

Витамин стали — ниобий.

Металлы-близнецы (Nb и Ta)

Ниобий (Nb) и тантал (Ta) называют металлами-близнецами: вместе встречаются в минералах (танталитах, колумбитах и т.д.), являются редкими металлами и членами одной металлической подгруппы в V группе периодической таблицы Д. Менделеева, одинаково ведут себя во многих химических реакциях, имеют схожие физические свойства, окислы их очень близки по удельному весу и т.д. Из-за чего тантал и ниобий химики долгое время принимали за один элемент.

Ниобий и сегодня служит аналогом тантала и, где это возможно, подменяет его в промышленности, так как легче и в два раза дешевле тантала. Небольшое различие в давлении паров NbCl₅ и TaCl₅ используют для полного разделения этих металлов и последующей очистки (методом ректификации). Сегодня наш разговор о ниобии, который, как и цирконий (см. ж. «Атомная стратегия» № 6 за 2005 г.), имеет непосредственное отношение к ядерной энергетике: у него небольшая наведенная радиоактивность, хорошая теплопроводность, малое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов, кроме того, отсутствует заметное взаимодействие с ураном при 1100 °С (благодаря чему Nb используют для изготовления оболочки теплоделяющих элементов атомных станций). По ниобиевым трубам некоторых типов ядерных реакторов свободно циркулируют, не причиняя вреда, жидкий натрий и калий, применяемые в качестве теплоносителя. Как сверхпроводящий материал, ниобий в больших объёмах востребован в производстве сверхпроводников для термоядерных реакторов (ИТЭР). Благодаря небольшой искусственной радиоактивности ниобия, его можно использовать как материал для изготовления контейнеров для хранения и транспортировки радиоактивных отходов, а также в качестве материала оборудования для переработки радиоактивных отходов.

Что в имени твоём?

Греческая мифология донесла до наших дней печальную легенду о трагедии дочери бога Тантала, жены фиванского царя Амфиона — красавицы Ниобеи. Ниобея имела многочисленное потомство (по одним источникам — 12 детей, по другим — двадцать). Завидное «плодородие» Ниобеи стало предметом зависти богини Лето, не столь успешной в материнстве (имела только двоих детей). Коварная Лето подговорила своих отпрысков убить детей Ниобеи. Сын и дочь богини Лето исполнили волю матери, поразив многочисленное потомство Ниобеи стрелами. Потеряв детей, Ниобея оцепенела от душевной боли и тоски, и превратилась в камень. Ветер унёс окаменевшую фигуру Ниобеи на вершину горы Сипил в Лидии. Безутешная мать, даже став камнем, продолжала оплакивать смерть своих любимых детей. Камень источал воду — слёзы и невысказанную боль Ниобеи. Образ мифологического камня, источающего воду, в последствие лёг в название нового химического элемента, интенсивно впитывающего водород. Но вот что интересно, химический элемент ниобий был открыт в науке дважды. Первый раз — в 1801 году английским химиком Чарльзом Хатчетом (1765-1847), который обнаружил присутствие его окисла в чёрном минерале с золотыми прожилками слюды. Вместе с другими камнями, собранными в различных частях Нового Света в середине XVI века, этот минерал был отправлен в Англию в Британский музей и долгие годы числился там... как образец железной руды. Впоследствии камень получил название колумбит (Fe, Mn)(Nb,Ta)2O6, согласно места его обнаружения (район реки Колумбии, протекающей в одноимённом штате Северной Америки). Окисел нового элемента со свойствами кислотного оксида, обнаруженный в «чёрном колумбийском камне», Хатчет назвал колумбием. В 1844 году немецкий химик Генрих Розе (1795 - 1864), обследуя минерал, привезённый из Боварии, тоже выявил в

нём присутствие неизвестного элемента со свойствами кислотного оксида, который назвал в последствии «ниобием» в честь дочери Тантала Ниобеи, подчеркнув таким образом сходство свойств ниобия и тантала. Так окисел ниобия был открыт второй раз. Долгое время колумбий и ниобий существовали в науке независимо друг от друга, пока, наконец, не выяснилось, что это один и тот же элемент. Ни Хетчету ни Розе не удалось впоследствии получить ниобий в свободном состоянии. Приложил к решению этой проблемы свои руки и голову также и химик-аналитик из России Т.Е. Ловиа, который начал исследование «нового колумбийского металла», но не успел его закончить, опубликовав о нём лишь заметку (1806 г.). Чтобы выделить ниобий в чистом виде понадобилось ещё сто лет (способ получения ниобия удалось разработать лишь в 1907 году). Попытки выделить металл предпринимали и шведский учёный Бломстранд (в 1866 г.) — восстановление хлорида ниобия водородом, и исследователь Муассан — получение ниобия в электропечи, путём восстановления окиси ниобия углеродом. Параллельно с ними швейцарский химик Жан Шарль Галиссар де Мариньяк предпринимал попытки разделить ниобий и тантал, пользуясь различной растворимостью некоторых соединений этих металлов (комплексный фторид ниобия в отличие от фторида тантала растворяется в воде). Чуть позднее учёному Гольдшмидту удалось восстановить окись ниобия алюминием. Первое имя металла — колумбий — ходило вплоть до 1950 года, и было более распространено в США и Великобритании, нежели ниобий. Затем такое разночтение в научных кругах посчитали не допустимым и, после долгих дискуссий, наконец, достигли соглашения об едином названии этого металла, применительно для всех стран (заседание Международного союза чистой и прикладной химии, 1950 г.). Так колумбий стал ниобием. Образ мифологической Ниобеи навсегда остался жить в названии уникального по своим свойствам металла. А минерал (из уважения к его историческим корням) сохранил за собой право именоваться колумбитом.

