NATIONS UNIES
CONSEIL ECONOMIQUE ET SOCIAL

Distr.
LIMITEE

E/CN.14/MIN/8
2 février 1968

FRANCAIS
Original : ANGLAIS

COMMISSION ECONOMIQUE POUR L'AFRIQUE
Cycle d'études sur les métaux
et minéraux nouveaux
Addis-Abéba, 5-10 février 1968

TECHNIQUE ET UTILISATIONS DU BERYLLIUM, DU CESIUM, DU GERMANIUM, DE L'HAFNIUM, DU NIOBIUM (COLUMBIUM), DES TERRES RARES (DONT L'YTTRIUM ET LE SCANDIUM), LE TANTALE, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM

(Communication présentée par le Gouvernement des Etats-Unis d'Amérique)

M68-179

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES (suite)

TABLE DES MATIERES (suite)

Technique et utilisations du béryllium, du césium, du germanium, de l'hafnium, du niobium (columbium), des terres rares (dont l'yttrium et le scandium), le tantale, le titane et le zirconium*

RESUME

Nous étudierons les propriétés chimiques, métallurgiques et physiques du béryllium, du césium, du germanium, de l'hafnium, du niobium, des terres rares, du tantale, du titane et du zirconium et de leurs principaux composés, en raison principalement de l'importance du rôle que jouent ces métaux dans la technique moderne et ses applications. Nous exposerons leurs utilisations et celles de leurs composés dans l'industrie ainsi que dans la recherche fondamentale et appliquée (espace, énergie nucléaire et électronique, etc.). Enfin, nous mettrons en lumière et discuterons certains problèmes qui leur sont propres.

INTRODUCTION

L'utilisation d'une matière est liée aux propriétés chimiques, métallurgiques et physiques de celle-ci, compte tenu d'une situation particulière, des prix de revient de la matière première et de la transformation nécessaire pour la rendre utilisable, ainsi que de la possibilité de se procurer cette matière première et de l'existence d'installations de transformation. Pour une matière donnée, il faudra évidemment évaluer ces facteurs par comparaison avec ceux qui caractérisent diverses autres substances concurrentes. En dernière analyse, on utilisera celle qui répond le mieux aux critères ou aux caractéristiques déterminés pour l'application envisagée.

---

* Par Karl A. Gschneidner, Jr.
Department of Metallurgy and Institute for Atomic Research
Iowa State University
Ames, Iowa 50010, Etats-Unis

Si, par exemple, la sécurité d'emploi est une condition essentielle, les propriétés de la matière seront considérées au premier chef, le prix de revient et la possibilité de se la procurer n'ayant qu'une importance secondaire ou négligeable. Si l'on doit absolument réduire les prix de revient, on composera avec les autres facteurs. Dans certains cas, la présence d'une matière dans un pays ou dans une région pourra déterminer son choix de préférence à une autre.

Nous ne nous occuperons pas ici des problèmes d'ordre économique ni des conditions d'approvisionnement, qui seront étudiés au cours de cette Conférence par d'autres experts internationaux. Bien que ces considérations soient importantes en dernière analyse, nous insisterons essentiellement sur les propriétés chimiques, métallurgiques et physiques du béryllium, du césium, du germanium, de l'hafnium, du niobium, des terres rares, du tantale, du titane et du zirconium, ainsi que de leurs principaux composés et alliages. Nous récapitulerons et étudierons critiquement leurs propriétés dans l'optique de leur utilisation dans la technologie moderne. Nous nous arrêterons également à certains problèmes particuliers qui peuvent être liés à ces métaux et mentionnerons leurs applications les plus importantes et les plus intéressantes.

Après avoir examiné séparément ces divers éléments, nous exposerons au dernier chapitre les perspectives qui s'offrent à ces matières dans le monde de demain.

CHAPITRE PREMIER. BERYLLIUM

Introduction

Le principal avantage qu'offre le béryllium dans la technique moderne provient de sa position dans la classification périodique de Mendéléev qui explique un grand nombre de ses propriétés exceptionnelles. Le béryllium se caractérise par un niveau intérieur saturé d'électrons ($1s^2$) et deux électrons extérieurs de valence, et un noyau de quatre protons et de cinq neutrons.

Le nombre réduit des particules nucléaires (9) et sa faible section efficace nucléaire (capacité d'absorber les neutrons) expliquent la propriété que possède le béryllium de diffuser et de ralentir les neutrons[1/]. C'est à cause de leur comportement en tant que modérateurs de neutrons que le béryllium et ses composés offrent un si grand intérêt dans le domaine nucléaire.

Le nombre restreint des particules nucléaires explique également sa faible masse qui, associée à ses propriétés physiques moyennes, suscite une attention toute particulière de la part des ingénieurs spécialistes des matériaux de l'industrie aérospatiale. Ses propriétés physiques sont dues aux deux électrons extérieurs de valence, qui occupent deux bandes chevauchantes s et p et sont à l'origine du haut point de fusion du béryllium, de son module d'élasticité et de ses propriétés physiques (voir tableau I). Le rapport résistance/densité favorable, la capacité calorifique et la chaleur de fusion élevées (sur la base du poids), et le faible taux d'oxydation jusqu'à des températures de 825°C rendent ce métal particulièrement propre à certaines applications dans les domaines spatial et aéronautique.

1/ L'expérience démontre que, toutes choses égales d'ailleurs, c'est la matière qui a la masse la plus proche de celle des particules à diffuser (c'est-à-dire le neutron) qui est la plus propre à absorber l'énergie (c'est-à-dire ralentir la particule). C'est pourquoi l'hydrogène est un meilleur modérateur que le béryllium et le béryllium que le graphite.

Propriétés physiques[1-13]

Les propriétés physiques du béryllium sont résumées au tableau I. Bien qu'un grand nombre des propriétés citées soient à première vue celles d'un métal normal, il ne faut pas oublier qu'elles sont exprimées en quantités molaires, mais que pour la plupart des applications techniques, il est plus important de les examiner en fonction du poids.

Les chaleurs de fusion (391 cal/g) et de vaporisation (8630 cal/g) élevées, la capacité calorifique (0,436 cal/g-deg) et les températures de fusion et d'ébullition importantes font du béryllium une matière extrêmement favorable par rapport aux autres pour la fabrication d'écrans contre la chaleur et d'ogives de capsules et fusées spatiales. La valeur élevée du module de Young (élasticité) et du module de cisaillement, et le fait que ces propriétés ne sont influencées que dans une faible mesure par les températures le rendent recommandable lorsqu'il est important que la stabilité dimensionnelle soit assurée en dépit de la chaleur et de la pression, eu égard en particulier à la faible densité du béryllium. C'est pourquoi il est utilisé dans les systèmes de guidage par inertie et les compartiments de commande dans les engins spatiaux et les fusées, dans les gyroscopes des aéronefs et des navires de haute mer, et dans les éléments de moteurs d'avions à réaction.

La faible conductivité électrique, jointe à une température de Debye élevée, font du béryllium un meilleur conducteur que l'aluminium ou le cuivre au-dessous de 200°K (-73°C); c'est pourquoi le béryllium est utilisé dans les transformateurs qui fonctionnent à des températures cryogéniques. Bien que la résistivité du béryllium (3,6 microhm/cm) soit supérieure à celle du cuivre (1,6) et de l'aluminium (2,6) à la température ambiante, la mesure dans laquelle la résistivité dépend de la température, qui est à peu près proportionnelle à la température de Debye (1031°K pour Be, 310 pour Cu, 390 pour Al), divisée par la température absolue est près de trois fois plus importante pour le béryllium que pour le cuivre ou l'aluminium.

