Critical Review

pISSN 2799-8525 · eISSN 2799-8681
J Powder Mater 2025;32(6):517-528

Journal of
Powder Materials

나이오븀의 제련과 리사이클링

손호상*

경북대학교 금속재료공학과

Smelting and Recycling of Niobium

Ho-Sang Sohn*

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

Global annual production of niobium is only around 100,000 tonnes; however, it is a critical metal for modern industry and is mined in only a limited number of regions. This study reviews the current status of niobium smelting and recycling technologies. Approximately 90% of niobium is produced as ferroniobium (FeNb) for use in steel alloys, although niobium is also utilized in superalloys, superconductors, capacitors, semiconductors, and other applications. Niobium coexists with tantalum in columbite and tantalite ores. These ores are decomposed by hydrofluoric acid digestion or alkali fusion, followed by solvent extraction to separate Nb_2O_5 and Ta_2O_5. Niobium metal and FeNb are produced from Nb_2O_5 primarily via aluminothermic reduction, although metallic niobium can also be manufactured by thermal reduction using Mg, Ca, or C, as well as by molten salt electrolysis. Crude niobium is subsequently refined into high-purity niobium through molten salt electrolytic refining, high-temperature vacuum treatment, and electron beam melting. Because most niobium is used as an alloying element in stainless steel and high-strength low-alloy steel, recycling practices for niobium remain poorly documented.

Keywords: niobium; smelting; ferroniobium; refining; recycling

Received: October 21, 2025
Revised: December 6, 2025
Accepted: December 11, 2025

***Corresponding author:**
Ho-Sang Sohn
E-mail: sohn@knu.ac.kr

1. Introduction

나이오븀(niobium, Nb)은 탄탈럼(tantalum, Ta), 바나듐(vanadium, V)과 함께 주기율표의 VB족에 속하는 전이금속으로 대표적인 고융점(2,477 ℃) 금속이다. Nb의 지각 중 원소 존재도는 20 ppm(33위)으로 V의 100 ppm(20위) 보다는 적지만 Ta(2.0 ppm, 52위) [1] 보다는 풍부한 금속이다. Nb은 전 세계 연간 생산량이 약 10만 톤 수준에 불과한 희소금속이지만 고급강의 합금 원소를 비롯하여 첨단재료로 사용되는 핵심금속이다.

Nb광석인 컬럼바이트(columbite)는 1734년에 미국의 매사추세츠 광산에서 발견되었지만, 1801년 영국의 화학자인 해체트(Charles Hatchett)가 이 광물 표분에서 새로운 원소를 발견하여 알려지게 되었다. 해체트는 이 광물이 북아메리카산이므로 당시의 명칭이었던 콜럼비아(Columbia)로부터 광물은 컬럼바이트, 원소는 콜럼비움(columbium)으로 명명하여[2], 이 이름이 오랫동안 사용되었다. 한편 1802년에 스웨덴의 화학자 에셰베리((Anders Gustaf Ekeberg)가 Ta을 발견하여 Nb과 비중이 다름에도 화학적 성질이 매우 유사하여 동일시하였다[3]. 그러나 1844년 독일의 화학자 로제(Heinrich Rose)가 컬럼바이트 중 Nb과 Ta을 분리하여 Nb이 Ta과 다른 원소로 인정받게 되었다. 로제는 Nb과 Ta이 한 몸이었으므로 Ta의 어원인 그리스 신화 속 탄탈로스 왕의 딸인 니오베(Niobe)의 이름을 따 나이오븀으로 명명하였다[4]. 그러나 1950년이 되어서야 Nb이 공식화되었으며, 1970년대 초반까지 콜럼비움(Cb)이란 명칭을 사용하기도 하였다.

Table 1에는 Nb의 물리화학적 성질을 같은 족의 V, Ta과 비교하

https://doi.org/10.4150/jpm.2025.00367
© 2025 The Korean Powder Metallurgy & Materials Institute

Table 1. Physical and chemical properties of vanadium, niobium and tantalum

Symbol/Atomic number		V/23	Nb/41	Ta/73
Atomic weight (g/mol)		50.9415	92.906	180.948
Density (g/cm^3)	Room temp.	6.0	8.57	16.4
	Liquid (at melting point)	5.5	-	15
Melting point (°C)		1,910	2,477	3,017
Boiling point (°C)		3,407	4,744	5,458
Heat of fusion (kJ/mol)		21.5	30	36.57
Heat of vaporization (kJ/mol)		444	689.9	753
Specific heat C_p (J/(mol·K)		24.89	24.6	25.36
Magnetic ordering		Para-magnetic	Para-magnetic	Para-magnetic
Thermal conductivity (W/(m·K))		30.7	53.7	57.5
Electrical resistivity (at 20°C) (nΩ·m)		197	152	122
Mohs hardness		6.7	6.0	6.5
Crystal structure		bcc	bcc	bcc

여 나타내었다. Nb은 광택이 있는 회색의 전성과 연성이 풍부한 금속이지만, 산화되면 산화수에 따라 노란색, 푸른색, 갈색, 보라색 등 다양한 색상을 나타낸다. Nb의 융점(2,477 ℃)은 Ta (3,017 ℃)보다 낮으나 V (1,910 ℃)보다 높으며, 밀도(8.57 g/cm^3)가 Ta보다 낮으며, 내식성과 초전도체 특성을 가지고 있다. 특히 Nb은 철강과 비슷한 경도와 연전성을 가지고 있지만 철강에 소량만 첨가하여도 강도와 내열성이 향상되어 철강의 합금원소로 사용되고 있다. 본 논문에서는 이러한 Nb의 생산량, 용도와 함께 제련 및 리사이클링 현황에 관하여 고찰하였다.

2. 나이오븀의 생산량과 용도

Fig. 1에는 Nb 함유량 기준의 전 세계 Nb 정광 생산량 변화(1964-2024)를 나타내었다[5]. Nb의 연간 생산량은 1960년대 후반부터 서서히 증가하였으나 1990년대 중반까지는 2만 톤 미만이었다. 그러나 1996년부터 특수강의 생산량 증가와 함께 급격히 증가하여 2024년에는 10만 톤 이상을 생산하였다. 최근 철강 생산량의 증가가 정체되고 있으나 특수강 수요의 지속적인 증가가 예상되고 반도체 및 초전도체 등의 수요에 힘입어 Nb 생산량도 지속적으로 증가될 것으로 예상하고 있다.

Fig. 2에는 2024년 기준 Nb의 국가별 매장량과 생산량 비율을 나타내었다[6]. 브라질이 전 세계 Nb 매장량과 생산량의 약 90 %를 차지하고 있으며, 캐나다에 9 % 정도가 매장되어 있다. 그 외 몇몇 국가에서 정광을 생산하므로 매장되어 있을 것으로 생각되지만 통계에는 잡히지 않고 있는 등 특정 국가에만 편재되어 있다. 이처럼 Nb은 생산량도 적고 생산국도 한정되어 있는 희소금속이지만, 고급강의 필수 첨가 원소이므로 안정적인 공급선 확보가 중요하다.

