

DOOR: KO BUIJS (INNOMET)

Legeren met hafnium geeft hittebestendigheid



De nozzles van de raketmotoren van de Apollo Lunar Modules zijn gemaakt van een legering met 89% niobium, 10% hafnium en 1% titaan (foto: Nasa)

Het metaal hafnium is redelijk tot goed te bewerken en te verwerken tot eindproduct. Deze eigenschappen gekoppeld aan de hoge neutronenabsorptie en goede elektrische eigenschappen maakt het geheel tot een veelzijdig materiaal. Het is ontdekt in 1923 doch pas commercieel toegepast aan het begin van de jaren zes-

Hafnium (Hf) is een glanzend grijsachtig metaal dat in Nederland niet zo bekend is maar wereldwijd toch volop wordt gebruikt in diverse toepassingen zoals in de lucht- en ruimtevaart, nucleaire installaties en consumentenelektronica. Hafnium beschikt over een uitstekende corrosiebestendigheid en goede mechanische eigenschappen.

tig. Hafnium is een zustermetaal van zirkoon en het wordt als erts gewonnen gelijktijdig met de winning van zirkoonerts. Zirkoonerts bevat meestal zo'n 1 á 2 procent hafniumerts. Deze ertsen staan bekend onder de namen alviet en thortveiliet. De chemische afkorting van hafnium is Hf.

De corrosiebestendigheid van hafnium en zirkoon is nagenoeg identiek aan elkaar. Deze metalen lijken vrij sterk op elkaar hoewel het soortelijk gewicht van hafnium ongeveer twee keer zo groot is als dat van zirkoon en ongeveer drie keer zo hoog als van titaan. Ook is het opmerkelijk dat zirkoon een lage neutronenabsorptie heeft en hafnium juist een hoge. Daarom wordt hafnium in nucleaire installaties toegepast als neutronenvanger en dat vooral in onderzeeërs. Ook is hafnium dankzij deze eigenschap bijzonder geschikt als stafmateriaal ten behoeve van kernsplijting in de nucleaire sector. Hafnium toont uiterlijk wat donkerder dan zirkoon of titaan. De naam hafnium is afgeleid van de Latijnse naam voor Kopenhagen en dat is Hafnia. In deze plaats is het metaal destijds ontdekt.

Bereiding

Zoals reeds is gesteld, wordt hafniumerts gelijktijdig met zirkoonerts gedolven. Er zijn wel vijftien verschillende soorten ertsmineralen bekend en een veel voorkomende is de verbinding

$(ZrHf)O_2-SiO_2$ dat meestal in bepaalde strandgebieden wordt gevonden. Dit erts wordt eerst gemengd met cokes en daarna behandeld met chloorgas. Op deze wijze ontstaat er een mengsel van zirkoon- en hafniumtetrachloride. Het geheel wordt opgelost in water waaraan ammoniumthiocynaat is toegevoegd. Deze oplossing stroomt dan tegenstrooms in een hexone vloeistofscheiding waardoor twee separate vloeistoffen ontstaan. De twee stromingen worden geleid door een systeem waardoor ze worden onderworpen aan precipitatie, filtratie en calcinatie hetgeen resulteert in zirkoon- en hafniumoxide. Deze oxides worden opnieuw in contact gebracht met chloor waardoor er zuiver zirkoon- of hafniumtetrachloride ontstaat. Na het ontdoen van metallische onzuiverheden wordt het geheel verdampt in een dichte destilleerkolom en in contact gebracht met puur magnesium. Zo ontstaat sponsachtig hafnium en magnesiumchloride. Met vacuümdestillatie worden de restanten magnesiumchloride verwijderd waardoor men hafnium sponsmetaal overhoudt. Na aansluitend raffinage en zuivering van zuurstof en stikstof kan men dit spons tot blokken persen. Deze worden dan in een vacuümomgeving gesmolten tot gietblokken. Deze kunnen tot allerlei productvormen gewalst en gesmeed worden.

Eigenschappen

Hafnium heeft onder de $1.760^{\circ}C$ een hexagonaal dichtgepakt kristalrooster en dat betekent

Hafnium gemakkelijk mechanisch bewerken

weinig glijvlakken. Boven deze temperatuur is dit rooster in kubisch vlakken gecentreerd. Door dit kristallografisch systeem zijn gesmede producten anisotroop en dat wil zeggen dat de eigenschappen kunnen variëren in afhankelijkheid van de walsrichting. Hierbij moet men vooral denken aan de thermische uitzetting, mechanische sterkte en duktiliteit. Dit is goed te zien in tabel 1 waar de mechanische eigenschappen vermeld staan.

Hafnium kan vrij gemakkelijk in koude toestand mechanisch bewerkt worden indien de hoeveelheid verontreinigingen laag zijn. Men kan het metaal koud vervormen tot een deformatiegraad van 35% voordat het rekristalliserend gegloeid dient te worden bij 700°C tot 750°C. Het gloeien van hafnium gebeurt in een vacuümgeving omdat hafnium vrij snel reageert met gassen zoals zuurstof, waterstof en stikstof. Indien het om grotere wanddikten gaat, kan men het materiaal kortstondig atmosferisch gloeien met een maximale gloeitijd van 1 uur per 25 mm materiaaldikte als richtlijn.

