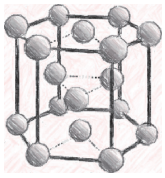
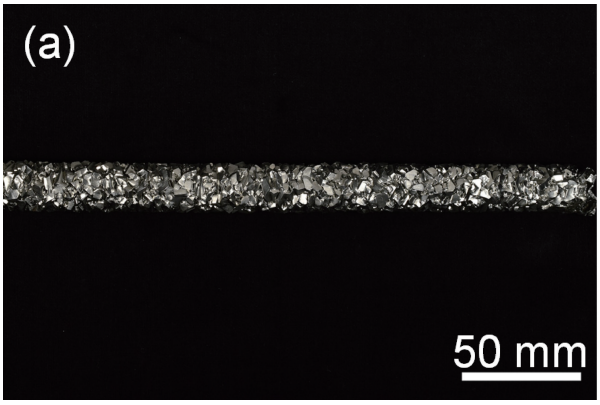
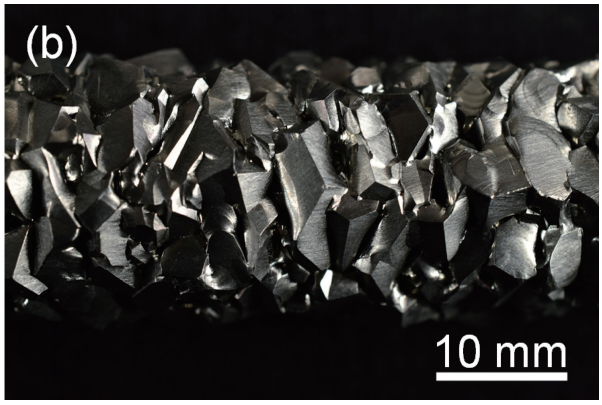


シリーズ「金属素描」

No. 3 ハフニウム(Hafnium)

九州大学 齊 藤 敬 高





元素名：Hafnium，原子番号：72，質量数：178.49 g mol^{-1}，電子配置：[Xe]$4f^{14}5d^{2}6s^{2}$，密度：13.276 $Mg \cdot m^{-3}$(最密六方，293 K)，結晶構造：α–Hf 六方晶(室温～2023 K)，β–Hf 立方晶(2023 K～融点)，融点：2503 K，沸点：4575 K，地殻存在量：3.7 μg/g.
【写真】(a)ヨード法により得られたハフニウム，(b)拡大像(親和物産㈱　試料提供)．

ハフニウムは同じⅣ族元素であるジルコニウムと非常に似た化学的・物理的性質を有しています．これは，原子価が同じであることと，また原子半径およびイオン半径がほぼ同じであるためです(ハフニウムのイオン半径は0.085 nm，ジルコニウムのイオン半径は0.086 nm)．周期律表からもわかるように，ハフニウムはジルコニウムの１周期後にありますが，周期の増加による半径増大の効果をランタノイド収縮によって奇跡的にかつ，ほぼ等価にキャンセルしているのがこの理由です．そのため，メンデレーエフが1869年にその存在を予言していたにも関わらず，化学的な分離が非常に困難であるため，ジルコニウムの陰に隠れ1923年まで発見されませんでした．自然界にはジルコニウムの鉱石であるジルコン($ZrSiO_4$)中のジルコニウムを置換固溶する形で存在しており，チタンと同じクロール法によって生産されています．より高純度が求められる場合は，ヨード法によって生産されます．ちなみに，元素名のハフニウムは存在が確認されたニールス・ボーア研究所の所在地であるコペンハーゲンのラテン語名 ‘‘Hafnia’’ に因みます．

金属材料としてのハフニウムは，中性子を非常によく吸収する特徴(ハフニウムの熱中性子の吸収断面積はジルコニウムの約600倍)を活かし，原子炉内部において核分裂の連鎖を抑制する制御棒として利用されています．これに対して，ジルコニウムはほとんど中性子を吸収しないため，ジルカロイ(Zr–Sn 合金)として核燃料の被覆管として用いられています．前段では，ハフニウムとジルコニウムと非常によく似た性質を示すと言っておきながら，ハフニウムの中性子に対する反応性はジルコニウムのそれとは正反対になります．つまり，原子力材料としてのハフニウムとジルコニウムは高純度の状態である必要があります．そうしないと，相互に機能性を損なうことになります．その他，金属としてハフニウムは Ni 基耐熱合金の高温における耐食性・耐酸化性を向上させる目的で少量添加されています．

化合物のアプリケーションとして，酸化ハフニウム(HfO_2)は誘電率が高いため，DRAM コンデンサのゲート絶縁膜として用いられている他，電界効果トランジスタの絶縁薄膜である二酸化ケイ素の代替材料として研究がなされています．また，炭化物およびホウ化物(HfC および HfB_2)は超高温セラミックス(UHTC: Ultra High Temperature Ceramics)の一種として知られています．これらは，融点が非常に高く，また高温における機械的および化学的特性に優れているため，宇宙・航空・エネルギー分野の過酷な熱環境下における構造材料として，欧米および中国を中心に積極的に研究開発がなされています．

文　　献

(1) 金属データブック改訂４版，日本金属学会，丸善(2004)．

次号　金属なんでもランキング！ No. 3　融点・沸点