

KfK 3004
Januar 1981

HAFNIUM

Werkstoff für den chemischen Apparatebau

D. Jennert
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3004

PWA - 107/80

H A F N I U M

Werkstoff für den chemischen Apparatebau

Detlef Jennert

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Gliederung

1. Einleitung
2. Vorkommen und Häufigkeit
3. Gewinnung
4. Physikalische Eigenschaften
5. Verarbeitung
 - 5.1 Allgemeines
 - 5.2 Spanabhebende Bearbeitung
 - 5.2.1 Fräsen
 - 5.2.2 Drehen, Bohren
 - 5.2.3 Schneiden, Sägen
 - 5.2.4 Beizen, Ätzen
 - 5.3 Schweißen
6. Mechanische Eigenschaften
 - 6.1 Allgemeines
 - 6.2 Einfluß des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes
 - 6.3 Einfluß des Wasserstoffgehaltes
 - 6.4 Einfluß der Kaltverformung
 - 6.5 Einfluß der Neutronenbestrahlung
 - 6.6 Härte
7. Chemische Eigenschaften, insbesondere unter dem Aspekt der Korrosion
8. Zusammenfassung
9. Danksagung
10. Literatur

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt auf der Basis einer gründlichen Literaturrecherche die Eigenschaften von Hafnium in technischer Qualität (Werkstoff Nr. 2.6400) als Werkstoff für den chemischen Apparatebau.

Neben Angaben zum Vorkommen, zur Gewinnung und Bearbeitung werden die gesicherten physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften aufgelistet und diskutiert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bereits zum Zeitpunkt des Beginns dieser Literaturarbeit umfassende Kenntnisse für eine technische Nutzung des Hafniums vorlagen, die jedoch für die Werkstoffzulassung und spezielle Anwendungen durch zusätzliche Untersuchungen ergänzt werden müssen.

Hafniummaterial for chemical apparatus engineering

Abstract

This work describes - on the background of available literature - the properties of hafnium in technical quality (DIN-material No. 2.6400) as material for chemical apparatus engineering.

The occurrence, refining, physical and chemical properties will be described as well as the material behavior.

In conclusion, it has been found that there is, at present, sufficient information for the engineering usage of hafnium which has to be completed by additional investigations for special applications.

1. Einleitung

Aufgabe dieser Arbeit war die möglichst vollständige Sammlung und Dokumentation der bis Mitte 1980 verfügbaren Literatur über Hafnium zur Unterstützung des Antrages auf Erlangung des VdTÜV-Werkstoffblattes für Hafnium. Gleichzeitig sollten die für den Einsatz von Hf im chemischen Apparatebau und in Wiederaufarbeitungsanlagen, wichtigen Angaben aufgelistet und diskutiert werden. Dazu wurden hauptsächlich die in der Literatur gefundenen Versuchsergebnisse solcher Hf-Zusammensetzungen ausgewählt, die etwa der inzwischen erteilten Werkstoff-Nr. 2.6400 entsprechen (Tab.1). Dabei wurden im allgemeinen die rein theoretischen bzw. akademischen Arbeiten nicht berücksichtigt. Der an diesen Aufsätzen interessierte Leser wird in den Arbeiten von Thomas und Hayes⁵⁵⁾, Cunningham¹²⁾, Taylor et al⁵⁴⁾, und Hampel²⁹⁾ ausreichend Material und Sekundärliteratur finden.

Die bisherige Prüfung und Erforschung der physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften metallischen Hafniams technischer Reinheit erfolgte vorwiegend unter dem Gesichtspunkt der bislang praktisch ausschließlichen Verwendung als Kontroll- und Regelstabmaterial in Kernreaktoren.

Der Vorschlag einer Anwendung von Hafnium als heterogenes Neutronengift in Wiederaufarbeitungsanlagen⁵⁷⁾ machte gezielte Untersuchungen der speziellen Hf-Eigenschaften erforderlich.

Solche Untersuchungen sind bei der Metallgesellschaft AG, Frankfurt - im Auftrag des Projektes Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung des KfK- bereits im Gange. Ihre Ergebnisse werden an anderer Stelle mitgeteilt.

2. Vorkommen und Häufigkeit

Das Element Hafnium wurde 1922 von G.v.Hevesy in Kopenhagen (- der lateinische Name für Kopenhagen ist Hafnia) entdeckt und blieb, obwohl seine hohe Festigkeit, das gute Korrosionsverhalten und nicht zuletzt sein hoher Neutroneneinfangquerschnitt bekannt war, bis in die Jahre 1949/50 - dem Beginn der amerikanischen Atom-U-Boot-Technologie - von rein akademischem Interesse.

Geringe Mengen fanden bei der Herstellung von Blitzlichtbirnen Anwendung, wurden aber bald von leichter, bzw. billiger produzierbaren Materialien

verdrängt.

Hauptgrund für die nur zögernd einsetzende Anwendung von Hafnium bzw. Hf-Basislegierungen mag die Tatsache sein, daß Hf nicht in angereicherter Form, sondern vergesellschaftet in 37 bisher bekannten Mineralien in mehr oder weniger hoher Konzentration (etwa 1 - 6% in Zirkon) vorkommt. Die Hauptfundorte des vornehmlich Zirkon-Ortho-Silikathaltigen Sandes, sind die Strände von Ost-Australien, USA, Halbinsel Kola/UdSSR, Madagaskar, Brasilien, aber auch Indien, Ceylon und Afrika.

Obwohl in der Erdkruste mit nur 4,5 ppm (4,5 g/t)³³⁾ enthalten ist Hafnium durchaus kein seltenes Element. Den heutigen Zirkonbedarf könnten z.B. die Lager in den USA für die nächsten 100 Jahre decken⁴⁵⁾ und damit die Basis für eine ausreichende Hf-Versorgung legen.

Bei einer geschätzten Produktionskapazität der beiden bedeutendsten Hersteller: Teledyne Wah-Chang/USA und Ugine-Kuhlmann/Frankreich von 5000 t/a Zirkonium liegt der Hf-Ertrag bei etwa 60 t/a (1977) und wird zu einem Preis von 250 - 500 \$/ kg - je nach Menge und Veredelungszustand gehandelt.

Im Handel ist Hafnium laut Sattler⁴⁶⁾ als Schwamm, Jodidhafnium und Pulver sowie als

Warmwalzblech	:	3 - 25 mm dick, max. 400 breit
Kaltwalzband	:	0,02 - 3 mm dick, <300 breit
geschmiedete Stangen	:	10 - 50 mm ϕ
kaltgezogener Draht	:	1 - 10 mm ϕ

3. Gewinnung

Der hafniumhaltige Zirkonsand wird, wie aus Abb. 1 ersichtlich, am häufigsten im Karbonitrid-Prozess für die anschließende Flüssig-flüssig-Extraktion der Thiocyanate mit Hexon (Methylisobutylketon) aufbereitet.

In diesem zweiten Verfahrensschritt (Abb. 2) wird das Zirkon-Hafnium-Chloridgemisch in Hafniumoxid umgewandelt und ist nach erneuter Chlorierung, welche die für die Metallgewinnung notwendigen wasserfreien Chloride liefert, als HfCl_4 zur weiteren Trennung vorbereitet.

Das allgemein angewandte Kroll-Verfahren (Abb. 3) benutzt als Reduktionsmittel Magnesium oder Natrium und ergibt nach der Vakuumdestillation den gewünschten Hafniumschwamm.

Für die benötigte Korrosionsbeständigkeit des Hafniums reicht allerdings die erreichbare Reinheit nicht aus.

Entgegen der, in neuerer Zeit üblichen, direkten Hf-Schwamm-Erschmelzung im Elektronenstrahlöfen wurde bisher in einem mit Hf-Schwamm ausgefütterten Hastelloy-Kessel (Abb. 4) nach Evakuierung eine kleine Menge Hafniumdampf eingebracht, der unter Bildung von Hf-Tetrajodid mit dem auf 300 °C aufgeheizten Hf-Schwamm reagierte. An der in der Mitte des Kessels angebrachten Molybdänschlinge, die auf etwa 1600 °C aufgeheizt war, schied sich durch thermische Dissoziation des HfJ_4 das reine Metall ab. Der dabei freigesetzte Joddampf reagierte erneut mit dem kühleren Hf-Schwamm und hielt somit den Kreislauf aufrecht. Das Endprodukt "Crystal Bar Hafnium" wurde abschließend im Vakuum-Lichtbogenofen oder im Elektronenstrahlöfen zu Blöcken oder Barren umgeschmolzen.

Die Tab. 2 zeigt die mit den unterschiedlichen Erschmelzungsverfahren erreichbaren Reinheiten, während Tab. 3 die in praktischen Versuchen von Martin ³⁹⁾ erzielten Restgaskonzentrationen auflistet.

4. Die physikalischen Eigenschaften von Hafnium

Ordnungszahl: 72

Atomgewicht: 178,49³³⁾, 178,6¹²⁾

Elektronenstruktur: α -Hf = hexagonal dichte Packung
 β -Hf = kubisch raumzentriert

Gitterkonstanten [Å]:
a = 3,1883⁵⁵⁾, 3,195³³⁾
c = 5,0422⁵⁵⁾, 5,055³³⁾
 a_0 = 3,50

Atomradius [\AA] : 1,58

Umwandlungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] 1760 \pm 35 ⁵⁵⁾, 1777 ³³⁾, 1950 \pm 100 ⁴⁹⁾
1750 ¹²⁾, 1310 - 1950 ³⁶⁾

Dichte bei 20 $^{\circ}\text{C}$ [g/cm^3] : 13,09 \pm 1 ⁵⁵⁾, 13,1 ³³⁾, 13,36 ³⁷⁾
13,20 v. Arkel
13,29 im Lichtbogen erschm., Zr < 100 ppm ²⁹⁾
13,09 im Lichtb.erschm., kaltgezogen, vakuungegl.
1040 $^{\circ}\text{C}$, kaltgezogen, 11% Reduktion, vakuungegl.,
Zr 0,72 % ²⁹⁾

Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$] : 2222 \pm 30 ⁵⁵⁾, 2222 ³³⁾; 2150 Lichtb. Crystal
bar Zr < 100 ppm, 1975 \pm 25 Jodid-Hf Zr < 1%,
2130 \pm 15 Jodid-Hf Zr < 1%, 2222 \pm 30 Crystal bar
Zr < 80 ppm alles aus ²⁹⁾

Schmelzwärme [J/g] : 135,7 ^{33,46)}

Siedepunkt [$^{\circ}\text{C}$] : 5400 ³³⁾, 3100 ⁴⁸⁾

Verdampfungswärme [J/g] : 3635 ⁴⁶⁾

Dampfdruck [bar]	: 2000 $^{\circ}\text{C}$	10^{-9} ⁴⁶⁾
	3100	10^{-4}
	3900	10^{-2}
	4470	10^{-1}
	5230	1

spez. Wärme bei 20 $^{\circ}\text{C}$: 0,12 ³³⁾, 0,15 ⁴⁶⁾
[J/g]

Wärmeleitfähigkeit [W/mk]	: 50 $^{\circ}\text{C}$	22,3	⁴⁶⁾
	100	22,0	
	300	21,0	
	500	20,5	

mittlerer Ausdehnungskoeffizient : $5,9 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ [nach 33,55)
für 0-200 $^\circ\text{C}$, nach 29)
für 0-1000 $^\circ\text{C}$,]

Volumenkompressibilität bei RT/760 Torr [cm^2/kp] : $0,85 \cdot 10^{-6}$

thermische Leitfähigkeit [$\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$]: 0,054

elektrischer Widerstand:	20 $^\circ\text{C}$	35,5 ⁴⁶⁾
[$\mu\Omega\text{cm}$]	100	47,1
	300	75,0
	600	106,3

Elektronegativität [eV] : 1,3 ³³⁾ 1,57 ³⁶⁾

Erste Ionisierungsenergie[eV] : 5,5 ²⁴⁾, 7,3 ³⁶⁾

Elastizitätsmodul [N/mm^2] :	$117 \cdot 10^3$	längs zur Walzrichtung ⁴⁶⁾
	$126 \cdot 10^3$	quer zur Walzrichtung ⁴⁶⁾
	$137 \cdot 10^3$ ³³⁾	

Poissonzahl : 0,289

Neutronenabsorptionsquerschnitt: 105 ± 5 barn/Atom ²⁹⁾ für thermische Neutronen

Häufigkeit in der Erdkruste : 4,5 ppm

5. Verarbeitung

5.1 Allgemeines

Hafnium läßt sich - mit wenigen Einschränkungen - mit den von der Zirkon- und Titanbearbeitung her bekannten Verfahren bearbeiten.

Die aus den verschiedenen Erschmelzungsverfahren angelieferten Hf-Gußblöcke werden bei ca. 1100°C geschmiedet oder stranggepreßt, und die Barren oder Bolzen gesandstrahlt, geschliffen und gebeizt. Alle anschließenden Walzvorgänge werden im Temperaturbereich von 900 - 950°C mit Endtemperaturen nicht unter 750°C vorgenommen³⁷. Danach wird erneut gestrahlt, geschliffen und gebeizt sowie in mehreren Stichen bis zu max. 40% Dicken- bzw. Querschnittsabnahme vor einer Zwischen- bzw. Endglühung (Vakuum < 10⁻³ Torr, ca. 790°C) kaltgewalzt. Durch Glühung bei 700 - 800°C kann das Material grundsätzlich (siehe auch 6.1) rekristallisiert werden.

