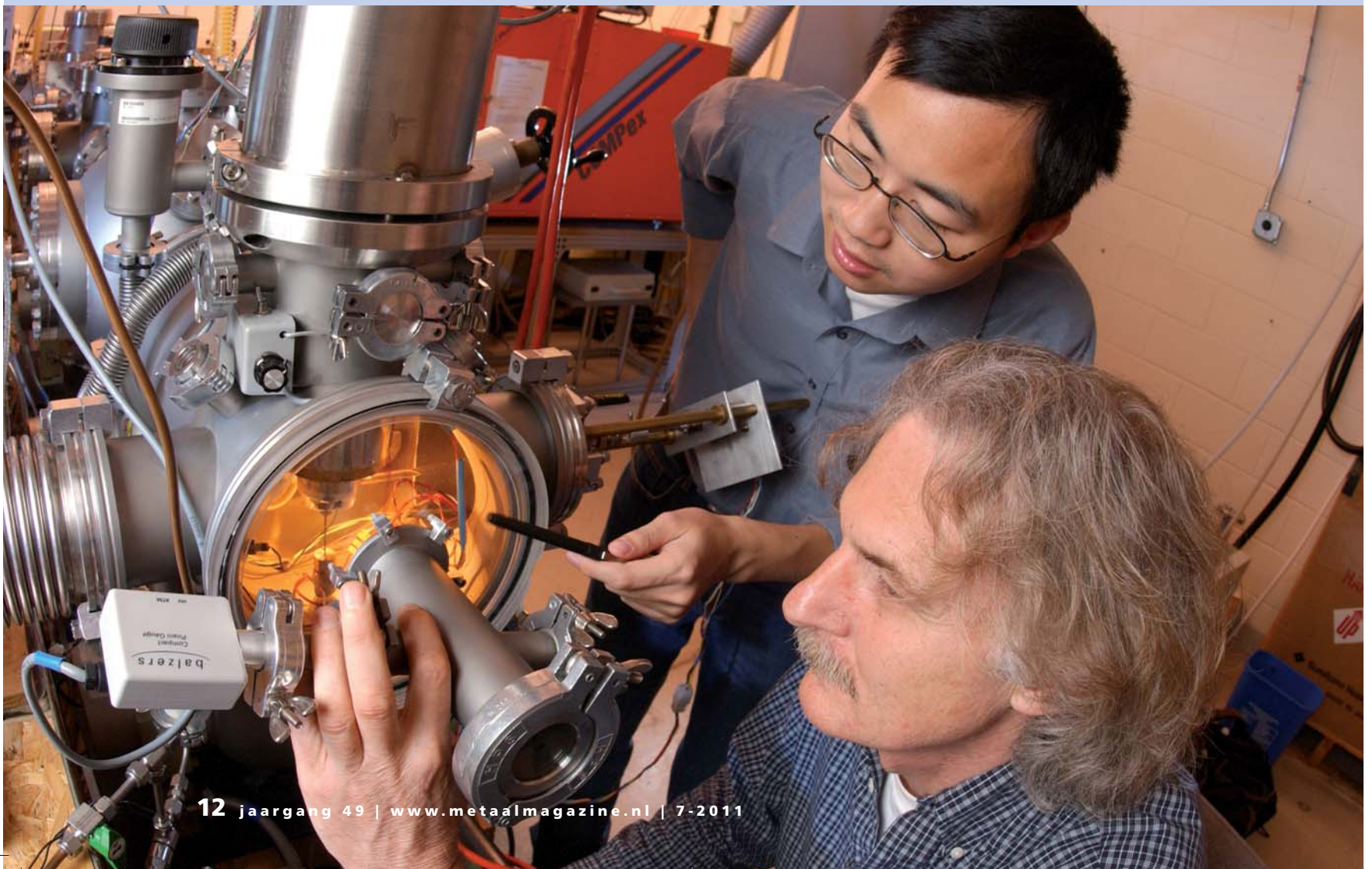


DOOR: KO BUIJS

90% deformatie bij omvormen niobium

Als legeringselement is niobium (Nb) redelijk bekend doch niet als gebruiksmateriaal. Het materiaal heeft namelijk bijzondere eigenschappen die zeker aanleiding kunnen zijn om het meer te gaan toepassen. Niobium is een relatief zacht en ductiel metaal dat probleemloos koudvervormd kan worden tot een deformatiegraad van maar liefst 90 procent voordat gloeien noodzakelijk is. Het metaal doet enigszins denken aan roestvast staal. Het soortelijk gewicht (8,57) is nogal laag vergeleken met andere hoogsmeltende metalen zoals tantaal (16,6) en molybdeen (10,2).