Распространение ниобия.

Ниобий в самородном состоянии в природе никогда не встречается. Он является редким элементом, содержится в небольших количествах в минералах и встречается крайне редко. Среднее

содержание ниобия в земной коре 2-10-3% по массе. Только в щелочных изверженных породах — нифелиновых сиенитах и др., содержание ниобия повышено до 10-2-10-1%. В этих породах и связанных с ними пегматитах, карбонатитах, а также в гранитных пегматитах обнаружено 23 минерала ниобия и около 130 других минералов, содержащих повышенные количества ниобия (это в основном сложные и простые окислы). Руды Nb — обычно комплексные и бедны ниобием. Говоря о «неразлучности» тантала и ниобия в минералах, следует упомянуть об одном исключении: в отличие от Бразильских колумбитов, Гренландский колумбит не содержит тантала, в нём ниобий находится исключительно в виде ниобиевой кислоты (извлекается посредством сплавления с кислым сернокислым калием и обработки сплава водой). Из 6 промышленных минералов наиболее важны пироксид (самое значительное месторождение пироксидов Агаха (Бразилия) — содержит 460 млн. т. руды, удовлетворяет 70% мирового спроса на ниобий, при производительности рудника 84000 т/год пироксидового концентрата), колумбит, лопарит и танталит. Важное значение имеют и россыпи тантало-ниобатов. Кроме того, ниобий в малых количествах содержится в эвксените, мурманите, герасимовските и т.п. Основные рудные концентраты содержат Nb₂O₅: пироксидовые (Ca,Nb)₂(Nb,Ta,Ti)2O₆(O,OH,F) — не менее 37%, лопаритовые (Na,Ce,Ca)(Ti, Nb,Ta)O₃ — 8%, колумбитовые (Fe, Mn)(Nb,Ta)2O₆ — 30-60%. Большую их часть перерабатывают алюмо- или силикотермическим восстановлением на феррониобий (40-60% Nb) и ферротантало-ниобий. В минералах Nb связан с редкоземельными элементами и с Ta, Ti, Ca, Na, Th, Fe, Ba (тантало-ниобаты (ниоботанталит), титанаты и др.). Основная доля ниобийсодержащего сырья сосредоточена в Бразилии, Канаде, Африке и России. За рубежом общие запасы пентаоксида ниобия (Nb₂O₅) оцениваются в 18 млн. тонн. Весьма значительные месторождения ниобийсодержащих минералов в США, Норвегии, Финляндии, Египте, Нигерии, Заире (Конго), Австралии, на Мадагаскаре, в Украине (Новополтавское комплексное фосфор-редкометалльное месторождение) [3]. Основу сырьевой базы (90%) производства ниобия в мире составляют пироксидовые концентраты. Остальные 10 % приходятся на колумбит, струверит, танталит и оловянные бронзы. В связи с тем, что ниобий в основном востре-



Эвелина Цегельник
Инженер ОАО «Чепецкий
механический завод», г. Глазов

бован в мире в виде феррониобия, пироксидовые концентраты являются наиболее перспективным сырьевым источником этого металла. В России только в одном Татарском месторождении выпуск пироксидового концентрата в 2006 году ожидается на уровне 600 тонн (Nb₂O₅).

Производительность наиболее крупных зарубежных рудников с ниобийсодержащим сырьём [3]:

- Рудник Gatalao (Бразилия) — 3600 тонн/год феррониобия;
- Niobec (Квебек) — 5000 тонн/год феррониобия;
- Mibra (Бразилия) — 350 тонн/год пентаоксида ниобия;
- Pitinga (Бразилия) — 900 тонн/год феррониобия, 500 т/год пентаоксида ниобия.

Многие мировые месторождения ниобийсодержащего сырья только планируются к разработке. В настоящее время начата разработка ниобийсодержащих месторождений: Mabouinie в Габон (фирма Cluff Mining) — ресурс 290000 тонн Nb₂O₅; месторождения Mt Weld (содержит 278 млн. т руды с 9% Nb₂O₅ (фирма Lynas Corporation), Dubbo в Австралии (фирма Alekane Exploration) [3].

В России основные запасы ниобия сосредоточены в Восточной Сибири. Здесь расположены следующие месторождения: Белозиминское (Иркутская обл.), Катугинское (Читинская обл.), Татарское (Красноярский край, Северо-Енисейский район), Улуг-Танзекское (Тува), Томторское (Якутия). Другие значительные российские месторождения ниобия: Ловозёрское (Мурманская обл.), Этыкинское, Вишняковское, Орловское, Большетагнинское. Кроме этого, в Тюменской части Урала выявлены две крупных зоны распространения тантало-ниобиевого оруднения (Лонготюганское и Турупинско-Маньхамбовское месторождения). Характерной особенностью большинства типов месторождений ниобия является комплексность руд, в составе которых присутствуют до десяти попутных компонентов (титан, цирконий, гафний, лантан, иттрий, скандий, уран, торий, титан, фосфор).

Ловозёрское месторождение. (Мурманская обл.) — наиболее крупный ниобий-танталовый объект, эксплуатируемый в настоящее время в России. Этот рудный объект является источником ниобия, тантала, редких земель и титана. Лопаритовый концентрат рудных нефелиновых сиенитов, получаемых на Ловозёрском ГОКе (ОАО «Севрелмет»), был и остаётся основным поставщиком технического Nb₂O₅ для производства ниобиевой продукции в России. На Соликамском магниевом заводе (ОАО СМЗ) из лопаритового концентрата путём хлорирования в расплаве солей и использования безреагентной схемы разделения хлоридов ниобия, тантала, редких земель и титана извлекают оксиды металлов (включая Nb₂O₅) требуемой чистоты [5].

