CHIMIA

Volumen 15 Fasc. 9 1961 Pag. 443–470

# Les métaux d'actualité
## Les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent *

Par RENE PÂRIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon
Conseiller Scientifique permanent de la Compagnie Pechiney

Sur la centaine d'éléments connus, les trois quarts sont des éléments métalliques. Une dizaine de ces métaux, faciles à extraire de leurs minerais ont été utilisés depuis l'Antiquité (Fe, Cu, Hg, Zn, Ag, Sn, Pb, Au, Pt); il fallut attendre les moyens de la première moitié du XX$^{e}$ siècle pour qu'on put développer la métallurgie et les emplois d'une dizaine d'autres (p. ex. Al, Mg, Ca, Na, Cr, Mn, Mo, W, V). A partir de la seconde guerre mondiale, le début de l'âge nucléaire commence, l'industrie chimique connaît un essor prodigieux, les missiles et engins spatiaux se développent à une cadence vertigineuse : l'arsenal des matériaux classiques apparaît insuffisant pour résoudre les problèmes sans cesse plus difficiles que pose la technologie de ces nouvelles conquêtes. De nouveaux matériaux de structure sont recherchés, qui présentent suivant les cas une plus grande réfractairité, une meilleure résistance aux agents d'oxydation, aux agents chimiques, une plus faible section de capture pour les neutrons, une plus faible densité. Et l'on se tourne alors vers certains métaux baptisés jusqu'alors « métaux rares » soit parce qu'ils sont effectivement parcimonieusement dispensés par la nature, soit parce que leur obtention difficile et coûteuse en a freiné le développement. Les qualités particulières qu'ils présentent sont cependant suffisamment intéressantes et satisfont suffisamment bien aux exigences nouvelles pour que leur métallurgie soit abordée; de gros moyens financiers sont nécessaires pour faire passer ces nouveaux métaux du stade curiosité de laboratoire à celui de l'application technologique mais ces moyens existent : les crédits alloués principalement par les gouvernements pour le développement de l'énergie nucléaire et pour la conquête de l'espace permettent de financer des programmes ambitieux dont profitent naturellement ces nouvelles métallurgies. L'industrie privée de son côté n'hésite pas à s'associer à cet effort dans l'espoir que certains au moins de ces nouveaux matériaux se développeront suffisamment pour compenser à terme les investissements parfois considérables qu'il a fallu consentir pour leur mise au point.

* Conférence présentée le 29 juin 1961 à la Société Vaudoise des Sciences Naturelles à Lausanne.

Parmi ces métaux dits «rares» nous retiendrons plus spécialement ceux dont l'actualité est la plus brûlante, c'est-à-dire ceux dont les propriétés intéressantes ont suscité au cours de ces toutes dernières années une étude particulièrement active ayant abouti généralement à des tonnages fabriqués qui permettent de juger à la fois de leurs qualités technologiques et leur prix de revient. Le béryllium, le titane et le zirconium sont les trois principaux métaux d'actualité, mais nous y ajouterons aussi le tantale et le niobium sur lesquels on est en droit de fonder des espoirs sérieux.

### Le béryllium

Numéro atomique : 4. Poids atomique : 9,013. Densité : 1,85 (20 °C). Point de fusion : 1283 °C – point d'ébullition : 2970 °C.

Il y a vingt ans ce métal n'était commercialisé que sous forme de «bronze au béryllium» (alliage Cu–Be à 2% Be). C'est encore sous cette forme d'alliage très intéressant par sa dureté et son élasticité que l'on utilise les trois quarts du béryllium extrait de ses minerais.

L'intérêt du métal pur apparaît avec l'âge nucléaire. Comme métal de gaînage pour les combustibles nucléaires, il présente en effet les caractéristiques essentielles suivantes :

- très faible section de capture pour les neutrons thermiques (0,009 barns : double seulement de celle du graphite mais inférieure à celle du Mg (0,059) ; du Zr (0,18) ; de Al (0,22),
- modérateur excellent pour les neutrons en vertu de son très faible poids atomique,
- résistance aux gaz tels que $CO_2$ sec jusqu'à des températures de l'ordre de 600° (grâce à son point de fusion relativement élevé pour un métal léger et à sa bonne résistance à l'oxydation en dessous de 700°),
- structure et forme non altérées lorsque dans les piles le Be sera soumis aux irradiations les plus intenses.

Ces quatre qualités essentielles, qui ne sont réunies dans aucun autre métal à ce degré justifient les espoirs que l'on fonde actuellement sur l'utilisation du Be dans l'industrie nucléaire et les demandes croissantes de métal très pur pour la construction de réacteurs de certains types (en particulier les transportables).

On peut ajouter à ces débouchés manifestes du métal d'autres applications déjà bien connues comme la fabrication des fenêtres transparentes aux rayons X (faible numéro atomique).