Onderzoekers van het Georgia Institute of Technology onderzochten enkele jaren geleden het gedrag van niobium op nanometerschaal bij temperaturen van 20 K. Bij deze lage temperaturen ontstaan spontaan dipolen (elektronen gaan verschuiven). Voor metalen is dit atypisch gedrag (foto: Georgia Tech)



Tot 1000°C in vloeibaar lithium

Niobium is op zich een uniek metaal tussen de andere reactieve metalen want door de gunstige verhouding van diverse eigenschappen verschaft het de constructeur opmerkelijke mogelijkheden. We kunnen hierbij vooral denken aan:

- Hoge elektrische en thermische geleidbaarheid.
- Lage uitzettingscoëfficiënt.
- Hoge hittebestendigheid.
- Hoge corrosiebestendigheid in vele chemische en biologische toepassingen.

De verwerkbaarheid doet een beetje denken aan het verwerken van koper en daarom is het metaal ook populair geworden bij juweliers en edelsmedenrijen teneinde er sieraden van te maken. Niobium wordt in de regel in de zuivere vorm commercieel toegepast. De verontreinigingen die men kan aantreffen zijn stikstof, waterstof, zuurstof en koolstof die elk zo'n 15 ppm tot 200 ppm kunnen bedragen. Ook zijn er enige niobiumlegeringen maar deze worden weinig toegepast.

Eigenschappen

In tabel 1 en 2 zijn de meest elementaire kenmerken en eigenschappen van het metaal niobium weergegeven. Opvallend is onder meer de hoge smelttemperatuur. Net zoals andere reactieve metalen dankt niobium zijn corrosiebestendigheid aan een zeer dichte en goed hechtende oxidehuid die het metaal uiterst passief maakt. Daarom kan dit metaal de allermeeste organische en anorganische zuren weerstaan tot minimaal 100°C met uitzondering van fluorwaterstofzuur.

In tegenstelling tot de meeste andere reactieve metalen levert niobium nog prima resultaten in zuren die verontreinigd zijn met fluoriden. Bijvoorbeeld de algemene corrosiesnelheid van niobium in een milieu van 70% salpeterzuur + 100 ppm fluor is minder dan 0,125 mm per jaar. Wel heeft niobium wat minder corrosiebestendigheid in reducerende zuren zoals zoutzuur en zwavelzuur dan het metaal tantaal. Het wordt onmiddellijk weer meer resistent indien er oxiderende ionen worden toegevoegd. Niobium is net als tantaal gevoelig voor waterstofbrosheid indien het kathodisch gepolariseerd is door bijvoorbeeld een galvanische kortsluiting.

De goede corrosieweerstand tegen natriumdampen bij hoge temperaturen en drukken maakt het metaal vooral geschikt voor het gebruik in vloeibare alkalimetalen waar tevens de warmteoverdracht kritisch is. Het metaal kan daarom probleemloos tot 1000°C worden ingezet in vloeibaar lithium en tot 850°C in het vloeibare eutectische thoriummagnesium. Aanzienlijke hoeveelheden gasverontreinigingen zullen deze corrosiebestendigheid wel reduceren.

Niobium is echter niet geschikt voor toepassingen in hete waterige alkalische oplossingen omdat de kans dat er waterstofbrosheid ontstaat nogal groot is alhoewel het met de corrosiesnelheid wel mee valt. Zelfs met lage concentraties (5%) natrium- en kaliumhydroxide treedt deze waterstofbrosheid reeds op.

