

# Копенгаген в анфас и профиль. Гафний



Эвелина Цегельник,  
инженер, г. Глазов,  
Удмуртия, tsegelnik@mail.ru

Открыт гафний (Hf) был довольно поздно. Дело в том, что он долгие годы «водил ученых за нос»: удачно маскировался под цирконий (Zr). Таким образом, ученые даже не подозревали, что фактически десятки лет имели дело с двумя разными элементами. Да и сейчас элементы эти называют химическими близнецами. Их близкое родство проявляется в том, что и Hf, и Zr входят в подгруппу титана четвертой группы периодической системы Дмитрия Менделеева, оба обладают аналогичными химическими свойствами, имеют близкие ионные радиусы и одинаково построенные внешние электронные оболочки.

Впервые гафний был обнаружен в 1923 году в минерале циркон из Скандинавии. Поэтому имя свое получил в честь старинной столицы скандинавских стран – города Копенгагена. С латинского языка «Hafnia» означает Копенгаген. Цирконий, открытый намного раньше (в 1789 г.), на самом деле приходится ему не братом, а прапрадедушкой.

Существование гафния предсказывали многие химики: Сванберг, Сорби, Менделеев (оставил для него 72 клетку в периодической системе) и др. Незадолго до первой мировой войны о существовании в циркониевых рудах какой-то примеси стали догадываться и в лаборатории академика В.И.Вернадского, с легкой руки которого загадочную примесь стали называть азием (минерал родом из Азии). Вообще, гафнию везло на звучные имена: норий, кельтий, яргонит, эвксений и т.п. Названий у элемента было

Наименование элементов	Состав, %
Массовая доля суммы диоксидов циркония и гафния, не менее	65
Массовая доля оксида железа, не более	0,09
Массовая доля диоксида титана, не более	0,3
Массовая доля оксида алюминия, не более	1,8
Массовая доля тория и урана (суммарно), менее	0,1

Таблица 1. Концентрат цирконовый (влажность не более 0,5%)

Продукт	Содержание основного вещества (%) и примесей (% к массе Hf)									
	Hf	Zr	Si	Fe	Al	Mn	Ni	Ca	N	O
Тетрафторид гафния (моногидрат)	≥64	1	0,02	0,02	0,007	0,0008	0,002	0,003	0,005	0,2
Тетрафторид гафния	≥64	1	0,01	0,01	0,005	0,0005	0,002	–	–	0,2

Таблица 2. Гафниевые сырьевые материалы

Массовая доля гафния (вместе с цирконием), %, не менее		99,8	
Массовая доля примесей, %, не более:			
Элемент	Содержание, %, не более	Элемент	Содержание, %, не более
Цирконий	1,0	Никель	0,02
Азот	0,005	Титан	0,005
Марганец	0,0005	Ниобий	0,01
Углерод	0,01	Кислород	0,05
Алюминий	0,005	Медь	0,005
Кальций	0,01	Вольфрам	0,01
Железо	0,04	Магний	0,004
Кремний	0,005	Хром	0,003
Молибден	0,01		

Таблица 3. Химический состав слитка гафния ядерной чистоты (\* Масса слитка не более 500 кг, диаметр слитка не более 240 мм, длина не более 1000 мм) [5]

много, но вот понять что это за элемент, и тем более выделить его в виде характерного соединения ученые не могли долгое время. Все карты им путали редкоземельные элементы, примыкающие слева к 72 клетке периодической системы. Это густонаселенное общежитие редкоземельных элементов во главе с лантаном наталкивало ученых на мысль, что новую вакансию должен непременно занять очередной редкоземельный элемент. В жаркие дискуссии тех лет были вовлечены умы многих ученых (Юлиус Томсен, Жорж Урбен, Генри Мозли, А.Довилье и др.), но теория не увенчалась практикой. Вычислить гафний удалось намного позднее. И сделали это совместно венгр Дьерд Хевеши и голландец Дирк Костер. Для этого они обратились к логике – применили теорию строения атома, разработанную Нильсом Бором. Согласно этой теории следовало, что гафний, на самом деле, должен быть не редкоземельным элементом, а четырехвалентным аналогом циркония, то есть иметь строение атома, подобное цирконию. Хевеши и Костер отнесли новорожденный элемент к редким металлам и поместили его в 72 клетку периодической системы Менделеева. Вскоре Хевеши совместно с Янтсеном смогли получить и первый образец гафния 99%-ной чистоты.