한편 순수 Nb은 연성이 풍부한 무른 금속이지만 불순물이 들어

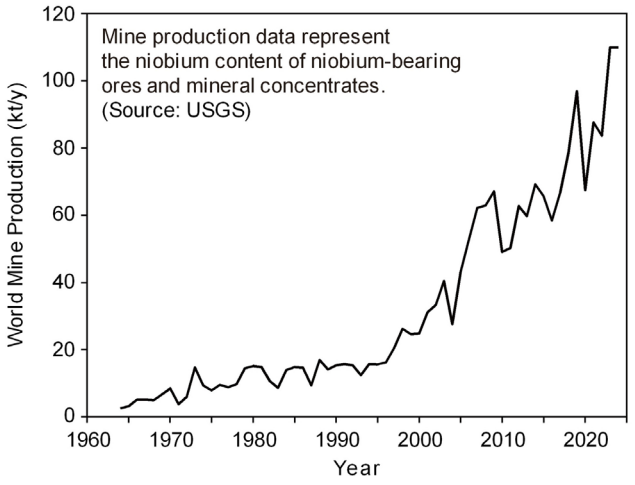

Fig. 1. Changes in world mine production of niobium mineral concentrates, 1964-2024. (Source: USGS).

가면 강도가 향상되어 주로 철강 첨가재로 사용된다. 특히 Nb 생산량의 약 90 %는 페로나이오븀(ferroniobium, FeNb) 형태로 고장력강, 스테인리스강 등의 고급강재에 첨가되어 자동차 외판 패널과 배기계 부품, 건축·토목 구조재, 석유 라인 파이프, 압력 용기용 강판 등에 사용되고 있다. 그 외에도 Nb 산화물은 광학 렌즈 첨가제, 석유화학 촉매 등에 사용되며, 탄화물은 초경합금 원료로 초경공구로 사용된다. 또 금속 Nb은 커패시터나 반도체용 타깃 재료로 사용되고 있다. 또 Nb 첨가 Ni계 합금은 내열성이 우수하여 가스터빈 등에 사용되고 있다. 그리고 Nb 금속간 화합물은 고온 초전도 특성이 있어서 Nb-Ti, Nb-Sn 등은 초전도 자석의 재료로 MRI (Magnetic Resonance Imaging, 자기공명영상), NMR (Nuclear Magnetic Resonance, 핵자기공명), 리니어 모터카 등에도 사용되

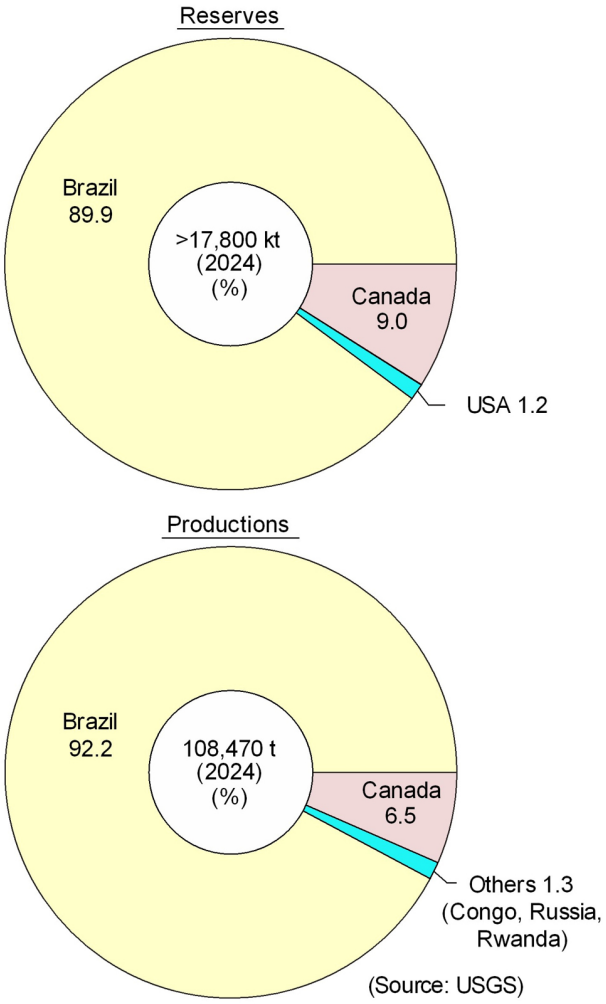

Fig. 2. World niobium reserves and mine production in 2024. (Source: USGS).

고 있다. 특히 Nb은 Ta보다 매장량이 많고 가격도 저렴하여 Ta 대체 소재로도 사용되고 있다.

3. 나이오븀의 제련

Fig. 3에 Nb 정광에서 FeNb, 금속 Nb 등을 만드는 공정도를 나타내었다[7,8]. Nb과 Ta은 광석 중에 공존하므로 원료를 전처리하여 상호 분리한 후 여러 가지 방법으로 환원하고 정제하여 금속을 만들지만, FeNb의 대부분은 파이로클로르(pyrochlore)를 정제한 후 Al 열환원 반응으로 만든다.

3.1 나이오븀의 원료

Nb과 Ta은 같은 족으로 화학적 성질이나 원자의 이온 반경이 비슷하여 각각의 산화물이 결합된 형태나 다른 원소와 결합한 컬럼바이트(columbite), 탄탈라이트(tantalite) 등으로 존재한다[9]. Table 2에 주요 광물과 조성 범위를 나타내었으며[10], Nb과 Ta은 대부분 다양한 산화물 및 수산화물 광물에 존재하며, 경제적으로는 산화물이 중요 광물이지만 파이로클로르(pyrochlore)가 Nb 제품의 약 90 %를 차지하는 FeNb 제조에 사용되는 주된 광물이다. 그리고 열수광상의 일종인 컬럼바이트-탄탈라이트(columbite-tantalite), Nb과 Ta을 함유하는 주석광(cassiterite) 등이 있다. 컬럼바이트-탄탈라이트는 Nb 함량이 높으면 컬럼바이트, Ta 함량이 높으면 탄탈라이트로 부르며, 이들 두 원소의 함량이 비슷하면 탄탈로컬럼바이트라 부른다[9].

3.2 광석의 분해 및 Nb_2O_5와 Ta_2O_5의 분리

Nb 광산의 약 99 %는 브라질과 캐나다에 있으며, 파이로클로르가 주 광물이지만 Ta 함량이 FeNb(standard grade)의 허용 가능한 수준으로 매우 낮아 별도의 광석 분해나 분리를 하지 않는 경우가 많다. 그러나 컬럼바이트나 탄탈라이트에는 Nb과 Ta이 공존하고 매우 안정하여 불산 분해법, 알칼리 용융법, 염화법 등으로 광석을 분해하여 각각의 산화물인 Nb_2O_5와 Ta_2O_5로 분리하거나 불화물, 염화물 등으로 만든다.

(1) 불산 분해법-용매 추출법

Nb-Ta 광석은 HF나 HF+HNO_3/H_2SO_4에 효과적으로 침출되어 상업적으로는 불산 분해법을 가장 많이 사용한다. 분해 후 Nb과 Ta은 대부분 불화물 함유 용액에서 옥탄올(octanol), DEHPA(di(2-ethylhexyl)phosphoric acid), Alamine 336, MIBK(Methyl Isobutyl Ketone), TBP(tri-nbutyl phosphate) 또는 시클로헥사논(cyclohexanone)과 같은 용매를 사용하는 용매 추출법으로 분리한다. Fig. 4에는 광석의 분해와 Nb의 MIBK 추출법 공정도를 나타내었다[11]. Nb 정광을 볼 밀 등으로 미분쇄하고, 용해조에서 다음 식과 같이 70 % HF로 용해한다[12].

$$Nb_2O_5 + 10HF = 2H_2NbOF_5 + 3H_2O \quad (1)$$

$$Ta_2O_5 + 14HF = 2H_2TaF_7 + 5H_2O \quad (2)$$

이어서 Ta_2O_5+Nb_2O_5의 펄프 100 g/L에 대해 4 M 이상의 황산을 첨가한 후 필터 프레스 등으로 잔사를 여과·분리한다. 여액을 MIBK로 용매 추출하여 Nb과 Ta은 유기상으로, Fe, Mn, Si 등의 불순물은 수상에 남겨 제거하며, 추출반응은 다음과 같다.