Mais d'autres applications d'avenir dans la construction aéronautique, les turbo-réacteurs, certaines parties des missiles et rockets se fondent sur son extrême légèreté ($d = 1{,}85$) alliée à une résistance très élevée (3 à 8 t/cm²) et une très grande rigidité qui dépasse celle de la plupart des métaux (module d'élasticité : 30000 kg/mm²). De plus, il est doué d'une forte chaleur spécifique (0,425 cal/g°C) et d'une conductivité thermique qui n'est surpassée que par celle de Au, Cu et Ag. Résiste bien à l'air et aux atmosphères oxydantes à la température ordinaire (couche superficielle adhérente et étanche de BeO) comme l'aluminium, « passivé » comme ce dernier par $HNO_3$ concentré. Résiste bien au sodium fondu à 500°C.

Toutes ces belles qualités à porter à l'actif de ce nouveau métal léger lui auraient certes déjà procuré un développement spectaculaire dans les vingt dernières années, s'il n'y avait, à l'envers de la médaille, des raisons sérieuses à envisager son avenir avec prudence.

Essentiellement ces réserves nous sont imposées par son *prix*, sa *toxicité* et certaines *propriétés structurales* qui compliquent singulièrement sa mise en œuvre.

1° – Le *prix* de ce métal est élevé : il a déjà baissé au cours de ces dernières années, il baissera probablement encore dans les années qui viennent, mais il est facile de comprendre pourquoi ce métal aura probablement plus de mal à se vulgariser que l'aluminium dont on sait qu'il a mis une trentaine d'années pour passer de l'état de métal précieux à celui du métal courant.

Peu répandu à la surface du globe (0,001% – 27e en abondance) le Be ne peut être extrait jusqu'à présent que d'un seul minerai : *le béryl* (silicate double d'Al et de Be) qui est en fait une pierre précieuse, l'émeraude, contenant au maximum 4% Be. La production annuelle mondiale de béryl ne dépasse pas 10000 t. C'est un minerai cher car très disséminé. (Nous sommes loin des possibilités offertes par les bauxites pour la production d'Al!) Le traitement du béryl est long et pénible (silicate inattaquable aux acides sauf HF), donc coûteux : parmi les diverses techniques possibles, retenons le procédé Copaux le plus couramment utilisé : chauffage du minerai broyé avec $Na_2SiF_6$ conduisant à une solution de $BeF_2$. NaF qu'on sépare des impuretés insolubles et qu'on transforme en $Be(OH)_2$ par traitement à NaOH. La calcination de ce dernier conduit à l'oxyde BeO, point de départ des composés du Be et du métal. Ce traitement, en apparence simple, se complique par les opérations nécessitées pour une séparation complète des impuretés, déjà importantes pour l'obtention d'une glucine technique mais encore beucoup plus naturellement pour l'obtention de la glucine de pureté nucléaire.

Deux procédés essentiels permettent de passer de la glucine au métal ; ils consistent tous deux à réduire un halogénure ; soit le $BeCl_2$ (obtenu par traitement de BeO par $C + Cl_2$), soit le $BeF_2$.

La Compagnie Pechiney a monté en France la réduction électrolytique du mélange fondu de $BeCl_2$ et NaCl (50% en poids environ) : creuset-cathode en Ni et anode centrale de graphite. Les paillettes obtenues titrent directement 99,5% Be (impuretés principales O-Cl). L'industrie américaine préfère un procédé plus économique : la réduction de $BeF_2$ à 800° par Mg qui conduit à de petits « cailloux » de métal dont la pureté ne dépasse pas 99% Be. Ces métaux, surtout le métal américain, doivent encore subir un raffinage pour les usages nucléaires (fusion sous vide en creuset de glucine ou raffinage électrolytique). Que de tels procédés, surtout aux échelles encore relativement modestes où ils sont pratiqués, conduisent à un métal cher, cela ne peut étonner, d'autant plus qu'ils partent d'une matière première déjà onéreuse :

Prix de la glucine technique : 70 NF/kg.
Prix de la glucine nucléaire : 135 NF/kg.
Prix du Be en poudre : 790 NF/kg.

2° – La *toxicité* du métal et de ses composés constitue également un élément de complication dans toutes les opérations précédentes, donc d'augmentation du prix de revient. Les solides à la température ordinaire peuvent être manipulés sans risque mais dès que sous forme de poudre ou de vapeur, ces produits pénètrent dans les poumons, ils donnent lieu (plus ou moins facilement suivant les individus) à une irritation aiguë des voies respiratoires mais surtout à de graves lésions du tissu pulmonaire (la « bérylliose ») qui peuvent entraîner la mort. Jusque vers 1940, méconnaissant les dangers du Be, on a travaillé sans précautions particulières et il y a eu en fait quelques accidents attribués par erreur à d'autres causes ; depuis vingt ans, les atmosphères des ateliers où s'élaborent Be et composés sont très soigneusement contrôlées (en continu, on ne tolère pas plus de 2 $\mu$g/m³ et 25 $\mu$g/m³ est la limite pour une exposition brève), et pour maintenir de tels seuils il faut munir toutes les machines et appareils de dispositifs spéciaux, filtrer l'air sortant des ateliers, imposer les vêtements spéciaux et les masques pour beaucoup d'opérations.