Но, вернемся к нашим братьям-близнецам. У Hf и Zr, кроме сходства химических свойств, есть и существенные отличия. Антиподами гафний и цирконий являются по отношению к тепловым нейтронам. Дело в том, что особочистый реакторный цирконий прозрачен для нейтронов – обладает малым поперечным сечением захвата тепловых нейтронов (0,18 барн). А гафний, наоборот, жадно их поглощает: обладает высоким поперечным сечением захвата нейтронов (115 барн). Поэтому в ядерной энергетике эти металлы служат для решения абсолютно противоположных задач. Цирконий – для изготовления оболочки твэла (тепловыделяющего элемента), а гафний для получения регулировочных стержней атомных реакторов. Будучи нейтроннепроницаемыми, регулирующие стержни из гафния позволяют управлять ходом ядерной реакции, поглощая избыточные нейтроны. Без такого «барьера» нейтроны бы вырвались на свободу, реакция стала неуправляемой, и реактор бы превратился в атомную бомбу. Исходя из антиподности сфер применения, присутствие всего 1–2% гафния в реакторном цирконии ухудшает его «пропускную способность» в 20 раз. Современные требования допускают содержание Hf в цирконии ядерной чистоты не более 0,01% масс. В связи с чем, реакторный цирконий тщательно очищают от примесей гафния. При этом, ввиду химического сходства этих металлов, требуются значительные усилия по разделению циркония и гафния.



Йодированный гафний



Литниковая чаша

## Месторождение

Хотя гафний распространен в природе гораздо меньше, чем цирконий, он не является особенно редким (в земной коре его больше, чем золота, олова, серебра, ниобия, тантала и др. металлов). Он не имеет собственных минералов, а всего лишь является спутником циркония, или как выражаются химики, «его тенью»: потому как содержится в тех же минералах, что и цирконий. Содержание двуокиси гафния в цирконийсодержащих минералах и песке не превышает 1–2%. Наиболее крупные месторождения цирконового песка расположены в Австралии и ЮАР. Соотношение гафния к цирконию в минерале примерно 1:100. Но есть в природе минералов и исключения. Так, например, в цирконах из Нигерии содержание двуокиси гафния часто превышает 5%. Поэтому нигерийские цирконовые концентраты в три раза дороже рядовых. Хочется упомянуть еще об одном исключении. Есть в природе такой минерал – тортвейтит (единственный собственный минерал скандия). В этом минерале гафния содержится больше, чем циркония. Ионы гафния в нем частично замещают скандий в кристаллической решетке (значения ионных радиусов гафния и скандия ближе, чем циркония и скандия).

База «заграничных» запасов гафния (в пересчете на оксид) превышает 1 миллион тонн и распределена следующим образом: Австралия – 600 тысяч тонн, ЮАР – 260 тысяч тонн, США – 97 тысяч тонн, Индия – 46 тысяч тонн, Бразилия – 7 тысяч тонн [2]. Основная часть зарубежной сырьевой базы гафния представлена цирконом прибрежных морских россыпей. Россия по запасам гафния тоже входит в число мировых лидеров (российские гафнийсодержащие минералы: лопарит, циркон, бадделит, редкометалльные щелочные граниты).

На производство гафния используется не более 3% добываемого в мире циркона.

Следует заметить, что для получения гафния можно использовать любые растворимые отходы циркониевого производства. Основными первичными продуктами гафниевого производства в настоящее время являются кристаллический гафний и оксид гафния.