Bei den weiteren Bearbeitungsschritten von Hafnium ist besonders auf die Selbstentzündbarkeit an Luft von Hf-Pulvern und Hf-Spänen zu achten.

5.2 Spanabhebende Bearbeitung

Um die Kaltverformung der Materialoberfläche beim Hobeln, Fräsen oder Drehen auf ein Minimum zu reduzieren, sollte mit scharfem Werkzeug etwa eine Spantiefe von 0,08 mm oder mehr erreicht werden. Dabei schneidet das Werkzeug sicher unterhalb der beim letzten Arbeitsgang entstandenen Oberflächenschicht.

Eine Flüssigkühlung, wie bei der Bearbeitung von Edelstählen, führt zu ähnlichen Oberflächengüten und Werkzeugstandzeiten.

Die im Folgenden angegebenen Bearbeitungshinweise können allerdings nur als Empfehlung gelten. Neuere Erkenntnisse lassen ältere Literaturangaben als unhaltbar erscheinen. So ist z.B. Hafnium nicht wie bei Thomas⁵⁵⁾ angegeben mit Trennscheiben zerteilbar, es läßt sich jedoch hervorragend bandsägen. Zusammenfassend wird über die neuesten Erkenntnisse bei der Bearbeitung von Hafnium durch Sattler⁵⁹⁾ berichtet werden.

5.2.1 Fräsen

Schnittgeschwindigkeiten von 3 bis 6 m/min bei einem Vorschub von 50 bis 80 mm/min und Schnittiefen von 0,13 bis 0,76 mm führen zu saubereren Oberflächen mit geringer Rauigkeit. Größere Schnittiefen sind möglich, erhöhen jedoch mit zunehmender Werkstofftemperatur die Gefahr einer Selbstentzündung.

5.2.2 Drehen, Bohren

Es gelten die für die Zirkonbearbeitung üblichen Drehzahlen und Vorschübe. Nach Hunter ⁵⁵⁾ sollte die Schnittgeschwindigkeit bei 3 bis 4,5 m/min bei einem Vorschub von 0,12 bis 0,38 mm/U beim Drehen und 1,2 bis 2,4 mm/min bei Vorschüben von 0,13 bis 0,25 mm/U beim Bohren liegen.

5.2.3 Schneiden, Sägen

Das Schneiden und Sägen von Hf-Blechen ist oft mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden. Um Bleche bis etwa 6 mm zu schneiden, kann, um saubere Schnittkanten zu erhalten, eine Anwärmung auf ca. 260 °C erforderlich werden.

5.2.4 Beizen, Ätzen

Da die durch mechanische Bearbeitung beschädigte Oberflächenschicht weit- aus anfälliger gegen korrosiven Angriff ist (was bei der gegenwärtigen Bearbeitungspraxis bislang nicht beobachtet wurde) als das darunterliegende Material, sollte sie durch Beizen abgetragen werden. Die erforderlichen Schichtdicken sind stark von den vorausgegangenen Bearbeitungsschritten abhängig, so daß ihre Festlegung praktisch nur empirisch erfolgen kann.

Um einen gleichmäßigen Oberflächenangriff des Beizmittels sicherzustellen, muß die Oberfläche peinlich genau gesäubert und bis zur folgenden Ätzung unbedingt geschützt werden.

Kass ⁵⁵⁾ gibt zwei hintereinander anzuwendende Lösungen als optimal an:

	Lösung A	Lösung B
HF (52%)	3,6	2,5
HNO ₃	39	39
H ₂ O	Rest	Rest

Nach Sattler ⁵⁹⁾ erfolgt während 1min/RT ein Abtrag von 15µm und ergibt blanke Oberflächen: (V%)

8
20
Rest

Die Lösungstemperatur soll wegen der Abhängigkeit des Abtrages geregelt werden (Abb. 5).

Anschließend wird das Material in 80 °C warmem deionisiertem Wasser abgewaschen und danach getrocknet.

5.3 Schweißen

Zum Schweißen von Hafniumteilen sind die von der Zirkonverschweißung gewohnten Verfahren anwendbar³⁶⁾. Das gebräuchlichste Verfahren ist das Lichtbogenschweißen unter Schutzgas (Helium oder Argon) mit Wolframelektroden. Praktisch unumgänglich ist eine Schweißeinrichtung nach Abb. 6 und die Verwendung von Argon. Dieses Schutzgas ist schwerer als Luft und bedeckt sicher die zu schweißende Oberfläche. Als Stromversorgung beim MIG- oder TIG-Verfahren ist Wechsel- oder Gleichstrom geeignet. Letzteres sollte jedoch wegen des etwas stabileren Lichtbogens vorgezogen werden. Neben einer automatischen Abschaltung bei Gasausfall ist eine sehr gute Stromstabilisierung besonders wichtig.

Um niedrigschmelzende Hafnium-Wolfram-Eutektika und Minderung der Korrosionsbeständigkeit zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß die Wolframelektrode die Schweißnaht nicht berührt.

Wegen der schlechten Flußeigenschaften von Heftstellen sind diese nur, wo unbedingt nötig, zu setzen.

Größere Teile sind nach der Schweißung bei 800 °C spannungsfrei zu glühen. Grundsätzlich ist festzustellen, daß die gemachten Angaben wegen der geringen Literaturlausbeute nur als Anhalt dienen können. Die spärlichen Angaben lassen auf häufig extreme Abhängigkeit der Schweißparameter bzw. Schweiß-eigenschaften von kleinen Legierungsanteilen sowie den Konstruktionsgrößen schließen. Jedoch wird einhellig festgestellt, daß die mechanisch/chemischen Eigenschaften des Schweißgutes und dessen Umgebung etwa denen des Basis-materials entsprechen^{36,55)}.

6. Mechanische Eigenschaften

6.1 Allgemeines

Die mechanischen Eigenschaften von Hafnium und Hf-Basislegierungen sind einerseits aufgrund der hexagonalen Kristallstruktur bzw. Textur stark anisotrop, andererseits abhängig von geringen Restgasgehalten, resultierend aus den unterschiedlichen Erschmelzungsverfahren, sowie von der Kaltverformung.

Eine Übersicht über die Zusammenhänge vermitteln die Ergebnisse von Martin³⁹⁾ die in Tab. 4 zusammengestellt sind.

Die von Cunningham¹²⁾ gegenübergestellten Arbeiten verschiedener Autoren^{27,30,56)}, decken sich recht gut mit den o.a. Tabellenwerten sowie den Angaben in anderen Arbeiten und können als Richtwerte der mechanischen Eigenschaften von Hafnium in technischer Qualität angesehen werden.

In Abb. 7, in der wegen der besseren Übersicht nur die Angaben über die Belastung in Walzrichtung wiedergegeben werden, ist die Zugfestigkeit, die 0,2% Dehngrenze und die Dehnung in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur und -zeit dargestellt. Auffallend ist dabei der geringe Temperatur- und Zeiteinfluß. Die Streuung der 750°C-Werte ist, da eine vollständige Rekristallisation - wie metallographische Untersuchungen zeigen - erst bei Temperaturen $\geq 800^{\circ}\text{C}$ erreicht wird, nicht ungewöhnlich.

Soweit in der Literatur angegeben liegen die Werte für eine Belastung quer zur Walzrichtung bei der Zugfestigkeit niedriger, der 0,2%-Dehngrenze höher, der Dehnung und Brucheinschnürung dagegen im Bereich der Angaben zur Belastung in Walzrichtung. Die Abweichungen liegen für $\sigma_{0,2}$ bei 10 bis 20% bei σ_B jedoch deutlich darunter. Damit kann die Belastungsrichtung nicht unerheblichen Einfluß auf wichtige Konstruktionsgrößen für den chemischen Apparatebau haben.

Bis heute gilt im wesentlichen, daß die in der Literatur gemachten Angaben sich - mit wenigen Ausnahmen - auf Kurzzeitversuche beziehen.

Langzeituntersuchungen zum Kriechverhalten werden zur Zeit bei der Metallgesellschaft AG durchgeführt.

6.2 Einfluß des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes

In den Tab. 5 und 6 wird die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Hafniums vom Sauerstoffgehalt dargestellt. Dem Einfluß der O_2 -Konzentration im Metall kommt gegenüber dem Stickstoffgehalt nur deshalb größere Bedeutung zu als der hier interessierende Konzentrationsbereich von $<400\text{ppm O}_2$ ($<100\text{ppm N}_2$) schon beträchtliche Festigkeitsänderungen bewirkt. Bei Stickstoffgehalten $>> 100\text{ppm}$ würden beispielsweise die 0,2 %-Dehngrenzwerte etwa doppelt! so schnell mit der Konzentration ansteigen wie das bei Sauerstoff der Fall ist.¹⁸⁾

Martin ³⁹⁾, Goodwin ²⁶⁾, Ruano und Elssner ⁴³⁾, Givord ²¹⁾ und andere haben die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften des Hafniums vom Sauerstoffgehalt beschrieben. Sie wiesen nach, daß mit steigendem O₂-Gehalt der Größenordnung 50 bis 1250 ppm ²⁶⁾ im Bereich von 24 - 649 °C, die 0,2%-Dehngrenzwerte sich verdoppeln, die Zugfestigkeitswerte sich um die Hälfte erhöhen und sich die Dehnung bzw. Brucheinschnürung um etwa 20% reduzieren.

6.3 Einfluß des Wasserstoffgehaltes

Von den wenigen vorhandenen Literaturstellen über den Einfluß von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Hafnium war besonders die Arbeit von Straw ⁵³⁾ interessant. Straw findet für feinkörniges Hf - bei konstanter Temperatur - einen Anstieg der 0,2%-Dehngrenzwerte bis zu einer kritischen Konzentration. Nach Erreichen dieses Punktes bleibt trotz zunehmender Konzentration $\sigma_{0,2} = \text{const.}$ Dieser kritische Punkt verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Konzentrationen (Abb. 9).

Für Raumtemperatur ist die Abhängigkeit der mechanischen Größen noch einmal in Abb. 10 zusammengefaßt.

6.4 Einfluß der Kaltverformung

Ganz besondere Bedeutung auf die Festigkeitseigenschaften von Hafnium kommt der Kaltverformung und der Korngröße zu.

Nach Calhoun und Fascia ⁹⁾ sind mindestens 10 % Kaltverformung erforderlich, um nach Rekristallisation eine bedeutende Kornverfeinerung zu erhalten.

Besonders feines Korn konnte durch hohe Kaltverformung und folgende Glühung bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht werden. Dabei war immer der Einfluß der Kaltverformung auf die erreichte Korngröße entscheidender als die Glühtemperatur. In Abb. 8 ist der Einfluß der Glühbehandlung auf die Korngröße nach 20, 40 und 60% Kaltverformung dargestellt.

Calhoun ⁸⁾ findet, daß das Kornwachstum bei Temperaturen größer 900 °C und kleinen Kaltverformungsgraden auch extreme Größen annehmen kann. Bei Kaltverformungen größer 10,5 % war dieses Verhalten jedoch nicht

mehr festzustellen.

Die Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren über den Einfluß der kaltverformenden Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften sind in Tab. 7 gegenübergestellt. Deutlich ist eine Verbesserung der 0,2%-Dehngrenze und der Zugfestigkeit auf Kosten der Dehnung und Brucheinschnürung abzulesen.

6.5 Einfluß der Neutronenbestrahlung

Da Hafnium hauptsächlich als Neutronenabsorber im Reaktor eingesetzt wird oder neuerlich als Behältermaterial mit Absorbereigenschaften in der Wiederaufarbeitungstechnik Verwendung finden soll, ist der Einfluß der Neutronenbestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung.

Neben einer Vielzahl rein theoretischer Arbeiten stehen eine Reihe von Versuchsergebnissen zur Änderung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Bestrahlungsdauer, Intensität und Versuchstemperatur zur Verfügung.

So finden Balai und Kettles ²⁾ bei einer thermischen Dosis von $6,2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ und einer schnellen Dosis von $13,1 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ eine Steigerung der Zugfestigkeit um 10 %, eine beträchtliche Reduktion der Dehnung sowie einen Härteanstieg von 60 auf 65 RA. Haynes ³⁾ gibt für $2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($>1\text{MeV}$) bestrahltes Material eine Verdoppelung der Streckgrenzwerte im Vergleich zum unbestrahlten Werkstoff an. Tab. 8 veranschaulicht diese Zusammenhänge.

Korth et al. ³⁵⁾ berichtet für eine Dosis von $1,42 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($>1\text{MeV}$) von einer 250 %-Steigerung der Streckgrenze bei unveränderter Dehnung und Abfall der Brucheinschnürung von 41 auf 33%. Wie Abb. 11 zeigt, ist in dem untersuchten Bereich noch kein Sättigungswert für $\sigma_{0,2}$ und σ_B erkennbar.

Abschließend stellt Korth fest, daß bestrahltes wie unbestrahltes Hf bei Scherversuchen nur von geringer Widerstandsfähigkeit ist. Alle Hf-Konstruktionen sollten daher auf minimale Scherbelastung angelegt werden.

Eine neuere Arbeit von Beeston ⁵⁾ beschreibt für eine Dosis von $0,8 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ eine Zugfestigkeitserhöhung von 44 - 46 auf 105 kp/mm^2 .

Zusammenfassend läßt die Bestrahlung eine etwa 2-3fache Festigkeitszunahme erwarten. Jedoch sind Angaben aus dem Bereich der Neutronenbestrahlung sehr vereinzelt, so daß ein gültiger Schluß noch nicht zulässig erscheint.

6.6. Härte

Kaltverformung, Gasgehalt und Neutronenbestrahlung erhöhen in unterschiedlichem Ausmaß die Härte von Hafnium.