TABLEAU I. PROPRIETES PHYSIQUES DU BERYLLIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE, A MOINS D'INDICATION CONTRAIRE

Propriété		Valeur	Réf.
Numéro atomique		4	-
Poids atomique (^{12}C = 12,00)		9,0122	1
Volume atomique (cc/mole)		4,891	2
Paramètre du réseau (Å) α(hcp)		a = 2,286	3
		c = 3,584	3
β(bcc, à T = 1255°C)		2,551	3
Masse volumique (g/cm^3)		1,843	-
Rayon métallique (CN = 12)[a] (Å)		1,128	4
Température de transition α β (°C)		1267	5
Chaleur de transformation (kcal/atg)		(0,65)	6
Point de fusion (°C)		1284	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		3,52	2
Tension de vapeur	A	16734	7
$\log P_{torr} = -A/T+B+CT$	B	9,067	7
	C x 10^4	-1,454	7
(Intervalle de température °C)		900-1280	7
Point d'ébullition (°C)		2869	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/g at)		77,9	2
Capacité calorifique, C_p (cal/g at-deg)		3,93	2
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/g at-deg^2) x 10^4		0,533	2
Température de Debye (°K)		1031	2
Susceptibilité magnétique (emu/mole) x 10^6		-9,01	8
Résistivité électrique (μ ohm-cm)		3,6	9.10
Température de passage à l'état supraconducteur		BT pellicules[b]	10
Coefficient de Hall (volt-cm/amp/Oe) x 10^{12}		2,44	11
Potentiels d'ionisation (eV)			
I		9,320	12
II		18,206	12
III		153,1	13
IV		216,6	13

Tableau I (suite)

	Valeur	Réf.
Conductibilité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,35	9
Dilatation thermique (°C^{-1}) x 10^6	11,5	2
Constante de Grüneisen	1,16	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	9,772	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	3,04	2
Module de cisaillement (kg/cam^2) x 10^{-6}	1,46	2
Coefficient de Poisson	0,039	2
Dureté, Vickers (kg/mm^2)	150	8
Limite élastique (kg/mm^2)	19-27 c/	9
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	23-36 c/	9
Allongement (%)	1-3,5 c/	9
Section efficace nucléaire (barns)	0,010	9

a/ CN signifie numéro de coordination.

b/ Observé seulement sur les minces pellicules déposées à basses températures.

c/ Poudre agglomérée à chaud sous vide.

Il est donc évident que la résistivité du béryllium baisse rapidement au refroidissement et devient inférieure à celle du cuivre et de l'aluminium.

Bien que la limite élastique et la résistance à la rupture soient de 2 à 5 fois inférieures à celles des aciers les plus résistants, la densité du béryllium est quatre fois moindre, si bien que si l'on considère le rapport résistance/densité, le béryllium se présente comme un rival vigoureux de l'acier. C'est pourquoi il est utilisé pour les freins à disques des aéronefs et des voitures de course, pour les revêtements et les tubes refoulés des véhicules spatiaux, pour les pales de rotor et autres éléments des turbines à gaz.

Le nombre réduit d'électrons, qui permet le passage des rayons X et des rayons gamma sans guère d'atténuation[1/] et ses bonnes propriétés mécaniques expliquent l'emploi presque exclusif du béryllium pour les filtres de tubes à rayon X, et pour les machines industrielles et le matériel de recherche.

1/ La section efficace de diffusion des rayons X et gamma est directement proportionnelle au numéro atomique (nombre d'électrons) de la matière soumise à la radiation.

Propriétés chimiques[9, 14]

Le béryllium est assez résistant à l'oxydation de l'air à des températures inférieures à 700°C. A 700° l'oxydation est notable et elle se produit assez rapidement à partir de 1000°C. Comme il est facile de fabriquer et d'entretenir pendant des années des surfaces extrêmement polies, le béryllium est utilisé pour la réalisation de miroirs en particulier lorsque la stabilité dimensionnelle est nécessaire.

Le béryllium réagit à l'air et à l'oxygène pour former l'oxyde de béryllium (BeO) qui est un composé extrêmement stable (la chaleur de formation est -149,0 kcal/mole). La poudre métallique finement divisée réagissant très rapidement à l'air ou à l'oxygène, la poudre de béryllium est utilisée actuellement comme combustible pour les rétrofusées.

Aux hautes températures, le béryllium réagit à l'azote ($>$ 900°C) pour former le Be_3N_2 et au carbone ($>$ 1285°C) pour former le Be_2C.

Le béryllium est attaqué assez facilement par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, lentement par l'acide azotique dilué mais pas du tout par l'acide azotique concentré. Il réagit au fluor à la température ambiante, et aux autres halogènes, HCl(g), HF(g) et CO_2, à des températures élevées, mais il ne réagit pas à l'hydrogène à aucune température. Le métal est résistant à l'eau et à la vapeur d'eau jusqu'à 300°C.

Comportement métallurgique[9, 14-21]

L'un des principaux obstacles qui s'opposent à une plus large utilisation du béryllium est sa fragilité intrinsèque, due essentiellement à son caractère anisotropique. Quand le béryllium est travaillé, il fait preuve de bonnes propriétés uniaxiales dans la direction du travail, mais d'une réduction de sa résistance et de sa ductilité perpendiculairement à la direction du travail[15]. Ces dernières années, de grands progrès ont été réalisés dans le sens d'une solution à ce problème et l'attention s'est tout particulièrement portée sur la texture, les dimensions des grains, la pureté et les alliages[15-19].

En réduisant la teneur en oxygène à moins de 0,3 pour 100 de BeO en poids et en éliminant toutes inclusions non métalliques, on a pu travailler directement des lingots sans passer par les étapes intermédiaires de la métallurgie des poudres. On a fabriqué ainsi des plaques dont l'épaisseur ne dépassait pas 0,125 mm[16] et des fils d'un diamètre de 0,05 mm[17]. Certaines propriétés mécaniques du fil sont indiquées au tableau II. Ces nouvelles techniques ont permis de ramener le prix de revient du fil de béryllium de 0,125 mm de 10 dollars le mètre à 0,50 dollar le mètre, c'est-à-dire que le prix initial a été divisé par vingt[17].

TABLEAU II. PROPRIETES MECANIQUES DE DIFFERENTES FORMES DE BERYLLIUM ET D'ALLIAGES A BASE DE BERYLLIUM[9, 17, 19]

Alliage ou métal	Condition	Limite élastique (kg/mm^2)	Résistance à la rupture (kg/mm^2)	Allongement (%)
Be pur	Poudre agglomérée à chaud sous vide	19-27	23-36	1-3,5
	Poudre agglomérée par roulage	28-42	42-63	10-40
Fil de Be [0,125 mm (0,005in)]	tel qu'étiré	62	77	2
	Complètement recuit	30	44	8
Be-36Al	-	26-42	37-49	-
Be-43Al	-	23-39	31-45	-

Des impuretés métalliques courantes, telles qu'aluminium, silicium, fer et nickel, ont des effets nuisibles sur la ductilité du béryllium. En ramenant la proportion de ces impuretés à moins de 20 parties par million, on peut améliorer sensiblement la ductilité[20].

Des alliages composés de 38 pour 100 d'Al en poids et 62 pour 100 de Be (appelé Lockalloy dans le commerce) et de 43 pour 100 d'Al et 57 pour 100 de Be offrent une bonne combinaison des propriétés les plus recherchées

du béryllium avec une ductilité et une malléabilité améliorées. Ces alliages pourraient servir d'intermédiaires entre le magnésium et l'aluminium qui ont une faible résistance mais une grande ductilité et le titane et le béryllium qui ont une grande résistance mais une faible ductilité[18, 19]. On trouvera au tableau II certaines des propriétés de ces alliages en même temps que celles du béryllium pur.