$$4HF + NbF_7^{2-} + 3MIBK = H_2NbF_7 \cdot 3MIBK + 2HF_2^- \quad (3)$$

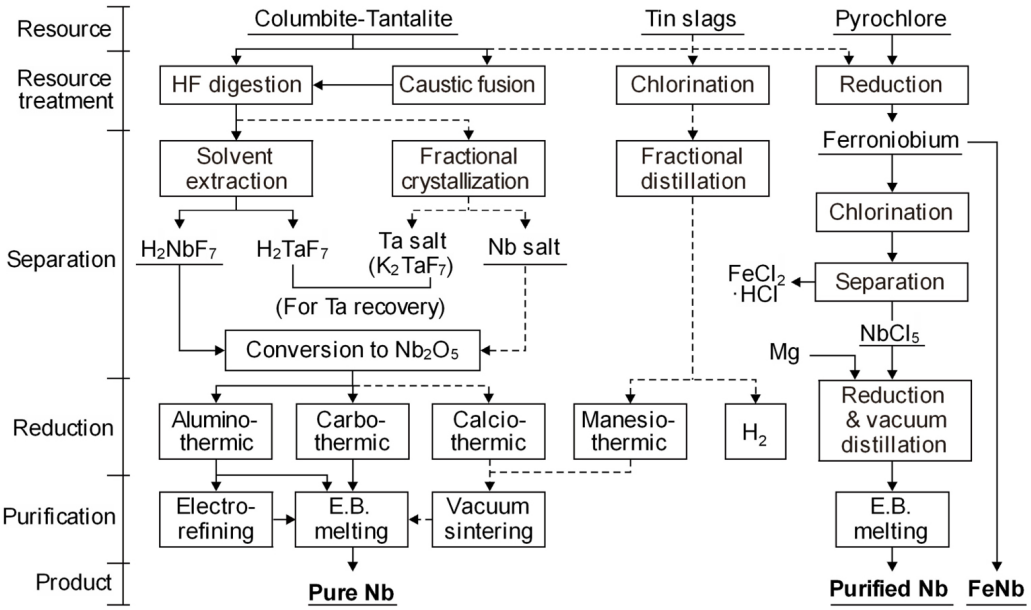

Fig. 3. Process flow for extractive metallurgy of niobium.

Table 2. Composition of niobium-/tantalum–containing minerals [10]

Mineral	Chemical formula	Nb_2O_5 (wt%)	Ta_2O_5 (wt%)
Pyrochlore	$(Na,Ca,Ce)_2(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH,F)_7$	34.3~86.8	Tr. to 4.3
Columbite	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	46.8~81.2	5.3~31.2
Tantalite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	0.3~26.8	56.5~86.2
Microlite	$(Na,Ca)_2(Ta,Nb,Ti)_2(O,OH,F)_7$	Tr. to 3.4	73.7~86.0
Tapiolite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	0~35	Up to 86
Ixiolite	$(Ta,Nb,Fe,Sn,Mn)_4O_8$	8.3	68.96
Wodginite	$(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe,Ti)O_2$	1.35~7.1	67.5~70.1
Loparite	$(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O_3$	9.7~15.1	0.8~1.0
Lueshite	$NaNbO_3$	81.1	Tr.
Latrappite	$(Ca,Na)(Nb,Ti,Fe)O_3$	43.9	NP
Euxenite	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	21~34	1~22
Strüverite	$(Ti,Ta,Fe)O_2$	6.5~9.3	33.1~35.5
Ilmenorutile	$Fex(Nb,Ta)_{2x}4Ti_1-xO_2$	Up to 33	Up to 14

$$4HF + TaF_7^{2-} + 3MIBK = H_2TaF_7 \cdot 3MIBK + 2HF_2^- \quad (4)$$

저HF 농도에서는 NbF_7^{2-}보다 $NbOF_5^{2-}$가 수상에서 안정하므로, 유기상에 묶은 황산을 첨가하여 Nb만 수상으로 역추출하고, Ta은 유기상에 남겨 분리한다. 수상에 NH_4OH 수용액을 첨가하여 Nb을 수산화물로 침전시키고 여과, 건조 및 하소하여 Nb 산화물을 만든다.[13].

그 외에 혼합산의 이온 강도를 낮추어 가면서 Nb을 수용액 중으로 추출하기도 한다. 또 다음 식과 같이 용액에 암모니아를 첨가하여 Nb_2O_5로 추출하거나, KF를 첨가하여 Nb의 불화칼륨 착체를 만들어 침전시킬 수도 있다.[14].

$$2H_2(NbOF_5) + 10NH_4OH = Nb_2O_5 \downarrow + 10NH_4F + 7H_2O \quad (5)$$

$$H_2(NbOF_5) + 2KF = K_2(NbOF_5) \downarrow + 2HF \quad (6)$$

(2) 알칼리 용융법

Fig. 5에 알칼리 용융법에 의한 정광의 분해 공정도를 나타내었다

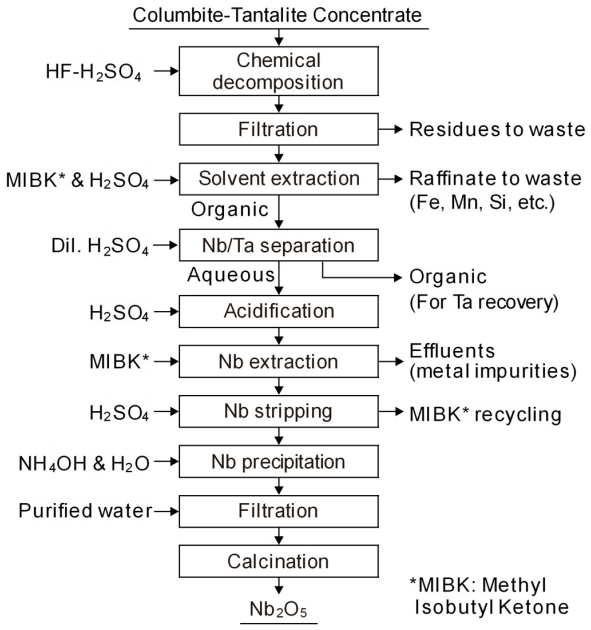

Fig. 4. Flow diagram for the extraction of niobium oxide.

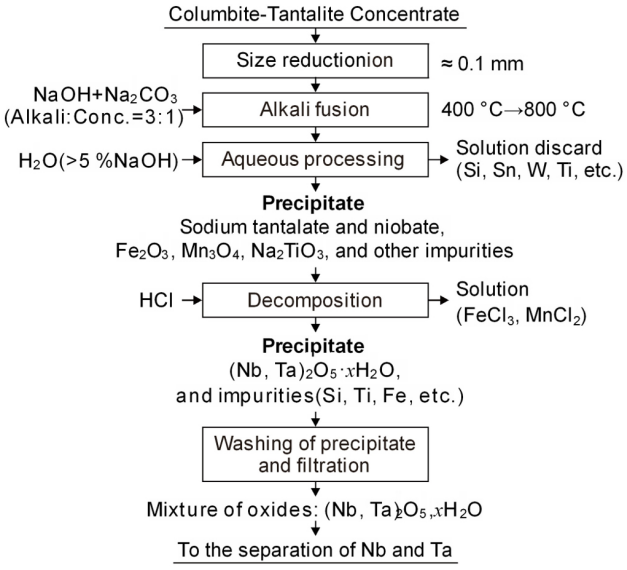

Fig. 5. Production of a mixture of tantalum and niobium oxides by fusion of the concentrate with sodium hydroxide.

