium zo goed koud verwerkt kan worden. De diverse niobiumlegeringen zijn echter allemaal door boogsmelten vervaardigd; tot nu toe echter veelal voor experimentele doeleinden. Met de toename van de omzet van niobium-metaal zal de betekenis van het boogsmelten ongetwijfeld toenemen, omdat deze methode juist geschikt is om grotere hoeveelheden vast metaal te leveren.

In de weinige gevallen waarin men over een refractair materiaal beschikte om het gesmolten metaal te bevatten kon men het metaal inductief smelten. Dit opent mogelijkheden tot het uitvoeren van gietprocessen in vacuüm. Voor niobium hebben deze methodieken tot op heden weinig betekenis.

### 5.4. Raffinage van niobium

Het is reeds eerder opgemerkt dat de reactieve metalen, zoals niobium, gemakkelijk kleine hoeveelheden gassen opnemen. Deze verontreinigingen schaden de goede eigenschappen van deze metalen ten zeerste. Het is een gelukkige samenloop van omstandigheden dat tijdens het sinteren een verregaande zuivering van het niobium-metaal plaats heeft. De opgenomen waterstof wordt gedurende het sinteren reeds geheel bij temperaturen beneden 1000° C afgegeven; de koolstof en zuurstof, die in het metaal aanwezig zijn, verenigen zich boven 1650° C tot koolmonoxyde. Om de zuurstofverwijdering goed te laten verlopen is het dus zaak, dat er voldoende koolstof in het metaalpoeder aanwezig is, dan wel dat dit als zodanig wordt toegevoegd. In het omgekeerde geval moet enig niobiumpentoxyde worden bijgemengd. Men zorgt er wel voor dat de zuurstof in geringe overmaat aanwezig is. Boven 1900° C verdwijnt deze rest zuurstof langzaam als niobiummonoxyde, dat bij die temperaturen gasvormig is. Tenslotte geeft het metaal bij die hoge temperaturen in langzaam tempo ook de opgenomen stikstof af. Tabel 3 geeft een voorbeeld van de zuivering die tijdens de uitvoering van het sinterproces kan worden bereikt.

TABEL 3

Zuivering van niobium-metaal tijdens het sinterproces	Gehalte in %	
	vóór	na sinteren
Waterstof	0,27	minder dan 0,001
Zuurstof	0,71	0,005
Koolstof	0,18	0,001
Stikstof	0,09	0,006

Bij doelmatige uitvoering van het sinterproces worden uit het niobium-metaal alleen de verontreinigingen verwijderd, die tijdens dit proces in de gasfase kunnen worden gebracht. Voor de verwijdering van andere verontreinigingen heeft men andere methoden [8] ter beschikking bijv. electron beam melting, waarbij het metaal wordt verhit door een gerichte stroom elektronen of de levitation melting, waarbij het metaalmonster door een elektromagnetisch krachtveld tijdens het smelten geheel vrij van de kroeswand wordt gehouden. Naast deze methoden, die thans nog in het laboratorium-stadium verkeren, past men voor niobium op kleine technische schaal het zone-smelten toe. Deze methodiek is ontworpen voor het raffineren van kleine hoeveelheden metaal waaraan men de hoogste eisen van zuiverheid stelt, bijv. germanium voor transistors. Het principe van deze methode bestaat hierin, dat men van een metaalstaaf een zone tot smelten brengt en deze zone vervolgens door de staaf verplaatst. Het metaal dat aan de achterzijde van de bewegende zone stolt is van hogere zuiverheid dan het aan de voorzijde smeltende metaal, hetgeen volgt uit de fasenleer. Zodoende worden de verontreinigingen door de smeltende zone geleidelijk naar het einde van de staaf verschoven.

Het is nog een onderwerp van onderzoek, welke de minimale zuiverheid is die men voor bepaalde doeleinden moet eisen. Hoewel men — blijkens tabel 3 — niobium-metaal kan vervaardigen dat maar 0,005 % zuurstof bevat, is niobium-metaal met 0,25 % zuurstof vaak goed te verwerken. Hierin onderscheidt niobium zich gunstig van een metaal als molybdeen, waarbij in vele gevallen het toelaatbare gehalte aan verontreinigingen een factor tien of meer lager ligt. Een exacte vaststelling van de toelaatbaarheids grenzen voor de diverse verontreinigingen is zeer gewenst, omdat de raffinage een belangrijk deel van de kosten uitmaakt.