Le béryllium peut être mis en forme par extrusion, forgeage, laminage et emboutissage hydrostatique. Ces opérations s'effectuent en général à des températures de 800 à 1100°C. Il peut être uni à d'autres métaux par brasage, soudage, placage électrolytique et recouvrement[9, 14].

Le béryllium est un agent important pour les alliages. Ajouté à du cuivre ou du nickel, il constitue des alliages qui peuvent subir les traitements thermiques et être façonnés facilement en formes utilisables, pour être ensuite trempés et renforcés. On ajoute du béryllium à des alliages à base d'aluminium et de magnésium pour affiner le grain et accroître la résistance à l'oxydation. Ajouté au titane, le béryllium joue le rôle d'agent de précipitation durcissant dans les alliages α-Ti et réduit le taux d'oxydation d'un tiers à 425°C et de moitié à 540°C. Herchenroeder[21] a fait observer récemment qu'une petite quantité de béryllium (0,8 pour 100 en poids représente la proportion optimale et critique) constitue un ingrédient important dans un superalliage à haute température à base de fer contenant du chrome (20,5 pour 100), du nickel (13 pour 100) et du cobalt (12 pour 100). L'addition de béryllium porte la résistance à la rupture de l'alliage de 100 kg/mm^2 à 154 kg/mm^2.

Les alliages béryllium-cuivre sont parmi les matériaux les plus importants dont on dispose à l'heure actuelle. Ils résistent à la fatigue et à la corrosion; font preuve d'une dureté, d'une résistance et d'une conductivité électrique excellentes pour une gamme de températures très étendue; sont facilement façonnables à l'état malléable; et peuvent être soumis aux traitements thermiques pour atteindre une résistance et une dureté maximales. La figure 1 montre la partie riche en cuivre du système béryllium - cuivre.

La proportion utile de béryllium ajouté varie de 0,5 à 2 pour 100 en poids. Comme l'indique la figure 1, on peut obtenir tous les alliages sous une forme malléable et façonnable en les traitant à la température de 790°C et en les trempant rapidement dans l'eau. On effectue le vieillissement à 315°C pendant des périodes de durées variables pour obtenir une dureté et une résistance optimales. La variation de la dureté et de la conductivité électrique en fonction de la concentration du béryllium est indiquée au tableau III. Ces alliages peuvent être destinés à un grand nombre d'usages : ressorts, soufflets, contacts électriques, interrupteurs, outils ne produisantg pas d'étincelles et dispositifs non magnétiques à haute pression.

Principaux composés[3,9,13,14,22,23]

L'oxyde de béryllium, BeO, est, parmi les composés du béryllium, celui qui a le rôle le plus important dans la technique moderne, le métal pur venant seul avant lui. Le fluorure et le chlorure de béryllium tirent leur importance du fait qu'ils sont utilisés pour la préparation du métal. Les béryllures métalliques de transition, T_2Be_{17}, TBe_{12} et TBe_{13}, où T = Zr, Hf, Mo, Ta et Nb semblent offrir des promesses en raison de leur résistance aux hautes températures, de leur faible densité, de leur résistance à l'oxydation jusqu'à 1600°C et de leur bonne résistance aux chocs thermiques[23].

Les propriétés physiques de l'oxyde de béryllium sont indiquées au tableau IV. Les plus utiles sont les suivantes : point de fusion élevé, faible densité, grande conductivité thermique, haute résistivité électrique, chaleur de formation élevée, et bonnes propriétés élastiques et mécaniques. En raison de sa conductivité thermique élevée, le BeO est un isolant thermique moins bon qu'un grand nombre d'autres oxydes de céramique. Sa haute température de formation permet au BeO d'être compatible avec un grand nombre de métaux à des températures élevées. Son caractère réfractaire et stable, associé à une faible section efficace de captation fait de cette substance une matière idéale pour la construction de réacteurs nucléaires à haute température. Il peut également être employé comme isolant électrique à haute température, comme matériau pour creusets et pour les ogives de véhicules spatiaux permettant le retour dans l'atmosphère.

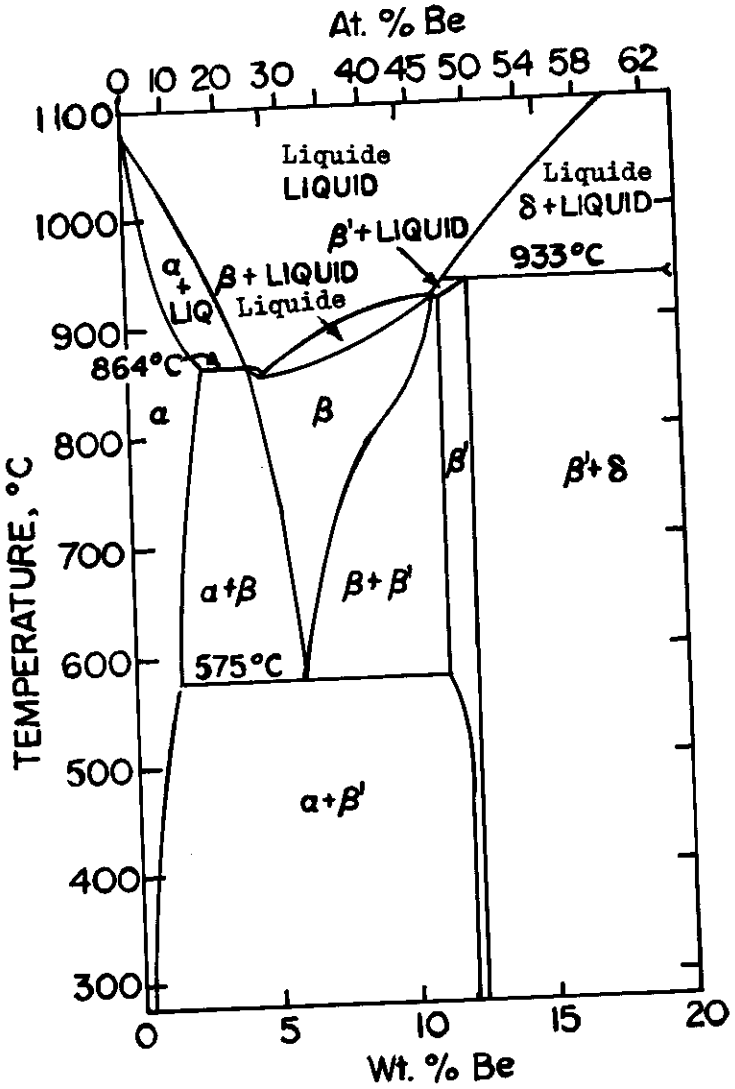


Fig. 1. Copper-rich end of the copper-beryllium system

Fig. 1. La partie riche en cuivre du système cuivre-béryllium

068-40

TABLEAU III. PROPRIETES DES ALLIAGES DE BERYLLIUM ET DE CUIVRE

Composition (% de Be en poids)	Dureté et résistance	Conductivité électrique
0,5 + Ag	Modérée	Très élevée
0,5	Modérée	Elevée
1,6 - 1,8	Bonne	Bonne
2,0	Maximale	Moyenne

Sa constante diélectrique élevée, jointe à de bonnes propriétés réfractaires (stabilité aux hautes températures, résistance aux chocs thermiques, stabilité chimique et propriétés mécaniques), permet d'utiliser le BeO dans les carters profilés d'aérien de radar isolés, dans les filtres de guides d'ondes et dans les tubes à vide à grande puissance.