[15]. NaOH, Na_2CO_3 등의 혼합물을 약 400 ℃에서 용융시킨 후 용융물을 교반하면서 약 0.1 mm 크기의 정광을 첨가하여 용융시키고 약 800 ℃까지 가열하면 다음 식과 같이 Nb과 Ta이 나이오븀산소다(sodium niobate)와 탄탈산소다(sodium tantalate)가 된다.

$$Fe(NbO_3)_2 + 6NaOH = 2Na_3NbO_4 + FeO + 3H_2O \quad (7)$$

$$Fe(TaO_3)_2 + 6NaOH = 2Na_3TaO_4 + FeO + 3H_2O \quad (8)$$

용융물을 직접 물에 주입하여 다음 식과 같이 수침출로 잔사를 회수하며, 가용성인 Si, Sn, W, Al 등의 불순물을 제거한다.

$$12Na_3NbO_4 + 43H_2O = 7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O(s) + 22NaOH \quad (9)$$

$$Na_3TaO_4 + 30H_2O = 4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O(s) + 10NaOH \quad (10)$$

잔사를 가열하면서 다음 식과 같이 20 % HCl로 침출하면 Nb과 Ta은 각각 나이오븀산과 탄탈산으로 침전되고, 산에 가용성인 Fe, Mn 등의 나머지 불순물들이 제거된다.

$$7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 + 14HCl + (x-7)H_2O = 6Nb_2O_5 \cdot xH_2O(s) + 14NaCl \quad (11)$$

$$4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 + 8HCl + (x-4)H_2O = 3Ta_2O_5 \cdot xH_2O(s) + 8NaCl \quad (12)$$

침출 후 산화물을 불산으로 용해하여 용매 추출로 정제하고 Nb과 Ta으로 분리한다.

(3) 염화법

염화법에는 천연광석과 합금철인 FeNb을 염화하는 두 가지 방법이 있다. 정광 등에 코크스와 피치를 혼합하여 단광으로 만들어 건조시킨 후, 약 900 ℃에서 다음 식과 같이 염소 가스와 반응시켜 Nb와 Ta을 염화물로 만든다.

$$1/5Nb_2O_5(s) + C(s) + Cl_2(g) = 2/5NbCl_5(g) + CO(g) \quad (13)$$

$$1/5Ta_2O_5(s) + C(s) + Cl_2(g) = 2/5TaCl_5(g) + CO(g) \quad (14)$$

이 과정에서 $NbCl_5$, $TaCl_5$, $WOCl_4$와 Si, Sn, Ti 등의 4염화물(tetrachloride)도 함께 증류되며, 나머지 불순물들은 잔사에 남는다. $TaCl_5$가 환원되지 않는 조건인 450~550 ℃에서 $NbCl_5$는 H_2에 의해 쉽게 환원되므로, H_2와 함께 기체상의 혼합 염화물을 500~550 ℃로 가열된 반응기에 공급하면 $NbCl_3$가 생성되어 반응기 벽에 응축되며, $TaCl_5$는 기체 상태에서 콘덴서로 흘러가 응축된다. 이러한 수소에 의한 선택적 환원 반응은 다음과 같다[16].

$$NbCl_5(g) + H_2(g) = NbCl_3(s) + 2HCl(g) \quad (15)$$

한편 합금철 염화법은 Al 열환법 등으로 만든 FeNb이나 FeNbTa을 NaCl과 함께 NaCl-$FeCl_3$ 용탕에 공급하여 염화시키지만, 다음 식과 같이 $NaFeCl_4$가 염화제로 작용하므로 용탕에 염소가스를 공급하여 $NaFeCl_4$를 지속적으로 생성시켜야 한다.

$$8NaFeCl_3 + 4Cl_2(g) = 8NaFeCl_4 \quad (16)$$

$$FeTaNb + NaCl + 7NaFeCl_4 = Ta/NbCl_5 + 8NaFeCl_3 \quad (17)$$

이러한 합금철 염화법은 정광 염화법보다 간단하고 경제적인 방법이다. 특히 FeNb으로부터 만들어진 $NbCl_5$는 순도가 매우 높아 고순도 Nb_2O_5 제조나 Nb의 화학증착(CVD)에 사용한다.

3.3 Nb 산화물의 환원

(1) 산화물 환원의 열역학

환원제 R에 의한 산화물($M_m O_n$)의 환원 반응은 다음과 같다.

$$M_mO_n + rR = mM + R_rO_n \quad (18)$$

Nb_2O_5의 환원제는 Nb보다 산소 친화력이 높으면서 Nb의 용해도가 낮고, 금속간화합물을 만들지 않으며, 탈산능이 커야 한다. 또 반응 생성물과 금속 Nb의 분리가 쉬워야 하고, 저렴하면서 친환경적인 상용 물질이어야 한다. 우선 산소 친화력과 관련하여 금속/산화물의 평형 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있으며, Table 3에 Nb과 각 환원제의 산화반응에 관한 표준 자유에너지 변화를 나타내었다.

$$\frac{2m}{n}M + O_2 = \frac{2}{n}M_mO_n \quad (19)$$

상기한 산화반응이 평형 상태($\Delta G=0$)에 있으면 ΔG°는 다음 식과 같다.

$$\Delta G^\circ = -RT\ln\left(\frac{a_{M_mO_n}^{2/n}}{a_M^{2m/n}\cdot p_{O_2}}\right) = A + BT \quad (20)$$

여기서 산화물($M_m O_n$)과 금속(M)을 각각 순수 물질로 가정하면 $a_M m_O n = aM = 1$이므로 $\log p_{O_2}$-$1/T$의 관계는 다음과 같다.

$$\log p_{O_2} = \frac{A}{2.303RT} + \frac{B}{2.303R} \quad (21)$$

Fig. 6에는 Table 3의 ΔG°로부터 식(21)의 산화물 생성에 관한 $\log p_{O_2}$-$1/T$의 관계를 나타내었다. C/CO_2, C/CO 평형에서는 $a_C = 1$이고 CO_2와 CO의 분압이 각각 1 atm일 때의 관계를 긴 점선으로, CO_2/CO 평형에서는 p_{CO2}/p_{CO}가 1~10^{-4}일 때의 관계를 짧은 점선으로 나타내었다. 그림으로부터 Nb/Nb_2O_5 평형이 Al, Mg, Ca와 각 산화물의 평형보다 위쪽에 위치하여 Nb보다 산소 친화력이 커서 열역학적으로는 이러한 금속으로 Nb_2O_5를 환원할 수 있다. 그리고 고온에서는 Nb/Nb_2O_5 평형이 C/CO 평형보다 위쪽에 위치하여 C에 의한 환원이 가능하지만, H_2/H_2O 평형보다 아래에 위치하여 열역학적으로 수소에 의한 직접 환원은 불가능한 것을 알 수 있다.

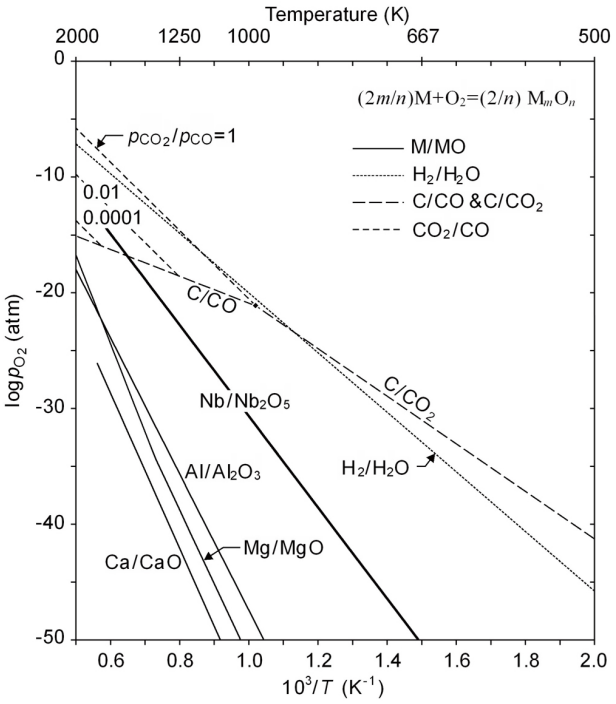

Fig. 6. Oxygen potentials of various oxidation reactions.