In de loop van 1958 kwam er een zeer zuiver niobium-metaal aan de markt; de verontreinigingen die in dit materiaal voorkomen worden in tabel 4 opgegeven:

TABEL 4

Verontreiniging	Gehalte in %
Zuurstof	0,1
Stikstof	0,04
Koolstof	0,05
Tantalium	0,15
Titanium	0,01
IJzer	0,01
Silicium	0,001
Borium	0,0001

De prijs hiervan bedraagt \$ 70/lb. Het behoeft geen betoog dat deze en andere nog hogere prijzen prohibitief zijn voor een ruime toepassing van dit metaal. Men is het er dan ook algemeen over eens dat de prijs in de nabije toekomst sterk kan en zal dalen. Een enkele optimistische verwachting spreekt van \$ 4/lb, maar in het algemeen is de prognose van \$ 10 tot \$ 20/lb.

Dat niobium-metaal de laboratoriumfase reeds gepasseerd is blijkt o.m. hieruit, dat in 1957 de A.E.C. (Atomic Energy Commission van de Verenigde Staten) 15000 lbs niobium-metaal kocht tegen prijzen van ca. \$ 55 tot ca. \$ 67/lb. Men verwacht dat de verdere aankopen voor dit doel alleen al meerdere tienduizenden lbs per jaar zullen gaan bedragen, hetgeen ongetwijfeld de zo gewenste prijsdaling zal bevorderen.

### 5.5. Bewerkbaarheid

Bij voldoende zuiverheid is niobium verwonderlijk ductiel. Omdat ook bij koude deformatie praktisch geen versteviging optreedt, kan een gesinterde staaf zonder tussengloeijing uitgewalst worden tot foelie van 0,5 mm. Na gloeien in vacuo kan foelie geproduceerd worden van 0,05 mm dikte. Behalve dat men niobium koud kan walsen, kan men het koud ook nog aan vele andere bewerkingen onderwerpen als bijv. smeden, stampen en dieptrekken. Evenals sommige andere metalen, bijv. koper en lood, is niobium een beetje „plakkerig”; bij de diverse koude bewerkingen moet men dus wel maatregelen nemen dat het metaal niet „blijft hangen”.

Na het voorgaande is het niet verwonderlijk dat niobium op de draaibank goed te bewerken is, onder de voorwaarde dat men hoge snijsnelheden toepast. Verdere gegevens kan men het best ontleen aan de verwerking van zachte materialen als koper.

Men kan niobium ook lassen. Wanneer men het aan niobium wil lassen kan men het best vlambooglassen toepassen; bij verbindingen met andere metalen verdient weerstandlassen de voorkeur. Deze mededelingen verliezen hun vanzelfsprekendheid wanneer men bedenkt dat molybdeen alleen maar in vacuüm gelast kan worden.

O.m. ten behoeve van de verbinding met andere metalen kan men niobium langs elektrolytische weg van een dun laagje van een ander metaal voorzien als bijv. koper, chroom, nikkel e.d. Aan de andere kant kan men ook diverse metalen met niobium bedekken. Over het verhitte metaal leidt men daartoe een stroom van heet waterstofgas beladen met damp van niobiumpentachloride. Onder deze omstandigheden wordt het pentachloride vlot door de waterstof gereduceerd en zet niobium zich in een dunne laag op het hete metaal af.

### 5.6. Corrosiebestendigheid

Er opent zich een veld van toepassingen voor niobium-metaal vanwege zijn corrosiebestendigheid. Globaal gesproken is het even bestendig als glas. In tabel 5 worden nadere gegevens samengevat omtrent de bestendigheid van niobium-metaal tegen zuren bij verschillende temperaturen.

TABEL 5

Corrosiebestendigheid van niobium tegen anorganische zuren bij diverse temperaturen

Temperatuur	20	40	60	80° C
zuur				
zoutzuur				
geconcentreerd	uitstekend ← goed → matig			
verdund <sup>1)</sup>	← uitstekend →			
salpeterzuur				
geconcentreerd	← uitstekend →			
verdund <sup>1)</sup>	← uitstekend →			
zwavelzuur				
geconcentreerd	← matig → slecht			
verdund <sup>1)</sup>	← uitstekend → goed			

<sup>1)</sup> 10 volume-procenten van Indringdiepte van de corrosie het geconcentreerde zuur. in mm per jaar.

uitstekend	< 0,01
goed	0,01 tot 0,1
matig	0,1 tot 1
slecht	> 1

Fluorwaterstofzuur tast niobium zeer sterk aan. Ook de corrosiebestendigheid tegen basen is niet groot: een vijf procentige oplossing van natriumhydroxyde geeft bij 100° C een matige aantasting van een halve millimeter indringdiepte per jaar. Door zouten, organische zuren en zelfs perchloorzuur wordt niobium in het geheel niet aangetast. Deze corrosiebestendigheid maakt niobium geschikt voor vele toepassingen in de chemische industrie, o.m. voor warmtewisselaars. Voor al deze toepassingen moet niobium echter concurreren met tantalium, dat reeds lang en met zeer veel succes voor deze doeleinden wordt toegepast. In deze concurrentiestrijd is het voor niobium een duidelijk voordeel dat zijn soortelijk gewicht van 8,57 slechts iets meer is dan de helft van het soortelijk gewicht van tantalium (16,6).