## Свойства

Гафний по внешнему виду похож на сталь. Он химический элемент IV группы периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Атомный вес гафния 178,5. Он довольно тугоплавкий металл. Температура плавления и кипения гафния, а также плотность сильно зависят от степени чистоты металла. Плотность гафния в два раза выше, чем у

циркония и равна 13,2 г/см<sup>3</sup>, температура плавления гафния 2227°C (у циркония 1855°C). При этом карбид гафния обладает наивысшей для всех двойных соединений температурой плавления – около 3890°C (все твердые сплавы, содержащие карбид гафния, обладают повышенной прочностью и твердостью). Твердый раствор карбидов гафния и тантала плавится при температуре выше 4000°C (это свойство используют для изготовления тиглей для плавки металлов). Температура кипения гафния составляет порядка 4600°C. При высоких температурах гафний становится химически очень активным. Он способен не только быстро поглощать, но и отдавать тепло. Теплопроводность гафния при 373 К составляет 22,2 Вт/(моль·К).

При нагревании на воздухе гафний окисляется. Порошкообразный гафний пирофорен. Порошки гафния способны поглощать большие количества водорода.

У гафния очень высокая коррозионная стойкость (выше, чем у циркония). Он обладает повышенной стойкостью к действию агрессивных сред (горячая вода, пар, жидкий натрий, щелочи, разбавленная соляная кислота, азотная кислота любой концентрации, органические жидкости). Сверхвысокое сопротивление коррозии позволяет использовать гафний в контакте с водяным теплоносителем без защитной оболочки. Кроме того, гафний обладает более высоким (чем цирконий) уровнем термической и радиационной стойкости. У гафния существует шесть природных изотопов (из них радиоактивен только один) и ряд искусственно полученных изотопов (применяются в качестве «меченых атомов»). При облучении изотопы гафния (так же как и сам гафний) имеют высокое значение поперечного сечения захвата тепловых нейтронов. Высокая поглощающая способность гафния меняется в процессе эксплуатации незначительно. К примеру, регулирующие стержни из гафния сохраняют эффективность и работоспособность в течение всего срока эксплуатации реактора, а стержни из сплава серебро-кадмий-индий только до 20% этого срока (по данным ФГУП ВНИИМ). В настоящее время в реакторах типа ВВЭР используются гафниевые элементы в виде пластин (например, в модернизированной конструкции стыковочного узла автоматической регулирующей кассеты).

Гафний имеет низкую работу выхода электрона (3,53 эВ). Это свойство гафния используют для снижения работы выхода электрона у сплавов на основе ниобия, тантала, вольфрама и рения. У гафния, как и у циркония, гексагональная кристаллическая решетка (α-фаза), которая при температуре 880°C переходит в центрированную кубическую (β-фаза). Характерная степень окисления для гафния +4.

Гидраты гафния получают при гидролизе водных растворов некоторых солей, а также действием щелочей на такие растворы. Двуокись HfO<sub>2</sub> – диоксид гафния в воде практически нерастворим. При сплавлении со щелочами диоксид гафния дает соли соответствующей кислоты – гафнаты щелочного металла.

Растворяется гафний в царской водке, концентрированной серной и плавиковой кислоте, а также в расплавленных фторидах щелочных металлов. Под влиянием плавиковой кислоты (HF) гафний переходит в четырехвалентное состояние, при этом, при наличии ионов фтора (F<sup>-</sup>) гафний постепенно реагирует даже со слабыми кислотами.

С галогенами гафний соединяется при нагревании. Хлорид гафния получается непосредственным взаимодействием хлора с окисью металла в присутствии углерода. Гафний, как и цирконий, дает соединения с бором, углеродом, кремнием и азотом (HfB<sub>2</sub>, HfC, Hf<sub>2</sub>Si, HfN, соответственно). Еще раз хочется выделить, что, несмотря на схожесть химических свойств, Hf отличается от своего «названного брата» и спутника (Zr) существенными различиями температуры плавления, давления паров (измерение упругости пара тетрагидрида циркония и тетрагидрида гафния над твердой фазой показало, что устойчивость соединений гафния выше, чем соответствующих соединений циркония), плотности, работы выхода электронов, сечения захвата теп-

ловых нейтронов. Ввиду чего области применения циркония и гафния не совпадают.