Катугинское месторождение. (Читинская обл.) — менее крупное, оно содержит балансовые

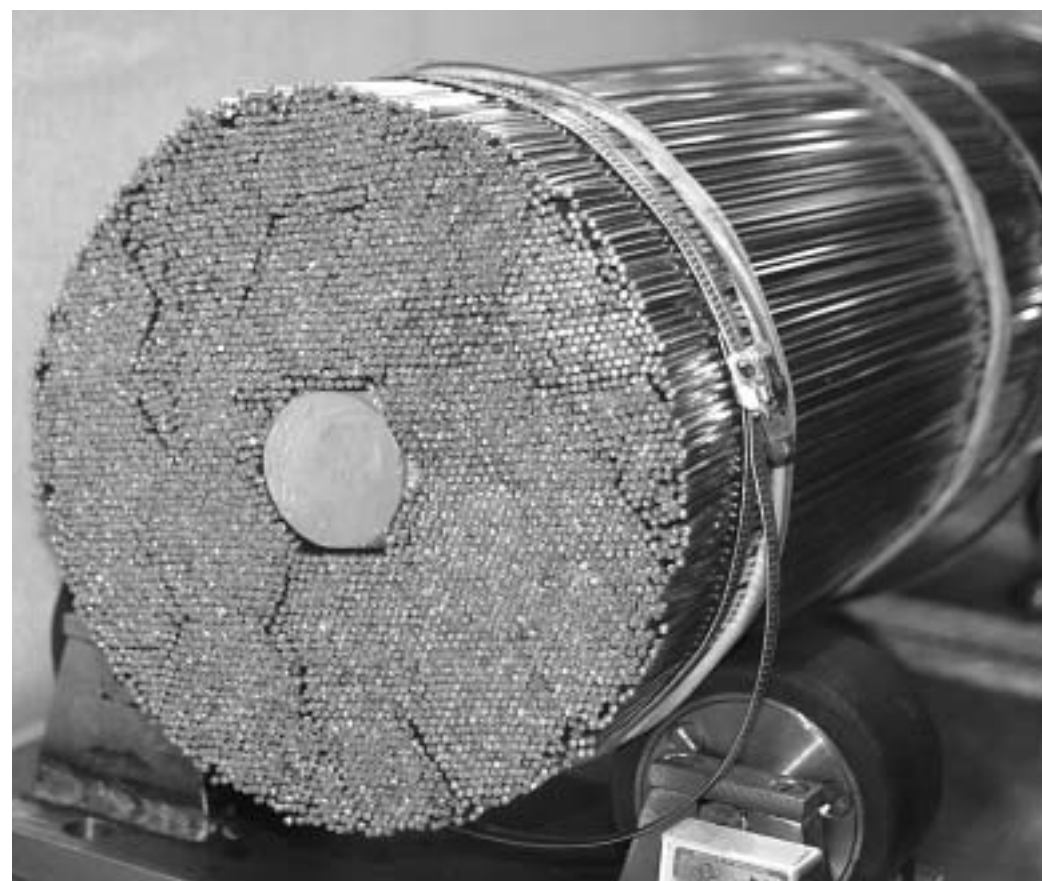
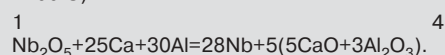


Рис. 1.

Металлический Nb получают из рудных концентратов по сложной технологии в три стадии:

1. Вскрытие концентрата.
2. Разделение Nb и Ta и получение их чистых химических соединений.
3. Восстановление и рафинирование металлического ниобия и его сплавов.

Прежде, чем достигнуть последней стадии производства, ниобиевая руда проходит множество этапов переработки. Например, по одному из вариантов, руду сначала обогащают, затем получают из обогащённой руды концентраты, полученный концентрат сплавляют с различными плавнями (едким натром или содой и т.п.). После этого сплав выщелачивают, в нерастворимый осадок уходит гидроокись смеси ниобия и тантала, а также примеси. Известны следующие способы разделения тантала и ниобия: дробная кристаллизация комплексных фтористых солей, экстракция органическими растворителями, разделение с помощью ионообменных смол, ректификация хлоридов (технология ОАО СМЗ), избирательное восстановление пятихлористого ниобия [1]. Одновременно с разделением тантала и ниобия обычно очищают их соединения от сопутствующих элементов и примесей. В мире существует много различных схем получения металлического порошка ниобия. В России наиболее предпочтительна технология восстановления Nb₂O₅ алюмокальцийтермическим способом (путём плавки в шахтной печи с избытком алюминия и кальция при температуре 2100°C):



Получение слитков черного ниобия в шахтной печи состоит из следующих операций: сборка печи, приготовление шихты и загрузка её в печь, проведение плавки и слив шлака, охлаждение, разборка печи, извлечение из металлоприёмника и очистка слитка. Черновой ниобий для очистки от примесей направляется в электронно-лучевые печи на рафинировочный переплав. Металл плавится в этих печах за счёт теплового воздействия наведённого на него пучка электронов электронно-лучевых пушек (в конструкции обычно от 1 до 6 пушек), и по мере проплавления вытягивается в водоохлаждаемый кристаллизатор. При этом при температуре порядка 3500°C легкоплавкие примеси улетучиваются, и тем самым происходит эффективная очистка ниобия от лёгких примесей. Далее, в зависимости от поставленной задачи, осуществляют необходимое количество переплавов: от двух до пяти и выше. Слитки, предназначенные для получения порошка, после последнего переплава подвергают гидрированию, то есть насыщению в реторте водородом (чтобы слиток ниобия стал хрупким), после чего слиток дробят (на конусных инерционных, кулачковых дробилках или мельницах) и осуществляют рассев (на виброгрохотах или виброситах). После дробления и рассева порошок помещают опять в реторту, где дегидрируют в вакууме в присутствии титановой губки (чтобы убрать водород). Получаемый порошок ниобия проверяется на соответствие ГОСТу 26252-84 «Порошок ниобиевый. Технические условия».