Niobium heeft unieke en nuttige eigenschappen in het gebruik van allerlei gassen. In agressieve gassen zoals broom, chloor en zwaveldioxide is de corrosiebestendigheid van niobium niet afhankelijk van het vochtgehalte, zoals vaak het geval is, doch hoofdzakelijk van de temperatuur. De gassen mogen zowel nat als droog zijn. Titaan zal namelijk spontaan branden in droog chloorgas doch niobium is daar geheel ongevoelig voor. Niobium kan probleemloos in chloorgas worden ingezet tot 200°C, in broom tot 100°C en in koolmonoxide of dioxide tot 250°C. Boven de 200°C zal niobium gaan oxideren aan de lucht en deze oxidatie zal pas echt aanmerkelijk worden boven de 500°C. Indien



Een supergeleidende resonator gemaakt van 100% puur niobium. Deze resonator wordt ingezet voor het versnellen van elektronen (foto: Desy)

men niobium wil toepassen bij hoge temperaturen zal men een beschermende coating moeten aanbrengen aan het oppervlak. Niobium reageert boven de 350°C met stikstof en met waterdamp boven de 300°C. Tabel 3 geeft een indruk van hoe het metaal zich gedraagt in diverse chemische milieus. Uit de tabel blijkt onder meer de gunstige invloed van oxiderende ionen op de corrosieprestaties van niobium.

>>>

Smeltpunt	2468°C
Kookpunt	4927°C
Soortelijke massa	8,57 kg/dm ³
Kristalstructuur	KRG
Rooster constante	3,3 Å
Thermische neutronenabsorptie	1,1 b
Thermische geleidbaarheid 0°C	0,523 J
Bij 1600°C	0,691 J
Uitzettingscoëfficiënt 20°C	7,1 × 10 ⁻⁶ /K
Elektrische weerstand	15 μΩ
Specifieke warmte bij 15°C	268 J/(kg.K)
Bij 1227°C	320 J/(kg.K)
Giftigheidsgraad	0,38

Tabel 1. Fysische eigenschappen niobium



Nodige beperkingen bij lassen

Bereidingsmethode

In het kort komt de bereiding van niobium hier op neer dat men verbindingen van niobium/ferro met een hoog gehalte aan niobium gaat chloreren waardoor er een niobiumchloroverbinding ontstaat. Deze verbinding wordt onderworpen aan een hydrolyseprocedure waardoor er vochtig niobiumoxide ontstaat dat wordt gecalcineerd. Dit calcinaat wordt door middel van een metaalreductie omgezet in het ruwe niobium dat daarna met het elektrosmeltproces wordt omgesmolten tot zuivere gietelingen. Deze gietelingen kunnen na een machinale bewerking worden gesmeed tot een bepaalde vorm. Daarna worden deze verder gesmeed tot een gewenste vorm die daarna gewalst kan worden tot het eindproduct. Ook wordt niobiumpoeder gemaakt ten behoeve van poedermetallurgie zoals het HIP-proces. Niobium is beschikbaar in plaat, poeder, staf, folie en buis-

vorm en is goed lasbaar mits net als bij titaan en zirkoon, de nodige voorzorgsmaatregelen worden genomen teneinde te voorkomen dat ongewenste gassen binnendringen in het afkoevende metaal. Ook kunnen niobiumproducenten allerlei niobiumverbindingen vervaardigen zoals niobiumoxides, niobiumcarbiden en niobi-umhalides.

Verwerking

Niobium is uitstekend koud te verwerken en daarom kan het metaal gemakkelijk worden gesmeed, gewalst of gevormd direct van de gieteling bij kamertemperatuur. Indien de doorsnede van een product ongeveer 90 procent is gedeformeerd dan is gloeien noodzakelijk. Een warmtebehandeling bij 1200°C gedurende één uur bewerkt een volledige rekristallisatie van het metaal indien de koudvervorming boven de 50 procent uitkomt. Het gloeien dient te ge-

schied in een vacuümconditie of in een inert gasmilieu. Men moet bij het gebruik van een inert gas wel heel zeker zijn dat het een zeer zuivere kwaliteit is want anders krijgt men een ongewenste opname van bepaalde gassen. Niobium is ook zeer geschikt voor dieptrekken zodat bekers en buizen direct kunnen worden getrokken mits de smering voldoende is. Dankzij de goede vervormbaarheid heeft men nagevoel geen problemen bij het mogelijk terugspringen van het metaal.

