



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

## بررسی کاربردهای فلز هافنیم در صنایع مختلف

فاطمه فروغی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، پژوهشکده مواد

### چکیده.

هدف از این مقاله تعیین کاربرد فلز هافنیم در صنایع مختلف می باشد. هنگام خالص سازی فلز زیرکونیم جهت ساخت غلاف سوخت مقدار زیادی فلز هافنیم به دست می آید و لازم است که از این فلز در صنایع مختلف استفاده مطلوب شود. زمینه های کاربرد فلز هافنیم در صنعت عبارتند از: ساخت فیلامانها و الکترودها، ساخت سوپرآلیاژها، ساخت الکترودهایی برای برش پلاسمایی، لامپهای گازی و تابان، پمپهای خلاء به عنوان دریافت کننده، نیروگاههای هسته ای به عنوان میله های کنترلی، جوش پلازما و الکترودهای قوسی برای برش، میکروپروسورها، پوششهای CVD/PVD، لیزر، جراحی های ایمپلنت، پمپهای خلاء / لامپهای تابان، کاتالیست فلزی ( $HfCl_4$ ) و دادن خواص ویژه به فولاد. در این مقاله به بررسی هریک از موارد ذکر شده در بالا می پردازیم.

### کلید واژه ها: هافنیم، کاربرد، صنایع

**مقدمه.** هافنیم عنصری فلزی به رنگ خاکستری تیره - نقره ای درخشان با ساختار هگزاگونال است. هافنیم با رنگ خاکستری - نقره ای فلزی خود هفتاد و دومین عنصر جدول تناوبی است. از خواص اصلی فیزیکی هافنیم میتوان به جذب بالای آن برای نوترونهای حرارتی اشاره کرد بطوریکه cross section آن برای این نوترونها ۱۲۰ barn می باشد. در حالیکه میزان جذب نوترونهای حرارتی در زیرکونیم ۰/۲ barn است. بنابراین میتوان نتیجه گیری نمود که فلز زیرکونیومی که در راکتور به کار می رود نمیتواند دارای هافنیم باشد. زیرکونیم و هافنیم را می توان جزء عناصری دانست که به سختی جداسازی می شوند. این دو فلز اگرچه از نظر شیمیایی مشابه یکدیگر هستند، ولی از نظر فیزیکی با هم تفاوتی دارند. به عنوان مثال چگالی زیرکونیم نصف چگالی هافنیم می باشد. هافنیم خالص از زیرکونیم بسیار ناخالص به دست می آید. هافنیم با فلزات متعددی از جمله آهن، تیتانیوم، نیوبیوم و تانتالیم و سایر فلزات آلیاژ می شود. در دمای  $700^{\circ}C$  هافنیم به سرعت هیدروژن جذب می کند تا ترکیب  $HfH_{1.86}$  را بوجود آورد. هافنیم در مقابل قلیاهای غلیظ مقاوم است، اما در دماهای بالا با اکسیژن، نیتروژن، کربن، بور، سولفور و سیلیسیم واکنش انجام می دهد. هافنیم در هوا به خودی خود محترق می گردد. بنابراین هنگام براده برداری فلز و یا حمل اسفنج هافنیم باید بسیار توجه داشت. فلز هافنیم بطور طبیعی باعث ایجاد عارضه و ناراحتی



## بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳، دانشگاه اصفهان

نمی شود، اما کلیه ترکیبات هافنیم سمی هستند. سمیت فلز هافنیم بطور دقیق مشخص نشده است. این فلز در آب، محلولهای نمکی و یا ترکیبات شیمیایی بدن نامحلول است. هافنیم از طریق تنفس، خوردن و یا تماس پوستی وارد بدن می شود. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض هافنیم و ترکیبات آن باعث حساسیت پوستی و غشای مخاطی می گردد. با قرار گرفتن در مقابل هافنیم هیچ علامت و نشانه ای در انسان ایجاد نمی شود.

**روش کار. کاربردهای هافنیم در صنعت.** هافنیم در صنعت کاربردهای فراوانی دارد. در ادامه به ذکر

نام و شرح این کاربردها می پردازیم.

**کاربرد هافنیم در ساخت الکترودها.** از آنجا که هافنیم در برابر حرارت بسیار مقاوم است میتوان از

این فلز در تولید الکترودها برای جوشکاری در آرگون استفاده نمود. از این فلز میتوان برای جوش فولاد خفیف در اتمسفر CO<sub>2</sub> استفاده کرد. چنانچه یک کاتد موثر با راندمان بالا بخواهیم، می توانیم از ترکیب باریوم و هافنیت (هر اکسیانیون از هافنیم) استفاده نماییم.