L'un des principaux obstacles qui s'opposent à un usage élargi du BeO c'est que la vapeur d'eau peut amener la formation d'hydrate de béryllium. Il doit, pour cette raison, être utilisé en milieu sec.

Sa stabilité chimique par rapport à la plupart des métaux, sa résistivité électrique élevée et ses bonnes propriétés mécaniques font que le BeO est utilisé pour disperser les particules fines dans le cuivre. Le béryllia n'a que peu d'effet sur la conductivité électrique, mais accroît considérablement la résistance, la ductilité et la résistance au fluage à hautes températures (875°C)[25].

TABLEAU IV. PROPRIETES PHYSIQUES DU BeO A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATION CONTRAIRE[14, 24, 26, 27]

Propriété	Valeur
Paramètre du réseau (Å) (type ZnS, hex)	a = 2,698
	c = 4,377
Masse volumique (g/cm^3)	3,010
Point de fusion (°C)	2570
Chaleur de fusion (kcal/mole)	17,0
Point d'ébullition (°C)	4260
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/mole)	152
Capacité calorifique, C_p (cal/g mole)	6,0
Chaleur de formation (kcal/mole)	-149,0
Résistivité électrique à 1000°C (ohm-cm)	$8,0 \times 10^7$
Conductivité thermique à 200°C (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,190
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6	5,5
Compressibilité (cm^2/deg) x 10^7	2,6
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	3,9
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,5
Coefficient de Poisson	0,34
Dureté, Knoop (kg/mm^2)	1200
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	9,8 a/

a/ On a obtenu des résistances à la rupture allant jusqu'à 1410 kg/mm^2 pour des chercheurs en BeO.

Matériaux composés[17, 28, 29]

Bien que les avantages des matériaux composés soient connus depuis longtemps, ce n'est que ces dernières années que, grâce à l'amélioration des techniques, on a obtenu en combinant deux ou plusieurs substances des propriétés supérieures à celles d'un seul métal. L'un des matériaux composés récemment mis au point est une matrice renforcée de fibres. En raison de leurs remarquables propriétés mécaniques et physiques, le béryllium et le BeO sont l'un et l'autre considérés comme des fibres. L'association de fil de béryllium à de l'aluminium, à des alliages d'aluminium et de titane, d'aluminium, d'argent et de germanium, à du nickel, à de l'argent, à de l'acier inoxydable et à des matrices de titane, ainsi que de fibres de BeO à une matrice de verre ont permis d'obtenir des matériaux composés renforcés par des fibres[17, 28].

Un autre type de matériau composé actuellement à l'étude est l'alliage eutectique. Grâce à des techniques de refroidissement appropriées, on peut congeler le mélange eutectique de façon que les structures lamellaires des deux phases de solidification soient parallèles l'une à l'autre tout le long du lingot. Les alliages de Be-Ni-B dans lesquels Be et Ni-B forment les deux phases de solidification constituent des matériaux combinés au béryllium particulièrement utiles[28].

Le revêtement ou le recouvrement d'une matière par une seconde substance est une forme ancienne et bien connue de matériau composé. Cette technique permet de protéger une matière de base au moyen d'un métal ou d'un oxyde superficiel. En général, ce procédé de revêtement ou de recouvrement s'effectue par électrolyse, par dépôt de vapeur ou par recouvrement explosif. Cependant, au milieu de 1967, la General Electric Company a annoncé la découverte d'un nouveau procédé[29] appelé "metalliding". Il consiste à déposer par électrolyse une matière de revêtement (anode) telle que le béryllium sur une cathode constituée par un métal commun. Mais ce procédé électrolytique s'effectuant à une température de 600 à 1200°C dans un bain de fluorure fondu, le béryllium, ou métal anode, se diffuse dans le métal commun pour former un revêtement.

On peut également utiliser deux ou plusieurs métaux en anode pour constituer des revêtements multiples. La technique du "metalliding" est extrêmement prometteuse puisqu'elle est peut-être la seule qui permette de former des revêtements de béryllium, de germanium, d'hafnium, de terres rares, de titanium et de zirconium sur des métaux supports comme le cobalt, le cuivre, le fer, le molybdène, le nickel, le niobium, le tantale, le titane et le tungstène[29].

Applications

On trouvera au tableau V une longue liste des applications et des usages du métal de béryllium, des alliages de béryllium et de cuivre et du béryllia. Pour les deux premières catégories, les usages sont subdivisés en domaines plus restreints.

L'étude de cette liste révèle le large usage qui est fait du béryllium, sous une forme ou sous une autre, dans la technique moderne, en général dans les domaines prestigieux de la navigation spatiale, de l'électronique et de l'énergie nucléaire.

Toxicité[14, 22]

Le caractère toxique du béryllium, notamment des composés facilement solubles, est connu depuis de nombreuses années et le problème a été en grande partie résolu. Des mesures de précaution rigoureuses ont permis d'éliminer presque entièrement les maladies professionnelles causées par le béryllium. La plupart des produits définitifs se présentant sous une forme non soluble, les dangers sont insignifiants. On adopte dans l'industrie de transformation et d'usinage du béryllium les mesures de protection suivantes : dispositifs centraux de filtrage de l'air, locaux spéciaux pour les opérations de broyage et d'usinage et systèmes pneumatiques normalisés. Un examen médical complet et régulier des ouvriers fait partie intégrante du dispositif de sécurité.

TABLEAU V. APPLICATION DES METAUX, ALLIAGES ET COMPOSES DE BERYLLIUM

A. BERYLLIUM ET ALLIAGES A BASE DE BERYLLIUM

1. Industrie aérospatiale

écrans contre la chaleur
tubes porteurs
revêtements
antennes
gouvernails
freins
combustible en poudre pour rétrofusées
tables de montage cellules solaires

2. Instruments

éléments de gyroscope
accéléromètres
éléments des systèmes de guidage par inertie
miroirs et autres éléments d'optique
transformateurs cryogéniques

3. Industrie nucléaire

modérateur de neutrons
matériel de chemisage
containers pour sources d'énergie radio-actives (SNAP, par exemple)[a]

4. Hautes températures

éléments de turbines : pales, roues, axes
revêtements de métaux réfractaires, Mo et W

5. Agent d'alliage

alliages à base d'aluminium
alliages à base de magnésium
alliages à base de titane
superalliages

6. Divers

filtres pour rayons X et gamma et particules subatomiques,
matériaux composés

B. ALLIAGES DE BERYLLIUM ET DE CUIVRE

1. Industrie électrique

contacts
électrodes de soudure par points
éléments d'interrupteurs
interrupteurs de circuits
curseurs
bornes porteuses de courant
antennes pliantes pour véhicules spatiaux
connecteurs électroniques
douilles de fusible
électrodes pour soudage par résistance

2. Grande résistance

outils ne produisant pas d'étincelles
outils et éléments non magnétiques
ressorts
tubage bourdon (manomètre)
soufflets
diaphragmes
éléments de moteurs d'aéronefs
moules pour matières plastiques
hélices, éléments de pompes et de vannes pour la marine
engrenages
coussinets
cales
moulages de précision

TABLEAU V. (suite)

	rouleaux
	carter de roulement à bille
	fermetures (verrous, etc.)
	rondelles de sûreté
	entrées des souffleries hypersoniques
	carters immergés
C. ALLIAGES DE BERYLLIUM ET DE NICKEL	
aiguilles hypodermiques	matrices pour outils de forage à diamants
instruments chirurgicaux	éléments de pompes à carburant
éléments de machines de bureau	interrupteurs
matrices	ressorts
diaphragmes	soufflets
clapets sensibles	
D. OXYDE DE BERYLLIUM	
piles nucléaires	isolateurs électriques
noyaux pour fours	bougies d'allumage
creusets	dispersant dans le Cu pour applications électriques
revêtement de protection pour métaux réfractaires	lampes fluorescentes
fibres de verre	filtres de guides d'ondes
matériaux composés	éléments diélectriques à faibles pertes

a/ SNAP = énergie nucléaire auxiliaire du système.