Table 3. Standard Gibbs free energy changes of oxidation

Reaction	$\Delta G^\circ = A + BT$ (J)	No.
4/5Nb(s)+O_2 (g) = 2/5Nb_2O_5 (s)	-754,030+166.99T	(1)
4/3Al(s)+O_2 (g) = 2/3Al_2O_3 (s)	-1,116,200+207.31T	(2)
4/3Al(l)+O_2 (g) = 2/3Al_2O_3 (s)	-1,126,890+211.81T	
2Ca(s)+O_2 (g) = 2CaO(s)	-1,267,840+206.4T	(3)
2Mg(s)+O_2 (g) = 2MgO(s)	-1,202,400+215.2T	(4)
2Mg(l)+O_2 (g) = 2MgO(s)	-1,219,200+233T	
2Mg(g)+O_2 (g) = 2MgO(s)	-1,465,400+412T	
C(s)+O_2 (g) = CO_2	-393,500-2.99T	(5)
2C(s)+O_2 (g) = 2CO(g)	-221,840-178.01T	(6)
2CO(g)+O_2 (g) = 2CO_2 (g)	-565,160+172.03T	(7)
2H_2 (g)+O_2 (g) = 2H_2 O(g)	-493,070+109.88T	(8)

(2) Nb_2O_5의 Al 열환원

Fig. 6에서와 같이 Nb 산화물은 Al, Mg, Ca이나 C 등을 사용한 열환원 반응으로 환원할 수 있으나, 금속 Nb의 90 % 이상은 Al 열환원 반응으로, FeNb은 전부 Al 열환원 반응으로 만든다[17]. Al 열환원 반응은 Nb_2O_5가 NbO_2, NbO의 저급 산화물을 거쳐 금속 Nb으로 환원되며, 총괄반응식은 다음과 같다[18].

$$3Nb_2O_5 + 10Al = 6Nb + 5Al_2O_3 \quad (22)$$
$$\Delta G^\circ = -925,300 + 136.2T\ (\mathrm{J/mol\ Nb_2O_5})$$

ATR(Alumino Thermic Reduction)법에서는 고순도 알루미나(Al_2O_3) 도가니 중에서 화학 양론적 양보다 10 % 정도 과잉의 Al으로 반응시켜 약 3 wt%Al 합금을 만든다. Nb-Al 중에는 Al 외에도 수 백 ppm 정도의 산소, 질소 등이 불순물로 함유되어 있으므로 진공 중에서 아크로나 전자빔 용융으로 Al을 증발 제거하여 저산소의 C-free Nb을 만든다[12, 19].

(3) Nb_2O_5의 Mg, Ca 열환원 및 수소 환원

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 Mg이나 Ca으로도 Nb_2O_5를 환원할 수 있다. 특히 800 ℃ 이상에서 Mg의 증기압이 충분히 높아 다음 식과 같이 Mg 증기로 Nb_2O_5를 환원시킨 후 산침출하여 Nb 분말을 제조할 수 있다[20].

$$Nb_2O_5(s) + 5Mg(g) = 2Nb(s) + 5MgO(s) \quad (23)$$

그러나 이러한 반응에서 생성물인 Nb과 MgO가 지속적인 반응을 저해하므로 용융염 중에서 전기적 매개 반응(electronically mediated reaction, EMR)을 이용하여 환원하기도 하였다. 또 Nb_2O_5와 플럭스($CaCO_3$ 등), 점결제를 혼합하여 성형한 후 Mg 증기로 환원한 후 염산 침출로 부산물을 제거한 후 Nb 분말을 얻었다[21,22]. 특히 Mg으로 환원한 Nb 분말은 고가의 Ta 커패시터(capacitor)를 대체할 수 있는 것으로 알려져 있다.

한편 Ca에 의한 Nb_2O_5의 환원 반응은 다음 식과 같으며, 열역학적으로 현저한 발열반응이어서 슬래그/금속의 분리가 쉽다.

$$Nb_2O_5(s) + 5Ca(l) = 2Nb(s) + 5CaO(s) \quad (24)$$

마그네시아 내장 보트에 Nb_2O_5와 Ca의 혼합물을 장입하고, 약 950 ℃의 Ar 분위기 중에서 2시간 정도 반응시켜서 Nb으로 환원한다. 잔류하는 Ca과 생성물인 CaO를 물과 묽은 염산으로 침출시켜 제거하면 Nb 분말을 얻을 수 있다[23]. 그러나 Mg 환원에서와 마찬가지로 생성물인 Nb와 CaO가 반응 장벽으로 작용하므로 Ca이 용해되어 있는 $CaCl_2$ 등의 플럭스 중에서 환원하였다[24,25].

또 Ca이 용해되어 있는 $CaCl_2$ 등의 플럭스 중에서 Nb 수산화물을 다음 식과 같이 환원하여 커패시터용 Nb 분말을 제조하기도 하였다.

$$2Nb(OH)_5 \cdot nH_2O + 5Ca = 2Nb + 5CaO + (2n+5)H_2O(g) \quad (25)$$

한편 Fig. 6에서와 같이 수소에 의한 Nb_2O_5의 환원은 일어나지 않으나, Nb_2O_5를 다음 식과 같이 수소로 환원하여 저급 산화물인 NbO_2로 만들고, 이어서 사이클론 반응기에서 Mg으로 환원하여 금속 Nb를 만들었으며, 반응생성물인 MgO와 미반응한 Mg은 묽은 염산으로 침출하여 제거하고, Nb 분말을 회수하였다[26].

$$Nb_2O_5 + H_2(g) = 2NbO_2 + H_2O(g) \quad (26)$$

$$NbO_2 + 2Mg = Nb + 2MgO \quad (27)$$

(4) Nb_2O_5의 탄소 열환원

C과 Nb_2O_5를 혼합한 단광을 약 1,950 ℃의 진공로에서 다음 식과 같이 2단계에 걸쳐서 환원한다[27,28].

$$Nb_2O_5(s) + 7C(s) = 2NbC(s) + 5CO(g) \quad (28)$$

$$5NbC(s) + Na_2O_5(s) = 7Nb(s) + 5CO(g) \quad (29)$$

탄소 열환원으로 만들어진 Nb 중에는 반응 중 생성된 Nb 탄화물과 NbO_2, NbO 등이 포함되어 있으므로 [O], [C] 등을 제거하기 위한 전자빔 용해 등 고온 정련을 한다. 전자빔 용해 후 [C], [O], [N]은 각각 80, 100, 90 ppm 수준을 나타내었다[23].