Рассмотрим, к примеру, массовые доли примесей ниобиевого порошка НБП-4 (по ГОСТ 26252-84):

Марка	Массовая доля примесей, %, не более									
	Ta	Ti	Si	Fe	W	Mo	N	C	O	H
НБП-4*	0,12	0,004	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,15	-

* крупность (размер зерна, мкм) 40-1000.

Химический состав технического слитка ниобия, полученного путём 2-х или 3-х переплавов (по ГОСТ 16099-80):

Марка	Массовая доля примесей, %, не более									
	N	O	H	C	Si	Ta	Fe	Ti	W+Mo	
НБ-1*	0,01	0,01	0,001	0,01	0,005	0,1	0,005	0,005	0,01	

* требования к поверхности определяют заказчик (слитки ниобия после плавки могут по требованию заказчика обтачиваться по боковой и торцевой поверхностям для устранения дефектов поверхности (раковины, неслитины, несплошности) и придания товарного вида).

Слитки ниобия марки НБ-1; слитки ниобия, предназначенные для производства сверхпроводников, слитки ниобия для получения металлического порошка ниобия, и сам порошок ниобия металлургического сорта в настоящее время производит российское предприятие ОАО «Чепецкий механический завод», г. Глазов. Порошок ниобиевый марки НБП-4 ОАО «Чепецкий механический завод» использует в основном для собственных нужд (для получения сплавов на основе циркония).

запасы комплексных ниобий-танталовых, циркониювых и редкоземельных руд.

Среднеземинское месторождение. (Иркутская обл.) содержит комплексные уран-тантал-ниобий-фосфорные руды.

Ковдорское месторождение. (Кольский п-в) содержит комплексные фосфор-железо-редкометалльные руды. Объект относится к мелким месторождениям по ниобий-танталовому оруднению. Аналогичного типа месторождения: Вуориярвинское и Себьяврское (Мурманская обл.), Гулинское (Западное Прианбарье), Арабасты (Южная Якутия).

Активными запасами ниобиевых руд обладают три основных российских месторождения: Белозиминское, Татарское и Томторское (участок Буранный Томторское месторождения содержит уникальные, богатые по содержанию ниобия пироксидсодержащие комплексные руды, не имеющие аналогов в мире – перемытые коры выветривания).

Томторское месторождение. (Якутия) наиболее богато ниобием (8,2%). Оно относится к одному из богатейших месторождений в мире по содержанию ниобия (для сравнения в месторождениях Бразилии всего 2,5% ниобия). Запасы Томторского месторождения оцениваются в 73,6 млн. тонн.

Совместная мощность месторождений Иркутской области: Белозиминского (его запасы составляют большую часть от разведанных запасов пироксидных месторождений России), Большетагинского, Среднеземинского оценивается в 750 тыс. тонн пентоксида ниобия. Разработка этих месторождений позволит России выйти в лидеры по экспорту ниобиевых концентратов.

В настоящее время в России идёт освоение богатейшего Татарского месторождения (Красноярский край, Северо-Енисейский район), с запасами 5,3 млрд. тонн (20% мировых). Ежегодно предполагается на базе Татарского месторождения извлекать 5600-6000 тонн черного ниобиевого концентрата (при десятипроцентном содержании ниобия в концентрате получается около 560-600 тонн ниобия в год). Получаемый на Татарском месторождении пироксидный концентрат используется для производства феррониобия. Разработка Татарского месторождения позволит России навсегда отказаться от импорта феррониобия (в России феррониобий потребляется в количестве 10-30 г/тонн стали, за рубежом 80-120 г/тонн стали). До этого основным источником сырья для выпуска феррониобия в России являлся пироксидный концентрат Вишневогорского рудоуправления (в данный момент не эксплуатируется), а непосредственно сам феррониобий производился на Ключевском заводе ферросплавов (Свердловская обл.). Несмотря на то, что Кольский полуостров России богат лопаритом, получить из него феррониобий нельзя. Из лопаритового концентрата Кольского полуострова получают только оксид и гидроксид ниобия. Спрос на ниобий в мире постоянно растёт. Если в начале прошлого века общий мировой запас изделий из ниобия (листов, проволоки и т.п.) составлял всего 10 килограмм, то к концу 2004 года мировое производство ниобия находилось на уровне 25 тысяч тонн. Такой стремительный рост,

в первую очередь, связан с открытием положительного влияния ниобия на свойства стали (ниобий в народе называется «витамином стали») и вторую - с развитием новых технологий и материалов. В настоящее время Россия по общим запасам выявленного ниобиевого сырья претендует на почётное третье место в мире (вот только качество у большинства российских месторождений (исключая Томторское и Татарское) существенно ниже, чем у зарубежных аналогов).

В СССР многие годы переработка ниобийсодержащих руд осуществлялась по двум направлениям:

1. **Ловозёрский ГОК** (ниобиевая руда) – Соликамский магниевый завод, Пермская обл. (гидроокиси ниобия и тантала) – пос. Первомайский, Казахстан (получение слитков Nb и металлического порошка ниобия конденсаторного сорта).