Conclusion

Nous avons présenté un bref exposé des propriétés du béryllium et de certains de ses alliages et de ses composés en insistant particulièrement sur l'utilisation de ces matériaux. Il est impossible d'entrer ici dans le détail des techniques, aussi avons-nous cité dans le texte plusieurs références auxquelles le lecteur pourra se reporter pour un complément d'information. A ces références, nous avons ajouté trois volumes (30, 31 et 32). Ils se rapportent à une série de conférences faites en 1963 sur le béryllium et ses propriétés et applications[30] et à des conférences internationales sur la métallurgie du béryllium tenues à Philadelphie en 1964[31] et à Grenoble en 1965[32]. Ces trois ouvrages contiennent des renseignements très détaillés sur la technique et la métallurgie du béryllium.

Références

1. A. E. Cameron and E. Wichers, J. Am. Chem. Soc. 84, 4175 (1962).

2. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275(1964).

3. W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).

5. J. A. Martin and A. Moore, J. Less-Common Metals 1, 85 (1959).

6. K. A. Gschneidner,Jr., estimated value, based on method proposed by D.H. Dennison, K.A. Gschneidner, Jr. and A.H. Danne, J. Chem. Phys. 44. 4278 (1966).

7. R.B. Holder, R. Speiser and H.L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 70, 3897 (1948).

8. C.J. Smithells, Metals Reference Book, 3rd Ed., Butterworths, Washington (1962).

9. A. R. Kaufmann, p. 1198 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman ed., American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

10. G.T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).

11. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1965).

12. G.H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D.E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

13. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Ed., p. E-61, R.C. Weast, ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland (1965).

14. B.R.F. Kjellgren, p. 32 in Rare Metals Handbook, 2nd Ed., C.A. Hampel, ed. Reinhold Publishing Corp., New York (1961).

15. S. Gelles, V. Nerses and J. Siergiej, J. Metals 15, 343 (1963).

16. Anonymous, J. Metals 17, 691 (1965).

17. N.P. Pinto and J. P. Denny, Metal Progress 91, [6] 107 (1967).

18. J.A. Van Hamersveld, T.S. Svendsen and W.C. Hayes, Metal Progress 91, [2], 91 (1967).

19. J.B. Rittenhouse and J.B. Singletary, Metal Progress 89, [2], 57 (1966).

20. C.R. Weymueller, Metal Progress 88, [3] 57 (1966).

21. R.B. Herchenroeder, J. Metals 18, [1], 33 (1966).

22. L.S. Busch, "Beryllium" in Encyclopedia of the Chemical Elements, C.A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (to be published, 1968).

23. E.G. Kendall, p. 143 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove and W.C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

24. A.J. Rothman, p. 107 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove and W.C. Riley, ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

25. A. S. McDonald, Metal Progress 89, [4], 70 (1966).

26. J.F. Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth, Section 5. 4. 2 in Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, Amer. Ceramic Soc., Columbus, Ohio (1966).

27. J.I. Slaughter, p. 218 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

28. T. Vasilos and E.G. Wolff, J. Metals 18, 583 (1966).

29. Anonymous, Chem. Eng. News 45, [28], 50 (1967).

30. H.H. Hausner, ed., Beryllium, Its Metallurgy and Properties, University of California Press, Berkeley (1965).

31. L.M. Schetky and H.A. Johnson, eds. Beryllium Technology, Vol. 1 and 2, Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York (1966).

32. Conférence internationale sur la métallurgie du béryllium, Grenoble, 1965, Presses universitaires de France, Paris (1966).

CHAPITRE 2. CESIUM

Introduction

Le césium est un métal original caractérisé par de basses températures de fusion et d'ébullition, un faible potentiel d'ionisation, une masse et un volume importants et une résistance médiocre ou nulle. Ces propriétés limitent la gamme de ses applications, mais elles permettent certains usages intéressants dans la technique moderne, et en permettront d'autres dans l'avenir.

La structure électronique du césium explique les propriétés de ce métal. Il possède un électron $6\underline{s}^1$ au-delà du noyau gazeux Xe. Etant donné qu'il y a 54 électrons intérieurs, qui protègent la charge nucléaire et provoquent la large distance entre l'électron extérieur et le noyau, l'attraction électrostatique entre le noyau et l'électron extérieur $6\underline{s}^1$ est faible. C'est la raison pour laquelle l'atome de césium est facilement ionisé et la valence métallique est faible, ce qui explique d'autre part les faibles températures de fusion et d'ébullition et le manque de résistance.

Propriétés physiques[1-12]

Les propriétés physiques du césium sont résumées au tableau VI. Le volume atomique (ainsi que le rayon) est le plus important parmi ceux des métaux qui se présentent à l'état naturel. Le césium a donc une utilité restreinte comme agent d'alliage, car il est peu probable qu'il formera des alliages en solution solide et en constituera vraisemblablement un grand nombre de liquides non miscibles[1/].

1/ La chaleur latente de sublimation est également une quantité importante lorsqu'il s'agit de déterminer dans quelle mesure un liquide n'est pas miscible. Mais étant beaucoup plus faible dans le cas du césium que pour la plupart des métaux, elle est inséparable du large volume car le paramètre déterminant est le rapport entre la chaleur de sublimation et le volume atomique, qui est de 5 à 10 fois plus faible pour le césium que pour les métaux normaux.

TABLEAU VI. PROPRIETES PHYSIQUES DU CESIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE SAUF INDICATION CONTRAIRE

Propriétés		Valeur	Référence
Numéro atomique		55	-
Poids atomique (^{12}C = 12,00)		132,905	1
Volume atomique (cc/mole)		69,19	2
Paramètre du réseau (Å) (bcc at-100°C)		6,079	3
Masse volumique (g/cm^3)		1,921	-
Rayon métallique (IC=12)[a] (Å)		2,731	4
Point de fusion (°C)		28,6	2
Chaleur de fusion (kcal/g at)		0,506	2
Tension de vapeur	A	3726	5
$\log P_{torr} = -A/T+B$	B	6,85	5
(intervalle de température °C)		400-925	5
Point d'ébullition (°C)		666	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/g at)		18,84	2
Capacité calorifique C_p (cal/g at-deg)		7,65	2
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/g at-deg^2) x 10^4		8,48	2
Température de Debye (°K)		43	2
Susceptibilité magnétique (emu/mole) x 10^6		-29	6
Résistivité électrique (μ ohm-cm)		20	7,8
Coefficient de Hall (volt-cm/amp-Oe) x 10^{12}		-7,8	9
Potentiel d'ionisation (eV)			
I		3,893	10
II		25,1	10
Fonction travail (eV)		1,89	11
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)		0,044[b]	12
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6		97	2
Constante de Grüneisen		1,49	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7		483,3	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^6		(0,0179)	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}		(0,0066)	2
Coefficient de Poisson		(0,356)	2
Section efficace nucléaire (barns)		29	12

a/ IC = Indice de coordination. b/ Liquide au point de fusion.