#### 5.7. Toepassingen van niobium bij de winning van kernenergie

Hiernaast vraagt niobium de aandacht bij de toepassingen van de kernenergie. In iedere kernreactor, van welk ontwerp deze ook moge zijn, zal men er naar streven de neutronenverliezen zo klein mogelijk te houden. Deze neutronenverliezen kunnen tot diverse oorzaken worden teruggevoerd; voor een kernreactor spelen de verliezen in de nucleaire brandstof, de beschermhuls en de constructiematerialen een rol.

Bij de keuze van een materiaal voor de beschermhuls of van een legeringselement van de nucleaire brandstof is men dus beperkt tot metalen met een lage werkzame doorsnede voor neutronen. In tabel 6 wordt een overzicht gegeven van verschillende metalen, gerangschikt naar opklimmende werkzame doorsnede. Uit deze tabel blijkt dat niobium een middenpositie inneemt wat de absorptie van langzame neutronen betreft. Het grote verschil met tantalium behoeft geen nader commentaar.

TABEL 6

Werkzame doorsnede in "barns" ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ) voor neutronen van 0,025 eV

Materiaal	Werkzame doorsnede	Materiaal	Werkzame doorsnede
koolstof	0,0045	molybdeen	2,5
beryllium	0,009	koper	3,6
magnesium	0,059	monel	4,2
lood	0,17	nikkel	4,5
zirconium	0,18	vanadium	4,7
aluminium	0,215	titanium	5,6
natrium	0,49	tantalium	21,3
tin	0,65	cobalt	34,8
zink	1,06	lithium	67
<b>niobium</b>	<b>1,1</b>	kwik	380
ijzer	2,43	borium	750
chromium	2,9	cadmium	2400
roestvrij staal	3,0		

In gasgekoelde reactoren kunnen voor de beschermhuls magnesiumlegeringen gebruikt worden. Daar water het koelmiddel is, dat een temperatuur van 200° C niet te boven gaat, komen aluminiumlegeringen in aanmerking. Boven die temperatuur bezit aluminium te weinig sterkte. Tot temperaturen van 375° C kan men dan zirconiumlegeringen bezigen. Omdat men echter in diverse gevallen hogere temperaturen van het koelmiddel wilde toepassen

nam men herhaaldelijk zijn toevlucht tot roestvrij staal. Het behoeft geen nadere toelichting dat hier alleen roestvrij staal gebruikt kan worden, dat uitsluitend met niobium is gestabiliseerd.

Dat men tot de toepassing van roestvrij staal type 348 overgaat wint nog aan evidentie, wanneer men zich realiseert welke hoge eisen aan de beschermhuls worden gesteld. Op de eerste plaats moet zij bestand zijn tegen corrosie door het koelmiddel. Het bijzonder ongewenste gevolg van het optreden van breuk in de beschermhuls is, dat de nucleaire brandstof via het koelmiddel door de reactor gaat circuleren. Hierbij moet nog worden opgemerkt, dat metallisch uranium in het geheel niet bestand is tegen aantasting door water, hetgeen dadelijk nogmaals ter sprake komt.

Bovendien moet de huls goede fysisch-mechanische eigenschappen bezitten. De onvermijdelijke afwisseling tussen opwarmen en afkoelen in een reactor — "thermal cycling" — veroorzaakt grote veranderingen in het uranium-metaal: „groei" in voorkeursrichtingen, plooiingen en vervormingen. Daarnaast neemt de sterkte van uranium sterk af bij toenemende temperatuur. De gevolgen van al deze verschijnselen zullen door de goede mechanische eigenschappen van de huls gecompenseerd moeten worden.

Het spreekt vanzelf dat men de oplossing van de zo juist aangestipte vraagstukken ook is gaan aanvatten van de zijde van de nucleaire brandstof zelf. Zo heeft men hoopgevende resultaten bereikt door uranium met 6 tot 15 % molybdeen te legeren. Het effect van "thermal cycling" heeft men hiermede grotendeels geëlimineerd, maar dit resultaat moest betaald worden met een groot neutronenverlies in de nucleaire brandstof, omdat molybdeen een tamelijk grote werkzame doorsnede heeft, zoals uit tabel 6 blijkt. Voor de E.B.W.R. (Experimental Boiling Water Reactor in de Argonne National Laboratories te Lemont, Illinois, U.S.A.) werd een gunstiger oplossing gevonden, toen men er in slaagde uranium met zirconium en niobium te legeren.