Lassen

Zoals eerder gesteld is niobium een uiterst reactief metaal dat zelfs onder zijn smeltpunt reageert met allerlei gassen zoals stikstof, zuurstof, waterstof en kooldioxide. Op het smeltpunt en daarboven zal niobium reageren met de allereerste fluxen en dat geeft de nodige beperkingen aan het lassen. Zeer belangrijk is dat het metaal grondig wordt gereinigd. Dit kan men het beste doen door het oppervlak met een zuur te beitsen. Een veel gebruikte oplossing is

Chemische oplossing in %	Gewicht concentratie in °C	Temperatuur in mm/jaar	Corrosiesnelheid
Zoutzuur	15	60	Geen
Zoutzuur	30	35	0,025
Zwavelzuur	37	20	0,025
Zwavelzuur	10 (met 0,1% FeCl ₃)	Kokend	0,025
Salpeterzuur	50	80	0,125
Salpeterzuur	65	20	Geen
Salpeterzuur	65	Kokend	0,025
Salpeterzuur	70	250	0,025
Fosforzuur	50	30	Geen
Fosforzuur	50	90	0,125
Fosforzuur	85	30	Geen
Fosforzuur	85	Kokend	3,75
Fosforzuur	85 (met 4% HNO ₃)	88	0,025
Zwavelzuur	5-40	20	Geen
Zwavelzuur	25	100	0,125
Zwavelzuur	40	Kokend	0,5
Zwavelzuur	70	167	5,0
Zwavelzuur	70 (met 15% Cr ₃)	100	Geen
Azijnsuur	5-99,7	Kokend	Geen
Citroenzuur	10	Kokend	0,025
Formaldehyde	6	Kokend	Geen
Formaldehyde	37	Kokend	0,0025
Mierezuur	10	Kokend	Geen
Mierezuur	50	Kokend	0,025
Melkzuur	10-85	Kokend	0,025
Oxaalzuur	10	Kokend	1,25
Wijnsteenzuur	20	Kokend	Geen

Tabel 3. Gedrag niobium in diverse chemische milieus



Verspanen

Draaien van niobium kan het beste met beitels die geschikt zijn voor hoge snijnsnelheden onder een goede koeling en smering met een geschikte oliesuspensie. Tabel 4 geeft een beeld van hoe de draaiparameters zich verhouden. Boren en draadsnijden kan in principe probleemloos verlopen met de normaal in de handel verkrijgbare hoge snijnsnelheid boren en tappen. Wel dient men er rekening mee te houden dat de boren veelal sneller slijten dan bij het gebruik in andere metalen zoals roestvast staal en titaan, waardoor de boorgaten snel ondermaats kunnen zijn. Bij het tappen moet men een overmaat aan snijolie gebruiken. Het aanbrenge van de schroefdraad met behulp van het rolproces wordt het meest aanbevolen.

Aanloophoek	15° - 20°
Hellingshoek	30° - 35°
Vrijloophoek	5°
Neusradius	0,5 - 0,75 mm
Snijnsnelheid	18 - 24 m/min (met HSS) 76 - 91 m/min (met carbide)
Voeding (ruwbewerking)	0,2 - 0,3 mm/omw.
Voeding (eindbewerking)	0,12 mm/omw (max)
Snijdiepte	0,8 - 3,2 mm

Tabel 4. Parameters voor het draaien van niobium

25%-30% HF, 25%-33% HNO₃ en de rest water. Voordat men dit agressieve middel toepast, kan men het beste met een monster even de etssnelheid bepalen. Uiteindelijk dient men ongeveer 0,0025 mm van het oppervlakte te verwijderen teneinde een optimale lasverbinding te leggen. Voor niobium wordt het TIG-lasproces aanbevolen zoals dat ook wordt gebruikt bij roestvast staal, titaan en zirkoon. Toch dienen er enkele lasparameters te worden gewijzigd opdat het gesmolten metaal absoluut zeker wordt bedekt met het inerte argongas. Ook het gebruik van een backinggas is een vereiste en de afkoelende las dient ook aan inert gas in verband met de diffusiedrang van verschillende gassen. Voor plaat met een dikte vanaf 0,5 mm is het aan te bevelen het TIG-lasproces toe te passen doch dunne tot zeer dunne plaat kan het beste worden gelast met behulp van weerstandlassen. Men dient veel aandacht te besteden aan de vorm van de elektrodepunt. Het is van het uiterste belang dat de dunne platen nauwkeurig ten opzichte van elkaar zijn gesitueerd en dat tijdens het lassen deze positionering niet verandert. Het voordeel van weerstandlassen is dat de thermische belasting dusdanig kort is dat er weinig kans is op contaminatie van de las. Puntlassen kan men het beste doen onder water opdat het water snel de warmte kan afvoeren waardoor er nagenoeg geen kans is voor ongewenste elementen om binnen te dringen. Uiteraard dienen de te lassen oppervlakten ten behoeve van het weerstandlassen ook grondig te worden gereinigd en ontvet. Om eventuele koperdeeltjes van de elektrode te verwijderen kan men lokaal het gelaste oppervlak beitsen met salpeterzuur.