2. **Ловозёрский ГОК** (ниобиевая руда) – Силламяэ («Силмет»), Эстония (получение пентоксида ниобия и металлического ниобия).

Применяемая технология вскрытия и извлечения позволяла разлагать руду на полезные составляющие (ниобий, тантал, РЗЭ, титан).

ОАО «Силмет» (г. Силламяэ) и сегодня производит пентоксид ниобия (до 1200 т/год), слитки, порошок металлического ниобия и феррониобий. Производимый ниобий ОАО «Силмет» в дальнейшем экспортирует в США, Японию, Германию. Причём объём продаж эстонского металлического ниобия составляет порядка 400 тонн в год. ОАО «Соликамский магниевый завод» в настоящее время остаётся самым крупным производителем пентоксида ниобия в России – выпускает до 600-800 тонн Nb₂O₅ в год. Производство ниобиевой продукции в России в настоящее время ограничивается получением пентоксида ниобия на Соликамском магниевом заводе (ОАО СМЗ) в Пермской области из лопаритовых концентратов, выпускаемых Ловозёрской горно-обогатительной компанией (ОАО ЛГК) в Мурманской области. В перспективе Россия планирует возобновить эксплуатацию Этыкинского редкометалльного месторождения с получением тантал-ниобиевых концентратов и последующей переработкой их на Забайкальском ГОКе (Читинской обл.) в пентоксид ниобия. С учётом переработки концентратов Этыкинского месторождения, Россия планирует в перспективе выпуск 1500 тонн Nb₂O₅ в год.

Применение ниобия.

Основными потребителями ниобия являются чёрная (предприятия-производители стали) и цветная металлургия. Чёрная металлургия потребляет в основном ниобий в виде феррониобия, который вводят в стали для предотвращения межкристаллитной коррозии и разрушения. 87,6% всего потребляемого в мире феррониобия приходится на производство высокопрочной термостойкой низколегированной стали сорта HSLA. Российская потребность в феррониобии на сегодняшний день оценивается в 350-400 тонн. Востребован феррониобий в больших объёмах в производстве сталей для судостроения, автомобилестроения (разработана сталь с ниобием марки 07ГБЮ для дисков колёс автомобилей ВАЗ и т.п.), в производстве конструкционных сталей и проката для

мостостроения, в железнодорожных и специальных конструкциях; в производстве котлов высокого давления (ввиду исключительной жаростойкости); в производстве сталей для изготовления деталей экскаваторов, платформ большегрузных автосамосвалов и комплексов горно-металлургического оборудования. Ниобий в чистом виде или сплавы ниобия используются в производстве труб для атомной промышленности (оболочки для урановых и плутониевых тепловыделяющих элементов) и для магистральных газо- и нефтепроводов; в ракетостроении и авиационной промышленности (сталь с ниобием легко выдерживает переменные нагрузки и сопротивление удару при пониженных температурах); в радиотехнике («горячая» арматура радарных установок и мощных генераторных ламп: аноды, катоды, сетки); в электронике (изготовление миниатюрных электролитических конденсаторов большой ёмкости с малыми токами утечки); в оптике (изготовление линз с высоким коэффициентом преломления); в химическом машиностроении (из листового ниобия, благодаря его высокой коррозионности, делают аппаратуру для производства высокочистых кислот); в медицине (ниобиевые имплантаты, пластины и нити для сшивания сухожилий, кровеносных сосудов, нервов).

Прекрасные механические свойства ниобия (легко поддаётся прессованию, прокатке, волочению, сжатию, скручиванию) позволяют подвергать его разным видам обработки давлением и изготавливать из него пластины, ленту, фольгу, листы, диски, прутки, трубы, проволоку и любые другие изделия по запросам потребителей (причём, пластические свойства освоенного ниобия позволяют изготавливать из него ленту и фольгу микронных сечений (толщиной менее 100 мкм), свойства которых в холоднотемпературном и отожженном состоянии практически не отличаются от механических свойств стандартных массивных изделий после аналогичной обработки). Из чистого ниобия изготавливают мишени для распыления (используются для нанесения покрытий и в производстве тонких плёнок). Ниобий в виде пентоксида востребован у производителей оптического стекла, и у производителей керамических катализаторов. Кроме того, пентоксид ниобия используется в производстве кристаллов ниобата лития.

В чистом виде ниобий идёт на производство никель-ниобия и специальных сплавов. Из сверхтвёрдых сплавов с ниобием изготавливают резцы, свёрла, наконечники зубил и т.п. Ниобий, благодаря своим уникальным свойствам, применяют и в криотронах - сверхпроводящих элементах вычислительных машин, а станнид ниобия (Nb₃Sn) и сплавы ниобия с титаном и цирконием – для изготовления сверхпроводящих соленоидов. Ниобий не обойдён вниманием и ювелиров (корпуса наручных часов, браслеты, украшения, наплавка перьев для дорогих ручек, изделия для пирсинга (ввиду гипоаллергенности и хорошей уживаемости с живой тканью организма)). Монокарбид ниобия (NbC) является ценным материалом для изготовления покрытий (сочетает высокую ковкость и хорошую термостойкость) и, кроме того, используется как конструкционный материал в производстве турбин.



Рис. 2.



Рис. 3.