Producten

Hafnium wordt in vrijwel alle gewenste productvormen geleverd en men kan daarbij denken aan poeder, folie, plaat, strip, staf, draad, naadloze buizen en zelfs ook als geëxtrudeerde producten waardoor speciale profielen kunnen worden vervaardigd. Hafnium is qua corrosiebestendigheid superieur ten opzichte van vele andere hoogwaardige metalen en legeringen zoals zirkoon en zirkoonlegeringen. Echter bij hogere temperaturen dient men op te passen dat hafnium gaat reageren met zuurstof, stikstof en waterstof. Vanaf 400°C begint hafnium langzaam te reageren met zuurstof waardoor hafniumoxide ontstaat. Met waterstof begint hafnium vanaf 700°C snel hafniumhydride te vormen en vanaf 900°C vormt het met stikstof hafniumnitride. Deze verbindingen zijn terug te vinden op het oppervlak met uitzondering van waterstof omdat dit element vanwege diffusie zich door het gehele metaal hafniumhydride gaat vormen. Deze verbindingen ondermijnen vooral de duktiliteit.

Hafnium dankt zijn extreem goede corrosiebestendigheid aan een zeer goed sluitende oxidehuid die de meeste reagentia probleemloos kan weerstaan. Het is echter niet bestand tegen waterstoffluoridezuur en geconcentreerd zwavelzuur maar dat geldt feitelijk voor alle reactieve metalen. In de meeste alkalische milieus is hafnium probleemloos toe te passen. In tabel 2 zijn wat voorbeelden weergegeven van de corrosieprestaties.

Fysische eigenschappen van hafnium

Soortelijk gewicht	13,31
Smeltpunt	2500°K
Kookpunt	4875°K
Smeltwarmte	24,1 KJ/mol
Specifieke warmte	140 J/kg°K
Elektrische weerstand	33,08 $\mu\Omega$.cm
Warmtegeleiding	23 W/m°K
Uitzettingscoëfficiënt	$5,9 \cdot 10^{-6}$ m/m/K

Productvorm	Test-richting	Rekgrens MPa	Treksterkte MPa	Rek %
Staf	- Kamertemperatuur	241	483	25
	- Bij 315 °C	124	310	40
Plaat	- Kamertemperatuur	193	468	25
	- Kamertemperatuur	Dwars	448	25
	- Bij 315 °C	Lengte	276	45
	- Bij 315 °C	Dwars	234	48
Strip	- Kamertemperatuur	Lengte	448	30
	- Kamertemperatuur	Dwars	448	30
	- Bij 315 °C	Lengte	276	45
	- Bij 315 °C	Dwars	166	50

Tabel 1. Mechanische eigenschappen van hafnium

Toepassingen

De goede mechanische eigenschappen en corrosiebestendigheid maakt hafnium geschikt om speciale buizen en systemen te vervaardigen ten behoeve van de nucleaire sector. In halogeenverlichting wordt hafnium nog wel eens toegepast als gloeidraad. Ook wordt steeds meer wolfram op lastoortsen vervangen door hafnium vanwege een betere standtijd. Hoewel het puur wordt gebruikt, treft men hafnium toch het meeste aan als legeringselement in zirkoon- en titaanlegeringen maar soms ook wel in niobium- en ijzerlegeringen. Een voorbeeld is een hafniumniobiumlegering die een uitzonderlijke hittebestendigheid geniet waardoor het gebruikt kan worden in stationaire en vliegende turbines en andere componenten uit de luchtvaartindustrie en de ruimtevaartindustrie. Het meeste hafnium wordt gebruikt in superlegeringen op nikkelbasis die vooral in gasturbines worden gebruikt.

Legeringen

Het systeem hafnium met zirkoon geeft thermochemisch gezien een basis voor nagenoeg

een ideale situatie om isomorfe legeringen te creëren ongeacht de verhouding tussen deze elementen. Ook bezitten deze legeringen een uitstekende corrosiebestendigheid ondanks een groot verschil in neutronenabsorptie. Hafniumlegeringen met zirkoongehalten van 2,9%, 17,3%, 42,4%, 59,5% en 81,4% zijn qua corrosiebestendigheid onderzocht in diverse agressieve reagentia. In de onderstaande reagentia tonen alle legeringen aan aantasting van minder dan 0,025 mm per jaar. Dit betreffen:

- 30% HNO₃ met en zonder 1% NaCl
- 50% HNO₃ met en zonder 1% NaCl
- 70% HNO₃ met en zonder 1% NaCl

Ook zijn er U-bochten van deze legeringen gemaakt en ondergedompeld in 90% HNO₃ bij kamertemperatuur gedurende zestig dagen. Er werden daarna geen scheurtjes aangetroffen. De weerstand tegen putcorrosie van deze legeringen is getest met kokend zoutzuur van 20% plus 200 ppm Fe³⁺ met verzadigd chloorgas in water. In tabel 3 worden deze resultaten daarvan vermeld. Hoewel er enige putcorrosie is aangetroffen in deze oxiderende chloride oplossingen bleek dat de hafniumlegering met