Après ceux du mercure, les points de fusion et d'ébullition du césium sont les plus bas pour les métaux qui se présentent à l'état naturel[1/]. Le fait qu'il fond à peine au-dessus de la température ambiante ne permet pas de l'utiliser dans la métallurgie courante, mais il explique en partie son utilisation dans les convertisseurs d'énergie thermionique, en magnétohydrodynamique et pour la propulsion des ions. Le faible niveau du potentiel d'ionisation et de la densité est également essentiel pour ces usages.

Le potentiel d'ionisation et la fonction travail sont de loin les plus bas pour les éléments qui se présentent à l'état naturel. Nous avons noté plus haut l'importance du premier dans la technique moderne et celle de la seconde permet l'utilisation du césium dans les dispositifs photo-électriques.

Propriétés chimiques[12-14]

Le césium est l'élément le plus électropositif de la classification périodique et est extrêmement réactif. Il réagit de façon explosive au phosphore et au soufre élémentaires et vigoureusement à l'oxygène et aux halogènes. Le césium se combine avec l'oxygène pour former divers oxydes, peroxydes ou superoxydes. Il réagit sur l'eau pour libérer de l'hydrogène qui s'enflamme immédiatement. Lorsque le césium entre en contact avec de l'hydrogène ou de l'azote il y a formation d'un hydrure, CsH, ou d'un azide, CsN_3. Le césium réagit sur la plupart des verres qui déplacent le silicium élémentaire. Etant donné son caractère réactif, on doit prendre des précautions toutes particulières pour son maniement; il convient d'utiliser des boîtes à gants remplies d'hélium sec ou d'argon et des récipients de conservation spéciaux en verre ou en acier inoxydable. Le caractère réactif du césium permet de l'utiliser comme getter dans les tubes radio à vide.

Un grand nombre de sels de césium sont corrosifs et hygroscopiques et on ne doit les manier qu'avec précaution.

1/ Le point d'ébullition de l'arsenic est plus bas que celui du césium, mais l'arsenic est considéré comme un semi-métal.

Principaux composés[12-14]

Du point de vue technique, les haloïdes sont les composés du césium les plus importants. Le CsCl tire son importance du fait qu'il constitue le sel primaire nécessaire à la préparation d'autres composés du césium. Il est parfois utilisé en chimie analytique pour détecter l'aluminium, le chrome et le gallium. L'iodure, dopé avec du thallium, est utilisé comme compteur à scintillations pour détecter les radiations. Il est également utilisé comme filtre à infrarouges et à infrarouges supérieurs car il est transparent aux radiations de 24 à 50 μ. On l'emploie comme dopant dans les écrans et tubes luminescents au ZnS. Le CsBr peut aussi être utilisé comme filtre pour les radiations infrarouges, mais sa limite supérieure (38 μ) est beaucoup plus basse que celle de l'iodure.

On a pensé que le borohydrure de césium, $CsBH_4$, en raison de sa chaleur de formation élevée, pourrait être utilisé comme combustible solide pour les fusées. L'hydrure de césium, qui est un réducteur puissant, a été employé pour catalyser des réactions de condensation et de polymérisation.

Applications[12-17]

On trouvera au tableau VII une liste complète des applications du césium métal et de ses composés. Les aspects scientifiques et techniques de certaines des applications les plus importantes ou les plus récentes et les plus prometteuses sont brièvement exposés ci-dessous.

TABLEAU VII. APPLICATIONS DU CESIUM METAL ET DE SES COMPOSES

Césium

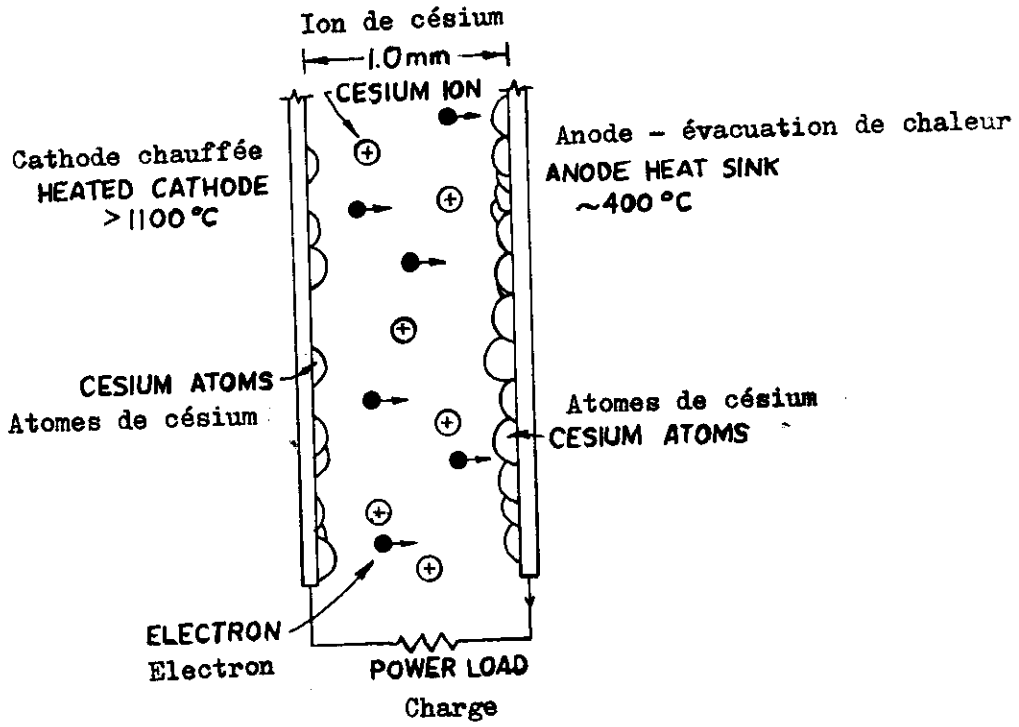
tubes photoélectriques
tubes photomultiplicateurs
spectrophotomètres
dispositifs de détection des rayons infrarouges
getters
revêtements sur tungstène destinés à abaisser la fonction de travail
dispositifs de conversion de l'énergie thermionique
dispositifs magnétohydrodynamiques
moteurs à propulsion ionique

Composés de césium

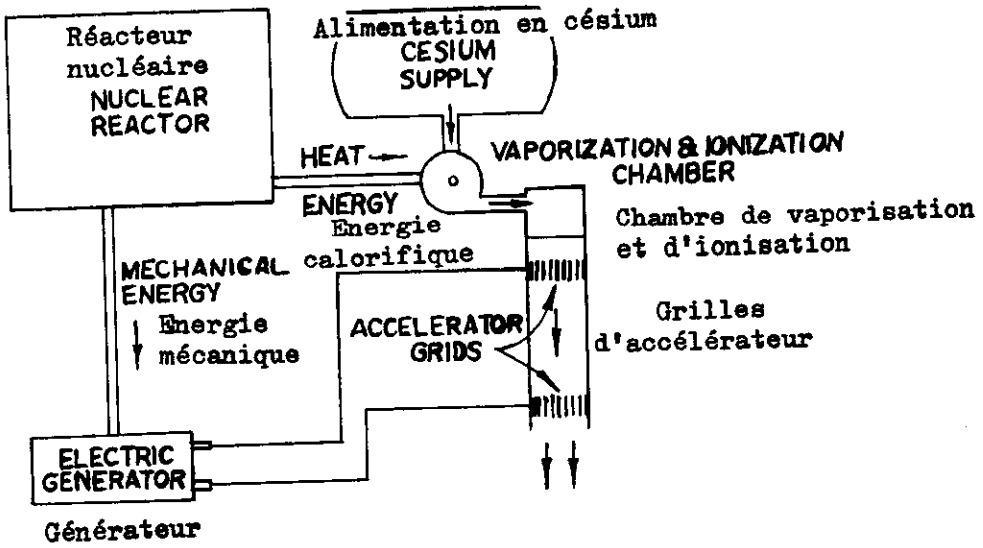
filtres transparents pour radiations infrarouges
compteurs à scintillations
dopants pour écrans et tubes luminescents
propergols solides pour fusées
matières ferro-électriques
matières piézo-électriques
semi-conducteurs
sédatifs médicaux et traitement de l'épilepsie
réacteur en chimie analytique
catalyseur
électrolyte pour batteries d'accumulateurs
étalon de temps atomique
enduits pour verre et céramique
émaux pour porcelaine