Ook de catastrofale aantasting van uranium door water, wanneer een beschermhuls het onverhoopt begeeft, heeft men getracht te bestrijden door uranium te legeren. Een onderzoek van het Battelle Memorial Institute te Columbus, Ohio, U.S.A., heeft interessante resultaten bereikt met uranium, waar tien gewichtsprocenten niobium aan waren toegevoegd [9].

Behalve de genoemde koelmiddelen past men in kernreactoren d.m. ook gesmolten alkali-metalen toe. De corrosiebestendigheid van niobium tegen deze gesmolten metalen is bijzonder goed, mits er zorg voor is gedragen, dat deze metalen in verregaande mate zuurstofvrij zijn.

Mede om zijn goede mechanische eigenschappen wordt met niobium gestabiliseerd roestvrij staal ook vaak als constructiemateriaal in kernreactoren gebruikt. Alleen al voor dit doel schat men in de Verenigde Staten het verbruik voor de komende vijf jaar op honderdduizend ton staal, die circa duizend ton niobium zullen bevatten.

Uit het voorgaande blijkt, dat de diverse technische ontwikkelingen in verband met de toepassing van kernenergie nog in volle beweging zijn. Er zal nog zeer veel onderzoek verricht moeten worden voor de diverse problemen naar genoegen zijn opgelost. Het blijkt uit het bovenstaande ook, dat er meerdere aanwijzingen zijn dat niobium aan de oplossing van de vraagstukken een bijdrage zal leveren. In dit verband willen wij tenslotte nog iets vermelden over de splijstofelementen van de Dounreay Fast Reactor in Engeland. De splijstofelementen



REKRISTALLISATIE  
TEMPERatuur IN °C

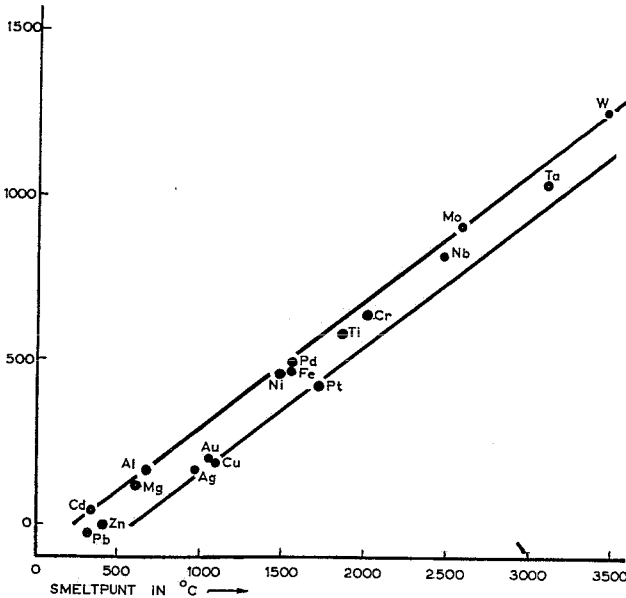


Fig. 1. Verband tussen rekristallisatietemperatuur en smeltpunt van zuivere metalen.

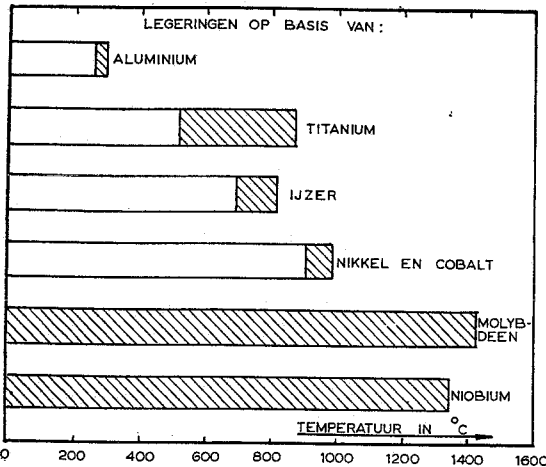


Fig. 2. Verwachte maximum toelaatbare werktemperatuur voor diverse legeringen.

bestaan daar uit twee concentrische buizen. De binnenste buis bestaat uit vanadium, de buitenste uit niobium. Tussen deze beide buizen bevinden zich ringen van sterk verkrijgt uranium.