Die Tab. 9 stellt die Werte einiger Autoren in Abhängigkeit von der Vorbehandlung gegenüber; Tab.10 macht Angaben zur Abhängigkeit der Härte von der Glüh Temperatur und -zeit von kaltverformtem Material. Für den spannungsfrei geglühten Werkstoff mit einem Sauerstoffgehalt von <50 bis ~200ppm (Tab. 9, 10, 11) liegt demnach die Härte zwischen 130 und 180 HV₃₀. Sauerstoffkonzentrationen von 1250 ppm haben eine Härtung von 290 HV zur Folge. Die von Cunningham¹²⁾ mit 230 - 244 HV für den geglühten Werkstoff angegebene Härte könnte damit einer O₂-Konzentration von >> 300 ppm entsprechen.

Goodwin hat sich in mehreren Arbeiten u.a. intensiv mit der Härte von Hafnium in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration beschäftigt (Tab. 11 und Abb. 12). Er findet gute Übereinstimmung mit Givord²¹⁾ und Castleman⁵⁵⁾. Damit sollte für das einwandfrei geglühte Material technischer Qualität der in Abb. 13 deutlich erkennbare Bereich um 190 HV zutreffend sein.

Über den Härteanstieg in Abhängigkeit von der Neutronenbestrahlung berichtet Beeston⁵⁾. Für Hafnium(815 und 1093 °C heißgewalzt, anschließend sandgestrahlt und gebeizt, dann 6h/800°C geglüht) mit einer Ausgangshärte zwischen 150 und 171 HV wird nach Bestrahlung mit 1,4 bzw. 2,1 x 10²²n/cm² (E>1 MeV) ein Härteanstieg auf 550 ± 10 HV gefunden.

Diesen Ergebnissen steht für Dosen bis 9,4 x 10²⁰n/cm², die Angaben von Goodwin (Tab. 12) gegenüber, der eine Härtezunahme bis zu 40% angibt und damit im Bereich der von Korth³⁵⁾ gemachten Angaben liegt. (Abb. 14).

7. Chemische Eigenschaften insbesondere unter dem Aspekt der Korrosion

Als Element der IV. Hauptgruppe ähnelt Hafnium in seinen chemischen Eigenschaften dem Zirkon und Titan.

In Form von Spänen und besonders als Pulver soll Hf leicht entzündbar sein und zur Explosion neigen, während es in massiver Form, aufgrund der geringen Oberfläche und schnellen Wärmeabfuhr sowie dem Aufbau einer oberflächlichen Passivschicht bei Raumtemperatur äußerst reaktionsträge ist. Erst bei höheren Temperaturen reagiert es mit H₂O, O₂, N₂ und H₂, wobei Wasserstoff bei 700°C

sehr rasch aufgenommen wird.

Smeltzer und Simnad⁵¹⁾ haben die Sauerstoff/Hafnium-Reaktion systematisch untersucht. Das Material hatte etwa 5 Gew.% Zr und wurde in trockenem, reinem Sauerstoff bei Normaldruck im Temperaturbereich von 350-1200 °C eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 wiedergegeben.

An Luft ist Hafnium nach Litton³⁷⁾ mit 120mg/dm²/h bei 750 °C bzw. 385mg/dm²/h bei 950°C Gewichtszunahme noch geringfügig korrosionsbeständiger als Zirkon.

Eine größere Zahl von verschiedenen Arbeiten ist in Wasser und Wasserdampf durchgeführt worden. So findet Chirigos¹⁰⁾ und Tab. 14 in 316°C/102 bar Wasser nach 74 Tagen eine Gewichtszunahme von 5,5mg/dm², die nach insgesamt 253 Tagen auf 6,0mg/dm² ansteigt. Für 360°C/184 bar Wasser gibt er nach 44 Tagen eine Gewichtszunahme von 5,5 mg/dm² an, die sich bis zu Versuchszeiten von insgesamt 200 Tagen nicht verändert.

Novotnak⁴⁰⁾ findet bei 10% kaltverformtem Material in 316 und 360°C-Wasser nach 70 Tagen keine Änderung der Gewichtszunahmen gegenüber dem unverformten Werkstoff.

Nach Tab. 15 besteht eine geringe Abhängigkeit der Gewichtszunahme bei der Korrosion in Wasser und eine etwas größere in Dampf bei Anwesenheit bestimmter Legierungsbestandteile bzw. deren Konzentration im Hafnium. Die hier Einfluß nehmenden Konzentrationen liegen aber beträchtlich über den Grenzen des Werkstoffes Nr. 2.6400¹⁰⁾.

Alle verfügbaren Literaturangaben über den Einfluß der Stickstoffkonzentration im Hafnium auf die Korrosionsbeständigkeit in Wasser und -dampf lassen bei Extrapolation der gegebenen Werte (500-1000 ppm N₂) auf den interessierenden Bereich von <100 ppm nur eine verschwindend geringe Abhängigkeit erkennen.

Wie Tab. 13 zeigt, ist Hafnium gegen Säuren, außer der Flußsäure, recht resistent. Eine Reaktionsbeschleunigung ist mit kleinen Zusätzen von Ammoniumfluorid erreichbar. Die gute Korrosionsbeständigkeit von Hf gilt gleichermaßen für Laugen, so daß z.B. selbst kochende Natronlauge in Gegenwart von Natriumperoxid das Material nicht angreift. Kieffer et al³⁴⁾ findet nach 12 Wochen gelaufenen Tauchversuchen in technisch gebräuchlichen Säuren bei Raumtemperatur keine bedeutenden Anstiege der Gewichtszunahme gegenüber seinen 14-Tageversuchen aus der Tab. 13.

Leider unterscheiden sich die Ergebnisse der in Tab. 13 zitierten Autoren über die Abtragsgeschwindigkeit in Salpetersäure, die für die Anwendung von Hafnium als Neutronengift in Wiederaufarbeitungsanlagen⁵⁷⁾ von elementarer Wichtigkeit ist, um Potenzen. Hier ist also dringend eine Klärung durch zusätzliche Arbeiten erforderlich.

Eine Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit des Hafniums durch Neutronenbestrahlung ist nicht zu erwarten^{29, 52)}.

Weitere Angaben zum Korrosionsverhalten wie zur Spannungs- und Spaltkorrosion fehlen bis heute in der Literatur völlig. Solche Untersuchungen sind ebenfalls bei der Metallgesellschaft AG, Frankfurt im Auftrag des PVA im Gange.

8. Zusammenfassung

Grundsätzlich ist festzustellen, daß auf Grund des Einflusses kleinster Legierungsbestandteile, des Fertigungsprozesses und dergleichen aber auch häufig fehlender bzw. unvollständiger Angaben dazu, die Berichterstattung äußerst erschwert würde.

Die vorliegende Arbeit versteht sich als Einstieg in den inzwischen technisch umfangreicher genutzten Werkstoff Hafnium. Sie beschreibt an Hand einer gezielten Auswahl- aus der großen Zahl durch Literaturrecherche verfügbarer Informationen - die Eigenschaften von Hafnium technischer Qualität (Werkstoff Nr. 2.6400). Unter dem Anwendungsaspekt wurden zahlreiche akademische Arbeiten. (z.B. über Kristallographie und Textur) oder rein kinetische Untersuchungen zur Hochtemperatur-Oxidation nicht berücksichtigt. Nach Möglichkeit wurden nur solche Angaben verwendet, die sich durch Vergleich mit anderen Experimenten bestätigen ließen.

Das Metall Hafnium qualifiziert sich aufgrund der vorliegenden Studie für eine technische Nutzung wie folgt:

Hf ist mit den in der Zirkon- und Titanverarbeitung bewährten Verfahren bearbeitbar.

Die günstigste Beizlösung zum Erreichen blanker Oberflächen ist 8 Vol.% HF (52%ig), 20 Vol.%-HNO₃, Rest Wasser bei Einwirkung während 1 min und Raumtemperatur.

Schweißen ist unter Schutzgas, am besten mit Gleichstrom möglich.

Das Material ist nach Kaltverformung durch Glühung oberhalb 800 °C vollständig rekristallisierbar.

Die mechanischen Eigenschaften sind stark von dem Erschmelzungsverfahren, von der Fertigungstechnik, der Restgas- bzw. Legierungselementkonzentration und der Belastungsrichtung zur Walzrichtung abhängig. Bei Belastung quer zur Walzrichtung liegt die Zugfestigkeit und die Dehnung etwa 5 -20% unter, die Streckgrenze um 10-20% über, und die Brucheinschnürung nahe den Werten in Walzrichtung.

Der Restsauerstoff im Material beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften, im Bereich der interessierenden Konzentrationen (O_2 etwa bis 400 ppm, N_2 max. 100 ppm), weit mehr als der Stickstoff, wobei mit steigendem O_2 -Gehalt die Zugfestigkeit und die Streckgrenze erhöht werden und die Dehnung und Brucheinschnürung abnehmen. Gleiches gilt für Wasserstoff und Neutronenbestrahlung oder aber auch für eine vor dem Einsatz aufgebrauchte Kaltverformung.

Die Härte von spannungsfrei geglühten Hafnium liegt etwa bei 190 HV₃₀, ist stark vom Gasgehalt abhängig und nimmt unter Neutronenbestrahlung beträchtlich zu.

Außer in Flußsäure ist Hafnium bei Raumtemperatur in Luft, Wasser und allen technisch wichtigen Säuren und Laugen (in den untersuchten Zeiträumen) praktisch beständig. Für Temperaturen bis 400°C gilt das gleiche für Wasser und -dampf. Gute Korrosionsbeständigkeit besteht für Temperaturen bis 100°C für die wichtigen Säuren und Laugen.

9. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. H.-P. Sattler, Metallgesellschaft AG Frankfurt und Dr. S. Leistikow, Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Unterstützung dieser Arbeit durch Literaturhinweise und anregende Diskussionen.

10. Literatur

1. Abshire E., Notestine S.,

Bibliography of Hafnium, US-Dept. of the Interior, Bureau of Mines,
Information circular 7928, 1960 (mit 670 Literaturstellen)

2. Balai N., Kettles T.L.,

Radiation damage in original set of EBWR control-rod materials,
Trans.Am.Nucl.Soc., Vol. 6, No. 1, June 1963, p. 147

3. Baldwin E.E.,

USAEC-Rep., KAPL-M-EEB 7, 1954

4. Baroch E.F.,

- unveröffentlichte Ergebnisse

5. Beeston J.M.,

Hafnium irradiation damage, Idaho Nat.Eng.Lab., EG & G.,
Rep.No. TREE-1140, June 1977

6. Bradley D.C., Thornton P.,

Zirconium and Hafnium, Comprehensive Inorganic Chem.,
Vol.3, 1973, pp. 419 - 490 (Trotmann-Dickenson A.F., Ed.),
Pergamon Press Ltd., Oxford

7. Calhoun C.D., Fascia J.R.,

Influence of iron segregation on the mechanical properties of reactor-grade
Hafnium, Knolls Atomic Power Lab., KAPL-3360, Febr. 1968,

8. Calhoun C.D.,
Exaggerated grain growth in reactor-grade hafnium after small deformations, Knolls Atomic Power Lab., KAPL-3193, Sept. 1966
9. Calhoun C.D., Fascia J.R.,
Recrystallization behavior of hafnium Knolls Atomic Power Lab., KAPL-3353, aus Reactor Materials, Vol. 12, No. 1, 1969
10. Chirigos J.N.,
Corrosion of Hafnium, aus "The Metallurgy of Hafnium", edited by Thomas D.E. and Hayes E.T., Naval Reactors, Div. of Reactor Dev., USAEC, 1960
11. Couch G.R.,
Zirconium - Hafnium, Eng.Mining Journal, Vol. 3, 1971, pp. 102-103
12. Cunningham M.E.,
The physical and mechanical properties of Hafnium, Oregon State University, ME 505, March 1977
13. D'Ans-Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, 3. Aufl., 1967, Springer Verlag
14. Dearing B.E., Andrako A.M.,
USAEC-Rep. No KAPL-M-BED-4, 1961
15. Dressler G.,
Hafnium und Hafnium-Verbindungen, Ullmanns Encykl. d. techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 12, 1976, Verlag Chemie
16. Dunning D.N.,
Hafnium as a control material, Knolls Atomic Power Lab., KAPL-1803
AEC-research and development rep., UC-2, progr.rep. TID-4500,
13th ed., 1957, pp. 48 - 61

17. El-Basiouny M.S., El-Kot A.M., Hefny M.M.,
Corrosion behavior of hafnium in buffer solution as revealed by impedance and potential measurements, Brit. Corr. Journal, Vol. 14, No. 1, 1979, pp.51-54
18. Elssner G., Krohn U., Ruano O.,
Härtung der IV-a Metalle durch interstitiell gelösten Sauerstoff und Stickstoff, Z. Metallkunde, Bd. 67, Heft 5, S. 311 - 317, 1976
19. Everhardt J.L.,
Hafnium metal - Its properties and future,
Mat. and Methods, 1952, Vol. 36, No. 5, p. 95
20. Fairgrieve D.S., Fortner J. W.,
Hafnium, molybdenum technique revealed, production and purification of high-purity hafnium,
Journal of Metals, Jan. 1960, Vol. 12, pp.25 - 26
21. Givord J.P.,
Le Hafnium, Conf. faite au stage d'étude les materiaux metalliques nouveaux, Paris, Nov. 1972
22. Givord J.P.,
Neue Metalle und Legierungen für die Kerntechnik,
Kerntechnik, 13. Jahrg., 11/1971, S. 498 - 504
23. Gmelin
-Handbuch, Hafnium, Bd. 43, Verlag Chemie
24. Goodwin J.G.,
Hardness conversion relationship for hafnium,
WAPD-T-1433, March 1962