3° – Certaines *propriétés structurales* enfin compliquent notablement le travail du métal. Bien que présentant indubitablement presque tous les caractères d'un métal vrai (lustre – conductibilités électrique et thermique) le béryllium se distingue des autres métaux par une *malléabilité anormale*. Possédant le même système hexagonal compact que le Ti (p. ex.) et avec un rapport d'axes très voisin ($c/a = 1{,}568$ pour Be et 1,633 pour Ti), on ne voit pas ce qui du point de vue structural interdirait au Be d'être aussi ductile que Ti. En fait, le béryllium coulé (fusion sous vide au four à induction dans creuset de glucine) n'est pas ductile à la température ordinaire, c'est pourquoi on est obligé de lui conférer une structure granulométrique suffisamment fine

en frittant p. ex. vers 1200 °C sous vide la poudre de métal préalablement comprimée.

Même sous forme de métal à grain fin le Be n'est pas encore assez malléable à la température ordinaire (allongement linéaire de 3 à 5%) pour qu'on puisse le travailler à froid. On choisira alors de préférence des températures de l'ordre de 400 °C ou de 800 °C qui correspondent aux maxima de la courbe : allongement en fonction de la température (fig. 1). Cette courbe indique

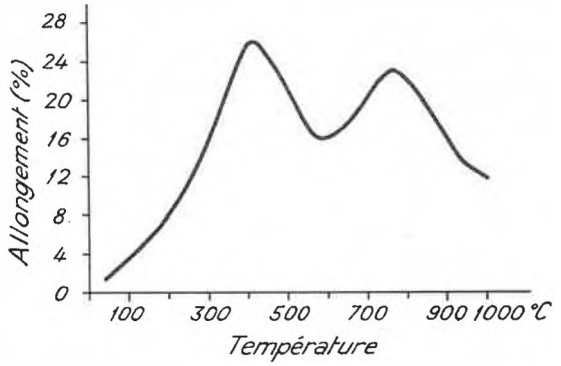



*Fig. 1.* Ductilité du béryllium en fonction de la température

assez la nécessité de travailler le métal à des températures bien réglées ce qui, une nouvelle fois, nous fait toucher du doigt la difficulté de mise en œuvre de ce métal. On ne s'étonnera pas du nombre des recherches effectuées pour améliorer cette situation, c'est-à-dire essayer de conférer au métal une ductilité appréciable et uniforme (c'est-à-dire dans tous les sens) à température ordinaire et de simplifier les conditions de travail à chaud en supprimant le minimum de ductilité vers 600 °. Les deux voies dans lesquelles on s'est engagé n'ont pu jusqu'à présent que fournir des espoirs : 1) s'il s'agit d'une propriété intrinsèque du cristal, on devrait pouvoir le modifier par dissolution d'un autre métal (solution solide) ; en changeant la structure électronique du Be, on modifierait le caractère des liaisons unissant entre eux les cristaux et peut-être même la structure du réseau cristallin. Mais dans cette voie, on se heurte à la petitesse du rayon atomique de Be (1,125 Å) et à sa forte électroposivité (composés intermétalliques avec les éléments plus électronégatifs). Seuls Cu, Pd, Ni, Co, Ag sont un peu solubles dans Be mais trop peu pour influencer efficacement la structure du cristal. 2) il se peut aussi que les impuretés soient en cause (H, O, N, Fe, Si, Al); jusqu'ici les méthodes de purification (distillation – fusion de zone – électrolyse) n'ont pu conduire à un métal de ductilité normale ; pourra-t-on obtenir de meilleurs résultats en précipitant ces impuretés par des additions convenables ? on ne le sait pas encore.

En conclusion, le béryllium est un métal fascinant par l'attrait de certaines propriétés exceptionnelles et par les difficultés qui restent à vaincre pour en favoriser le développement.

## Le titane

Numéro atomique : 22. Poids atomique : 47,90. Densité : 4,505 (25 °C). Point de fusion : 1670 °C – point d'ébullition : 3230 °C.

Les connaissances que l'on possède sur le métal et ses alliages sont vraiment récentes. En 1925, on a pu obtenir le métal assez pur pour que ses propriétés fussent étudiées correctement mais il fallut attendre la fin de la deuxième guerre mondiale pour assister à son développement extrêmement rapide puisque sa production mondiale passe de 3 tonnes en 1948 à 25 000 tonnes en 1957! Cette brusque montée de la consommation du titane s'explique par un engouement subit de l'industrie aéronautique, aux Etats-Unis d'abord, puis en Europe et tout spécialement de l'aviation militaire, engouement provoqué par les qualités exeptionnelles de ce métal et de ses alliages, qualités que l'on peut grossièrement résumer, en disant que mécaniquement il tend à se rapprocher des aciers tout en conservant la faible densité des alliages légers. Si les moyens de production qui se sont alors développés en Amérique et en Europe pendant cette décennie (1948–1957) avaient permis de livrer ce métal à un prix raisonnable, il est certain que la demande de l'aéronautique eut été croissante : en fait le passage du prototype à la série n'a vraiment pu se faire pour des raisons économiques et le principal débouché du titane s'est rapidement fermé au cours de ces dernières années, entraînant la fermeture de nombreux ateliers de production (production ramenée à 8000 t en 1958).