Аммонийная соль гафния отличается высокой растворимостью, превышающей растворимость аналогичной циркониевой соли. Это одно из обстоятельств, позволяющее отделять гафний от циркония.

Гафний обладает прекрасными технологическими свойствами. Чистый гафний пластичен. Он легко поддается холодной и горячей обработке (механической обрабатываемости, ковке, штамповке, прокатке, свариваемости). Благодаря чему, из гафния можно изготавливать изделия любой формы.

**Получение гафния**

Получение гафния начинают с разложения цирконового концентрата и разделения циркония и гафния в виде тех или иных соединений. Самое трудоемкое в процессе получения металлического гафния – именно разделение циркония и гафния. Разделять цирконий и гафний пытались разными способами: дробной кристаллизацией комплексных фторидов (основан на различной растворимости  $K_2[HfF_6]$  и  $K_2[ZrF_6]$  в воде), оксалатов, фосфатов, хлорокисей и других малорастворимых соединений, методами ионного обмена и адсорбции, экстракцией органическими растворителями.

Несколько позднее разделение начали вести ректификацией паров тетрагалогенидов циркония и гафния, а также фракционной дистилляцией летучих соединений, в частности карбониллов, получаемых в автоклаве взаимодействием окиси углерода с техническим цирконием [1].

Производство гафния развивалось медленными темпами. Так, например, в 1950 г. в США производилось порядка 50 килограмм гафния. И только к 1970 году производство гафния (в виде металлической губки) в США вышло на уровень 60 тонн в год.

Металлический гафний в мире долгое время получали методом Кроля (путем восстановления тетрахлорида гафния магнием в атмосфере гелия). Избыток магния и хлорида магния удаляли дистилляцией в вакууме, после чего оставалась тяжелая губка металлического гафния [1].

Позднее, для получения особо чистого гафния стали применять йодидный метод (метод термической диссоциации йодида). Неочищенный гафний, реагируя в вакууме при повышенной температуре с йодом, давал йодид гафния, который, находясь в парообразном состоянии, приходил в соприкосновение с раскаленной вольфрамовой нитью и диссоциировал на гафний и йод. Гафний отлагался на проволоке, а йод снова взаимодействовал с неочищенным гафнием. Процесс вели при температуре (накала вольфрамовой нити) выше 1600°C. Гафний при этом получался в виде прутков, которые затем переплавляли в дуговых печах с «нерасходуемым» электродом. По другой технологии прутки гафния сваривали между собой, получая «расходуемый» электрод заданной формы, с которым впоследствии вели дуговую плавку. Слитки, получаемые таким методом, почти не имели дефектов. Йодидный гафний обладал более высокими механическими свойствами, чем металл, восстановленный магнием. Для очистки гафния применяли электронно-лучевую плавку. В основе этого метода лежит принцип электронной бомбардировки металла в высоком вакууме.

В России для переработки концентрата используют методы хлорирования, фторирования и выщелачивания. Традиционными методами разделения циркония и гафния являются методы фракционной кристаллизации или экстракция органическими растворителями [2]. Металлический гафний в России получают электролизом его хлоридов и фторидов. А особочистый гафний, свободный от газовых примесей – йодидным способом. Последующий электронно-лучевой переплав (ЭЛП) позволяет очистить гафний от примесей железа в 2,5 раза, алюминия – в 3 раза, кремния – в 3 раза, титана – в 5 раз, кальция – в 10 раз, меди в 15 раз [7]. Для деформационной обработки слитки после ЭЛП обычно подвергают дополнительному вакуумно-дуговому переплаву.