**کاربرد هافنیم در ساخت سوپر آلیاژها.** از هافنیم همچنین می توان در تولید سوپرآلیاژها استفاده نمود.

به عنوان مثال چنانچه به فلز آلومینیم به اندازه ۱٪ هافنیم بر، با اندازه دانه های ۵۰nm - ۴۰nm اضافه نماییم سوپر آلیاژی به دست می آید که دارای استحکام بسیار زیادی در کشش، برش و پیچش است. اینگونه آلیاژها در برابر لرزش هم مقاومت بهتری دارند. از دیگر کاربردهای هافنیم میتوان از اضافه نمودن آن به کبالت نام برد که آلیاژی تولید می کند که مقاوم تر از کبالت است. از این ترکیب در ساخت توربینها، صنایع غذایی، تولید مواد شیمیایی و صنایع نفت استفاده می شود. با اضافه کردن هافنیم به سوپرآلیاژهای نیکلی مقاومت در برابر تحلیل رفتن تدریجی بوئژه در دماهای بالا افزایش پیدا می کند. دمای ذوب بالای فلز باعث می شود تا دانه ها در مرز خود تقویت شوند و بنابراین خزش در اثر دمای زیاد کم شده و فلز در مقابل کشش مقاومت بیشتری پیدا کند. به عنوان یک نتیجه می توان گفت که صنعت سوپر آلیاژها سالانه بطور تخمینی به ۵۰٪ هافنیم نیاز دارد. آلیاژهایی که دارای ۱٪ تا ۲٪ از یک فلز مقاوم هستند می توانند در ساختار تیغه ها و پره های توربینها (استاتورها) به کار روند. از آلیاژهایی که دارای هافنیم هستند می توان به این موارد اشاره نمود:

- T111 (۸٪ تنگستن، ۲٪ هافنیم و تانتالیم بصورت تعادلی)

- کاربید مولیبدنیم- هافنیم (۱٪ - ۲٪ هافنیم، ۱٪ کربن تعادلی)،

- WC-3015 (۳۰٪ هافنیم، ۱۵٪ تنگستن و ۱۵٪ زیرکونیم)N

- NiHf (۳۰٪ هافنیم) [1].



## بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

**کاربرد هافنیم در لامپهای گازی و تابان و ساخت فیلامانها.** از آنجا که هافنیم تقریباً "چهار برابر، مقاومتر از تنگستن است، از این فلز در ساخت آلیاژهای تنگستن که در فیلامانها به کار می روند استفاده می شود. همچنین فیلامان لامپ های گازی و تابان به شکل رشته ای است و دارای یک لایهء سطحی از نیتريد و هافنیم و یا آلیاژی از هافنیم می باشد. به علت وجود هافنیم، فیلامان در طیف نور مرئی وپاشی بیشتری خواهد داشت و در نتیجه لامپ پر نورتر خواهد بود. این فیلامان در فضایی که حاوی هیدروژن است از خود واکنش نشان می دهد.

**کاربرد هافنیم در صنایع موشکی.** کاربرد هافنیم یکی از مقاوم ترین موادی است که تا دمای  $3890^{\circ}\text{C}$  مقاومت می نماید و به عنوان یک عنصر ساختاری در تولید نازل موشک مورد استفاده قرار میگيرد.

**کاربرد هافنیم در پمپهای خلاء به عنوان دریافت کننده.** اگر کاربرد هافنیم بصورت سرامیکی با تخلخلهای ریز ساخته شود در محیط خلاء و بخار همراه با  $\text{Cs}^{133}$  برای جمع آوری موثر الکترونها با انرژی  $0/1-0/12$  الکترون ولت می تواند به کار رود. این کار به صورت تبخیر سطحی از سطح کاربرد هافنیم انجام می شود. این طرح اساس طراحی موتورهای یونی با قدرت بالا و ژنراتورهای گرما یونی با توان کم است. با توجه به اینکه انرژی الکترونها در این روش بسیار کم (حداکثر  $3/53$  الکترون ولت) است لازم است تا از کاتدهای با قدرت بالا و تفنگ الکترونی استفاده شود [2].