Le titane possède cependant de remarquables propriétés qui justifient, encore aujourd'hui un espoir tenace dans son développement futur. Sa densité intermédiaire entre celle des métaux très légers (Al, Mg, Be) et des aciers se conjugue à un point de fusion relativement élevé, à un ensemble de propriétés mécaniques très satisfaisantes (résistance, ductilité) et à une résistance à la corrosion tout à fait remarquable (en particulier à l'eau de mer et au brouillard salin).

Le métal pur est ductile (allongement : 20%) mais peu résistant (40 kg/mm²) aussi est-ce surtout à l'état d'alliage d'une ténacité suffisante qu'il sera utilisé en particulier dans l'industrie aéronautique. Le tableau 1 donne la composition des quatre alliages les plus couramment commercialisés en France.

*Tableau 1*

| Nom symbolique | Composition en % | | | | | | Charge de rupture de l'alliage forgé kg/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Cr | Fe | Mn | Sn | V | |
| $TC_3Fe$ | | 2,8 | 1,5 | | | | 96 |
| $TA_4M$ | 4 | | | 4 | | | 107 |
| $TA_6V$ | 6 | | | | | 4 | 103 |
| $TA_5E$ | 5 | | | | 2,5 | | 100 |

La résistance de ces alliages diminue à chaud mais conserve encore des valeurs acceptables jusque vers 450 °C alors que les alliages d'aluminium ne peuvent guère être employés au delà de 250 °C.

Jusqu'à 882° la forme allotropique stable du Ti est la structure hexagonale appelée $\alpha$.
Au delà de 882 ° la forme allotropique stable du Ti est la structure cubique appelée $\beta$.

Certains éléments d'addition (Fe, Cr, Mn, Mo) abaissent la température de transformation donc stabilisent la phase $\beta$, d'autres au contraire l'élèvent, donc stabilisent la phase $\alpha$. Par conséquent, en choisissant l'alliage et en lui faisant subir un traitement thermique approprié, on peut obtenir à volonté des matériaux uniquement de structure $\alpha$, ou uniquement de structure $\beta$, ou un mélange des deux structures. Or, les alliages $\alpha$ sont résistants mais difficiles à travailler (à lamlner surtout) ; les alliages $\beta$ au contraire sont faciles à travailler mais de résistance nettement moindre et les alliages $\alpha + \beta$ ont un caractère intermédiaire. Quand on les trempe, ils peuvent allier une grande résistance à une ductilité meilleure que celle d'autres alliages de même résistance : c'est p. ex. le cas des $TA_4M$ et $TA_6V$ où l'Al se dissout dans la phase $\alpha$ et la renforce, tandis que Mn ou V stabilisent la phase $\beta$. On voit toute la souplesse que peut présenter le choix des éléments d'addition et les traitements thermiques pour régler la structure et par conséquent les propriétés mécaniques d'un alliage de titane : le volume considérable de travaux déjà effectués dans ce domaine n'épuise pas la question et la mise au point de nouveaux alliages, plus intéressants encore que ceux qu'on connaît, est un espoir parfaitement légitime.

En outre, nous avons dit que le titane présentait une résistance exceptionnelle à la corrosion. Comme pour l'Al et les aciers riches en Cr, cette résistance provient d'un film tenace d'oxyde qui se répare très vite quand il est endommagé. La supériorité du Ti sur les aciers au Cr et Ni est surtout marquée vis-à-vis de l'eau de mer : des milliers d'heures d'action d'une eau de mer polluée, en aération différentielle, laissent le titane inaltéré et sa résistance à la fatigue n'est pas modifiée. D'autre part, on peut le recouvrir comme l'aluminium, d'un film protecteur d'oxyde épais (jusqu'à 0,4 $\mu$) par oxydation anodique en milieu $H_2SO_4$ ou $H_3PO_4$ : ceci pourra permettre d'utiliser le Ti dans des milieux corrosifs auxquels il ne résiste normalement pas ; p. ex., on utilisera ce phénomène de polarisation anodique en reliant le métal à une source de potentiel externe ou, plus commodément, en l'accouplant avec un métal plus noble avec lequel il forme une pile dans le milieu corrosif ; une fois le film anodique formé, le courant s'arrête mais il se rétablit immédiatement pour réparer le film si ce dernier est rompu.

On conçoit le développement que pourrait rencontrer un tel métal dans l'industrie chimique le jour où son prix le rendrait compétitif vis-à-vis des aciers inoxydables.

Ceci nous amène donc à examiner les raisons pour lesquelles le titane est demeuré jusqu'à présent un métal d'un prix de revient trop élevé pour que ses applications aient pu se généraliser comme on l'avait espéré il y a une dizaine d'années.