Toepassingen

Het is nuttig te vermelden dat er legeringen op niobiumbasis zijn met tantaal, hafnium, wolfram en zirkoon. De reden voor dit legeren is om hogere mechanische waarden te verkrijgen gecombineerd met een betere corrosie- en hittebestendigheid. Ook de kruipbestendigheid wordt enorm verbeterd indien er slechts 1% zirkoon aan het metaal wordt toegevoegd.

Naast de reeds genoemde toepassingen van niobium in bijvoorbeeld naverbranders van straalmotoren en juwelen is het metaal ook bijzonder geschikt om gebruikt te worden als buismateriaal in natriumlampen vanwege de zeer goede corrosiebestendigheid in natriumdampen bij hoge temperatuur. Ook wordt het toegepast als pijpmateriaal in de ventilatiesystemen van autoclaven. In de ruimtevaart vindt het toepassing als stuwkrachtvergroter bij onder meer satellieten en in uitlaatsystemen. Voorts heeft men niobium met succes toegepast als behuizing voor supergeleiding en als versneller voor zware ionen. Ook industrieel wordt niobium aangewend in warmtewisselaars ten behoeve van zowel corrosieve media als voor stoffen met zeer hoge temperaturen. Verdampers van niobium kunnen ook probleemloos agressieve stoffen laten indampen zoals bijvoorbeeld het hooggeconcentreerd chroomzuur. Als vervanging voor de röntgenstralen is er nu een nieuwe ontwikkeling op de markt, namelijk het MRI-systeem. MRI staat voor 'Magnetic Resonance Imaging Device'; dankzij niobium dat gebruikt wordt in het 'diagnosteergereedschap' kan men nu het menselijk lichaam laagje voor laagje scannen zonder gevaarlijke röntgenstraling. In verchromingsbaden worden vaak kleine hoe-

veelheden fluoriden toegevoegd als katalysator. Niobium is qua corrosieprestaties superieur boven alle bekende constructiemetalen. Bijvoorbeeld in een milieu van 17% chroomzuur + 2% natriumfluorsilicaat plus sporen zwavelzuur bij 92°C is de corrosiesnelheid minder dan 0,125 mm per jaar. Droog broom is op zich mild voor de meeste non-ferrometalen zoals nikkel, koper en magnesium doch vochtig is het uiterst agressief waardoor er hevige corrosie het gevolg is. Broom heeft de neiging vocht op te nemen waardoor de meeste metalen bezwijken met uitzondering van niobium die tot 100°C geen aantasting vertoont in zowel droog als vochtig broom. Andere milieus zoals chloor en chloordioxide bewerken aanzienlijke aantasting op de meeste roestvast staalsoorten. Titaan geeft een acceptabele resistentie indien er water aanwezig is. Als dit water ontbreekt dan zal het titaan spontaan in brand vliegen. Niobium heeft daar geen last van zodat het zowel in droog als in nat chloor kan worden toegepast. Voor het bereiden van hooggeconcentreerd salpeterzuur (< 95%) wordt zwavelzuur gebruikt als vochtonttrekker. Vanwege het mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur ontstaat er een corrosief medium dat veelal te agressief is voor roestvast staal. Ook in dit geval is het metaal niobium een afdoende oplossing. <<<

Samenvatting Nb

Niobium is een metaal dat buitengewoon goed toepasbaar is in:

- fluoridehoudende zuren;
- hoog-oxiderende zuren;
- droog en nat chloor/broom.

Het is verkrijgbaar in alle wenselijke vormen zoals plaat, folie, staf, draad en buis en kan verwerkt worden met de reeds bestaande gereedschapswerktuigen die ook voor andere metalen worden gebruikt. Het kan mechanisch aan elkaar worden verbonden doch ook door middel van het lasproces. Ook zijn er specifieke soldeertechnieken beschikbaar die een afdoende verbinding maken voor bepaalde toepassingen.

Elasticiteitsmodulus	1,05 x 10 ¹¹ Pa
Reksgrens	76 MPa
Treksterkte	175 MPa
Hardheid	60 - 100VHN
Rek over 25,4 mm	35%

Tabel 2. Mechanische eigenschappen niobium