25. Goodwin J.G.,
The effects of heat treatments on the hardness and tensile
properties of cold rolled iodide hafnium,
USAEC-Rep. WAPD-248, 1962
26. Goodwin J.G.,
The effects of oxygen on some properties of hafnium,
Univ. of Pittsburgh, USAEC-Rep. WAPD-T-1683, 1965, aus Reactor Mat.,
Vol. 9, No. 3, 1966, pp. 171 - 172
27. Goodwin J.G., Hurford W.J.,
1954, unveröffentliche Ergebnisse aus 29), S. 212
28. Gordeeva L.T., Pakhomova E.F., Khrenova E.P.,
Interaction of hafnium with oxygen, Transl. from Metallovedenie
Termicheskaya Obrabotka Metallov, No. 11, pp. 50 - 52, Nov. 1972
29. Hampel C.A.,
Rare Metals Handbook, Vol. 2, 1961, Reinhold Publishing Corp.,
Chapman & Hall Ltd., London
30. Haynes W.B., et al.,
Mechanical properties of hafnium, aus 55), S. 226 - 249
31. Hörz G.,
Le reazioni del titanio, zirconio ed afnio con l'ossigeno,
la metallurgia italiana, Nr. 3, 1975, S. 126 - 132
32. Kelker D.R., Rieppel P.J., Voldrich C.B.,
Cursory attempts to weld hafnium to Stellite and stainless steel,
BMI-744, 1952
33. Kieffer R.,
Sondermetalle, 1971, Springer Verlag, Wien

34. Kieffer R., Bach H., Binder F., Kurka F.,
Beitrag zum Korrosionsverhalten der IVa, Va- und VIa-Metalle sowie des
Rheniums, Werkst. und Korrosion, 19. Jahrg., 1968
35. Korth G.E., Brinkmann C.R., Beeston J.M.,
The effect of fast neutron irradiation on the mechanical properties
of hafnium, Idaho Nuclear Corp., USAEC-IN-1440, TID-4500
36. Landolt-Börnstein,
Bd IV/2c, 6. Auflage, 1950, S. 569 - 586, Springer Verlag
37. Litton F.B., Preparation and some properties of hafnium metal
Journ. Electrochem. Soc., 98, 1951, p. 488
38. Mallory Sharon Metals Corp.
Technical and application data on zirconium and hafnium,
Niles, Ohio, 1958, Firmenschrift
39. Martin R.L., Seagle S.P., Berteau O.,
A study of the effect of electron beam melting on compounds and metals,
WADD-TR-60-404, 1961
40. Novotnak M.D.,
Hafnium Control-Rods, WAPD-FE-157, June 1954
41. Peckner D.,
Electron beam melting: what it does for metals,
Engineering & Design, March 1961, pp. 101 - 106
42. Renucci L.,
Hafnium, monographies sur les métaux de haute pureté,
Vol.2, 1977, S. 405 - 452

43. Ruano O., Elssner G.,
Influence of dissolved oxygen and nitrogen on the yield strength of zirconium and hafnium, INIS (AEC-Conf. 74-063-001), 1974
44. Ruano O., Elssner G.,
On solid solution hardening in Hf-O and Hf-N alloys,
Journ. of the Less-Common Metals, 52, 1977, PP. 153 - 162
45. Rubel H.,
Zirkonium und Hafnium und ihre Legierungen - Werkstoffe der Kerntechnik und ihre Eigenschaften -, Vortrag anl. der Veransth. Eigenschaften und Verarb. von Sondermetallen, Haus der Technik e.V., Essen, März 1977
46. Sattler H.-P.,
unveröffentlicher Bericht,
47. Sayell E.H., Haynes W.B.,
Mechanical and physical properties of direct melted sponge Hafnium plate, WAPD-BT-20, PP. 53 - 59, 1960
48. Schemel J.H.,
ASTM manual on zirconium and hafnium, ASTM-STP 639, 1977,
Am.Soc. for Testing and Materials
49. Schreiter W.,
Seltene Metalle, Bd. 1, 1960, VEB-Verlag Leipzig
50. Seelinger S.M., Stoloff N.S.,
The effect of hydrogen on deformation and fracture process in hafnium,
Met. Transact., Vol. 2, May 1971, PP. 1481 - 84
51. Smeltzer W.W., Simnad M.T.,
Oxidation of hafnium, Acta Met., No. 5, 1957, PP. 328 - 334

52. Sperner H.,
Hafnium, Metall, Bd. 16, 1962, S. 679 - 682
53. Straw, R.L.,
Effects of hydrogen and oxygen on the deformation and fracture of reactor-grade hafnium, Dissertation Reusselaer Polytechnic Institut, Troy, New York, 1971
54. Taylor C.V., Goodwin J.G.,
A compilation of the properties of hafnium, WAPD-TM-528, Aug., 1966
55. Thomas D.E., Hayes E.T., (Editors)
The metallurgy of hafnium, Naval Reactors, Div. of Reactor Dev. USAEC, 1960
56. Tipton C.R.jr., (Editor)
Reactor Handbook, Materials, Vol. 1, 1960, Interscience Publ. Inc., New York, pp. 783 - 789
57. Warnecke E., Schmieder H., Comper W., Pötschke M.,
Verwendung von hafnium als heterogenes Neutronengift,
Chem. der nuklearen Entsorgung, Teil II, Herausg. F. Baumgärtner,
Bd. 65/66, Verlag K. Thiernig, München
58. Webster R.T.,
Zirconium and hafnium -metals of the nuclear age,
Precision Metal, No. 6, 1972, pp. 79 - 82
59. Sattler H.-P.
persönliche Mitteilung

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung von Hafnium
(Werkstoff-Nr. 2.6400)

Element	Konzentration (< ppm)
Aluminium	150
Chrom	100
Eisen	500
Kohlenstoff	150
Kupfer	100
Molybdän	50
Nickel	50
Niob	50
Sauerstoff	400
Silizium	80
Stickstoff	100
Tantal	20
Titan	100
Uran	10
Vanadium	50
Wasserstoff	25
Wolfram	150
Zinn	30
Zirkon	min. 2- max. 6 %

Tabelle 2 Zusammensetzung verschiedener Hafniumsorten (1ppm = 0,0001 Gew.-%) ³⁶⁾

Legierungselement	Gehalte in ppm			
	Hf-Schwamm	Jodid-Hf	Jodid-Hf im Lichtbogenofen erschmolzen	im Elektronenstrahl-ofen erschmolzenes Hf
Zr	15 000...30 000	8000...45 000	3000...40 000	10 000...30 000
Al	20...100	20...800	20...700	~25
B				0,3...0,5
C	~100	200	100...500	30...150
Ca	<30	50...100	>150	
Cd				1
Cl	50...200		200...300	
Co	10			5
Cr	5...100	<30	10...30	20
Cu	10...150	10...500	10...150	30
Fe	30...800	<30...500	10...500	50
H			10...200	10...30
Mg	30...650	10...80	10	20
Mn	15...30	10	10	10
Mo	10	10...60	>10	40
N	10...50	<50	5...85	15...30
Ni	5...70	10...80	10...80	
O	1000...1500	100...800	70...1000	50...400
Pb	<30		10...60	
Si	20...300	60...600	30...340	70
Sn		10	10...30	
Ti	100	<100	10...300	10
V	<20	40	>10	
W			10...200	
Zn	5...50			

Tabelle 3 Vergleich der erzielbaren Reinheiten von Hafnium durch Schmelzen
im Lichtbogen- bzw. Elektronenstrahllofen nach Martin 39)

Element	Konzentration in ppm nach Erschmelzung im Lichtbogen- Elektronenstrahllofen		
	langsam	mittel	schnell
Kohlenstoff	82	149	114
Sauerstoff	440	360	140
Stickstoff	85	26	15
Wasserstoff	175	22	27

Tabelle 4 Verunreinigungen und RT-Festigkeiten von Hafnium in Abhängigkeit vom Erschmelzungsverfahren, nach Martin et al aus Peckner⁴¹⁾

Erschmelzungsverfahren	Verunreinigungen in ppm				warm gewalzt b. 816°C	w.gew., gegl. 1h 800°C	kalt gew. gegl. 1h 800°C
	C	O	N	H			
Lichtbogen	82	440	85	175	-	-	-
Elektronenstrahl:							
<u>langsam</u>	149	360	26	22	61,9	51,7	54,4
Zugfestigk. (kp/mm ²)					44,2	32,7	33,3
0,2%-Dehng. (kp/mm ²)					14,2	24,0	17,5
Dehnung (%)							
<u>mittel</u>	114	140	15	27	58,5	49,7	50,3
Zugfestigkeit					48,3	32,0	29,3
0,2%-Dehngrenze					14,7	31,2	28,0
Dehnung							
<u>schnell</u>	105	170	27	9	62,6	50,3	50,3
Zugfestigkeit					53,1	29,9	27,2
0,2%-Dehngrenze					16,2	26,0	27,0
Dehnung							
elektrolyt.getr.							
Zugfestigkeit					45,0	-	-
0,2%-Dehngrenze					24,0	-	-
Dehnung					35,0	-	-

Tabelle 5 Mechanische Eigenschaften von Hafnium in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt

O ₂ -Konzentr. (ppm)	24 °C		149 °C		316 °C		482 °C		649 °C		
	längs	quer	längs	quer	längs	quer	längs	quer	längs	quer	
50	16,5	23,4	8,9	16,4	11,0	13,3	6,9	7,6	5,7	5,5	<u>0,2%-Dehngrenze</u> in kp/mm ² nach Goodwin 26) nach Givord 21)
280	19,1	20,0	24,8	27,3	10,2	13,3	6,9	8,5	5,1	5,6	
680	16,3	26,1	16,1	24,4	14,8	16,1	8,2	9,4	6,0	6,8	
820	22,9	26,0	19,1	25,6	15,8	16,1	7,5	9,7	5,5	6,4	
1250	33,7	41,0	27,8	33,8	16,2	21,2	9,8	12,5	7,7	8,4	
<50	14,0										
300	25,0										
50	41,1	33,4	33,1	30,1	28,8	23,9	19,1	15,6	12,7	10,4	<u>Zugfestigkeit</u> in kp/mm ² nach Goodwin 26) nach Givord 21)
280	45,4	42,3	47,2	42,0	26,5	21,9	19,9	16,5	12,6	10,4	
680	53,4	51,4	27,1	36,9	37,0	26,5	19,7	17,2	11,6	11,1	
820	53,0	50,4	41,7	37,4	37,6	23,4	19,5	17,0	11,4	10,6	
1250	62,6	60,6	46,4	43,5	33,7	32,2	21,0	18,8	13,7	12,4	
50	37,0										
280	47,0										
680	59,5										
950	65,5										
50	43	46	48	55	50	63	51	51	60	46	<u>Dehnung in %</u> nach Goodwin 26) nach Givord 21)
280	36	43	45	47	49	63	51	53	66	52	
680	33	30	46	43	50	61	57	57	67	57	
820	33	31	45	46	54	61	61	55	74	63	
1250	29	18	40	43	55	54	62	50	76	64	
50	38										
300	31										
50	46	46	47	54	46	66	79	85	84	90	<u>Brucheinschnü- rung in %</u> nach Goodwin 26)
280	47	46	44	50	54	66	73	80	83	87	
680	44	49	45	46	54	66	75	78	80	85	
820	32	42	47	49	53	64	75	80	82	84	
1250	34	24	45	48	54	62	71	75	82	86	

Tabelle 6 Mittelwerte der mechanischen Eigenschaften von geschweißten Hafniumblechen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach Goodwin (26)

O ₂ -Konz. (ppm)	0,2%- Dehng. (kp/mm ²)	Zugfest. (kp/mm ²)	Dehnung (%)	Br.ein. schnür. (%)	0,2%- Dehng. (kp/mm ²)	Zugfest. (kp/mm ²)	Dehnung (%)	Br.ein. schnür. (%)	Temp. (°C)
50	36,7	45,7	5,5	17,5	26,8	41,4	20,3	19,6	
680	51,2	54,8	2	1,5	44,2	49,5	7,4	1,6	
820	58,3	58,8	2	3	42,5	53,4	7,4	3,3	RT
1250		25,2				22,9			
50	31,7	40,2	6	16	22,2	36,3	21,4	16	
680	42,1	54,7	5,5	22	29,5	49,2	19,6	22	149
820	37,5	50,6	7	19	26,3	45,6	25,0	19	
1250	50,5	56,3	3	4	35,3	50,7	10,7	4	
50	28,1	33,9	7	29	19,7	30,0	30,0	29	
680	31,5	39,7	7,5	28	22,0	35,5	26,3	28	
820	25,7	38,2	7,5	31,5	18,0	34,3	26,8	32,5	316
1250	31,6	35,9	4,5	12,5	22,2	32,4	16,1	12,5	

GEKERBTE PROBEN

UNGEKERBTE PROBEN

Tabelle 7 Einfluß der Vorbehandlung auf die mechanischen Eigenschaften von Hafnium bei unterschiedlichen Temperaturen (in Walzrichtung gemessen)