Abondamment répandu dans la croûte terrestre (8e rang – 0,63 % en poids) le titane peut être extrait de ses deux principaux minerais riches et que les pays industriels peuvent se procurer facilement : le *rutile* (95–98 % $TiO_2$) (Australie, U.S.A., Inde, Cameroun) et l'*Ilménite* (titanate de fer à 55 % $TiO_2$ (U.S.A., Inde, Norvège, Australie). Le problème de la production économique du titane n'est donc absolument pas un problème de minerai (différence avec Be). On sait obtenir le dioxyde $TiO_2$ pur (on en prépare effectivement d'importants tonnages comme pigment) à partir de ces minerais : ce qu'on ne sait pas faire jusqu'à présent, c'est la réduction de ce $TiO_2$ en métal. La raison en est simple : aux températures où l'on doit opérer, le titane extrêmement réactif se combine à $O_2$, $N_2$, $H_2$, C, et attaque tous les réfractaires connus! Pour fabriquer un métal pur, c'est-à-dire exempt de carbure, d'oxyde, de nitrure, on doit faire appel au procédé Kroll de réduction du $TiCl_4$ par le Mg ou à sa variante plus ancienne de réduction du même $TiCl_4$ par le sodium déjà appliqué en 1855 par Ste-Claire Deville. On ne peut s'empêcher en prononçant ce nom de penser au procédé de fabrication de l'aluminium qu'une jeune Société (l'embryon de la Cie Pechiney) démarrait en 1860 dans son Usine de Salindres : la réduction du chlorure double d'Al et de Na par le Na qu'avait mis au point Ste-Claire Deville dans son Usine de Nanterre. Ce métal valait alors 200 frs-or le kg. Connaissant l'histoire de l'aluminium et le développement spectaculaire que lui a procuré la substitution du procédé électrolytique Héroult-Hall au procédé Ste-Claire Deville, on peut se demander pourquoi l'obtention électrolytique du titane n'est pas encore au point : en fait $TiO_2$ n'étant pas soluble dans les bains fondus, on ne peut songer à une électrolyse ignée comparable à celle de l'alumine ; les électrolyses de bains contenant $K_2TiF_6$ sont possibles mais n'ont jamais pu conduire jusqu'à présent à un métal ductile. Seules des techniques de raffinage électrolytique de déchets de titane ou de ses alliages sont pratiquées à l'heure actuelle mais la production directe du métal par voie électrolytique demeure jusqu'à présent un espoir déçu.

Il nous suffira de décrire brièvement le procédé Kroll, seule voie industrielle actuelle de production du titane, pour comprendre qu'à partir d'une matière première abondante et relativement bon marché, $TiO_2$, on aboutira à un métal de pureté convenable mais obligatoirement coûteux. Trois opérations sont en effet nécessaires :

1) La transformation du dioxyde en tétrachlorure (méthode classique de chloruration par $Cl_2$ en présence de C, sur laquelle nous n'insisterons pas).
2) Réduction du $TiCl_4$ en métal spongieux.
3) Refusion du métal.

La réduction s'effectue dans un réacteur en acier où l'on commence par fondre le Mg sous argon et où l'on introduit progressivement $TiCl_4$; la réaction s'effectue entre 800 et 900 °C et le titane apparaît sous forme d'éponge. On coule périodiquement $MgCl_2$ (point de fusion 708 °C), et on débarrasse ensuite l'éponge de $MgCl_2$ et Mg en excès, par distillation de ces derniers à 900–1000 °C sous un vide de l'ordre du micron. L'éponge ainsi purifiée est refroidie sous argon, puis découpée et broyée en grains de 1 à 10 mm. Ces grains sont comprimés en barreaux qu'on soumet à une première fusion dans l'arc sous argon de façon à obtenir des rondins de métal de 100 mm de diamètre et de 1 m de longueur. On assemble ensuite ces rondins en une colonne de 5 m de longueur et on les refond à nouveau dans le four à arc, sous vide ou sous argon, pour obtenir des lingots de métal dont le poids peut atteindre de 1 à 5 tonnes.

La figure 2 donne un schéma de ces fours à arc à électrode consommable sous vide. Leur fonctionnement n'est pas exempt de dangers : si la paroi du creuset de cuivre vient à se percer, l'eau entre en contact avec le Ti à 1700 °, ce qui entraîne fatalement une explosion. Aussi ces fours sont-ils construits à l'intérieur de blockhaus en béton et entièrement commandés à distance.