>>>



Corrosieve belasting	Aantal dagen blootgesteld	Corrosiesnelheid mm/jaar
Zeewater	10	0
Verzadigd NaCl (pH1)	21	<0,25
CaCl ₂ 70%	10	0
HBr 40%	10	0,25 + put-corrosie
Cu(NO ₃) ₂ 40%	10	0
NaHSO ₄ 40%	10	1,10
NH ₂ SO ₃ H 10%	10	0
Al ₂ (SO ₄) 25%	10	0
ZnCl ₂ 70%	10	0
HCl 20%	8	0,005
H ₂ SO ₄ 60%	8	0,005
H ₃ PO ₄ 60%	8	0,20
HNO ₃ 30%	8	0
HNO ₃ 30% + NaCl 1%	8	0
HNO ₃ 50%	8	0
HNO ₃ 50% + NaCl 1%	8	0
HNO ₃ 70%	8	0
HNO ₃ 70% + NaCl 1%	8	0
KOH50%	2	0,01
NaOH 50%	2	0,40

Tabel 2. Corrosieprestaties van hafnium in diverse chemische milieus

59,5% zirkoon de hoogste weerstand tegen deze corrosievorm te hebben.

Bewerken

Het bewerken van hafnium is het beste te vergelijken met het bewerken van zirkoon. Wel dient men er rekening mee te houden dat het materiaal snel de neiging heeft om te vreten en men ervaart een verharding door het mechanisch bewerken. Dit kan men voor een groot deel voorkomen door scherpe snijgereedschappen te gebruiken met geringe snij snelheden en een grote voeding. De snijgereedschappen dienen van snelstaal of van carbiden te zijn. Indien er fijne spanen ontstaan dan dient men op te passen voor zelfontbranding waardoor er een

%Zr in Hf	Corrosiesnelheid mm/jaar over de eerste periode van twee dagen	Corrosiesnelheid mm/jaar over de eerste periode van vier dagen
2,9	0,19	0,06
17,3	0,18	0,05
47,4	0,22	0,05
59,5	0,10	0,04
81,4	1,13	0,06

Tabel 3. Corrosiebestendigheid van hafnium gelegeerd met zirkoon

Gezondheid

Net zoals zirkoon en titaan is hafnium totaal niet toxisch dus men heeft geen aparte of bijzondere beschermingsmiddelen nodig tijdens het verwerken. Het enige gevaar wat dreigt is de kans op zelfverbranding van kleine hafniumdeeltjes indien er een kritische verhouding ontstaat tussen oppervlak en inhoud. Vooral stof is uiterst brandbaar en zelfs explosief en dat moet zeker onder een vloeistof worden gehouden. De mate van zelfontbranding is zelfs groter dan die van titaan en zirkoon. Ook een methode is om dergelijke residuen te beschermen onder een atmosfeer van inerte gassen zoals argon of helium. Mocht ooit hafnium branden dan kan men dat beter niet blussen met water want water kan door de hitte dissociëren in waterstof en zuurstof en daarmee wordt het resultaat nog veel erger. Het beste kan men dergelijke branden bestrijden met een poederblusser.

overvoed aan koelvloeistof moet worden gebruikt. Ook dient men dergelijke residuen onder water op te slaan.

Hafnium is overigens met de juiste bewerkingsparameters goed te draaien, te frezen, te boren te ponsen en de vormen.

Hafnium is op zich prima te lassen en veelal beter dan diverse staalkwaliteiten of aluminiumlegeringen. De lagere uitzettingscoëfficiënt is daarbij een extra plezierige bijkomstigheid omdat door de ingebrachte hitte het materiaal nauwelijks trekt of vervormt. Dankzij de relatief lage elasticiteitsmodulus blijven er ook haast geen spanningen na het lassen achter in het materiaal. Ook heeft men feitelijk geen last van warm- of koudscheuren mits er geen verontreinigen tijdens het lassen in het smeltbad worden opgenomen.

Hafnium kan gelast worden met lasapparatuur waarmee men andere reactieve metalen zoals

titaan, zirkoon en niobium last. Dit kan met zowel het TIG als MIG lasproces als met plasma- en laserlassen. Ook heeft men goede resultaten bereikt met weerstand- en elektronenstraallasen. Belangrijke zaken zijn het zeer schoon en vetvrij werken en het gebruik van hoog zuivere schutgassen. Daarom dienen de te lassen hafniumdelen eerst goed ontvet te worden met alcohol of aceton. Direct daarna moet men het lasproces opstarten. Nog beter is om de laszones voor het ontvetten eerst even te borstelen met roestvast staal wol. Men dient er dan wel op te letten dat er geen metaaldeeltjes achterblijven. Schermgassen die geschikt zijn betreffen argon of helium. Lassen kan zowel geschieden met gelijk- of wisselstroom.

Dank is verschuldigd aan Teledyne Wah Chang Albany die voor relevante informatie heeft gezorgd.



Hafnium in nucleaire installaties toegepast als neutronenvanger en dan vooral in onderzeeërs. Op de foto de USS Alaska (foto: US Navy)