### 5.8. Hittebestendige legeringen

Een grote en misschien wel de grootste toepassing van de minder bekende metalen is gelegen op het gebied van de hoge-temperatuur-techniek: o.m. bij de straal- en raket-aandrijving. Bij al zulke toepassingen stellen de gebruikte constructiematerialen een grens aan de werktemperatuur en zodoende aan het rendement van de apparaturen. Verhoging van de toegelaten temperatuur en druk maken het mogelijk, dat kleinere motoren volstaan om de gewenste aandrijvingskracht te leveren, hetgeen leidt tot grotere snelheid en grotere actieradius.

Er wordt derhalve naar constructiematerialen gestreefd, die tegen hogere temperaturen bestand zijn; d.w.z. materialen, die bij hogere temperaturen nog de volgende eigenschappen bezitten:

1. voldoende sterkte,
2. grote bestendigheid tegen oxydatieve corrosie,
3. voldoende kruipweerstand,
4. gunstige verhouding tussen sterkte en gewicht.

Bij de ontwikkeling van materialen die geschikt zijn voor toepassing bij hoge temperaturen, heeft men reeds lang vastgesteld dat er een verband bestaat tussen de werktemperatuur,  $T_w$ , waarbij men gedurende lange tijd een metaal als constructiemateriaal kan toepassen, en het smeltpunt,  $T_s$ , van het betrokken metaal. Deze relatie is:

$$\frac{T_w}{T_s} = 0,4 \text{ (temperaturen in } ^\circ\text{K) formule (1).}$$

Deze relatie is beter te begrijpen, wanneer men bedenkt dat de werktemperatuur nauw samenhangt met de rekristallisatietemperatuur van het metaal, een materiaaleigenschap die met de opbouw van het metaal samenhangt evenals de smeltemperatuur. Bij de temperatuur waarbij een metaal gaat rekristalliseren is toepassing als constructie-materiaal niet meer mogelijk.

In figuur 1 wordt voor een groot aantal metalen het verband tussen rekristallisatietemperatuur en smeltpunt grafisch weergegeven. Er blijkt duidelijk uit dat de relatie, weergegeven in formule (1), zeer algemeen geldend is. Bovendien blijkt eruit dat bij de ontwikkeling van materialen voor hoge temperaturen de metalen wolfram, tantalium, molybdeen en niobium een belangrijke plaats innemen.

De relatie van formule (1) geldt voor zuivere metalen. Door toepassing van legeringselementen kan men de breukwaarde aanzienlijk verhogen; waarden tot 0,8 werden bereikt. Op grond van al deze ervaringen kan men dus gerust aannemen dat voor de vier zo juist genoemde metalen de toelaatbare werktemperaturen ver boven  $1000^\circ\text{C}$  zullen uitgaan. Figuur 2 geeft ter vergelijking voor een aantal metalen de verwachte maximale werktemperatuur aan, die men door legeren denkt te bereiken. Ook blijkt uit deze figuur dat tegenover een verwachte maximaal toelaatbare werktemperatuur van  $1450^\circ\text{C}$  staat, dat de thans hoogst toelaatbare werktemperatuur  $1000^\circ\text{C}$  is.

Bij de keuze van een constructiemateriaal voor hoge temperaturen speelt naast de sterkte de verhouding van sterkte en gewicht een rol. Figuur 3 geeft voor verschillende metalen de spanning aan, die men moet aanleggen om bij  $1000^\circ\text{C}$  in 24 uur een deformatie van één procent te veroorzaken.

De figuur verandert echter op ingrijpende wijze wanneer men let op de spanning per gewichtseenheid, die nodig is om één procent deformatie te bewerken. Dit laatste wordt in figuur 4 weergegeven. Uit deze figuur blijkt dus dat niet tantalium en wolfram, maar molybdeen en niobium de metalen zijn met de beste kansen.

Terzijde zij opgemerkt, dat chroom, blijkens figuur 4, ook een goede keuze zou zijn. Ondanks langdurige research is men er echter niet in geslaagd de brosheid van chroom en zijn legeringen te elimineren, zodat chroom als constructiemateriaal niet toegepast kan worden.

Bij de keuze tussen molybdeen en niobium spelen diverse overwegingen een rol. Voor alle minder bekende metalen: titanium, zirconium, niobium, molybdeen, tantalium, wolfram e.d. geldt dat zij bij hoge temperatuur niet bestendig zijn tegen oxydatieve corrosie. Men kan dit o.m. trachten te verbeteren door de constructiematerialen te bekleden met een refractair materiaal; voor molybdeen bijv. molybdeen-disilicide. Bij molybdeen treedt echter de complicatie op dat het bij verbranding gevormde molybdeentrioxyde reeds bij  $795^\circ\text{C}$  vluchtig is. Dat wil zeggen dat bij de minste

breuk in de bekleding een catastrofale corrosie optreedt. Daar tegenover staat dat het bij oxydatie gevormde niobiumpentoxyde pas bij circa 1400° C smelt en dan nog niet vluchtig is. Een andere overweging ten voordele van niobium is dat zowel van niobium-metaal zelf, als van enkele niobiumlegeringen — waarop verder wordt teruggekomen — de kruipweerstand bij hoge temperaturen zeer goed is.