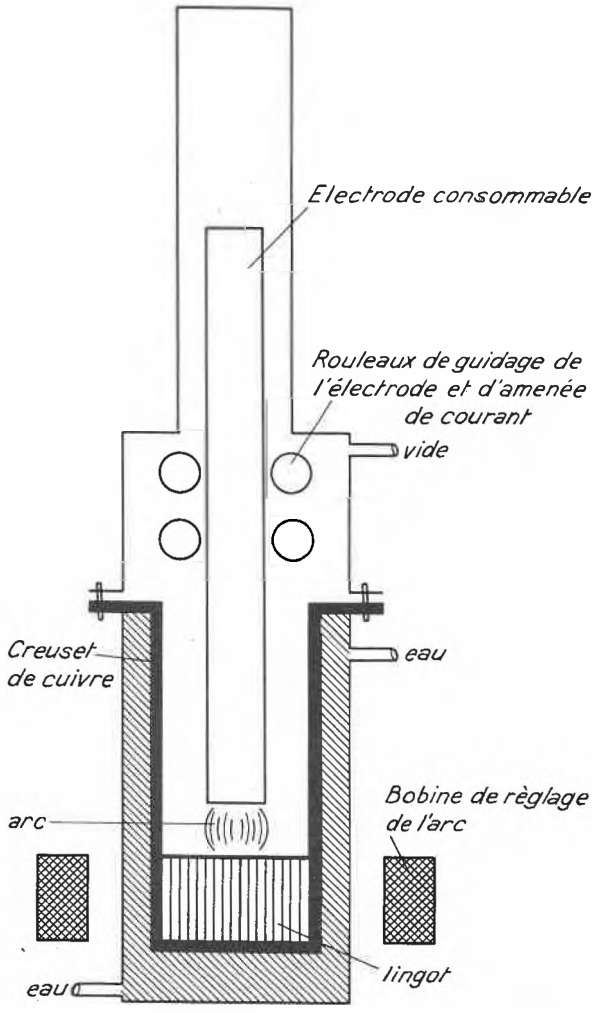



*Fig. 2.* Four de fusion du titane

Nous voici donc renseignés sur les difficultés d'une métallurgie qui n'apparaît nullement facile à simplifier dans l'immédiat. Qu'on soit déjà arrivé à industrialiser le procédé Kroll jusqu'à lui faire produire de façon courante des lingots d'une tonne de métal à plus de 99,5% Ti, c'est déjà très beau, mais malheureusement nettement insuffisant pour que ce métal, qui vaut actuellement 17,50 NF le kg à l'état de grenaille et de l'ordre de 100 NF/kg à l'état ouvré puisse vraiment donner lieu à des applications massives.

Que demain sorte d'un des nombreux laboratoires travaillant activement sur le titane un procédé plus simple et partant plus économique que le procédé Kroll, et l'on peut être certain que ce métal connaîtra un développement fulgurant, probablement plus rapide encore que celui de l'aluminium, à condition bien entendu que son prix s'en rapproche suffisamment.

## Le zirconium

Numéro atomique : 40. Poids atomique : 91,22. Densité = 6,49 (20 °C). Point de fusion : 1845 °C – point d'ébullition : 3577 °C.

Métal que l'on peut encore qualifier de « nouveau » en ce sens que sa métallurgie et ses emplois industriels sont assez récents :

Premier pilote de 7 t/an aux U.S.A. en 1943 – 250 t en 1956 – 3000 à 4000 t/an aujourd'hui.

Les applications qui justifient ce développement sont les suivantes :

1) *Chirurgie* (outillage et appareils de prothèse) en raison de l'inertie chimique et de la non toxicité du métal comparable au Ta à ce point de vue, mais nettement moins cher.
2) *Electronique.* Absorbant pratiquement tous les gaz (sauf gaz rares) entre 300–1500° suivant les cas, le zirconium (qui n'a pas à être plus pur que 95–98%) constitue un excellent getter.
3) *Industrie chimique.* Particulièrement résistant aux acides et aux bases ainsi qu'à un certain nombre de solutions salines et de métaux liquides (vers 300°), ce matériau intéressera certainement de plus en plus l'industrie chimique. Peut-être moins inerte que le Ta vis-à-vis des produits le plus agressifs, il a l'avantage sur ce dernier de coûter 5 fois moins cher et d'être 2 fois ½ plus léger.
4) *Industrie nucléaire.* Le véritable moteur qui a permis de développer la métallurgie du zirconium, a été et demeure, comme dans le cas du Be, l'énergie nucléaire. C'est en effet un excellent « métal de structure » pour réacteurs atomiques dont on se servira avantageusement pour toutes les parties du réacteur autres que le combustible et le ralentisseur (canalisations de refroidissement et de récupération de chaleur, assemblage des éléments combustibles, gaî-

nage des barres d'uranium, etc.) et ceci parce que le zirconium possède : 1) une grande résistance mécanique, même à température élevée ; 2) une excellente étanchéité à haute température, à haute pression, et une très bonne résistance à la corrosion ; 3) une excellente tenue aux rayonnements (pas de déformation – très faible radioactivité sous l'effet des neutrons) ; 4) enfin, une très faible section de capture vis-à-vis des neutrons thermiques (0,18 barns).

Cette dernière caractéristique si importante pour l'utilisation de ce métal dans l'industrie nucléaire impose une purification spéciale : le hafnium, congénère du zirconium accompagne toujours ce dernier dans ses minerais (2,5–3% en poids). Or, le Hf est un puissant « neutrophage » (section de capture 115 barns) utilisable d'ailleurs comme tel pour construire des barres de contrôle ; c'est donc un zirconium « nucléaire », c'est-à-dire déhafnié qu'il faudra fabriquer pour les usages précédents et cette opération délicate impose obligatoirement un supplément de prix au métal.

Les domaines d'emploi du zirconium diffèrent ainsi notablement de ceux du titane mais il y a cependant un parallélisme assez remarquable dans les considérations économiques qui freinent le développement de ces deux métaux : il n'est pas interdit de penser qu'un perfectionnement important dans leurs techniques d'élaboration aboutissant à un notable abaissement de leur prix de revient entraînerait pour ces deux congénères simultanément une rapide progression de leurs utilisations.