La faible fonction travail du césium permet l'émission de photo-électrons lorsque des radiations visibles ou infrarouges frappent sa surface, ce qui le rend utilisable dans des cellules photo-électriques. Les photo-électrons émis provoquent l'établissement d'un courant lorsque la cellule est rattachée à un circuit externe. En contrôlant la production électrique, on peut faire remplir à la cellule photo-électrique un certain nombre de fonctions utiles qui sont mises à profit dans des dispositifs de détection des infrarouges, des spectrophotomètres, des dispositifs sensibles à la lumière, des photomultiplicateurs, etc. Les combinaisons les plus importantes sont les pellicules superposées de Cs-CsO-Ag qui sont sensibles à la lumière visible et un alliage d'antimoine et de césium de la stoéchiométrie Cs_3Sb qui est sensible aux radiations infrarouges.

La figure 2a) facilite l'explication du principe de la diode thermionique au césium. La diode comprend une cathode chauffée et une anode placées à une distance de 1,0 mm ou moins. L'anode doit être froide puisqu'elle reçoit la chaleur dégagée par la cathode et la chaleur provoquée par le bombardement électronique. Le césium remplit deux fonctions : d'une part, il abaisse la fonction travail de la cathode et d'autre part, réduit la charge spatiale entre l'anode et la cathode grâce à la formation d'ions de césium positifs. Les électrons peuvent jouer un rôle utile si l'on relie l'anode à la cathode à un circuit extérieur. Le rendement du convertisseur thermionique augmente quand la différence de température entre l'anode et la cathode augmente. La cathode peut être chauffée dans l'espace par des miroirs solaires. On envisage d'utiliser des diodes de césium dans les piles nucléaires, ce qui pourrait constituer un moyen plus efficace de produire de l'énergie électrique à partir des piles. On a signalé des diodes de césium capables de produire 100 watts.



(a)



(b)

Fig. 2a) Cesium thermionic converter diode. b) Cesium-ion propulsion engine.

Fig. 2 a) Diode de commutation au césium **b) Moteur de propulsion à ions de césium**

Le moteur de propulsion à ions est illustré schématiquement à la figure 2b). Une pile nucléaire fournit l'énergie mécanique et thermique. La chaleur est utilisée pour vaporiser du césium qui s'ionise lorsqu'il rencontre une surface de tungstène à 1100°C. Ces ions sont ensuite accélérés à 480.000 km/h par un champ à haute tension. La perte d'ions positifs provoque une charge négative qui doit être neutralisée. L'énergie mécanique provenant de la pile est utilisée pour entraîner une génératrice qui fournit le potentiel à la grille de l'accélérateur et l'énergie électrique nécessaire pour chauffer la surface de tungstène utilisée pour ioniser les atomes de césium. Les moteurs à ions sont capables d'impulsions spécifiques élevées atteignant 20.000 sec mais ont un rapport poussée/poids très faible (10^{-5} environ). Ce chiffre est à rapprocher des impulsions spécifiques de 100 à 1000 sec et de rapports poussée/poids de 1 à 10 qui caractérisent les fusées chimiques. Les moteurs à ions de césium, en raison de leurs faibles rapports poussée/poids ne peuvent être utilisés pour accélérer les véhicules spatiaux qu'une fois ceux-ci installés sur leur orbite ou libérés du champ de la gravitation terrestre. Ils sont particulièrement utiles pour les sondes interplanétaires voyageant pendant longtemps.

Le césium joue un rôle essentiel dans les méthodes magnétohydrodynamiques de production d'électricité. Un plasma (gaz ionisé à haute température) est envoyé perpendiculairement à travers un champ magnétique produisant un courant dans le plasma, de même qu'un courant est engendré dans des fils de cuivre lorsque ceux-ci traversent les lignes de flux magnétiques dans la génératrice électrique. La quantité d'énergie produite dépend de la rapidité et du degré d'ionisation du plasma et de la puissance du champ magnétique. On ajoute du césium au plasma pour intensifier l'ionisation et accroître ainsi la conductivité du gaz.

A la fin de 1967, l'horloge atomique au césium a été officiellement adoptée à la 13ème Conférence générale des poids et mesures, en remplacement de celle qui était fondée sur le mouvement de la terre[17]. L'horloge atomique se fonde sur la transition entre deux niveaux hyperfins (dans

un champ magnétique nul) de césium-133, seul isotope qui existe à l'état naturel. L'intervalle de temps d'une seconde est défini comme 9.192.631.770 périodes de radiation. Le choix du césium-133 dépendait en partie de son spin nucléaire non nul qui provoque des niveaux hyperfins, et du fait qu'il ne possède qu'un isotope existant à l'état naturel (d'autres isotopes, notamment ceux dont la masse nucléaire est proche de 133, limiteraient la précision de la mesure de la transition dans le césium-133).

Conclusion

A l'heure actuelle, on utilise quelques centaines de kilogrammes de césium par an. Si les propriétés les plus intéressantes de ce métal peuvent être utilisées pour la construction de certains matériels techniques très perfectionnés, tels que convertisseurs thermioniques et génératrices d'électricité magnétohydrodynamiques, la demande augmentera sensiblement. Il est évidemment nécessaire d'approfondir les recherches fondamentales et appliquées portant sur les propriétés du césium et sur les méthodes nouvelles ou améliorées permettant de produire et de purifier le métal et ses composés. Si des progrès peuvent être accomplis dans ces domaines, des perspectives brillantes s'offriront au césium.

Références

1. A. E. Cameron and E. Wichers, J. Am. Chem. Soc. 84, 4175 (1962).

2. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275 (1964).

3. W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).

5. C. F. Bonilla, D.L. Sawhney and M.M. Makansi, Trans. ASM 55, 877 (1962); and J. Bohdansky and H.E.J. Schins, J. Phys. Chem. 71, 215 (1967).

6. C. H. Smithells, Metals Reference Book, 3rd Ed., Butterworths, Washington (1962).

7. J.W. Vogt, p. 1200 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman editor, American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

8. G. T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).

9. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1965).

10. G. H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D.E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

11. G.F. Rouse, p. 9-146 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D. E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

12. C.A. Hampel, p. 434 in Rare Metals Handbook, 2nd Ed., C.A. Hampel, ed., Reinnold Publishing Co., New York (1961).

13. F.M. Perel'man, Rubidium and Caesium, Pergamon Press, London (1965).

14. C.E. Mosheim, "Cesium" in Encyclopedia of the Chemical Elements, C. A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (to be published, 1968).