В последние годы в России успешно применяется технология кальциетермического восстановления тетрафторида гафния (с использованием добавок железа, никеля или алюминия), и внедрены в промышленном масштабе индукционные печи с получением слитков массой до 400 кг. Для этого в вакуумных камерах расположены «холодные» тиглы высотой 2,5 м и диаметром 650 мм [3]. Разработана также технология пульсирующего равномерного нагрева шихты и иницирования реакции восстановления. Управление столь сложным технологическим режимом (вакуумирование, нагрев шихты,

проведение реакции восстановления, охлаждение и выгрузка продуктов плавки) осуществляется из операторской.

Технология получения гафния постоянно совершенствуется. Так, Всероссийский НИИ химической технологии (ВНИИХТ) предложил к внедрению новую технологию производства гафния и циркония, которая упрощает процесс и одновременно повышает объемы чистого производства гафния или циркония и их сплавов в слитках. С помощью новой технологии ВНИИХТ удалось получить сплавы гафния и циркония, содержащие 99/1 мас. % гафния и 1/99 мас. % циркония. Применяемый в качестве добавок алюминий позволил запустить процесс раскисления на стадиях восстановительной плавки и рафинирующего переплава. Эта мера позволила использовать в качестве сырья несублимированный тетрафторид гафния или циркония с содержанием кислорода 0,2–0,5 мас. % по отношению к металлу, который после восстановления и рафинирования гафния или циркония снижается до 0,01–0,1 мас. %. Конечная вакуумная термическая обработка способствует снижению содержания азота в получаемом металле, так как уменьшается содержание адсорбированного воздуха на поверхности тетрафторида примерно в 4 раза и происходит заполнение пор инертным газом, например аргоном. Эта технология (по данным ВНИИХТ) позволяет существенно упростить процесс производства гафния и циркония за счет исключения йодидного рафинирования, повысить прямой выход гафния или циркония и их сплавов в слиток.

**Применение гафния**

Гафний выпускают в виде порошка, губки, прутков, слитков, проволоки, листа, трубок, фольги, заготовок, специальных тугоплавких сплавов, лигатуры и т.п. 90% гафния потребляет ядерная энергетика.

В конце 1990-х годов учеными Техасского университета было обнаружено, что при бомбардировке изотопа гафний-178 «мягкими» рентгеновскими лучами, металл неожиданно выбрасывает пучок гамма-лучей в 60 раз более мощный, чем доза полученного рентгеновского облучения. Этот эффект было предложено использовать для создания безопасного гафниевого реактора. Это был нонсенс! Оказалось, что небольшой генератор рентгеновских лучей вызывает гамма-излучение в таких объемах, что полученного тепла вполне достаточно для работы реактивного двигателя средней величины (самолеты с неограниченной дальностью полета). Гафниевый реактор по расчетам техасских ученых оказался безопасен в работе (как известно, период полураспада гафния-178 составляет тридцать один год, а у атомного горючего – тысячелетия), и в случае прекращения работы рентгеновского генератора выброс гамма-лучей немедленно прекращается.

В промышленном реакторостроении гафний нашел свое применение в серийных поглощающих элементах (ПЭЛ) энергетических и транспортных реакторов. Он с успехом используется в поглощающих элементах в качестве поглощающих стержней системы управления и защиты (ПС СУЗ) реакторов ВВЭР-1000, РБМК, БН, в транспортных энергетических установках [2].

Высокое сопротивление гафния процессу коррозии позволяет использовать его без защитной оболочки в контакте с водой и паром в активной зоне реактора. Он обладает высоким уровнем термической и радиационной стойкости при длительном облучении (у гафния, как поглощающего материала, характеристики физической эффективности намного выше, чем у традиционно используемого для этих целей карбида бора). При длительном облучении в реакторе снижение эффективности гафния составляет 15%, тогда как для карбида бора оно превышает 50%. Сегодня комбинированные поглощающие элементы и ПЭЛы предпочтительней изготавливать целиком из гафния. Так, в исследовательском реакторе ГИЦ РФ НИИАР успешно эксплуатируются пластинчатые стержни регулирования из гафния, а в реакторе ВВЭР-1000 Ровенской АЭС поставлены на эксплуатацию 12 комбинированных кластерных сборок, в которых в нижней части расположены прутки из гафния в защитной оболочке (а в верхней части – карбид бора).