Comme pour ceux du titane, les minerais du zirconium sont assez abondants et la teneur en métal des deux principaux ne crée aucun obstacle majeure à un traitement économique : le *Zircon* (silicate $ZrO_2 \cdot SiO_2$ à 55–60% $ZrO_2$) et la *baddeleyite* (aggrégat d'oxydes à 80% de $ZrO_2$) se rencontrent principalement en Australie, aux U.S.A. et au Brésil. A partir du $ZrO_2$ que l'on extrait facilement de ces minerais (traitements acides ou alcalins) il n'est guère plus aisé d'aboutir au métal pur que dans le cas du Ti à partir de $TiO_2$.

A part le faible tonnage de zirconium getter (à 95–98%) que l'on fabrique par réduction sous argon de $ZrO_2$ par Ca ou Mg, la majeure partie du métal ductile s'obtient comme dans le cas du Ti par un procédé Kroll ; ici encore l'électrolyse (possible avec $K_2ZrF_6$) n'a pu s'imposer pour l'obtention directe bien qu'elle demeure intéressante, comme dans le cas de Ti, pour le raffinage des déchets.

L'obtention de la qualité « nucléaire » impose, nous l'avons dit, l'opération supplémentaire du *déhafniage :* quel que soit le procédé (cristallisation fractionnée de fluosels ou mieux extraction liquide-liquide : $HfCl_4$ extrait de la solution aqueuse par la méthylisobutylcétone en présence d'acide thiocyanique), on aboutit finalement à un métal dont la grenaille vaut actuellement 72 NF/kg, contre 60 NF pour le métal non déhafnié.

Quand on songe qu'un tel métal de structure doit être mis en balance, dans la construction nucléaire, avec l'acier inoxydable, l'aluminium ou le magnésium, on imagine assez bien que ses qualités remarquables ne réussiront vraiment à l'imposer qu'à partir du moment où son prix aura pu être ramené à des valeurs plus raisonnables : les considérations économiques n'étant pas primordiales dans la construction de la plupart des réacteurs expérimentaux, le zirconium et ses alliages y ont largement déjà trouvé place (en particulier dans ceux des sous-marins et navires) ; lorsqu'il s'agira dans l'avenir de retenir les types de réacteurs dont l'exploitation fournira vraiment une énergie compétitive avec les autres sources, les métaux tels que Be et Zr ne pourront être pris en considération que si des progrès importants ont pu être apportés d'ici là, à leur métallurgie.

## Le tantale

Numéro atomique : 73. Poids atomique : 180,88. Densité = 16,65. Point de fusion : 3000 °C – point d'ébullition : 5430 °C

et

## le niobium

Numéro atomique : 41. Poids atomique : 92,91. Densité = 8,57. Point de fusion : 2468 °C – point d'ébullition : 5000 °C.

Il y a tout intérêt à étudier simultanément ces deux métaux congénères que la nature nous offre ensemble, dont les métallurgies sont très semblables comme beaucoup de leurs propriétés. Les prix de revient sont également du même ordre ; seules les applications diffèrent.

L'Afrique (Congo ex-Belge – Nigéria – Rhodésie) et l'Amérique latine (Brésil) peuvent fournir très largement les minerais nécessaires à la demande de ces métaux pour le présent et l'avenir. Ces minerais étant essentiellement la *tantalite* (60–65% $Ta_2O_5$ ; 15–20% $Nb_2O_5$) et la *colombotantalite* (30–40% $Ta_2O_5$ ; 25–30% $Nb_2O_5$).

L'obtention des ferro-alliages à partir de ces minerais est une opération électrothermique courante conduisant à du ferro-tantale (180 NF le kg de Nb + Ta contenu) et à du ferro-niobium (30 NF le kg de Nb + Ta contenu) servant à fabriquer des aciers spéciaux et qui représentent en gros la moitié du tonnage consommé pour ces métaux.

L'obtention des métaux purs est infiniment plus complexe et coûteuse puisqu'elle conduit à des prix de vente qui sont actuellement de l'ordre de 400 NF/kg pour Ta et 500 NF/kg pour Nb.

Indiquons brièvement les opérations essentielles de cette double métallurgie :

1. – *Attaque du minerai et séparation Ta–Nb*

A la méthode ancienne de fusion alcaline conduisant d'abord au mélange d'oxydes purs qu'on transforme en fluosels $K_2TaF_2$ et $K_2NbOF_5$ sur lesquels on effectue une cristallisation fractionnée (le premier étant 10 fois moins soluble que le second), on préfère actuellement une méthode de traitement acide suivie d'une sépara-

tion liquide-liquide qu'on peut effectuer en continu. Le minerai est attaqué par HF → $H_2TaF_2$ et $H_2NbOF_5$ qui, en solution HF + HCl est traité dans une colonne pulsée à plateaux par un solvant organique (méthylisobutylcétone) le tantale passe alors quantitativement dans la phase organique.

2. – *Réduction des oxydes*

Une fois en possession des deux oxydes séparés et purs $Ta_2O_5$ et $Nb_2O_5$, on les réduit par voie chimique ou électrochimique. Pour le tantale, on obtient d'excellents résultats (c'est-à-dire un métal très pur) en réduisant $Ta_2O_5$ dissous dans un bain fondu de 15% $K_2TaF_2$ + 80% KCl + KF; $Ta_2O_5$ étant alimenté en continu, comme pour le procédé Héroult d'électrolyse de l'alumine (creuset métal cathode; anode centrale graphite).