Het behoeft geen toelichting dat bekleding van een metaal om het tegen oxydatie te beschermen niet de meest ideale oplossing is. Tegelijk met het verhogen van de sterkte en de toelaatbare werktemperatuur wil men door legeren trachten te bereiken, dat ook de corrosiebestendigheid van het metaal toeneemt. Ten behoeve van de kwaliteitsverbetering van niobiumlegeringen is de laatste vier jaren zeer veel werk verzet. Door de verschillende research-organisaties en door de producenten van de minder bekende metalen werden deze onderzoeken breed opgezet. Men kan hierbij enerzijds profiteren van de ervaring die men reeds opdeed bij de ontwikkeling van andere metalen; anderzijds kan men aanwijzingen ontleenen aan moderne theorieën omtrent metalen en alliaes.

Voor het opvoeren van de sterkte gaat men zoeken naar metalen, die zich in niobium in vaste oplossing kunnen bevinden. Aan dit onderzoek ligt de kennis van binaire fasendiagrammen ten grondslag. In verschillende gevallen wordt met een vaste oplossing echter niet de gewenste sterkte toename bereikt en zoekt men naar dispersieharding. Het optreden van intermetallische verbindingen wordt dan van belang. Daar tegenover staat dat intermetallische verbindingen vaak weer het optreden van corrosie in de hand werken.

Zoals de zaken thans staan is het opvoeren van de corrosiebestendigheid een vraagstuk dat veel complexer is en waarin men theoretisch minder gevorderd is dan in het verhogen van de sterkte. Systematisch onderzoek heeft geleerd dat de oxydelagen die uit ionenroosters bestaan de beste bescherming tegen oxydatieve corrosie bieden. Het is in dat geval bijzonder gunstig wanneer zowel de kationen als de anionen volgens dichtste bolstapeling gerangschikt liggen. Dit is alleen mogelijk bij kleine, niet te hoogwaardige metaalionen als aluminium en beryllium. Het dicht aaneengesloten liggen van de ionen belemmert de diffusie van zuurstof van buiten naar het metaal.

Bij oxydatie van niobium wordt niobiumpentoxyde gevormd. De eigenschappen van dit pentoxyde komen in het geheel niet overeen met de zo juist geformuleerde eisen voor corrosiebestendigheid. Hierbij komt dat het gevormde pentoxyde veel volumineuzer is dan het oorspronkelijke metaal, hetgeen aanleiding geeft tot „afbladderen” van de oxydehuid en zo tot versnelde corrosie van het metaal. Bij het bestrijden van deze corrosie kunnen diverse gedachtengangen gevolgd worden. Men kan trachten door legeren te bereiken dat de gevormde oxydehuid minder roosterdefecten bezit, omdat roosterdefecten de diffusie van zuurstof naar het metaal bevorderen. Het is natuurlijk altijd gunstig wanneer de gevormde oxydehuid mechanisch sterk is en vooral wanneer haar volume niet zo zeer van het oorspronkelijke metaal afwijkt als dit bij het pentoxyde het geval is. De bestudering van de oxydehuid en van de verdeling van legeringselementen over metaal en oxyde moet dus belangrijke gegevens verschaffen.

Een bijzonder gunstig legeringselement, zowel voor het opvoeren van de sterkte als van de corrosiebestendigheid bleek titanium te zijn. Bij toevoeging van twintig tot dertig procent titanium neemt de corrosiesnelheid met een factor

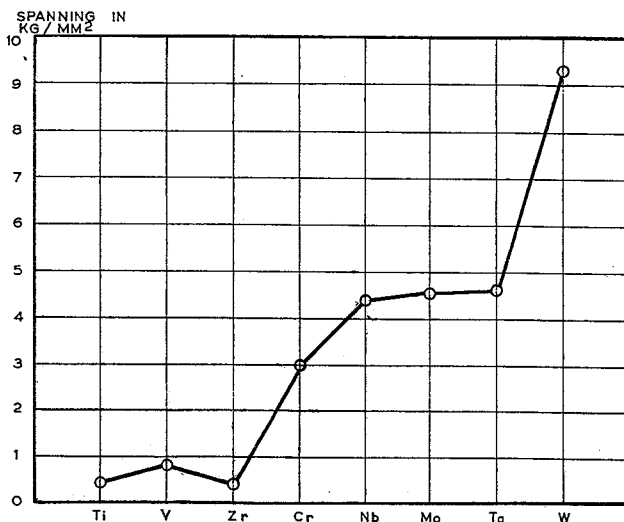


Fig. 3. Vereiste spanning om in 24 uur bij 1000° C bij verschillende metalen één procent deformatie te bewerken.