3.4 Nb 할로겐화물의 환원

(1) 염화물의 환원

FeNb을 염화시킨 후 증류·분리하여 얻은 순수 $NbCl_5$를 Mg(Kroll법)이나 Na(Hunter법)으로 환원하여 다음 식과 같이 금속 Nb을 얻을 수 있다.

$$2NbCl_5(l,g) + 5Mg(l) = 2Nb(s) + 5MgCl_2(l) \quad (30)$$

$$NbCl_5(l,g) + 5Na(l) = Nb(s) + 5NaCl(l) \quad (31)$$

한편 $NbCl_5$를 수소로 환원할 수 있으며, 수소에 의한 $NbCl_5$의 환원반응은 다음과 같다.

$$2NbCl_5(g) + 5H_2(g) = 2Nb(s) + 10HCl(g) \quad (32)$$

또 Nb의 저급 염화물 중에서 Nb_3Cl_8이 안정하여 $NbCl_5$는 H_2 기류 중에서 다음 식과 같이 $Nb_3Cl_8(s)$를 생성한다.

$$3NbCl_5(g) + 7/2H_2(g) = Nb_3Cl_8(s) + 7HCl(g) \quad (33)$$

약 400 ℃에서 $NbCl_5$와 H_2의 반응이 시작되어 1,200 ℃ 이상이 되면 $Nb_3Cl_8(s)$는 $NbCl_2(s)$ 등을 거쳐서 금속 Nb으로 환원된다. 이러한 $NbCl_5(g)$의 $H_2(g)$ 환원은 1,000~1,200 ℃로 가열한 노 내에서 기상 환원으로 일어나며, CVD법 등에 의한 금속 Nb막이나 초미세분말 제조 등에 이용되고 있다.

(2) 불화물의 환원

K_2NbF_7을 불활성 분위기의 900~1,000 ℃에서 다음 식과 같이 Na으로 환원하여 금속 Nb 분말을 얻을 수 있으나, K_2NbOF_5에 의해 K_2NbF_7이 오염되어 금속 Nb의 산소 함유량이 높아질 수 있다.

$$K_2NbF_7(l) + 5Na(l) = Nb(s) + 2KF(s) + 5NaF(s) \quad (34)$$

또 K_2NbF_7를 다음 식과 같이 650~700 ℃의 K_2NbF_7-NaCl-KCl계 용융염 중에서 전해하여 금속 Nb를 얻을 수 있다.

$$NbF_7^{2-} + 5Cl^- = Nb + 5/2Cl_2 + 7F^- \quad (35)$$

3.5 페로나이오븀(FeNb)의 제조

FeNb(Nb 40~70 wt%)의 대부분은 파이로클로르(Nb 산화물)를 Al 열환원하여 만들며, Table 4에 브라질 CBMM사의 FeNb 제조(11 t/ch)를 위한 장입 원료량의 예를 나타내었다. 철분이 부족하면 산화철을 혼합하기도 하며, Nb_2O_5와 산화철의 Al 열환원 반응은 다음과 같이 발열반응이다[29].

$$3Nb_2O_5 + 10Al = 6Nb + 5Al_2O_3, \quad H^\circ_{298} = -276.1\ kJ/molAl \quad (36)$$

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3, \quad H^\circ_{298} = -438.7\ kJ/molAl \quad (37)$$

열량이 부족할 때는 원료를 미리 예열하거나 BaO_2, CaO, $KClO_4$, $KClO_3$, $NaNO_3$ 등을 혼합하여 열량을 보충한다.

3.6 금속 나이오븀의 정제

조금속 Nb은 원료 및 제련 과정에서 함유된 불순물 제거를 위해 정제하여야 한다. 조금속 Nb 중의 불순물에는 침입형 원소인 O, N, H, C를 비롯하여 Fe, Al, Ta 등의 금속 불순물이 있다. 이러한 Nb은 용융염 전해정제, 고온 진공처리, 대용융 정제(zone refining) 등으로 고순도 Nb을 만들지만, 대부분 전자빔 용융(electron beam melting)으로 정제한다.

(1) 용융염 전해정제

Kamat 등은 공정 조성의 등몰 NaCl-KCl에 26.2 at% K_2NbF_7을 첨가한 800 ℃의 용융염 중에서 전해정제하여 Al이 2 wt%에서 0.002 wt%로, C, N, O도 각각 200, 100, 1,800 ppm 수준까지 정제하였다.[17] 양극(anode)로는 흑연 도가니 하부에 Al 열환원으로 제조한 조Nb를 파쇄한 것을 사용하였으며, 음극(cathode)로는 스테인리스강을 사용하였다. Lorthioir 등도 유사한 조성의 용융염 중에서 Nb 터닝을 전해정제하여 수지상의 고순도 Nb을 얻었다[30].

(2) 고온 진공처리

Nb은 융점이 높으므로 융점 이하의 고온에서 진공 처리하면 증기압이 높은 불순물을 증류하여 제거할 수 있다. 특히 H, N, O, C 등은 Nb의 융점 이하에서 제거되기도 하며, 전자빔 용융과 연계하여 고순도 Nb을 얻을 수 있다. 다만 Nb이 비교적 활성인 금속으로 대부분의 타 원소와 쉽게 반응하므로 고진공이나 불활성 분위기에서 고온 처리를 하여야 한다.

Fig. 7에는 고온 진공처리에서 H, N, O, C의 제거 원리를 모식적을 나타내었다[31]. H_2, N_2 등의 2원자 분자 기체의 농도는 시버트(Sivert) 법칙에 따라 분위기 압력이 낮으면 용해도가 감소하는 원리를 이용한 것이다. 우선 수소는 약 800 ℃ 이상에서 원자 상태의 H가 결합되어 H_2가 되므로 Nb 표면에서 쉽게 제거되며, 질소도 N_2가 되어 비교적 쉽게 제거된다.

Nb 중의 O는 H, N과 달리 Nb 표면에서 Fig. 7(c)와 같이 NbO와 NbO_2가 되어 제거된다. 그리고 C는 Fig. 7(d)와 같이 CO가 되어 제거되므로 비교적 산소 농도가 높을 때는 CO에 의한 탈탄 반응과 NbO나 NbO_2의 증발에 의한 탈산 반응이 동시에 일어나기도 하지만, 산소 농도가 낮으면 휘발성 산화물 생성에 의한 탈산만 일어난다.

Table 4. The typical charge for one batch of ferro-niobium production at CBMM [29]

Raw material	Charge amount(kg)	Remark
Pyrochlore conc.	18,000	Nb2O5 60 %
Fe oxide	4,000	Fe 68 %
Al powder	6,000	
Fluorspar (CaF_2)	750	
Lime (CaO)	500	

(3) 전자빔 용융 정제

고융점 금속인 Nb은 고진공에서의 전자빔 용융을 하며, 용해 사이클에 따라 Hf 보다 증기압이 높은 Al을 비롯한 여러 불순물을 제거할 수 있다. 그러나 Nb보다 증기압이 낮은 고융점 금속인 Ta, W 등이나 증기압이 유사한 수준인 Mo, Hf, Zr 등은 제거할 수 없다.

한편 조금속의 증류 정제에서 Nb과 미량 불순물 Me의 2원계에서 Me의 증기압(p_{Me})은 다음과 같으며, p°_{Me}는 순수 상태의 증기압이며, a_{Me}, γ_{Me}, x_{Me}는 각각 Me의 활동도, 활동도계수, 몰분율을 나타낸다.

$$p_{Me} = p^{\circ}_{Me} \cdot a_{Me} = p^{\circ}_{Me} \cdot \gamma_{Me} \cdot x_{Me} \quad (38)$$

이와 같이 미량 불순물의 증기압 p_{Me}는 p°_{Me}와 조Nb 중 불순물 Me의 활동도($a_{Me} = \gamma_{Me} \cdot x_{Me}$)에 결정되므로 불순물의 순수 상태에서의 증기압이 Nb보다 높아도 제거가 곤란할 수 있다. 따라서 불순물로 함유되어 있는 상태에서의 증기압을 검토하여 불순물의 제거 한계를 구하여야 한다.