Продукт	1998	1999	2000	2001
Химические соединения FeNb, NiNb	4,87	4,91	6,23	6,74
Металл чистый	0,38	0,33	0,48	0,61
Сплавы NbTi, NbZr, NbCu	0,85	1,02	1,18	0,70
FeNb сорта HSLA	53,06	44,36	44,91	49,28
Итого	59,16	50,62	52,89	57,32

Табл. 1. Мировые поставки ниобиевых продуктов (млн. фунт. по содержанию ниобия)

Вещество	Критическая температура T_c , К	Критическое поле H_c , э
Ниобий	9,25	4000
Сплав 65 БТ (Nb-Ti-Zr)	9,7	»100000
Сплав NiTi	9,8	»100000
Nb3Sn	18,0	»250000
(Nb3Al)4Nb3Ge	20,0	—
Nb3Ge	23	—

Табл. 2. Температура перехода в сверхпроводящее состояние и критическое магнитное поле для ниобиевых полупроводников, сплавов и соединений

Рынок ниобия

Первое место в мировой добыче ниобия прочно занимает Бразилия (85%). В Бразилии находятся как основные запасы ниобия, так и основные мощности по его производству. Второе место отводится Канаде. Ниобия на мировом рынке вполне достаточно, чтобы удовлетворить спрос. За последние десять лет рынок ниобия относительно стабилен. Эту стабильность обеспечивают три основных производителя: СВММ, Catal-UKPo (Бразилия) и Niobes (Канада). Другие переработчики сырья, производящие металлический ниобий, его химические соединения и сплавы: фирмы A.S. Silmet, Wah Chang, Osrarn Sylvania, Zhuzhou Cemented Carbide Works и Reading Alloys. Эти фирмы производят ниобиевые продукты высокой чистоты и оптимального качества.

В настоящее время мировой рынок ниобия существенно монополизирован бразильской компанией СВММ (содержит 460 тонн руды, 70% мирового объема выпуска ниобия). Три основных мировых производителя долгое время не видели необходимости в развитии новых сырьевых источников ниобия, и поэтому сегодня в связи с ростом мирового спроса на ниобий назрела необходимость в новых источниках ниобийсодержащего сырья (растёт производство стали, содержащей ниобий, растёт и спрос на феррониобий). В 2004 году производство нержавеющей стали в мире увеличилось по сравнению с 2003 годом на 7,5% (24,6 млн. тонн); в странах Азии – на 12% (11,0 млн. тонн), в Индии – на 11%, в Корее – на 18%, в Африке – на 4,1%; а несомненный рекордсмен в деле увеличения производства стали – Китай (рост на 33% – до 5,7 млн. тонн). Ввиду возрастающего спроса на ниобий идёт интенсивная разработка новых месторождений ниобия (канадская фирма Niopan разрабатывает месторождение в Ока, близ Монреаля (запланирован выпуск 4540 т/год феррониобия), Россия – осваивает Татарское ниобийсодержащее месторождение (600 т/год Nb2O5) и т.п.

Мировое производство ниобия сегодня находится на уровне 25-30 тысяч тонн. Суммарные потребности России оцениваются в 1200 тонн.

Самый значительный рынок сбыта ниобийсодержащей руды – Европа (производство высокопрочных низколегированных и быстрорежущих сталей). В Европе наиболее крупные потребители ниобия: Германия, Франция, Италия, Великобритания, скандинавские страны (с наиболее развитой и современной металлургией). Потребление пентаоксида ниобия здесь достигает порядка 10000 т. (30% общего мирового спроса). Затем следуют США и Япония (на их долю приходится около 6000 тонн Nb2O5). В США потребление ниобия в форме феррониобия и никель-ниобия оценивается примерно в 75 млн. долл. Поставляют ниобиевое сырьё в США: Бразилия, Канада, ФРГ, Эстония и др. страны. США в свою очередь экспортируют уже готовые ниобиевые изделия в Канаду, Китай, Мексику, Великобританию. Быстро растёт рынок ниобия и в Китае: от 80 тонн в 1990 г. до 1400 тонн в 2004 г. (основной производитель стали в мире). Япония в 2003 году импортировала 8,2 тысяч тонн феррониобия (причём большую часть из Бразилии). Последние 15 лет мировое производство ниобия растёт в среднем на 5% в год. В России в настоящее

время основной вид ниобийсодержащего сырья – лопаритовый концентрат (Ловозёрский ГОК, Мурманская обл), который получают только в России. Из него ОАО «Севредмет» нарабатывает порядка 600-1000 тонн концентрата в месяц. Последующую переработку концентрата осуществляет Соликамский магниевый завод (ОАО СМЗ, Пермская обл.). Основные рынки сбыта российского ниобия: США, Япония и страны Европы. Доля экспорта в общем объёме производства ОАО СМЗ составляет 85-90%. Оставшаяся часть приходится на внутренний рынок – в том числе и на ОАО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов, Удмуртия), где ниобий используется при производстве особочистых сплавов цирконий-ниобий для атомной промышленности и в производстве сверхпроводников для ИТЭР.

Перспективы.

Новая область применения ниобия – финансовая сфера. Здесь ниобий выступает аналогом серебра в процессе изготовления металлических монет (стоимость их соразмерна). Перспективное направление применения ниобия в будущем – изготовление сверхпроводников (ниобийсодержащая проволока и композиты) для ИТЭР. Следует сделать небольшое отступление, и пояснить для читателя термины «сверхпроводник» и «сверхпроводимость». Удивительное явление сверхпроводимости заключается в том, что при понижении температуры проводника в нём происходит скачкообразное исчезновение электрического сопротивления. Поскольку сопротивление сверхпроводника равно нулю, ток в сверхпроводящем кольце циркулирует вечно, не затухая, а всякий ток, как известно, создаёт магнитное поле, поэтому сверхпроводящие соленоиды могут работать, почти не потребляя энергии, поскольку однажды возбуждённый в них ток практически не затухает. Ниобиевые сверхпроводящие материалы при малом сечении могут пропускать гигантские токи с плотностью порядка 106 А/см2. Уже созданы сверхпроводящие электротехнические материалы, которые можно успешно использовать в электромагнитах (сплавы ниобий-цирконий-титан, ниобий-титан и др.).