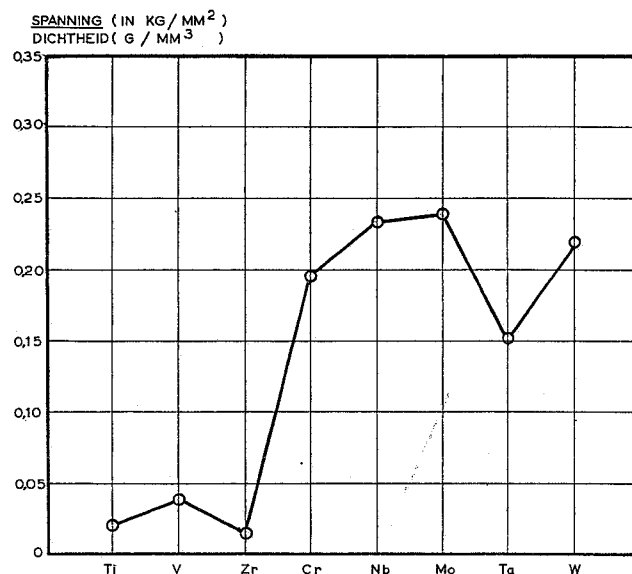


Fig. 4. Spanning per gewichtseenheid, benodigd om in 24 uur bij 1000° C bij verschillende metalen één procent deformatie te bewerken.

tien af. Daarnaast staat dat niobium met tien procent titanium een kruipweerstand bezit, die bij 1000° C de dubbele waarde heeft van die van Haynes Stellite No. 31, dat tot op heden de beste legering voor het gebruik bij die temperatuur is. Dit feit is bijv. bij de constructie van gasturbines van de grootste betekenis. Bovendien verhoogt titanium de bewerkbaarheid van niobium, die ook zonder toevoegingen al reeds bijzonder goed is. Daar tegenover staat dat bijv. voor molybdeen alle onderzoeken op deze gebieden tot op heden tot teleurstellende resultaten hebben geleid.

De bereikte corrosiebestendigheid is echter beslist nog onvoldoende voor technische toepassing van de genoemde niobium-titanium legeringen. Er dient nog te worden nagegaan of toevoeging van een derde of vierde legeringselement wederom sprongsgewijze een verbetering geeft. Ter illustratie kan vermeld worden dat in Amerika zeer recent een hittebestendige alliaes is aangekondigd met de samenstelling: 80 % niobium, 10 % titanium en 10 % molybdeen. Er werd een werktemperatuur van 1375° C

opgegeven. Enige hoopgevende resultaten werden ook met zirconium en chroom bereikt.

Uit de voorgaande alinea's blijkt wel dat de ontwikkeling van niobium als constructiemateriaal zich nog in de beginfase bevindt. Bij de huidige stand van kennis en ervaring neemt de ontwikkeling van een metaal tot constructiemateriaal een vijftien jaar in beslag. Van deze geschatte periode zijn voor niobium pas enkele jaren verstreken. Bij de moeilijkheden van het stellen van een prognose voegt zich nog het feit, dat vele onderzoeken van particuliere zijde door de grote bedrijven in dit stadium geheim worden gehouden. Bovendien vereist de vondst van een meer hittebestendig materiaal ook wederom nieuwe ontwerpen van motoren, waarin de mogelijkheid van een 100° C hogere werktemperatuur volledig kan worden benut. De ontwikkeling en beproeving van zulke ontwerpen vragen globaal vijf jaar voor een beslissing over een mogelijke produktie kan worden genomen.

Omtrent niobium en zijn legeringen kan op dit moment derhalve worden geconcludeerd, dat er nog zeer veel werk verzet moet worden, dat het eindpunt van de ontwikkeling beslist niet te voorzien is, maar dat de prognose gunstig is.

## 6. Carbiden en cermets

Tenslotte dient gememoreerd te worden, dat de metalen van de vierde tot de zesde groep van het Periodiek Systeem, als bijv. titanium, zirconium, wolfram en ook niobium, stabiele en harde carbiden vormen. Naast carbiden komen ook nitriden, boriden en siliciden voor. Dit soort verbindingen vindt toepassing als slijpmiddel en in snijgereedschap. Voor toepassingen bij hoge temperaturen zijn ook de "cermets" van belang; dit zijn constructiematerialen die uit harde verbindingen als carbiden, in een grondmassa van metaal bestaan. De betekenis van deze

materialen is in sommige gevallen niet te miskennen, maar de bijdrage van deze toepassingen tot het wereldverbruik van niobium is tot op heden gering geweest.