4. 나이오븀의 리사이클링

Nb의 대부분은 스테인리스강과 HSLA (high strength law alloy)강의 합금원소로 존재하여 리사이클링이 힘든 원소이다. 특히 대부분의 Nb이 철 스크랩 리사이클링의 용융 공정에서 저급 강철로 희석되거나 슬래그로 분배되어 손실되므로 리사이클링율이 높지 않다. 따라서 스크랩의 세밀한 분류에 의해 Nb의 손실을 줄이는 것이 필요하다[32].

(1) 철 스크랩 및 슈퍼알로이 중 Nb 회수

Table 5에 슈퍼알로이 중 Nb과 Ta의 함유량을 나타내었다[33]. Nb 함유 철스크랩이나 슈퍼알로이를 전기로 등에서 용해하면 Nb의 산소 친화력이 Fe보다 높아 산화되어 슬래그상으로 분배된다. 특히 슈레더 등에서 스크랩을 처리할 때 일반 탄소강과 스테인리스강으로만 분류하고 합금강은 별도로 분류하지 않아 전기로 등의 용해 과정에서 Nb은 대부분 슬래그상으로 손실된다. 슈퍼알로이는 종류와 합금원소가 매우 다양하여 리사이클링이 힘들다. 따라서 건식법, 습식법, 하이브리드법 등으로 리사이클링하는 방법이 제안되었으나, 대부분 Ni, Co 등의 리사이클링을 위한 것이다[33].

(2) PCB 등에서의 Nb 회수

PCB (printed circuit boards)에는 Cu, 귀금속과 함께 Nb도 사용되고 있다. Montero 등은 PCB 중의 Au, Ag, Cu와 함께 Nb을 회수하기 위해 칼럼 침출(column leaching)법을 적용하였으며, Fig. 8에 공정도를 나타내었다[34]. 3.33~0.42 mm로 파쇄한 PCB를 pH 11의 NaCN으로 장시간 용해하여 PCB 중 Nb의 약 48 %를 침출시키고, 활성탄(activated carbon)으로 용액 중 Nb을 98.2 %까지 회수하였다.

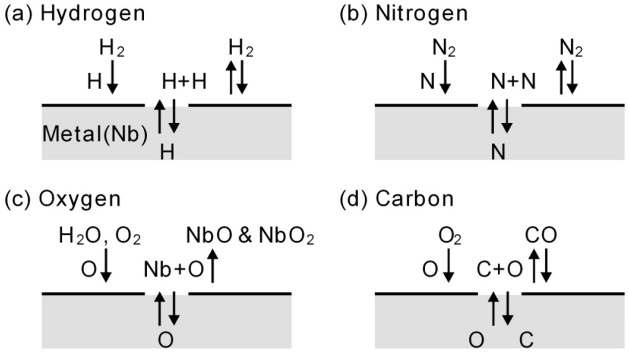

Fig. 7. Schematic illustration of degassing.

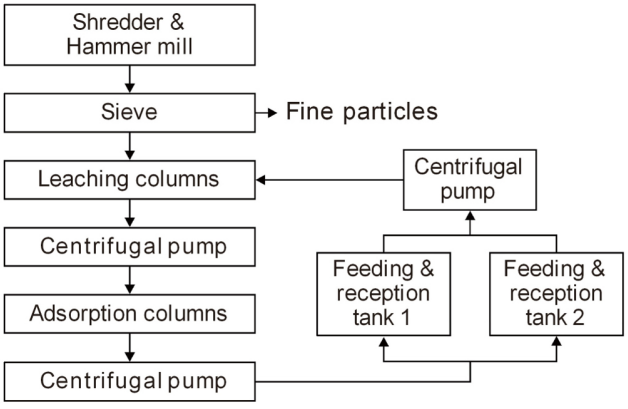

Fig. 8. Flow sheet for Au, Ag, Cu, and Nb recovery from printed circuit board scrap.

Table 5. Niobium and tantalum contents in superalloys

Material number	Short name	Content Σ(Nb+Ta)	Brands
2.4600	NiMo29Cr	Up to 0.40 %	NicroferR 6629, HastelloyR B-3
2.4619	NiCr22Mo7Cu	Up to 0.50 %	InconelR G-3, NicroferR 4823hMo
2.4660	NiCr20CuMo	8 × C up to 1.00 % (C 0.07 %)	NicroferR 3620, IncoloyR alloy 20
2.4856	NiCr22Mo9Nb	3.15 %~4.15 %	InconelR 625, NicroferR 6020
2.4868	NiCr19Fe19Nb5Mo3	4.7 %~5.5 %	InconelR 718, NicroferR 5219

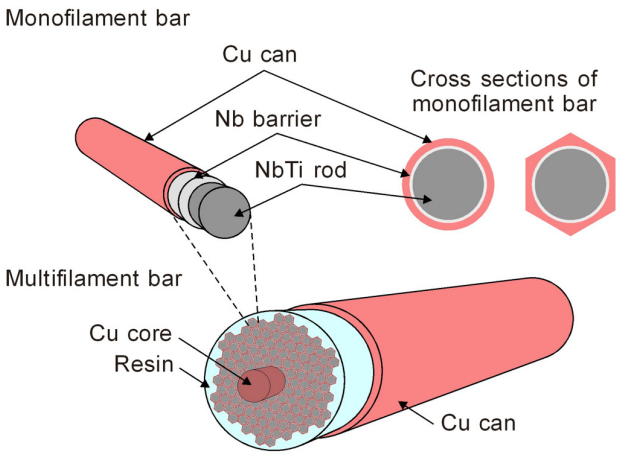

Fig. 9. Structure of NbTi superconducting wire.

(3) Nb 함유 초전도 선재 중 Nb 회수

고자기장 전자석을 사용하는 MRI는 Fig. 9와 같이 Cu 매트릭스에 Nb-Ti 합금의 미세 필라멘트가 내장된 초전도 선재를 사용한다[35]. MRI 한 대당 Cu가 약 4,12 kg, Nb 212.8 kg이 사용되고 있으며, MRI를 제조할 때 17 kg의 스크랩이 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 스크랩과 함께 수명이 다한 MRI 구성 재료의 재활용이 필요하지만, 리사이클링 현황에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 특히 MRI의 초전도 코일은 와이어 사이에 수지를 채워 틈을 메운 후 감아 지지되어 있으므로 Nb과 Cu를 리사이클링하기 위해서는 수지에서 분리한 후 각 금속을 분리해야 하므로 리사이클링이 어려운 것으로 알려져 있다[36].

한편 이러한 초전도 선재를 anode와 cathode로 사용하여 H_2SO_4-$CuSO_4$ 전해액 중에서 Cu의 전해정제와 동일한 원리로 Cu를 용출시켜 제거하고, Nb-Ti 필라멘트 분리하여 회수한다. 그리고 Nb-Ti는 다음 식과 같이 약 200˚C의 Cl_2(g)로 염화시켜, $NbCl_5$(m.p. 204 ℃, b.p. 253 ℃)와 $TiCl_4$(m.p. -24 ℃, b.p. 136 ℃)의 융점 및 끓는점 차이를 이용하면 증류에 의해 분리할 수 있다[37].

$$Nb - Ti(s) + 9/2Cl_2(g) = NbCl_5(s) + TiCl_4(g) \quad (39)$$

Nb_3Sn 선재는 Cu-Sn 파이프와 Nb 봉을 압출하고 열처리하여 Sn을 확산시켜 만들므로 Cu는 전해법으로 제거한다. 그리고 Nb 중에 잔류하는 Sn은 $SnCl_4$(m.p. -33 ℃, b.p. 114.1 ℃)와 $NbCl_5$의 증기압 차이가 크고 상호 용해도가 없으므로 염화시켜 분리할 수 있다. 또 Nb_3Sn을 진공 아크로나 플라즈마 용해로 Sn을 휘발시켜 분리하고 Nb 잉곳을 얻기도 한다[37].