Dans le cas du niobium, l'électrolyse est jusqu'à présent impraticable et on réduit alors $Nb_2O_5$ soit par Ca, soit par C à 1800° sous vide (cette dernière technique convient aussi pour Ta). En Allemagne, on pratique également la réduction de $K_2NbF_7$ par Na à 800° sous argon.

3. – *Métallurgie proprement dite*

Les métaux obtenus dans les opérations précédentes se présentent soit sous forme de dendrites (électrolyse), soit sous forme de poudre (calcio ou carbothermie). L'agglomération de ces métaux divisés en barres, fils, tôles, lingots, sans les souiller par des impuretés est une opération délicate. Etant donné leur point de fusion extrêmement élevé, on ne peut envisager la fusion en lingots que pour Nb et en opérant sous vide ou sous argon comme pour Ti dans un four à arc à électrode consommable ou par bombardement électronique. La pratique la plus courante consiste à procéder par frittage, c'est-à-dire qu'on applique les procédés dits de la métallurgie des poudres.

La poudre suffisamment fine ($< 35\ \mu$) est comprimée sous 60–80 kg/mm², puis frittée sous vide de $10^{-5}$ pendant 4 heures à 2600 °C (effet Joule). Ce frittage est suivi d'un laminage de consolidation, d'un deuxième frittage identique au premier, d'un laminage encore ou d'un tréfilage suivant les besoins et enfin d'un recuit entre 1200 et 1400 °C.

De telles complications dans l'élaboration de ces deux métaux à partir de leurs minerais n'ont pas permis encore de dépasser le stade semi-industriel: aussi bien aux U.S.A., où la capacité de production atteint à peine 225 t/an pour chacun d'eux, qu'en Europe où ce potentiel demeure encore plus faible, l'industrie en est encore au stade des mises au point et de la prospection des débouchés.

Dans le cas du Ta, son inertie chimique remarquable (sensible à HF seulement) inciterait à l'utiliser comme revêtement d'appareillage (industrie alimentaire ou pharmaceutique) mais son prix effraie à juste titre les constructeurs. Seules les applications en chirurgie et en électronique s'accommodent de sa valeur de métal précieux. Un débouché relativement important qui absorbe déjà en France une cinquantaine de kg de tantale par mois est la fabrication des condensateurs électrolytiques (anodes en Ta oxydé anodiquement).

Quant au Niobium, on l'a utilisé dans certains réacteurs (type à neutrons rapides, Dounreay, p. ex.). Comme matériau de gaînage: il résiste mieux que les autres métaux à haute température. D'autre part, comme élément d'alliage avec l'uranium, il accroît notablement la résistance de ce dernier à la corrosion par l'eau chaude (facteur de sécurité utilisé dans le « Nautilus »). Suivant le succès de telles applications, la consommation du niobium pourrait atteindre de 5 à 30 t chaque année en industrie nucléaire.

Mais c'est surtout dans le domaine de l'astronautique et des missiles que le niobium et ses alliages semblent devoir s'imposer par leurs qualités exceptionnelles de résistance aux températures élevées. Ces alliages font l'objet de recherches actives mais il ne faut pas se dissimuler que le prix actuel du niobium demeure l'obstacle principal à leur diffusion.

## Conclusion

Cette brève revue de cinq métaux qui constituent certainement les plus représentatifs de la métallurgie de pointe, a été principalement axée, comme l'annonçait notre titre, sur les espoirs et les déceptions qu'ils suscitent. Les chercheurs eux sont les partisans de l'espoir, sans cette attitude, ils ne seraient pas des chercheurs; les industriels responsables de la production sont souvent parmi les déçus car les sommes à investir sont lourdes et la rentabilité des investissements très aléatoire, du moins à échéance faible.

Mais ces deux aspects complémentaires du problème ont toujours été à la base d'un développement raisonnable des produits et des procédés nouveaux. Sans pouvoir fixer avec précision ce que sera la situation de ces cinq métaux dans vingt ans, sans avoir la naïveté de penser que l'un ou l'autre aura acquis la place de l'aluminimum dans notre économie actuelle, il est certain que beaucoup des problèmes que nous avons évoqués à propos de leur travail ou de leur élaboration seront résolus; les prix auront été améliorés, mais dans quelle mesure? Or, c'est essentiellement l'évolution de leur prix qui conditionnera leur développement.

### *Bibliographie sommaire*


G. E. Darwin et J. H. Buddery, *Beryllium*, Butterworths Scientific Publications (1960).

D. W. White et J. E. Burke, *The Metal Beryllium*, Amer. Soc. of Metals (1955).

G. L. Miller, *Zirconium*, Butterworths Scientific Publications (1954).

A. D. McQuillan et M. K. McQuillan, *Titanium*, Butterworths Scientific Publications (1956).

G. L. Miller, *Tantalum and Niobium*, Butterworths Scientific Publications (1959).

R. Gadeau, *Métaux nouveaux et métaux rares*, Collection Armand Colin (1960).

E. Pruvot, L'Industrie de quelques métaux nouveaux, *Bull. Soc. Franç. Electriciens IX* (1959) N° 97.