Vorbehandlung	0,2%- Dehngr. (kp/mm ²)	Zugfest. (kp/mm ²)	Dehnung (%)	Br.ein- schnür. (%)	Autor
bei Raumtemperatur					
Anlieferung	35,7	44,9	32,5	32,2	nach Calhoun ⁷⁾
1h/1000 °C	32,2	44,6	34,0	33,1	
1h/1200 °C	24,8	39,3	17,0	17,3	
Anlieferung stranggepr.	22-36	63-71	20-27	66-68	Baldwin ³⁾
heiß gew.	42,9	54,1	15	-	Mallory Sharon Met. Corp. ³⁸⁾
90min/788 °C	22,3	39,3	31	-	
geglüht	22,9	44,1	23	37	AMAX-Firmenang.
15min/926 °C	22,9	44	23	37	Haynes ³⁰⁾
20h/900 °C	15,2	40,4	35	38	Goodwin ²⁷⁾
15%kaltgew. +1h/704 °C	34,0	53,8	-	-	Haynes ³⁰⁾
ohne kv	23,2	40,0	42,0	41,0	Goodwin ²⁵⁾
5 % kv	32,4	42,0	32,0	40,9	
10% kv	40,4	44,0	30,0	40,6	
15% kv	40,0	49,2	23,5	40,7	
20% kv	43,4	52,8	14,0	22,4	
25% kv	41,4	53,0	22,0	41,5	
bei 150 °C					
ohne kv	20,2	31,2	53,5	49,1	Goodwin ²⁵⁾
5 % kv	33,0	42,0	35,0	48,9	
10% kv	36,4	38,6	33,0	48,6	
15% kv	40,0	42,8	28,0	48,6	
20% kv	40,2	42,8	27,5	50,8	
25% kv	43,0	46,8	20,5	36,0	
bei 260 °C					
15%kaltgew. +1h/704 °C	23,8	34,0	-	-	Haynes ³⁰⁾
bei 315 °C					
ohne kv	15,4	21,8	60,5	60,9	Goodwin ²⁵⁾
5 % kv	24,4	26,6	45,5	59,2	
10% kv	26,8	28,8	35,0	60,9	
15% kv	32,0	34,6	26,5	55,0	
20% kv	32,6	34,2	25,0	55,6	
25% kv	35,4	38,2	23,5	52,4	

Tabelle 8 Vergleich der mech. Eigenschaften von bestrahlten (WB: 1h/700°C, 2×10^{21} n/cm², >1 MeV) mit unbestrahlten Hafniumproben bei unterschiedlichen Prüftemperaturen nach Haynes³⁰⁾

Prüf- temp. (°C)	0,2%-Dehngrenze (kp/mm ²)		Zugfestigkeit (kp/mm ²)		Dehnung (%)		Brucheinschnürung (%)	
	unbestr.	bestr.	unbestr.	bestr.	unbestr.	bestr.	unbestr.	bestr.
25	22,9	45,6	44,0	55,7	23	18,9	37	25,1
149	19,5	35,5	36,2	43,0	29	23,4	44	37,1
371	10,7	24,8	22,9	26,9	43	24,3	57	38,1

Tabelle 9 Vickers-Härte von Hafnium in Abhängigkeit von der Vorbehandlung (verschiedene Autoren)

Zustand	Härte HV ₃₀	Autor
Jodid-Hf, gegl. 2h/800°C, O ₂ < 50 ppm	~150	Givord 21)
Jodid-Hf, 65%kv, gegl. 500°C, Gefüge=kv	263	Litton 37)
600°C, =kv	243	
700°C, =teilw.rekr.	218	
800°C, =rekrist.	198	
Lichtbog.erschm., Zr < 100 ppm	244	Carlsen in 29)
Lichtbog.erschm., gegl.	142-160	Dunning in 29)
gegl. 20h/900 °C	180	Goodwin 27)
gegl. 20h/900 °C	157	Litton 37)
gegl. 1h/927 °C	134	Grozier in 55)
gegl. 1h/927 °C, +16%kv,	195	
+1h/	151	} gegl. bei 700 °C
+3h/	145	
+8h/	142	
+30h/	134	
+1h/800	149	
+1h/900	146	
+1h/1000	142	
Kaltgezogen, gegl. 1000 °C	126	Litton 37)
20 %kv	152	
Elektr.str.erschm., gegl. 2h/800°C, O ₂ =300 ppm	200	Givord 21)
30 %kv, O ₂ = 300 ppm	300	
geglüht 2h/900 °C	230-244	Cunningham 12)
10 % kv	266-315	
20 % kv	285-326	
30 bis 50 % kv	326	

Tabelle 10 Rockwellhärte *HRb* von kaltgewalztem Hafnium in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur ϑ und der Glühzeit t (nach Goodwin 25) aus 36)

ϑ °C	t min	Verformungsgrad in %				
		5	10	15	20	25
		<i>HRb</i>				
750	5	89,9	92,8	92,9	95,9	95,8
	10	89,7	89,7	94,2	94,0	96,4
	20	90,7	90,0	92,5	95,8	96,5
	30	88,6	91,5	92,0	94,8	94,4
	40	89,9	90,4	93,5	93,5	93,2
	60	90,0	90,0	92,8	93,0	93,9
	100	87,9	91,4	91,3	93,8	90,8
	200	88,5	89,2	91,3	89,8	88,9
	400	89,0	88,0	88,0	88,9	86,3
	600	87,9	89,1	86,7	85,5	84,7
	800	89,7	88,4	86,3	84,6	83,8
1000	89,8	87,7	84,5	83,7	82,8	
800	2	91,0	94,2	97,0	96,1	95,5
	4	92,9	91,1	94,9	94,9	95,2
	6	89,7	91,9	93,1	93,5	92,5
	8	90,1	92,2	92,9	93,8	91,8
	10	89,2	92,2	92,0	92,2	90,9
	12	89,9	90,6	91,7	90,9	88,0
	14	89,5	92,2	91,4	90,4	88,1
	16	90,1	89,6	91,9	91,5	89,0
	18	89,3	91,0	89,9	89,6	88,5
	20	90,3	92,0	91,6	90,5	88,2
	22	87,7	91,7	89,5	89,6	87,6
	24	90,3	90,3	90,5	89,1	86,0
	30	87,5	90,2	89,0	87,4	85,2
	32	89,3	89,3	87,8	87,3	84,8
	34	87,9	88,3	87,0	86,4	84,2
	36	88,6	90,4	88,7	86,6	85,1
	38	86,8	89,9	86,9	84,1	83,2
	40	89,0	89,0	87,2	85,6	85,3
	50	87,1	87,8	86,1	85,4	84,0
	60	88,0	87,9	85,2	84,1	83,0
	70	87,0	86,4	85,7	85,0	82,6
	80	88,5	88,9	85,9	83,1	83,2
	90	87,6	87,1	83,8	82,2	82,6
	100	88,6	84,8	84,3	81,9	81,1
	150	87,7	84,4	81,3	82,1	81,8
200	88,7	83,8	82,7	81,4	81,1	
250	86,3	81,1	82,1	82,0	81,9	
300	88,3	80,8	80,6	80,1	81,9	
400	87,2	79,8	79,2	79,6	80,8	
500	88,0	76,4	78,4	80,7	79,8	
850	2	88,5	91,0	92,3	94,2	93,2
	4	88,3	91,2	90,8	93,6	91,9
	6	89,2	89,8	91,8	90,7	88,3
	8	88,8	90,4	88,3	89,9	86,0
	10	88,9	90,3	88,2	89,2	85,6
	12	88,2	88,2	88,5	88,5	84,6
	20	87,6	88,1	85,0	85,0	82,4
	30	87,9	85,6	82,1	83,0	80,0
	40	87,6	82,9	82,4	82,9	80,3
	70	87,2	82,9	80,1	81,5	81,2
	100	86,7	80,7	80,3	81,0	80,6
200	86,5	77,8	78,8	80,5	80,6	

Tabelle 11 Vickers-Härte von Hafnium in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach Goodwin ²⁶⁾

Sauerstoff- konzentration (ppm)	Härte HV ₃₀
50	166
280	218
680	244
820	250
1250	~ 290

Tabelle 12 Vickers-Härte von Hafnium in Abhängigkeit von der Neutronenbestrahlung nach Goodwin in Cunningham ¹²⁾

Fluß (n/cm ²)	Härte HV ₃₀	Zunahme (%)
0	179	-
2,8x10 ²⁰	241	34,6
6,4x10 ²⁰	244	36,3
9,4x10 ²⁰	251	40,2

Tabelle 13 Korrosionsverhalten von Hafnium in versch. Chemikalien während 14 Tagen bei RT, 35 °C und 100 °C, nach Everhart¹⁹⁾ = E, Kieffer³³⁾ = K, Litton³⁷⁾ = L

	Konzentr. (%)	Korros. geschw. (mg/dm ² / Tag)	Abtrag (mm/a)	Temp. (°C)	Autor
NaCl	3	<0,001		RT	K
NaCl	20	0,80	0,002	35	E+L
NaOH	50		0,005	35	E
NH ₄ Cl	3	<0,001		RT	K
CH ₃ COOH	10	<0,001		RT	K
HCl	10	0,001		RT	K
HCl	10	3,17	0,009	35	E+L
HCl	37	11,9	0,033	35	E+L
H ₂ SO ₄	10	0,001		RT	K
H ₂ SO ₄	10	3,17	0,009	35	E+L
H ₂ SO ₄	96,2	lösl.		RT	E+K+L
HF	3	lösl.		RT	K
KOH	10	<0,001		RT	K
HNO ₃	10	3,19	0,009	35	E+L
HNO ₃	10	<0,001	<2,8·10 ⁻⁵	RT	K
HNO ₃	69,7	1,59	0,005	35	E+L
HNO ₃	rauch.	3,97	0,011	35	E+L
HCl/H ₂ SO ₄	1:1	4,39	0,012	35	E+L
HCl/HNO ₃	1:1	1143,0	3,302	35	E+L
H ₂ SO ₄ /HNO ₃	1:1	1728,0	4,826	35	E+L
NaCl	3	0,020		100	K
NH ₄ Cl	3	<0,001		100	K
CH ₃ COOH	10	<0,001		100	K
HCl	10	0,004		100	K
H ₂ SO ₄	10	0,070		100	K
HNO ₃	10	<0,001		100	K
HF	3	lösl.		100	K
KOH	10	0,000		100	K

Tabelle 14 Mittlere Gewichtszunahme von Hafnium bei der Korrosion in Wasser und Wasserdampf nach Chirigos ¹⁰⁾ und AMAX-Firmenschrift

Einsatzzeit (d)	316 °C H ₂ O (mg/dm ²)	360 °C H ₂ O (mg/dm ²)	399 °C Dampf /102 bar (mg/dm ²)
44	5	6 - 9	4 - 7
195	6	7 - 9	7
294	-	-	9

Tabelle 15 Einfluß des Eisen- und Zinngehaltes auf die Gewichtszunahme von Hf bei der Korrosion in Wasser und Wasserdampf, Ausg.zustand WB: 1h/800 °C, nach Dearing ¹⁴⁾

Vers.zeit d	Wasser 360 °C			Wasserdampf 399 °C		
	ΔG in mg/dm ²					
	Hf	Hf + 0,2% Fe	Hf + 0,2% Fe + 0,55% Sn	Hf	Hf + 0,2% Fe	Hf + 0,2% Fe + 0,55% Sn
3	2,3	2,4	2,8	3,6	3,6	3,1
7	1,7	1,6	2,8	3,2	3,2	3,2
14	2,9	3,1	4,4	2,8	3,2	3,9
28	2,9	2,4	4,0	2,8	3,2	9,4
42	2,3	2,0	4,0	17,1	8,3	58,0
70	4,1	3,7	6,0	22,9	10,4	—
98	4,9	6,3	7,6	—	—	—
126	5,8	6,9	8,3	—	—	—
154	6,1	7,6	9,2	—	—	—

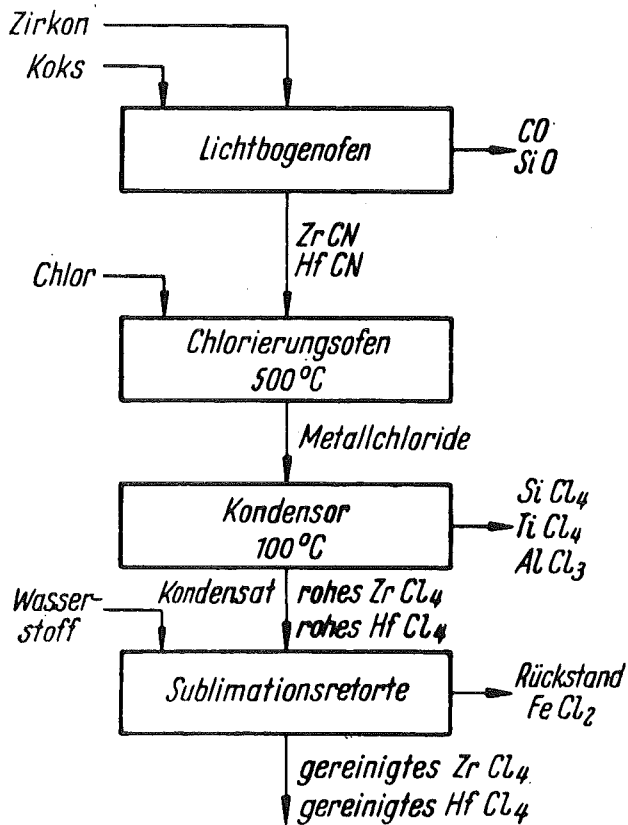


Abb. 1. Schema des Karbonitrid-Prozesses nach Sperner ⁵²⁾

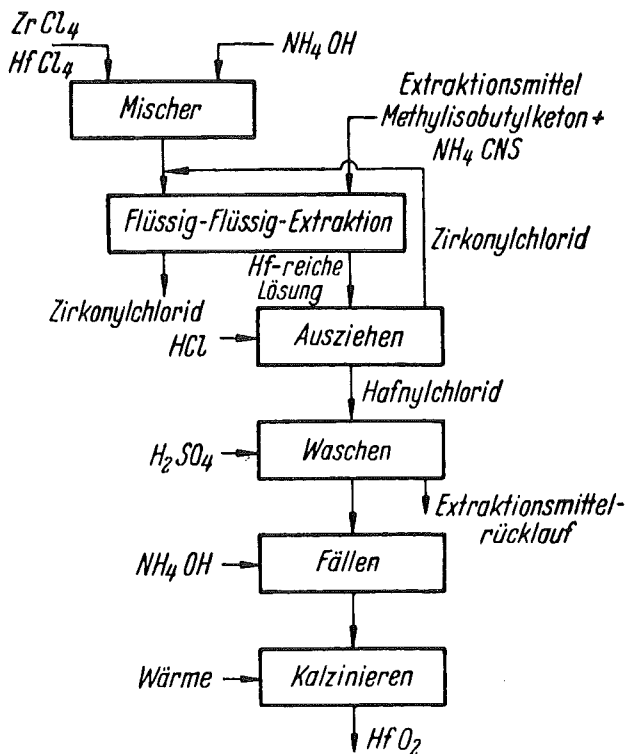


Abb. 2. Schema der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Thiocyanate mit Hexon nach Sperner ⁵²⁾