5. Conclusion

본 논문에서는 Nb의 생산량, 용도 및 제련과 리사이클링 기술 현황에 관해 고찰하였다. 금속 Nb의 연간 생산량은 약 10만 톤에 불과하지만 현대 산업의 핵심금속이며 한정된 지역에서만 산출되어 안정적인 공급선을 확보하는 것이 필요하다. Nb 생산량의 약 90 %는 페로나이오븀(FeNb)으로 만들어져 철강 합금용으로 사용되며, 그 외에도 초합금, 초전도체, 컨덴서, 반도체 등에도 사용되고 있다. Nb은 Ta과 함께 컬럼바이트와 탄탈라이트에 공존하므로 광석을 분해하고 분리하여 추출하여야 한다. 따라서 광석을 불산 분해법이나 알칼리 용융법, 염화법 등으로 분해한 후 용매추출 등으로 분리하여 Nb_2O_5를 만든다. 금속 Nb은 출발원료에 따라 산화물의 환원, 할로겐화물의 환원으로 구분한다. 그러나 Nb의 대부분과 FeNb은 Nb_2O_5를 Al 열환원 반응으로 만들며, 산화물을 Mg, Ca, C 등으로 열환원하기도 한다. 또 할로겐화물을 Mg이나 Na으로 환원하거나 용융염 전해하여 만든다. 조금속 Nb은 용융염 전해정제나 고온의 진공처리와 전자빔 용융 등으로 정제하여 고순도 Nb으로 정제한다. Nb의 대부분이 스테인리스강이나 HSLA강의 합금원소로 사용되어 리사이클링 실태가 잘 알려져 있지 않다. 그러나 향후 수요가 늘어나는 반도체용 타깃으로 사용된 스크랩이나 초전도 선재로 사용된 Nb의 친환경적인 리사이클링 기술 개발이 필요하다.

Funding

None

Conflict of Interest

The authors have no conflicts of interest to declare.

Data Availability Statement

The datasets used during the current study available from the corresponding author on reasonable request.

Author Information and Contribution

Ho-Sang Sohn: Preofessor, writing manuscript, reviewing and editing.

Acknowledgments

None.

References

[1] H. Sohn: Extractive Metallurgy and Recycling of Metals, KNU Press, Daegu Korea, (2024) 24.

[2] C. Hatchett: Philosophical Trans. of the Royal Society of London, **92** (1802) 49.

[3] K. Schulz and J. Papp: Niobium and Tantalum-Indispensable Twins, Fact Sheet 2014-3054, USGS Mineral Resources Program, USGS, Reston, Virginia, (2014).

[4] K. J. Schulz, N. M. Piatak and J. F. Papp: Niobium and Tantalum, Chapter M of Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, Professional Paper 1802–M, USGS, Reston, Virginia, (2017) M2.

[5] T. D. Kelly and G. R. Matos: Niobium (columbium) statistics, Historical statistics for mineral and material commodities in the United States, U.S. Geological Survey Data Series 140, Reston, Virginia, (2021).

[6] C. A. Friedline: Niobium (Columbium), U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Reston, Virginia, (2024) 126.

[7] C. K. Gupta: Int. Metals Rev., **29** (1984) 405.

[8] C. K. Gupta: Chemical Metallurgy - Principles and Practice, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2003) 527.

[9] Y.-Y. Choi: Trends in Metals & Materials Engr., **21** (2008) 21.

[10] K. J. Schulz, N. M. Piatak and J. F. Papp, Niobium and Tantalum, Chap. M of Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, USGS, Reston, USA. (2017) M1.

[11] S. Albercht, C. Cymorek and J. Eckert: Niobium and Niobium Compounds, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Germany, Wiley Online Library, Berlin, (2011) 133.

[12] K. V. Mirji, Sheela and N. Saibaba: Materials Today, Advances in Refractory and Reactive Metals and Alloys (ARRMA-2016) Proc. Vol.3, Mumbai, India, (2016) 3151.

[13] N. Sato, K. Mimura and M. Nanjo: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, **43** (1988) 252.

[14] O. S. Ayanda and F. A. Adekola: J. Minerals & Materials Characterization & Engr., **10** (2011) 245.

[15] A. N. Zelikman, O. E. Krein and G. V. Samsonov: Ch. III Tantalum and Niobium, Metallurgy of Rare Metals, Nova Science Publishers, Inc. New York, (2018) 113.

[16] A. N. Zelikman, O. E. Krein and G. V. Samsonov: Ch. III Tantalum and Niobium, Metallurgy of Rare Metals, Nova Science Publishers, Inc. New York, (2018) 135.

[17] G. R. Kamat and C. K. Gupta: Metall. Trans., **2** (1971) 2817.

[18] S. Sattelberger and G. Löber: Niobium, Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, U.S.A., (2001) 97.

[19] H. A. Wilhelm, F. A. Schmidt and T. G. Ellis: JOM, **18** (1966) 1303.

[20] I. Park, T. H. Okabe, Y. Waseda, H. S. Yu and O. Y. Lee: Materials Trans., **42** (2001) 850.

[21] T. H. Okabe, S. Iwata, M. Imagunbai and M. Maeda: ISIJ Inter., **43** (2003) 1882.

[22] T. H. Okabe, S. Iwata, M. Imagunbai and M. Maeda: ISIJ Inter., **44** (2004) 285.

[23] D. K. Bose: Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev., **10** (1992) 217.

[24] T. H. Okabe, I. Park, K. T. Jacob and Y. Waseda: J. Alloys and Compd., **288** (1999) 200.

[25] M. Baba, Y. Ono and R. O. Suzuki: J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005) 466.

[26] S. Luidold, H. Antrekowitsch and R. Ressel: Inter. J. Refrac. Metals Hard Mater., **25** (2007) 423.

[27] S. Albrecht, C. Cymorek and J. Eckert: 2000: Niobium and Niobium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2000) 141.

[28] A. N. Zelikman, O. E. Krein and G. V. Samsonov: Ch. III Tantalum and Niobium, Metallurgy of Rare Metals, Nova Science Publishers, Inc. New York, (2018) 142.

[29] Clóvis Antonio de Faria Sousa: Niobium, Science & Technology, Proc. of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, U.S.A., (2001) 89.

[30] G. Lorhioir, A. Saile and F. Basile: Mater. Sci. Forum, **73-75** (1991) 449.

[31] H. Padamsee: The Technology of Nb Production and Purification, Proc. of SRF Workshop 1984, Geneva, Switzerland, (1984) 339.

[32] W. Kurylak: Innovation Potential in the Recovery of Refrac-

tory Metals from Urban ines, MSP-REFRAM D4.3, EC Scientific Officer, (2016) 17.
[33] R. R. Srivastava, M. S. Kim, J. C. Lee, M. K. Jha and B. S. Kim: J. Mater. Sci., **49** (2014) 4671.
[34] R. Montero, A. Guevara and E. D. L. Torre: J. Earth Sci. Eng., **2** (2012) 590.
[35] P. Zhang, J. Li, Q. Guo: Ch. 15 NbTi superconducting wires and applications, Titanium for Consumer Applications, Ed. by F. Froes, M. Qian and M. Niinomi, Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, (2019) 288.
[36] P. Goodman: MRI superconductor recycling - Review of methods and their viability for recovery of niobium from MRI superconductor cables – DRAFT, Report No. 2019-0088 Rev. 1, RINA Consulting Ltd., COCIR, Brussels, Belgium, (2019).
[37] N. Sato and M. Nanjo: Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, **44** (1988) 123.