**کاربرد هافنیم در نیروگاههای هسته ای به عنوان میله های کنترلی.** در تاسیسات انرژی هسته ای هافنیم تولیدی موجود در ایزومر  $178\text{ m}^2$  در واقع نوعی زباله محسوب می شود که بعد می تواند به عنوان جاذب نوترون در نیروگاههای هسته ای مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به استحکام مکانیکی این فلز و مقاومت خوب آن در برابر تحلیل رفتن تدریجی، از این فلز میتوان برای ساخت میله های کنترلی در راکتورهای هسته ای استفاده کرد. فلز هافنیم دارای خواص مکانیکی بسیار عالی است و در مقابل تحلیل رفتن تدریجی مقاوم می باشد و بخوبی نوترونهای حرارتی را جذب می نماید. مجموعهء این خواص باعث شده است تا این فلز در ساخت میله های کنترلی هسته ای که در راکتورهای آب سبک به کار می روند به کار برده شود. کاربرد هافنیم در مصارف هسته ای در سالهای اخیر کاهش یافته است، و میزان کاربرد این فلز در زیردریایی هایی که از راکتورهای تحت فشار استفاده می کنند  $15\%$  می باشد. ترکیب سرامیکی دی براید هافنیم که در دماهای بالا تولید شده است، این اواخر در شیلدهای حرارتی که در درون موشکهای بالیستیک (ICBMs) وجود دارند به عنوان مادهء تشکیل دهندهء میله های کنترلی کاربرد دارد.

**کاربرد هافنیم در جوش پلازما و الکترودهای قوسی برای برش.** هنگام اکسید شدن، در سطح فلز تانتالیم فیلم بسیار چگال و ضخیمی تشکیل می گردد که در مقابل چرخه های حرارتی بسیار مقاوم است و این امر مطلوب نیست. با اضافه نمودن هافنیم به تانتالیم مقاومت در برابر اکسیداسیون به شدت افزایش پیدا می کند و



# بیست و یکمین کنفرانس هشتای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ و دانشگاه اصفهان

مشکلات مطرح شده در بالا برطرف می گردد. به همین منظور به فلز تانتالیم به میزان ۲۰٪ hafnium اضافه می شود. همچنین با توجه به این مشخصات الکترودهایی با جنس hafnium و تانتالیم به منظور تولید شعله اکسیژن و هوا و همچنین تولید پلازما برای برش فلزات ساخته شده است. چنانچه در ترکیب یک فلز hafnium اضافه شود این امر باعث بهبود و افزایش مقاومت در برابر تحلیل رفتن تدریجی می گردد و در عین حال جوش پذیری را سخت می کند [3].

**کاربرد hafnium در میکرو پروسورها.** hafnium در میکروالکترونیک هم کاربرد دارد. به عنوان مثال از آلیاژهای hafnium و اسکاندیم برای به دست آوردن خواص ویژه ای از فیلم مقاومتی استفاده می شود.

**کاربرد hafnium در پوششهای CVD/PVD.** فلز hafnium در ساخت آلیاژهایی که بر اساس عناصر نادر (به عنوان مثال ترییم و ساماریم) ساخته می شوند، برای ساخت آهن رباهای سنگین کاربرد دارد. در این آهن رباهای الکتریک ترکیبی از اکسید hafnium با ثابت دی الکتریک بالا و اکسید سیلیکون است. در حال حاضر برای اولین بار دی الکتریکی با کیفیت بسیار بالا و بصورت لایه بسیار نازک از نوع رسوب بخارات شیمیایی (CVD) از جنس اکسید نیتريد hafnium ( $HfO_xN_y$ ) همراه با پلی سیلیکون مورد تحقیق قرار گرفته است. چنانچه این دی الکتریک را با الکتروود از نوع فیلم  $HfO_2$  با پلی سیلیکون با ضخامت فیلم اکسیدهای (EOT) یکسان مقایسه نمایم، فیلم دی الکتریک (CVD) از نوع ( $HfO_xN_y$ ) جریان نشتی کمتری دارد و پایداری حرارتی و الکتریکی آن بسیار خوب است. همچنین hafnium میتواند در تولید پوششهای بسیار مقاوم مورد استفاده قرار گیرد. ترکیب دی براید hafnium و نیکل بسیار مقاوم است و برای پوشاندن سطح آلیاژ TA-W-Hf به کار میرود [4].

**کاربرد hafnium در لیزر.** با جایگزین کردن بعضی از اتمها در ایزومر  $178\text{ m}^2$  می توان اکسید hafnium تولید نمود. اکسید hafnium به عنوان یک جزء از کریستال لیزر استفاده می شود و به این ترتیب می توان پمپ های کوچک لیزر ایجاد نمود. ایزومر هسته ای Hf-178-2m بعنوان منبعی برای پرتوهای گامای انرژی بالا است. همچنین در مورد اینکه آیا می توان از این فلز به عنوان یک منبع برای تولید پرتوی گامای اشعه لیزر استفاده کرد، مطالعاتی انجام شده است.