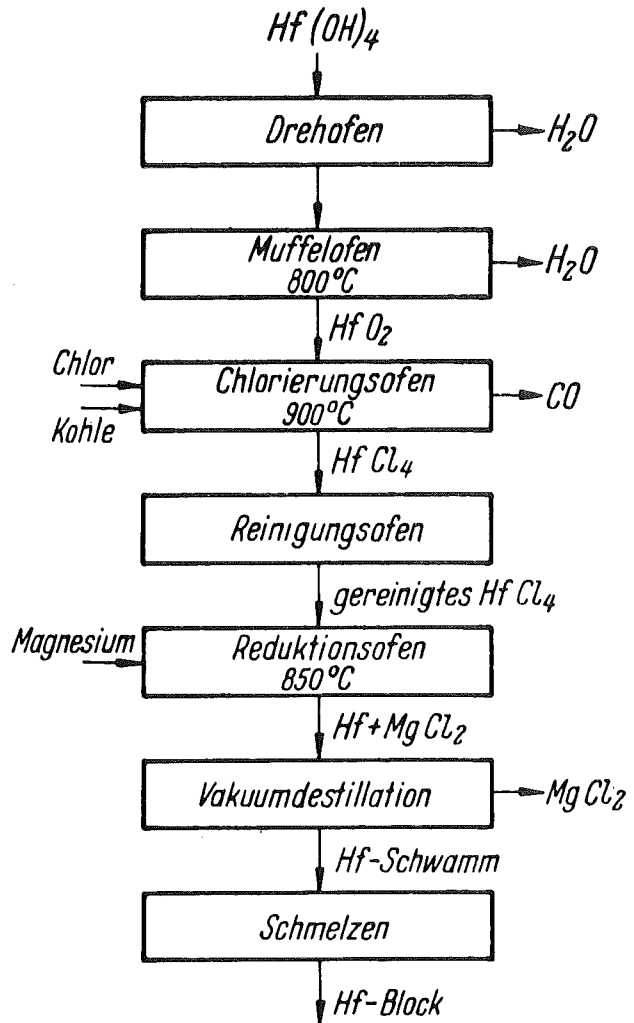
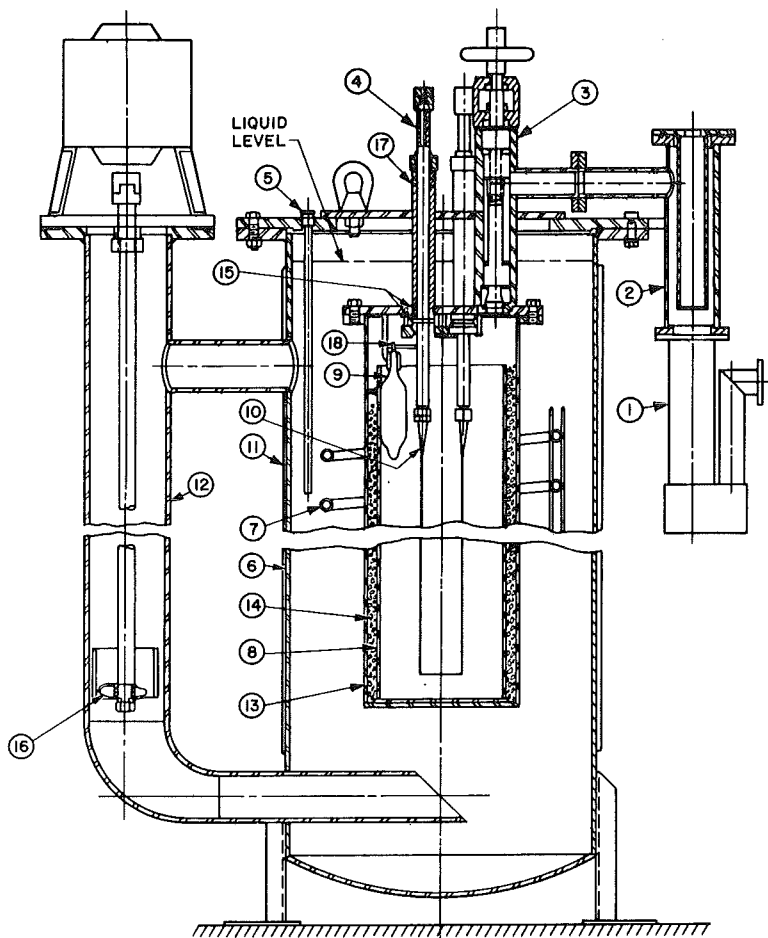


Abb. 3. Schema des Kroll-Prozesses zur Erzeugung von metallischem Hf nach Sperner ⁵²⁾



- | | |
|-------------------------|---|
| 1 HIGH-VACUUM PUMP | 10 MOLYBDENUM ELECTRODE TIP |
| 2 COLD TRAP | 11 STRIP HEATERS |
| 3 NON-RISING STEM VALVE | 12 CIRCULATOR |
| 4 COPPER ELECTRODE | 13 HASTELLOY B VESSEL |
| 5 THERMOCOUPLE | 14 HAFNIUM SPONGE |
| 6 IMMERSION TANK | 15 CERAMIC BUSHINGS |
| 7 COOLING COIL | 16 AGITATOR WITH SHROUD |
| 8 MOLYBDENUM SCREEN | 17 O-RING SEAL |
| 9 HfI_4 BOTTLE | 18 Hf WIRE HOLDING BOTTLE (9)
IN PLACE |

Abb. 4 Deposition Unit (from USAEC—*The Metallurgy of Zirconium*, B. Lustman and F. Kerze, Jr., eds., McGraw-Hill, New York, 1955) aus 55)

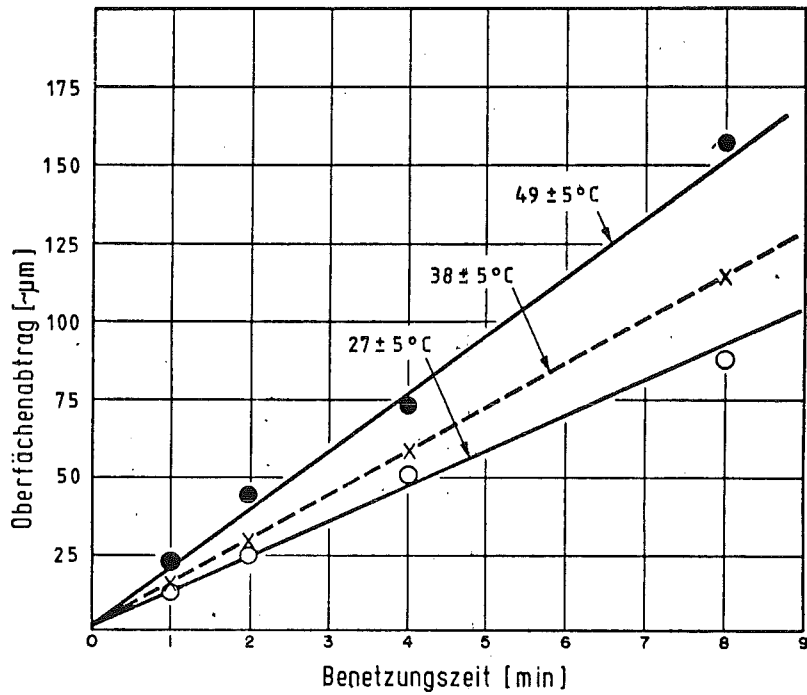


Abb. 5 Temperatureinfluo auf den Oberflächenabtrag beim Beizen von Hafnium (Bad A) aus 55)

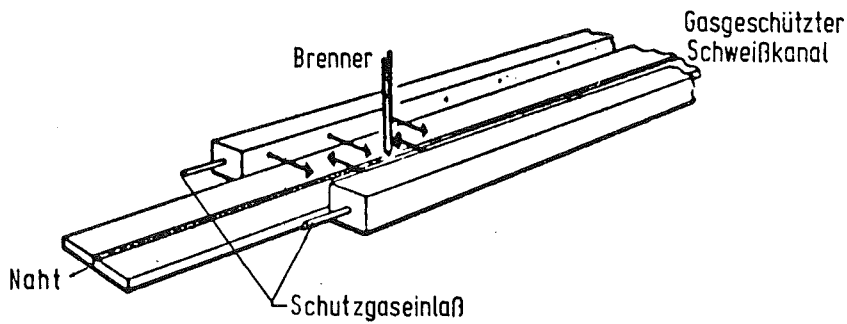


Abb. 6 Abgeschirmte Inertgasschweißung
 Seitliche Gassprüheinrichtung aus Kupfer
 oder Bronze, Schutzgas: Argon; aus AMAX-
 Firmenschrift

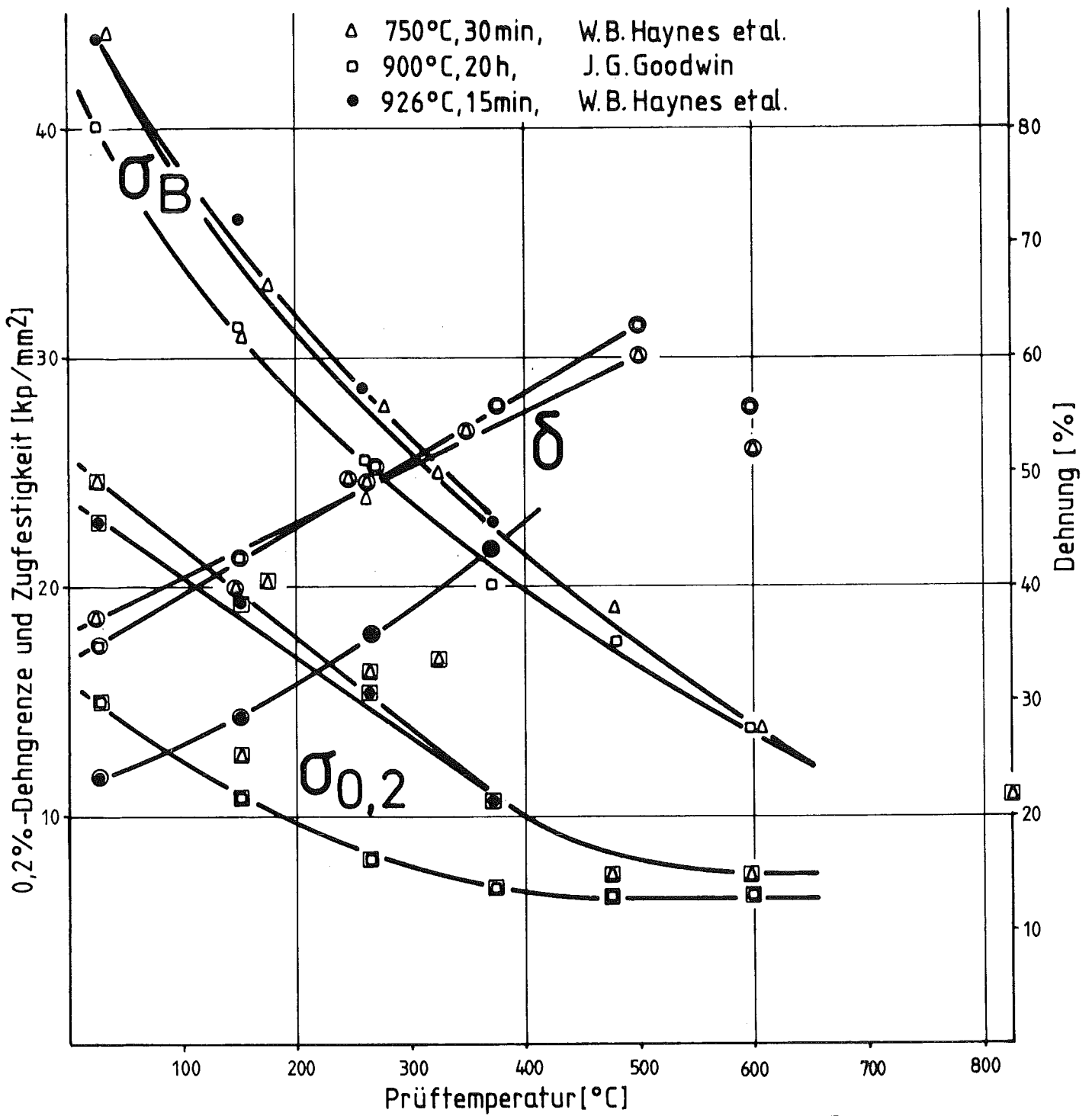


Abb. 7
 Einfluß der Glühbehandlung auf die mechanischen
 Eigenschaften von Hafnium