Onlangs verscheen in een Amerikaans tijdschrift een artikel met de titel: Niobium's future unlimited. Dit is dan wellicht een wijze van spreken die ons iets overdreven in de oren klinkt; het lijkt ons echter niet aan twijfel onderhevig dat niobium een van de metalen is, waarvan men de nabije toekomst met interesse tegemoet ziet.

## Literatuur

- [ 1 ] MARIGNAC, J. C. G. DE; Ann. Chim. Phys., Serie IV, 8 (1866) 5.
- [ 2 ] BOLTEN, W. VON; Z. Elektrochem., 13 (1907) 145.
- [ 3 ] BALKE, C. W.; Trans. Electrochem. Soc., 85 (1944) 89.
- [ 4 ] GOLDSCHMIDT, H.; Gesammelte Veröffentlichungen, 1914.
- [ 5 ] EBBINGE, H. & KROL, G. L.; De Ingenieur, 69 (1957) M37.
- [ 6 ] DÜRRER, R. & VOLKERT, G.; Die Metallurgie der Ferrolegierungen, Berlin, Göttingen & Heidelberg, 1953.
- [ 7 ] GRANGE, R. A., e.a.; Boron, Calcium, Columbium and Zirconium in Iron and Steel; New York & London, 1957.
- [ 8 ] JAHNKE, JR., A. W.; Report No. 70 (1957) 113.
- [ 9 ] LEMMON, JR., A. W.; Report No. BMI-1192; June, 1957.

Bijzonder goed gedocumenteerd is:

- [10] GONSER, B. W. & SHERWOOD, E. M.; Technology of Columbium, New York & London, 1958.

Verder werden vele gegevens ontleend aan:

- [11] HAMPEL, C. A.; Rare Metals Handbook, New York, 1954.
- [12] Symposium on the Metallurgy of Niobium; J. Inst. Metals, 8 (1956/7) 367.
- [13] BROWN, C. M. e.a.; J. Metals, 10 (1958) 330.

## KORTE TECHNISCHE BERICHTEN

### The influence of surface phenomena on the performance of distillation columns <sup>1)</sup>

door F. J. Zuiderweg en A. Harmens

Grensvlakverschijnselen kunnen in een destillatiekolom een belangrijke rol spelen als de grensvlakken onder massa- en warmtetransport gevormd worden, in het bijzonder als in het vloeistof-dampgrensvlak een oppervlaktespanningsgradiënt optreedt. Het blijkt dat drie gevallen onderscheiden moeten worden:

- a. *negatieve* systemen, waarin de oppervlaktespanning van de reflux in nederwaartse richting afneemt,
- b. *positieve* systemen, waarbij deze toeneemt, en
- c. *neutrale*, waarin geen gradiënt van belang optreedt door een te gering verschil in oppervlaktespanning of in vluchtigheid van de componenten.

De waargenomen verschijnselen hangen sterk af van het

<sup>1)</sup> Door auteurs verstrekte samenvatting van het door hen onder gelijkkluidend hoofd gepubliceerd artikel in Chem. Engin. Science 1958, Vol. 9, p. 89—103.

type kolom. In kolommen waarin het vloeistofdampoppervlak verkregen wordt door uitspreiden van een dun laagje vloeistof over een reeds bestaand oppervlak (Vigreuxkolom, kolom met vullichamen) treedt bij de negatieve systemen een contractie van de vloeistoffilm tot smalle straaltjes op, waardoor het rendement van de kolom tot minder dan de helft kan verminderen. Dit effect is sterker voor bijv. de Vigreuxkolom, dan voor de gevulde kolommen, waar door capillaire effecten een groot deel van de vloeistoflaag intact wordt gehouden. Positieve systemen gedragen zich hier ongeveer als neutrale. In kolommen waarin het grensvlak door mengen van damp en vloeistof wordt verkregen (alle schotelkolommen) zijn het juist de positieve systemen die zich afwijkend gedragen: schuimen wordt sterk in de hand gewerkt, met als gevolg een verhoogd rendement.

De verschijnselen zijn vooral duidelijk als het verschil in oppervlaktespanning tussen de componenten bij het kookpunt meer dan 2 dn/cm bedraagt en de afwijking van het evenwicht meer dan 5 mol. %. In laboratorium-apparatuur zijn zij gewoonlijk belangrijker dan in technische kolommen met hun lager rendement.