В настоящее время гафний используется и в стержнях регулирования реакторов PWR и BWR в Японии и Франции [2]. Уже сейчас можно говорить о создании регулирующих органов с использованием гафния, работающих в течение всего срока службы реактора (более 30 лет). Так, например, регулируемыми органами с использованием гафния оснащены атомные подводные лодки в США и Великобритании.

Массовая доля гафния (вместе с цирконием), %, не менее	99,65		
Массовая доля примесей, %, не более			
Элемент	Содержание, %, не более	Содержание, %, не более	Содержание, %, не более
Цирконий	2,0		0,1
Титан	0,01		0,001
Кремний	0,02		0,02
Марганец	0,004		0,0005
Алюминий	0,005		0,01
Железо	0,07		0,01
Никель	0,05		0,01
Хром	0,003		0,01
Медь	0,01		

Таблица 4. Состав слитка гафния кальциетермического\* (Масса слитка не более 500 кг, диаметр не более 240 мм) [5]

Элемент	Массовая доля, %, не более:
Цирконий	2,0
Кальций	0,05
Углерод	0,5
Азот	0,02
Кислород	0,2
Никель	9–12
Гафний	остальное

Таблица 5. Лигатура гафний – никель (ГФН-10, внешний вид – куски неправильной формы. Масса одного куска не более 5 кг

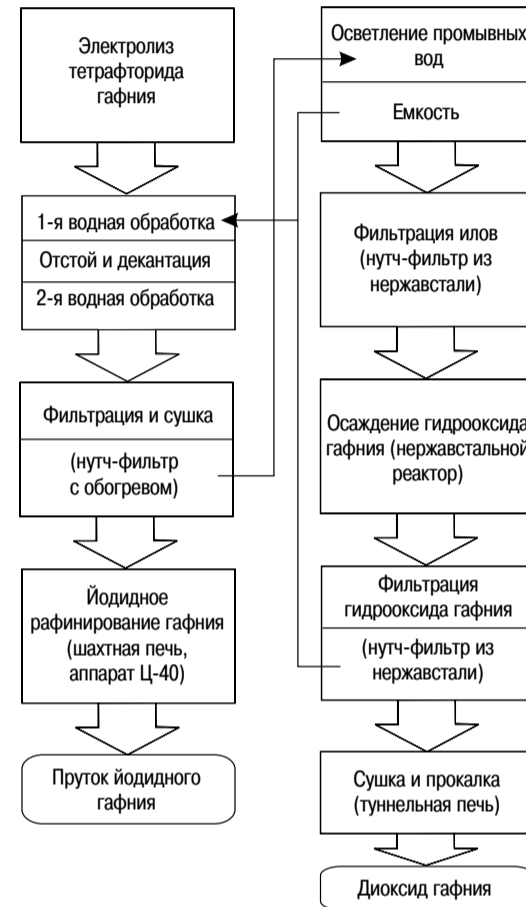


Рис. 1. Технологическая схема получения гафния в России [7]