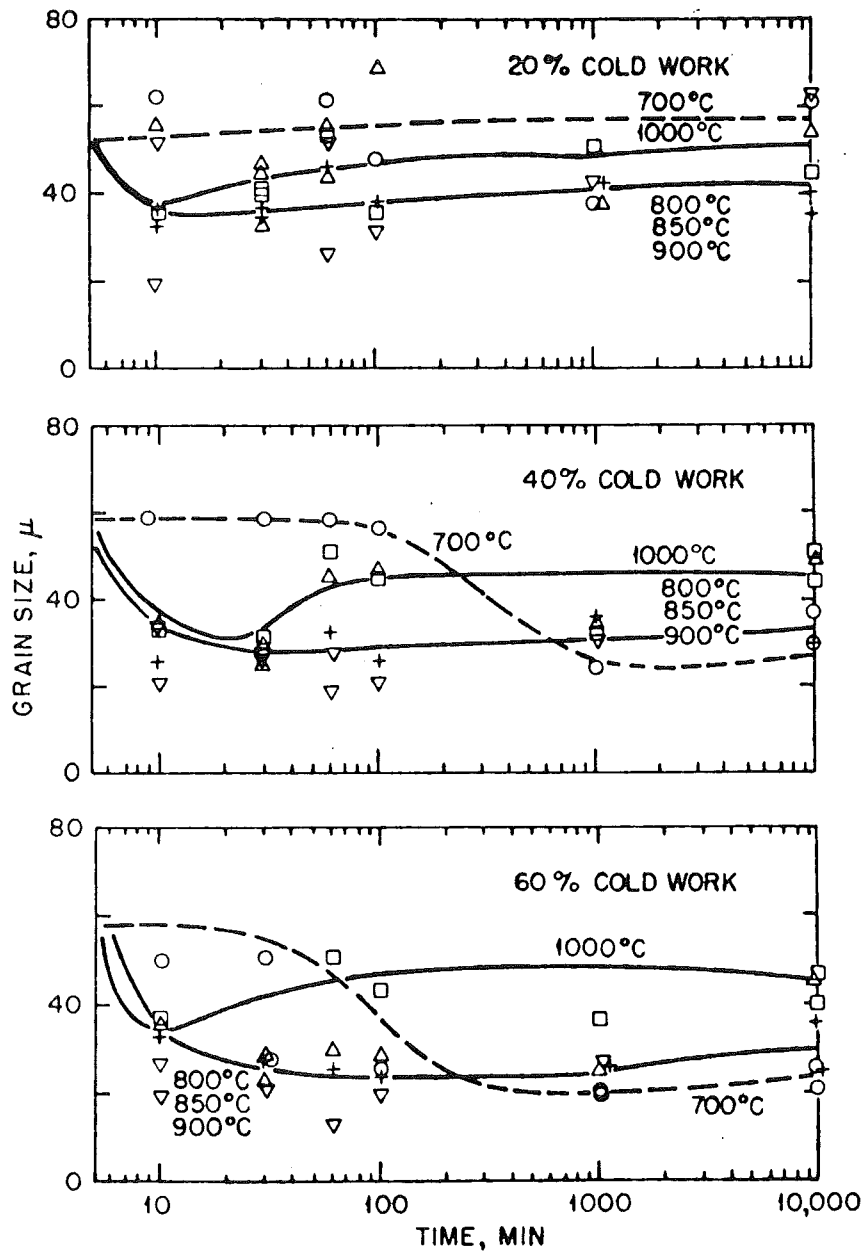


Abb. 8 Einfluß der Wärmebehandlung auf die Korngröße von kaltgewalztem Hafnium nach Calhoun und Fascia⁹⁾; \circ 700 °C, ∇ 800 °C, Δ 900 °C, \square 1000 °C

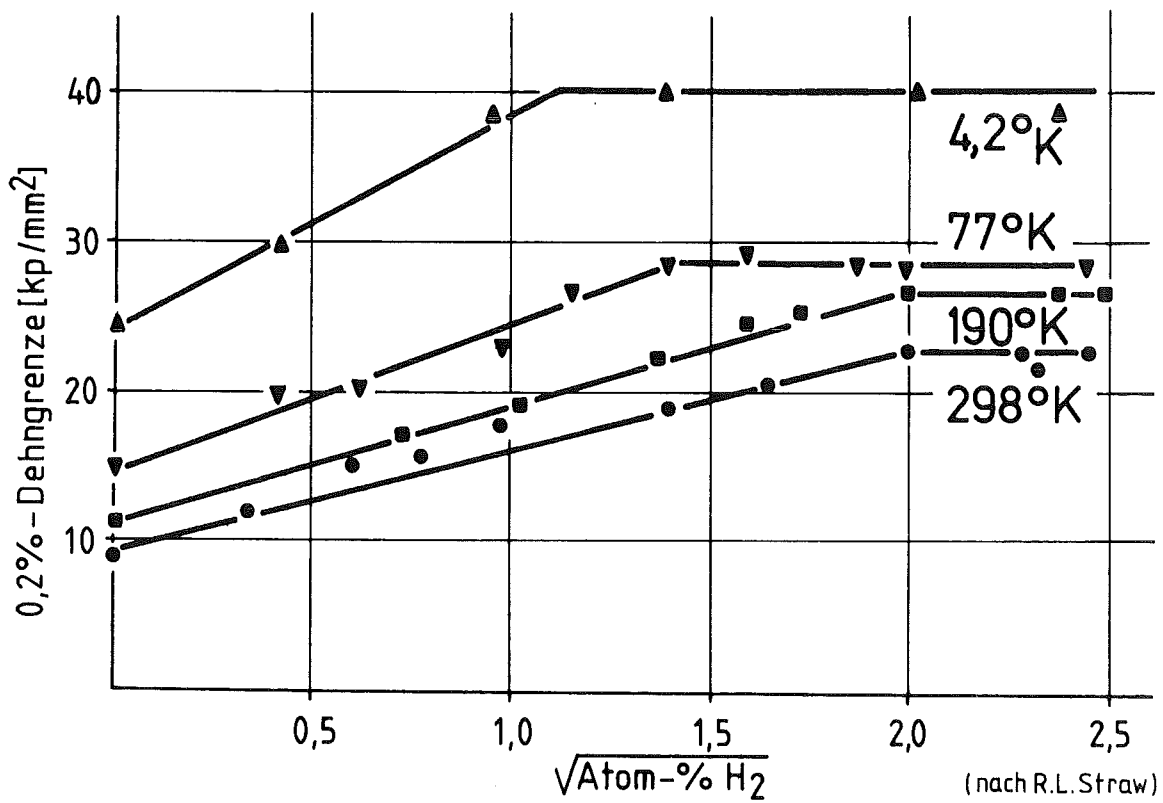


Abb. 9
0,2%-Dehngrenze von Hafnium in Abhängigkeit
von der H₂-Konzentration bei untersch. Temp.

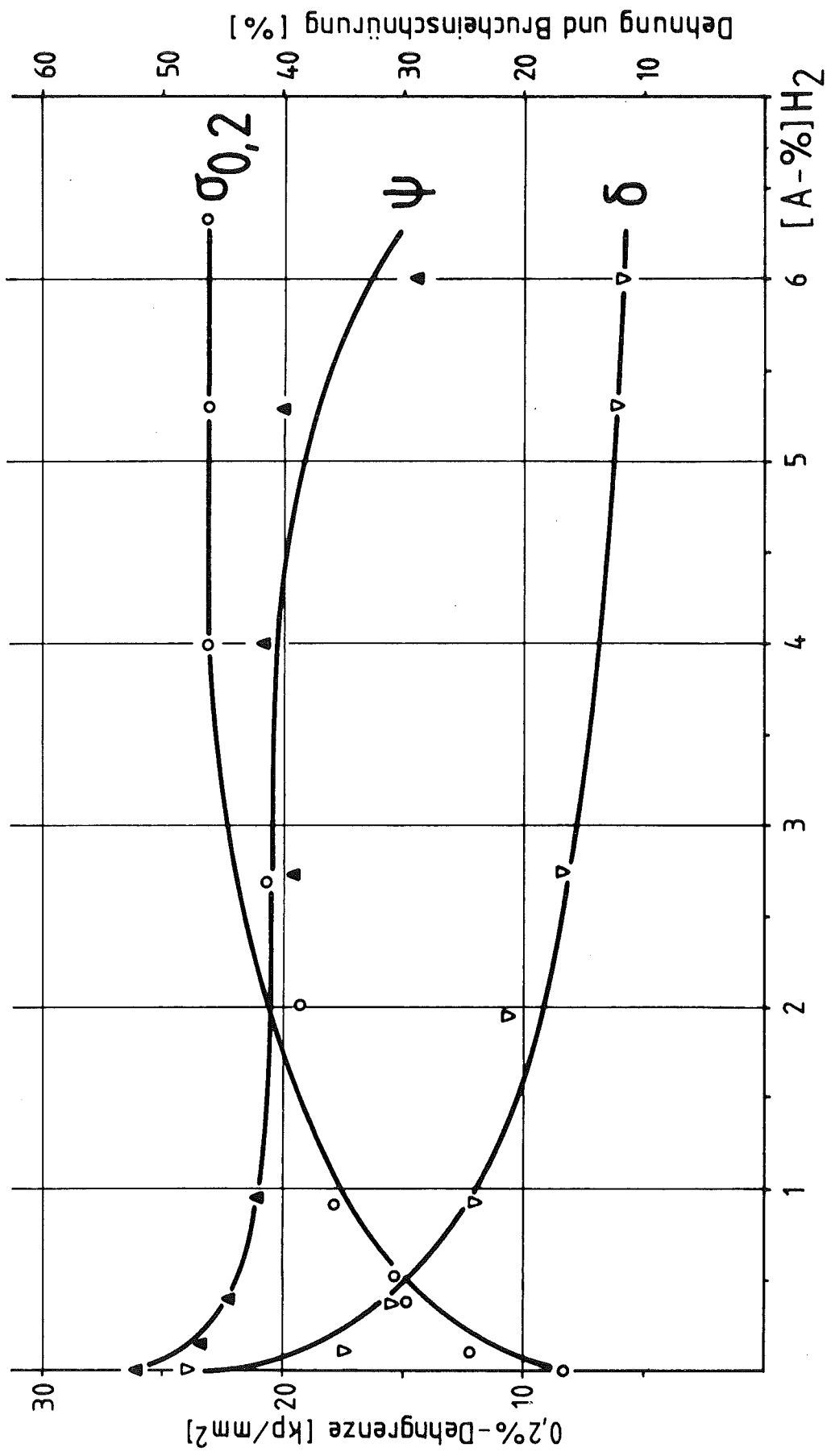


Abb. 10

0,2 %- Dehngrenze, Dehnung und Brucheinschnürung von Hafnium in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Metall bei Raumtemperatur (nach R.L. Straw)

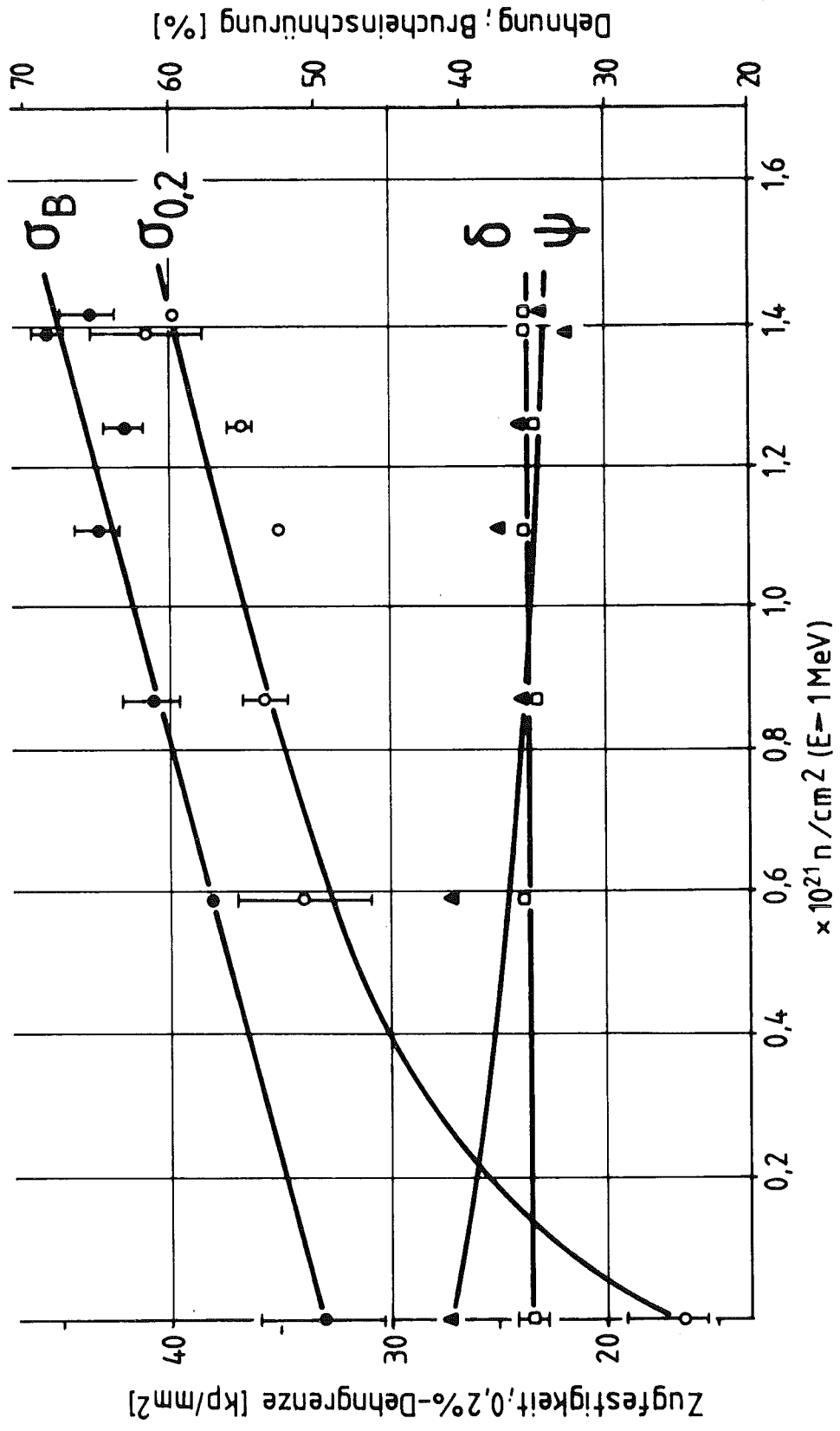


Abb.11
 Einfluß der Neutronenbestrahlung bei 110 °C auf die mechanischen Eigenschaften
 von Hafnium bei Raumtemperatur (nach G.E.Korth et al.)