Россия имеет опыт эксплуатации уникальных машин со сверхпроводящими магнитными системами – токамак Т-7 и токамак Т-15 (с магнитными системами на основе сверхпроводящего сплава ниобий-титан и сверхпроводящего интерметаллидного соединения ниобий-олово (Nb3Sn) соответственно). Термоядерный реактор ИТЭР, использующий принцип работы токамаков, отличается от установок типа «Токамак» отдаваемой мощностью, коэффициент усиления для термояда небывалый – 10 (до сих пор он не превышал единицу). Конструкция ИТЭР обеспечивает до 1500 МВт термоядерной мощности. Один из важнейших моментов работы ИТЭР – это удержание плазмы. Фактор устойчивости обеспечивают соленоидные катушки с намотанными на них ниобиевыми сверхпроводниками.

Надо сказать, что термоядерный синтез – это безопасный источник энергии с неисчерпаемыми запасами топлива. В процессе работы реактора ИТЭР не образуются делящиеся материалы и актиниды. В отработанных продуктах отсутствуют продукты деления. Отсюда экологическая чистота ИТЭР по сравнению с другими ядерными реакторами. В настоящее время в России действует Федеральная целевая программа «Международный термоядерный экспериментальный реактор ИТЭР». Согласно этой программе ОАО «Чепецкий механический завод» (Удмуртия, г. Глазов) совместно с ОАО ТВЭЛ и ВНИИНМ создают широкомаштабное производство сверхпроводников на основе сплава Nb-Ti и соединения Nb3Sn. Уже разработана и опробована в «боевых действиях» сверхпроводящая катушка-вставка для центрального соленоида (разработали и изготовили её три российских института: ФГУП ВНИИНМ им А.А.Бочвара, НИИЭФА им. Ефремова и ВНИИКП). Как известно, в своё время ВНИИНМ выиграл тендер на постав-

ку 1 тонны проводника на основе Nb3Sn. Институт в срок изготовил такое количество проводника, затем материал был передан во ВНИИКП, где эти проводники скрутили в жгут и втянули в трубу из титана диаметром 42.7 мм и длиной более 100 м. Затем токонесящий провод изогнули по спирали и отправили в НИИЭФА для изготовления самой катушки-вставки. НИИЭФА изготовил катушку весьма внушительных размеров – высота 5 м, диаметр 2 м. После чего катушка была благополучно транспортирована по воздуху в Институт атомной энергии (Япония) и опробована там в самом сложном динамическом режиме. Благодаря полученным положительным результатам, Россия стала претендентом номер один на поставку для соленоидных катушек ИТЭР более 240 тонн сверхпроводника на основе сплава ниобий-титан и соединения ниобий-олово (Nb3Sn).

Технология производства ниобийсодержащих сверхпроводников многоступенчатая: сначала получают слитки материалов жил, матриц, стабилизирующих и упрочняющих элементов; затем полуфабрикаты составляющих композита в виде труб, прутков, крышек (методами прессования, волочения, термической, механической и химической обработки). Следующий этап – изготовление шестигранных биметаллических прутков с сердцевинной из сверхпроводящего материала или его полуфабриката в металлической оболочке-матрице с использованием составных заготовок, их экструзия, волочение, прокатка, резка. На следующем этапе осуществляется составление многожильной сборки из шестигранных прутков и других элементов конструкции, её герметизация и горячая экструзия. Затем – холодная деформация волочением и прокаткой с промежуточными термообработками до получения сверхпроводника требуемых размеров. На завершающих этапах технологической цепочки осуществляется скручивание (твистирование) провода и его калибровка, окончательная термообработка и нанесение изоляции [2]. Получаемый сверхпроводник содержит диффузионные барьерные материалы, стабилизирующие оболочки и прочные армирующие элементы, имеет круглое или прямоугольное сечение (диаметр от 0.7 до 6 мм) и длину от нескольких сотен метров до нескольких десятков километров.

Кроме термоядерной энергетики, сверхпроводящие материалы в настоящее время активно востребованы в медицине, в транспорте, связи, горнорудной промышленности и других отраслях.

Перспективными являются разработки по применению порошка ниобия в твердотельных конденсаторах (замена алюминию и танталу). Продолжаются работы по использованию ниобия в зонах низкого напряжения. Другое направление использования ниобия в будущем – создание сверхпроводящих устройств для новых видов транспорта (магнитная левитация); а так же производство медицинских приборов MRI, основанных на эффекте магнитного резонанса (аналог томографического сканирования).

Исходя из всего этого, можно с уверенностью утверждать, что у ниобия впереди светлое будущее.

Цены.

Минералы, содержащие ниобий не продаются на мировых рынках, производимые из них концентраты потребляются в основном самими добывающими фирмами.

Мировые цены на ниобийсодержащее сырьё и некоторые виды ниобиевой продукции (в долларах за 1 кг)

Ниобийсодержащий продукт Цена Колумбит(65% Nb2O5); \$/кг Nb2O56.2-7 Nb2O5 (99-99.5); \$/кг18-22 Феррониобий (Nb-65%); \$/кг16-22 Ниобий порошок; \$/кг45-50 Ниобий слитки (99.8-99.99%); \$/кг* . . .30-100

* в зависимости от количества переплавов и конечной чистоты слитка

Цены на феррониобий стабильны уже в течение 20 лет. Сегодня рыночная стоимость феррониобия составляет 18-20 тыс. долларов за тонну. Цены на оксиды, другие соединения ниобия зависят от сырья, способа переработки и качества продукции. Цены на ниобийсодержащие свехпроводники колеблются (в зависимости от типа, конструкции, размеров, уровня токонесящей способности) от 50-600 долл. за 1 кг до 1000 долл. за кг.