Уменьшенная модель ядерного реактора

боткой нового вида ядерного заряда, который даже в малых количествах обладает огромной разрушительной силой. При взрыве таких бомб возникает излучение, которое подобно нейтронной бомбе, уничтожает все живое в районе взрыва. Основой является гафний, при облучении атомы которого активизируются и начинают выделять энергию в форме смертельного гамма-излучения. По разрушительной способности один грамм гафния может быть эквивалентен 50 килограмм тротила [4]. Пентагон заявил, что такая необычная плотность энергии может произвести революцию в военном деле, и что при помощи гафния можно будет создавать миниатюрные снаряды, которые затем сбрасывать с самолета, выстреливать из танка или обычного артиллерийского орудия. Газета «Frankfurter Rundschau» сообщила, что радиоактивных осадков после взрыва гафниевой бомбы солдатам опасаться не следует, она значительно менее радиоактивна, чем обычная атомная бомба. Пентагон подтвердил, что гафний детонирует без ядерного распада, и что гафниевые снаряды к обычным вооружениям ближе, чем к ядерным, а это значит, что их можно взять на вооружение, так как применение таких снарядов не противоречит ядерной политике американского правительства [4]. При этом стоимость вещества не выше стоимости обогащенного урана, но в отличие от урановой бомбы для реакции не нужна критическая масса вещества.

Кроме ядерной энергетики и военного дела, гафний находит применение в электротехнической и радиотехнической промышленности (электронная керамика, некоторые типы электролитических конденсаторов (так как гафниевая губка намного дешевле танталового порошка), изготовление нитей накаливания электроламп (добавка двуокиси гафния к вольфраму резко увеличивает срок службы нитей накаливания вследствие того, что предотвращает рекристаллизацию последнего), электродов выпрямителей, катодов, газоразрядных трубок высокого давления, рентгеновских и телевизионных трубок, контактов, резисторов, диэлектрических покрытий и т.п.).

В металлургии гафний улучшает механические и физико-технические свойства других металлов и используется как добавка к сплавам, а также для получения суперсплавов (жаропрочных и тугоплавких) и гафниевых композиций. Как легирующий элемент гафний добавляют в сплавы на основе циркония (сплав циркония с 8–20% гафния по внешнему виду и изнашиваемости не уступает серебру), титана, ниобия, тантала, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена, рения, в легкие сплавы. В таких сплавах гафний образует очень прочный карбид, предупреждает выделение карбидных фаз на основе других элементов по границам зерен, препятствует карбидной ликвации.

Он также прекрасный конструкционный материал для лопаток турбин реактивных двигателей, для клапанов, сопел ракетных двигателей, для корпусов ракет, термоионных преобразователей и т.д. Сплавы титана, легированные гафнием, используют в судостроении (для двигателей). В сплавах с никелем гафний способствует измельчению зерна и увеличивает стойкость сплава к растрескиванию в области околосварочной зоны при сварке. Легирование гафнием сплавов на основе кобальта повышает их прочность и работоспособность. А добавки гафния в тантал защищают его от окисления (благодаря образующейся на поверхности изделия плотной пленки сложного оксида). Благодаря тому, что диоксид гафния имеет высокую температуру плавления, он востребован для изготовления тиглей для плавки тугоплавких металлов, как плакирующий материал для защиты тугоплавких металлов и для изготовления огнеупорных изделий (из него изготавливают специальные огнеупоры и термолары чехлы). Твердые сплавы, содержащие карбид гафния, применяют в производстве инструмента для высокоскоростной обработки металлов.

Кроме того, диоксид гафния применяется в качестве катализатора при получении бутадиена из этилового спирта, в крекинг-процессе, в других каталитических процессах. Диоксид гафния применяется в оптической промышленности, в волоконной оптике (он характеризуется высоким коэффициентом преломления и слабым поглощением электромагнитного излучения). Еще он – подходящий материал для изготовления твердых, устойчивых к царапинам покрытий для оптических элементов. Гафнийсодержащие стекла характеризуются высокой прозрачностью в широком диапазоне длин волн – от 0,2 до 7 мкм и низкими потерями в инфракрасной и видимой областях. Такие стекла идут на изготовление окон для лазеров, корпусов детекторов, световодов. Применение фторидных

гафниевых стекол позволяет улучшить оптические возможности приборов.