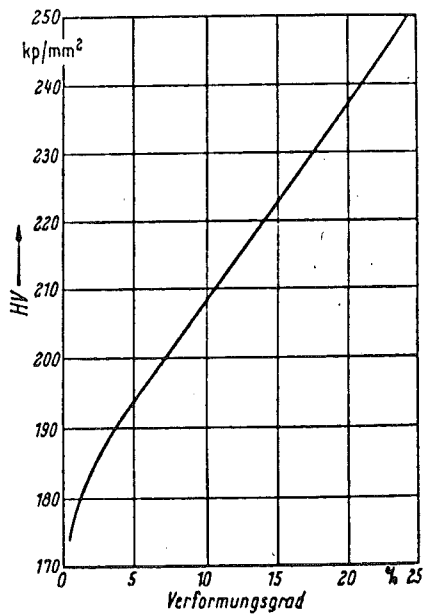


Abb. 12 Abhängigkeit der Härte von Hf vom Verformungsgrad (bei RT gewalzt) nach Goodwin 25)

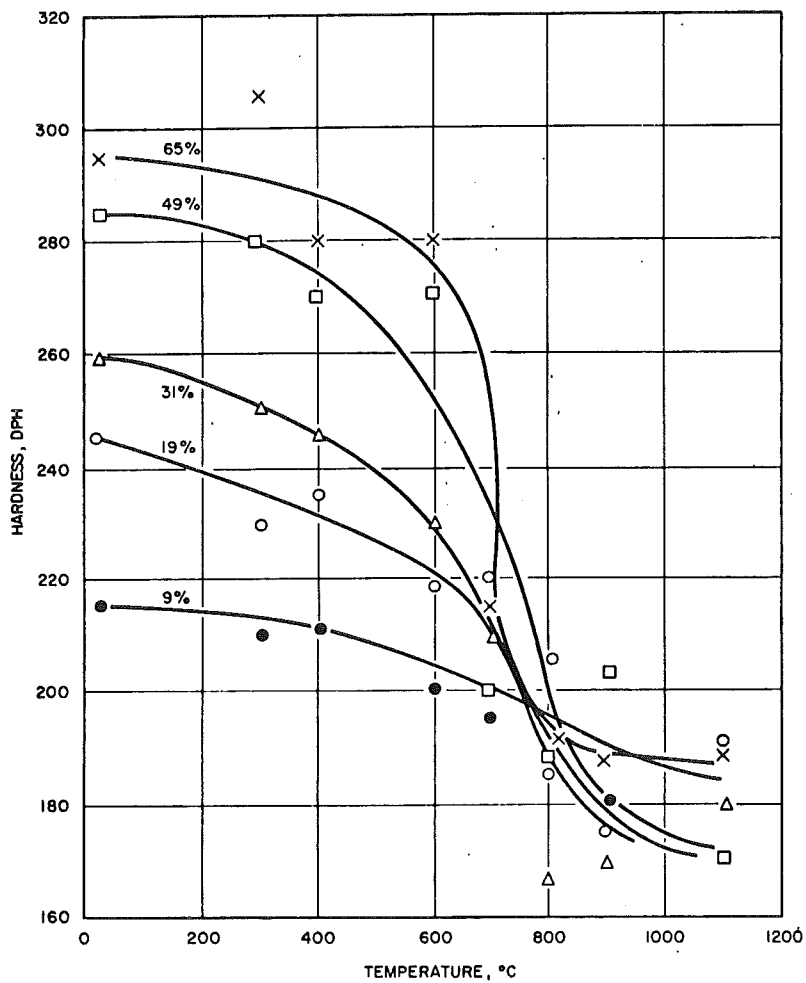


Abb. 13 Die Abhängigkeit der Härte von Jodid-Hf nach Kaltwalzen und Glühung von 1h/300-1100 °C nach Castleman in Thomas 55)

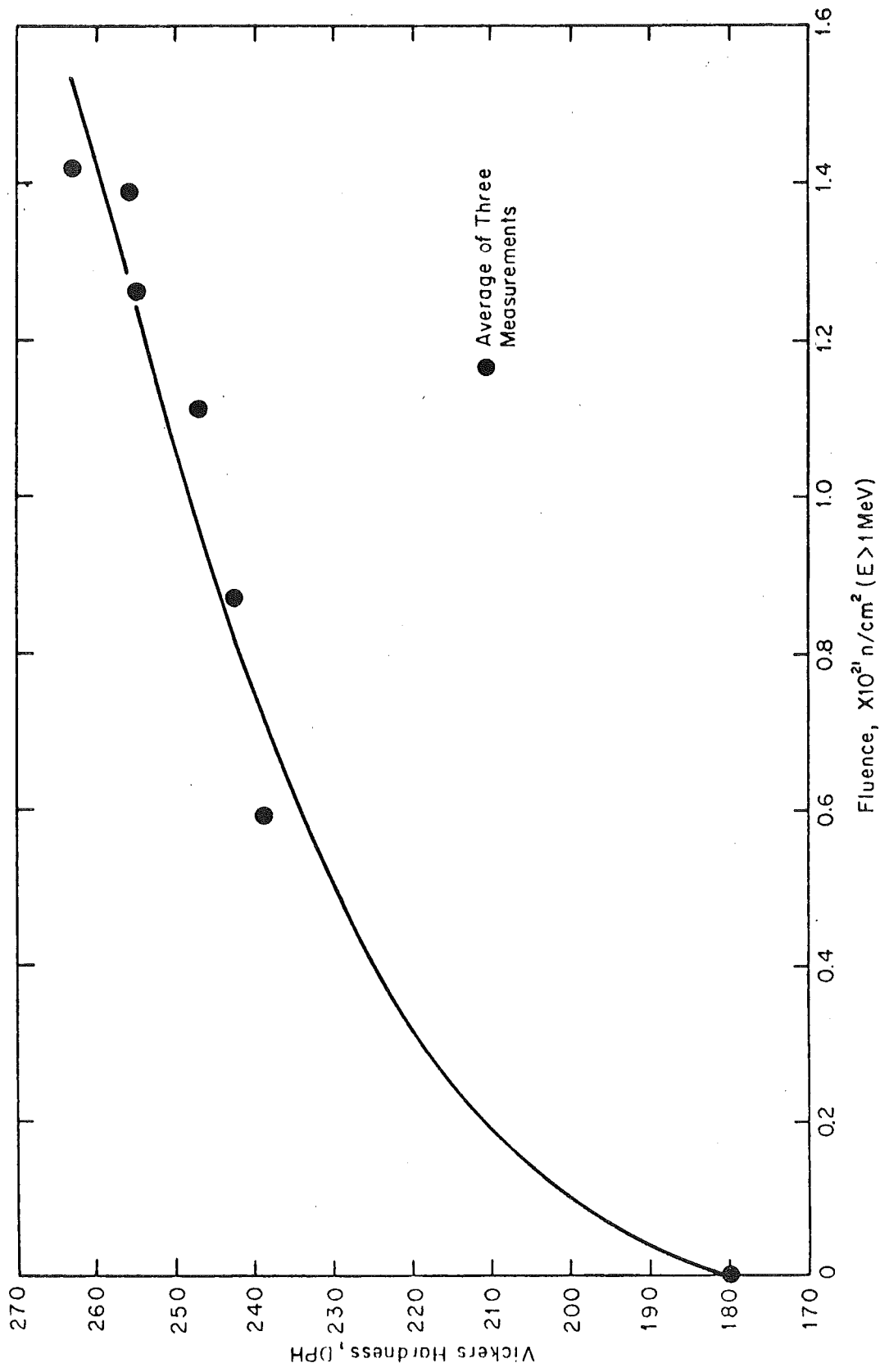


Abb. 14 Zunahme der Härte von Hafnium mit ansteigendem Neutronen-
fluß nach Korth et al ³⁵⁾

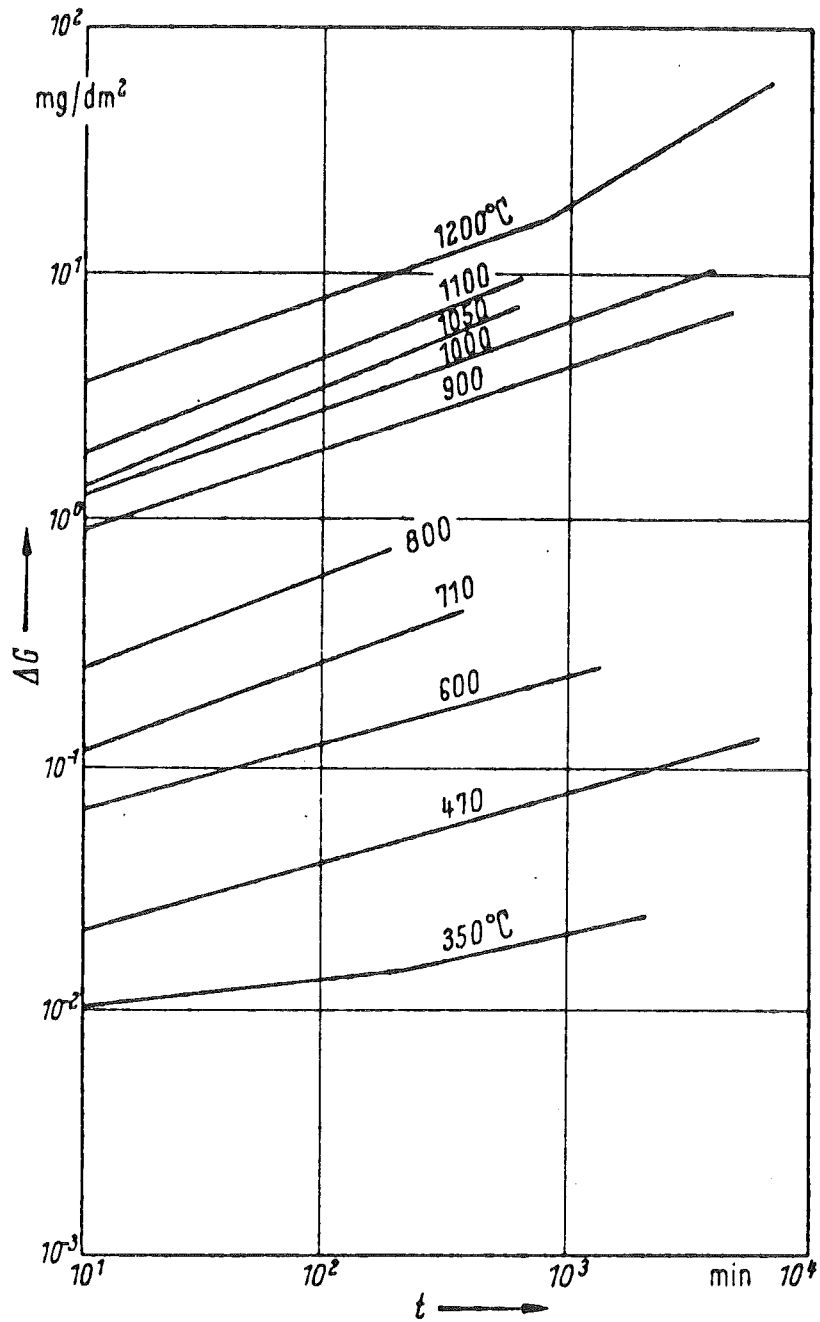


Abb. 15. Gewichtszunahme ΔG von Jodidhafnium bei der Oxydation in Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit t .
 Zusammensetzung (in Gew.-%) des untersuchten Hafniums:
 5% Zr; 0,02% Fe; 0,005% Al; 0,005% Cu; 0,005% Ti.
 Blechproben, Oberfläche geschliffen. Sauerstoffdruck 760 Torr (aus ³⁶⁾S.579)