Свойства ниобия

Ниобий (лат. Niobium), Nb, химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 41, атомная масса 92,9064. Это тугоплавкий металл светло-серого цвета. Элемент ниобий имеет всего один природный изотоп 93Nb, а конфигурация внешних электронов атома Nb 4d45s1. Наиболее устойчивы соединения пятивалентного ниобия, но известны и соединения со степенями окисления +4, +3, +2 и +1. Ниобий имеет объемно-центрированную кристаллическую решётку. Температура плавления ниобия 2470 °С; температура кипения 4900 оС; теплопроводность в при 0 °С и 600 °С соответственно 51,4 Вт/(м · К) и 56,2 Вт/(м · К), удельное объёмное электрическое сопротивление при 0° С составляет 15,22 · 10-8 Ом · м. Ниобий активно реагирует с неметаллами (галогены, азот, водород, сера, углерод и т.п.). Ниобий относится к гидрообразующим элементам: хорошо поглощает водород, при температуре 100-300 °С впитывает его как губка (1 грамм ниобия поглощает 100 см3 газа). При этом металл становится хрупким и ломким. Но поглощение водорода ниобием обратимо: выжимают такую «губку» нагреванием в вакууме при температуре свыше 700° С (это свойство используют для получения порошка высокой чистоты из компактного металла). Ниобий легко подвергается обработке давлением на холоду и сохраняет удовлетворительные механические свойства при высоких температурах, к тому же обладает хорошей свариваемостью, способен образовывать химически стойкие и сверхпроводящие сплавы. Ниобий эффективно воздействует на все процессы структурообразования в сталях и сплавах цветных металлов. У ниобия умеренная плотность 8,57 г/см3 (при комнатной температуре), и она примерно равна плотности легированной стали; относительное удлинение при 20 °С и 800 °С соответственно 19,2 и 20,7%. Твёрдость по Бриггелю чистого ниобия 50 НВ, а технического 80-100 НВ. Примеси водорода, азота, углерода и кислорода сильно ухудшают пластичность ниобия и повышают его твёрдость. Рафинируют слитки ниобия от азота вакуумной плавкой при высоких температурах (до 3000 °С в зоне плавки). Компактный ниобий заметно окисляется на воздухе только выше 200° С. Хлор действует на ниобий при температуре выше 200 °С, водород при 250 °С (интенсивно при 360 °С), азот при 400 °С. Практически не действуют на ниобий очищенные от примеси кислорода жидкие Na, K и их сплавы; Li, Bi, Pb, Hg, Sn. Ниобий устойчив к действию многих кислот и растворов солей. На него не действуют царская водка, соляная и серная кислоты (при 20 °С), азотная, фосфорная, хлорная кислоты, водные растворы аммиака. А вот плавиковая кислота, её смесь с азотной кислотой и щёлочи растворяют ниобий. Ниобий парамагнитен. Температура перехода в сверхпроводящее состояние 9,28 К, что позволяет использовать его в качестве сверхпроводящего материала для низкотемпературных проводников (стандиды (ниобий-олово), германиды (ниобий-германий), сплавы ниобия с цирконием и титаном).

Итак, ниобий обладает: высокой антикоррозионной стойкостью, устойчивостью к химическим реагентам, высокой хладостойкостью и морозостойкостью (добавка всего 0,7% ниобия позволяет металлу сохранять свою прочность даже при восьмидесятиградусных морозах, что не маловажно, при учёте российских климатических особенностей), отличной свариваемостью (повышает устойчивость сварных швов изделий из специальных сталей), тугоплавкостью, прочностью, способностью образовывать жаропрочные и сверхпроводящие сплавы; высокой пластичностью (он легко поддается обработке давлением при нагревании, в нормальных условиях и на холоду); обладает малым сечением захвата тепловых нейтронов и низкой работой выхода электронов; имеет превосходные геттерные свойства; улучшает свойства конструкционных, пружинных, криогенных, жаропрочных, коррозионностойких и др. сталей. Сталь, легированная ниобием, приобретает высокую коррозионную стойкость, не теряя своей пластичности. Эффект от добавки ниобия в сталь прежде всего выражается в способности ниобия сдвигать в сторону более низких температур область хрупкого разрушения стали, и одновременно повышать вязкость стали, что в свою очередь позволяет производителю снижать массовую долю легирующих элементов и углерода, и экономить деньги (существенно уменьшается себестоимость стали). Микролегирование стали ниобием обеспечивает ей мелкозернистую структуру, существенно повышая прочность, оказывает стабилизирующее воздействие, снижает затраты электроэнергии, за счёт исключения термообработки. Добавка ниобия в хромомарганцевую и хромоникелевую стали значительно повышает их износостойкость и предотвращает разрушение. Ниобий вообще в целом улучшает свойства любых сталей. Кроме того, благоприятно влияет на качество цветных металлов. После легирования алюминия даже незначительной примесью ниобия (0,05%), тот становится стоек к воздействию щелочей. А мягкую медь ниобий практически закаляет. Легирование ниобием заметно увеличивает прочность и таких «стратегических» металлов, как титан, цирконий, молибден (причём возрастает одновременно и их жаропрочность).