Покрытия диоксида гафния используют для изготовления металлических зеркал, применяемых в широком диапазоне спектра – от ближней ультрафиолетовой до инфракрасной области. Покрытия из соединений гафния используют в гидрометаллургических процессах для футеровки электролизных ванн (например, при электролизе из криолит-глиноземных расплавов) и в машиностроении для повышения износостойкости инструмента и деталей. Гафний является эффективным газопоглотителем, применяемым для удаления кислорода и азота. Он нашел применение в качестве компонента очень тонких пленок, преимуществом которых является быстрое нагревание до рабочей температуры и которые предполагается [6] применять как подложки для благородных металлов в каталитических фильтрах-нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей. Промышленность также использует и соединения гафния – бориды, гидриды и карбиды. Востребованы также и гафниевые химикаты: оксохлориды, сульфаты и хлориды.

Малая скорость выгорания гафния позволила создать эффективные плазматроны для воздушно-плазменной резки без водяного охлаждения. Из гафния изготавливают наконечники для плазменно-дуговой резки металлов. В качестве материала гафниевый катод при плазменной резке он позволяет (в три раза по сравнению с циркониевым катодом) расширить диапазон рабочих токов и вдвое увеличить ресурс работы катода.

Еще, гафний – единственный работоспособный материал для плазменной сварки малоуглеродистых и низкоуглеродистых сталей с нерасходным электродом в среде углекислого газа [2].

Кроме того, гафний востребован в производстве высококачественных магнитов на основе редкоземельных элементов. Здесь использование гафния повышает магнитные и технологические свойства постоянных магнитов.

### Рынок гафния

Так как гафний извлекают не специально, а попутно, при производстве реакторного циркония, производство его растет пропорционально выпуску последнего. При существующем мировом производстве реакторного циркония около 7000 тонн в год, ежегодно выпускается около 70 тонн гафния [2]. Поставки гафния на мировой рынок традиционно превышают его потребление. Излишки гафния в форме оксида складываются.

На мировом рынке крупнейшими потребителями гафния выступают США. На их долю приходится порядка 50 тонн гафния в год. Другой крупный сегмент потребителей гафния приходится на страны Западной Европы и Японии: порядка 10 тонн гафния в год. Далее, в порядке убывания, следуют Китай и Индия.

Поставщиками черного металла и гафнийсодержащего вторичного сырья в США являются: Франция – 82%, Германия – 7%, Великобритания – 2%, прочие страны – 9% [6]. Среди крупнейших производителей гафния фирма «Cezus» компании «Framatome», предприятия «Wah Chang» фирмы «Allegheny Technologies» и «Western Zirconium» фирмы «Westinghouse» [6].

Гафний пока еще очень дорог. По американским данным, гафниевый прокат в несколько раз дороже серебра.

При формировании цен на первичный гафний и гафниевые продукты учитываются такие факторы, как издержки производства, чистота металла, специфические требования, предъявляемые к металлу ядерного сорта, объем партии (малые или крупномасштабные). По данным журнала «Metal Bulletin» цены на гафниевые сплавы в торговле составляют 50–150 долларов за один килограмм; металлические отходы, скрап – 176–198 долларов за кг.

Журнал «American Metal Market» дает цены за 1 кг гафниевой губки на рынке США – 165–209 долларов, оксид гафния – 150 долларов за кг, кристаллические стержни – от 220 долларов за кг, металлический гафний высокой чистоты – до 330 долларов за кг.

В настоящее время мировой первичный рынок гафниевой продукции контролируют компании США и Франции: Teledine WahChang (США) – 40%, Western Zirconium Co (США) – 20%, Cezus (Франция) – 40% [2]. Мировая выработка гафния в 2006–2008 гг., по оценке международных экспертов, составит 100–120 тонн в год.

1. О.А.Сонгина. Редкие металлы. Издательство «Металлургия», 1964 г. 2. Ж. «Металлы Евразии», 2005, № 5, с. 50–54. 3. Ж. «Бюллетень по атомной энергии», 2004, № 9, с. 37–38. 4. По материалам сайта NEWSru.com. 5. По данным ГНПП «Цирконий». 6. Ж. «БИКИ», 2002, № 28 (8374), с. 14. 7. По данным ФГУП «ВНИИНМ» и МИФИ.