**کاربرد hafnium در دادن خواص ویژه به فولاد.** یکی دیگر از کاربردهای hafnium جلوگیری از سوراخ سوراخ شدن سطح فولاد 316L stainless steel است. به این ترتیب که ترکیب دی اکسید hafnium ( $HfO_2$ ) - اکسید آلومینیم ( $Al_2O_3$ ) با تشکیل یک لایه (فیلم) بر روی فولاد، سوراخ سوراخ شدن سطح فلز را در الکتروولیت محلول نمکی تعادلی هانک کنترل می کند.



# بیست و یکمین کنفرانس هسته‌ای ایران

۶ و ۷ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

**کاربرد hafnium در اپتیک.** اکسید hafnium در برابر حرارت مقاومت بسیار بالایی دارد و تا دمای  $2780^{\circ}\text{C}$  مقاومت می‌نماید و از این ویژگی می‌توان در صنعت اپتیک استفاده نمود. همچنین hafnium و hafnium فلوراید در تولید فیبر نوری با کیفیت بالا مثل دستگاههای دید در شب می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [5].

**کاربرد hafnium در جراحی های ایمپلنت.** در عمل جراحی ایمپلنت (کاشت)، hafnium مورد استفاده قرار می‌گیرد. hafnium سطح آلیاژها و وسایلی را که در ایمپلنت به کار می‌روند سخت می‌کند و مقاومت آنها را در برابر تحلیل رفتن و خراب شدن تدریجی افزایش می‌دهد.

**سایر کاربردهای hafnium.** علاوه بر موارد ذکر شده در بالا فلز hafnium کاربردهای دیگری هم در صنعت دارد که میتوان به موارد زیر اشاره نمود: hafnium موجود در ایزومر  $178\text{ m}^2$  می‌تواند به عنوان یک متغیر منبع تولید اشعه گاما باشد که می‌تواند در زمینه بازرسی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این ایزومر می‌تواند به عنوان یک منبع انرژی وسیع برای حمل و نقل باشد از hafnium می‌توان در تولید اشعه X با کیفیت بالا و همچنین در تولید آلیاژهای برن و همچنین در صنعت هوا - فضا استفاده کرد. ترکیب دی برای hafnium و نیکل بسیار مقاوم است و برای پوشاندن سطح آلیاژ TA-W-Hf به کار میرود و در مورد سوخت موتورهای گاز با فاز اتمی بهترین راه حل هستند.  $\text{Hf Cl}_4$  یک کاتالیست فلزی است که از hafnium در ساخت آن استفاده می‌شود. فلز hafnium یک گاززدای خوب برای دستیابی به اکسیژن و نیتروژن می‌باشد. همچنین این فلز می‌تواند برای تخلیه هوا در تیوبها به کار رود. نیتريد hafnium مقاوم ترین نیتريد فلزی است. همچنین کاربرد hafnium مقاوم ترین ترکیب دوتایی شناخته شده می‌باشد. در آلیاژی که hafnium کاربرد آن به میزان ۲۰٪ و کاربرد تانتالم آن به میزان ۸۰٪ است مقاومت حرارتی تا  $180^{\circ}\text{C}$  افزایش پیدا می‌کند. اما با توسعه این آلیاژ و ترکیب آن با کاربرد تیتانیم درجه حرارت  $180^{\circ}\text{C}$  افزایش پیدا می‌کند [6].

**نتیجه گیری.** در طول فرآیند ساخت غلاف سوخت از فلز زیرکونیم مقادیر زیادی فلز hafnium تولید و انبار می‌شود. از اینرو لازم است تا راهی برای مصرف این فلز پیدا شود. با توجه به آنچه که در بالا شرح آن داده شد ملاحظه می‌شود که کاربرد hafnium در صنعت بسیار گسترده است. از اینرو این فلز میتواند مصارف متعددی در زمینه های ذکر شده داشته باشد.

## مراجع

- 1- Vulcan, Tom. Hafnium Small Supply, Big Applications. Hardassetinvestor .com, 28, 2011
- 2- Lipmann, Anthony. Hafnium Supply And Demand. Minor Metal Trade, October 2012
- 3- Loferski, Practica J. Zirconium and Hafnium. USGS Mineral Commodity Summaries (2013)



# بیست و یکمین کنفرانس هسته ای ایران

۷ و ۸ اسفند ماه ۱۳۹۳ دانشگاه اصفهان

- 4- Hafnium Control Rod For Nuclear Reactors, US Patent 4882123
- 5- Incandescent Lamp Filament Incorporating Hafnium, Van Thyne, Appl. No.07/465,415, January 16, 1990
- 6- Perforated Pitting Prevention of 316L Stainless Steel Using Hafnium Dioxide Aluminum Oxide Nanolaminate Films, Mohammad Almomani, Pro quest 2009, 123 pages