15. R.A. Barney, E.G. Kendall and J.E. Hove, p. 338 i, Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove and W.C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

16. A.J. Rothman, p. 306 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove and W.C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

17. Anonymous, Chem. & Eng. News 45, [48], 51 (1967).

CHAPITRE 3. GERMANIUM

Introduction

Comme dans le cas des deux premiers éléments étudiés (le béryllium et le césium), le nombre total des électrons et, plus particulièrement, la configuration électronique externe, jouent un rôle extrêmement important dans la détermination des propriétés physiques, chimiques et métallurgiques du germanium, et par suite dans ses applications pratiques. L'atome de germanium possède 32 électrons, dont 18 font partie de l'atome d'argon qui constitue sa région centrale, dix occupent le niveau 3d et les quatre autres occupent les niveaux périphériques 5s et 4p. A l'état fondamental (c'est-à-dire comme atome libre gazeux), chacun des niveaux périphériques est occupé par deux électrons, ce qui donne $5s^2$ et $4p^2$, mais, à l'état condensé, la configuration électronique externe est généralement $5s^1$, $4p^3$. Dans cette dernière configuration, les quatre électrons décrivent des orbites hybrides qui sont orientées dans l'espace de manière à former entre elles un angle de 109°, et qui sont dirigées vers les quatre sommets d'un tétraëdre. A l'état d'élément et dans un grand nombre de ses composés, le germanium établit avec les éléments les plus voisins des liaisons de covalence. Ces liaisons sont dirigées, de sorte que les électrons de liaison sont maintenus dans l'espace à des positions déterminées à la périphérie de l'atome de germanium. Les électrons ainsi maintenus ne contribuent pas, de ce fait, aux caractéristiques électroniques de conductibilité qui existent normalement dans un métal, si bien que la résistivité du germanium est approximativement 10^6 fois supérieure à celle des métaux. De plus, la relation entre la résistivité et la température est pour le germanium du signe contraire à ce qu'elle est pour les métaux. En raison de ses caractéristiques électriques ainsi que de certaines autres propriétés, le germanium n'est pas considéré comme un métal, mais comme un semi-conducteur.

Propriétés physiques[1-17]

Les propriétés physiques du germanium sont résumées dans le tableau VIII. Le point de fusion du germanium, ainsi que sa chaleur latente de sublimation,

sont nettement inférieurs à ceux de ses congénères ascendants, le silicium et le diamant, ce qui trahit la grande faiblesse de ses liaisons de covalence par rapport à celles de ces deux autres éléments. La force relative de leurs liaisons de covalence respectives explique également que le germanium soit, des trois éléments en cause, celui qui possède la plus faible discontinuité énergétique (voir plus loin).

La résistivité électrique indiquée dans le tableau VIII est celle du germanium de la plus grande pureté possible. Cependant, qu'il le soit de manière absolue ou théorique, le germanium pur ne présente guère d'intérêt du point de vue commercial. En revanche, lorsqu'il est additionné de très petites quantités d'impuretés diverses, ses caractéristiques électriques présentent une gamme étendue de variations et c'est ce germanium impur qui revêt une grande importance pour l'industrie électronique. Il convient d'exposer ici brièvement les phénomènes scientifiques qui sont à la base de cette utilisation.

Dans le germanium cristallin, la saturation des orbites de liaison sp^3 est déterminée par la liaison de covalence qui existe entre les atomes voisins. Chacun des quatre atomes de germanium qui entourent un atome central donné de cet élément partage une paire d'électrons avec cet atome central, dont les orbites de liaison, du fait de ce partage, sont entièrement saturées. Compte tenu de la disposition des bandes, il en résulte l'occupation complète de la bande de valence, dans laquelle aucun électron ne manque ou ne se trouve en excédent. La bande du niveau le plus élevé où des électrons soient ensuite admis est une bande anti-liaison, communément appelée bande de conductivité : l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence saturée à cette bande de conductivité est de 0,75eV. C'est ce que représente schématiquement la figure 3. Au zéro absolu, le germanium est un isolant puisque, d'une part, il n'y a ni électrons ni trous pour permettre le passage du courant, et que d'autre part, aucune énergie thermique n'est disponible pour exciter les électrons de valence et leur permettre d'atteindre la bande de conductivité (figure 3 a).

TABLEAU VIII. PROPRIETES PHYSIQUES DU GERMANIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE (SAUF INDICATION CONTRAIRE).

Propriété		Valeur	Réf.
Numéro atomique		32	-
Poids atomique (^{12}C=12,00)		72,59	1
Volume atomique (cc/mole)		13,64	2
Paramètre du réseau (Å) (rhomb)		5,6575	3
Masse volumique (g/cm^3)		5,322	-
Rayon métallique (IC=12)[a] (Å)		1,378	4
Point de fusion (°C)		936	2
Chaleur de fusion (mth/atg)		8,83	5
Tension de vapeur	A	19120	6
$\log P_{torr} = -A/T+B-C\ln T$	B	9,94	6
	C	0,437	6
(intervalle de température, en °C)		1240-1610	6
Point d'ébullition (°C)		2827	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/atg)		89,5	2
Capacité calorifique, C_p (cal/atg-deg)		5,58	5
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/atg-deg^2) x 10^4		0	2
Température de Debye (°K)		403	2
Susceptibilité magnétique (uem/mole) x 10^6		-8,7	7
Résistivité électrique (ohm/cm)		46	8
Température de passage à l'état supraconducteur (°K)		pellicules BT[b]	9
Coefficient de Hall (vol-cm/amp-Oe) x 10^{12}		très variable[c]	10
Potentiel d'ionisation (eV)			
I		7,88	11
II		15,93	11
III		34,07	12
IV		45,5	12
V		93,0	12

TABLEAU VIII. (suite)

Propriété	Valeur	Réf.
Conductivité calorifique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,14	8
Dilatation (°C^{-1}) x 10^6	5,75	2
Constante de Grüneisen	0,80	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	12,70	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,01	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,40	2
Coefficient de Poisson	0,27	2
Dureté Vickers (kg/mm^2)	400	13
Section efficace nucléaire (barns)	2,45	14

a/ "IC" signifie indice de coordination

b/ Observée seulement dans de minces pellicules déposées à basse température.

c/ Varie de plusieurs ordres de grandeur, ainsi qu'en signe; dépend dans une large mesure de la nature et de la quantité des impuretés.

Aux températures supérieures, l'énergie disponible est suffisante pour exciter quelques électrons et les faire passer dans cette bande. La bande de valence présente un trou positif pour chacun des électrons de la bande de conductivité (figure 3 b). Les trous comme les électrons participent à la conductibilité. Le nombre des électrons excités est proportionnel à :

$$\exp - \frac{\Delta E_{dis}}{kT} = \exp - \frac{8,7 \times 10^3}{T}$$

où ΔE_{dis} représente la valeur de la discontinuité énergétique et k est la constante de Boltzmann ($8,7 \times 10^3$ est égal au quotient de 0,75 eV par k).

L'influence des impuretés est illustrée aux figures 3c et 3d. Si l'on ajoute au germanium un élément de valence supérieure comme P, As, Sb ou Ti, un atome de cet élément étranger remplace un atome de germanium dans le réseau et quatre des cinq électrons de valence de cet élément participent aux liaisons de covalence avec les atomes de germanium voisins. L'électron en excédent est obligé d'entrer dans la bande de conductivité, puisque la bande de valence est saturée (figure 3c). Les électrons ainsi incorporés peuvent dès lors contribuer à la conductibilité. Les semi-conducteurs de cette catégorie ont reçu le nom de semi-conducteurs du type n, du fait que leur conductibilité est assurée par les particules négatives, c'est-à-dire les électrons. Si l'on ajoute au germanium un élément de valence inférieure (B, Al, Ga, In, Tl), trois seulement des électrons de l'atome étranger ainsi introduit contribuent à la liaison de covalence, de sorte qu'il en manque un dans une paire d'électrons, ce qui signifie qu'il existe un trou positif dans la bande de valence (figure 3d). Les semi-conducteurs de cette catégorie sont dits du type p parce que leur conductibilité est assurée par les trous positifs.

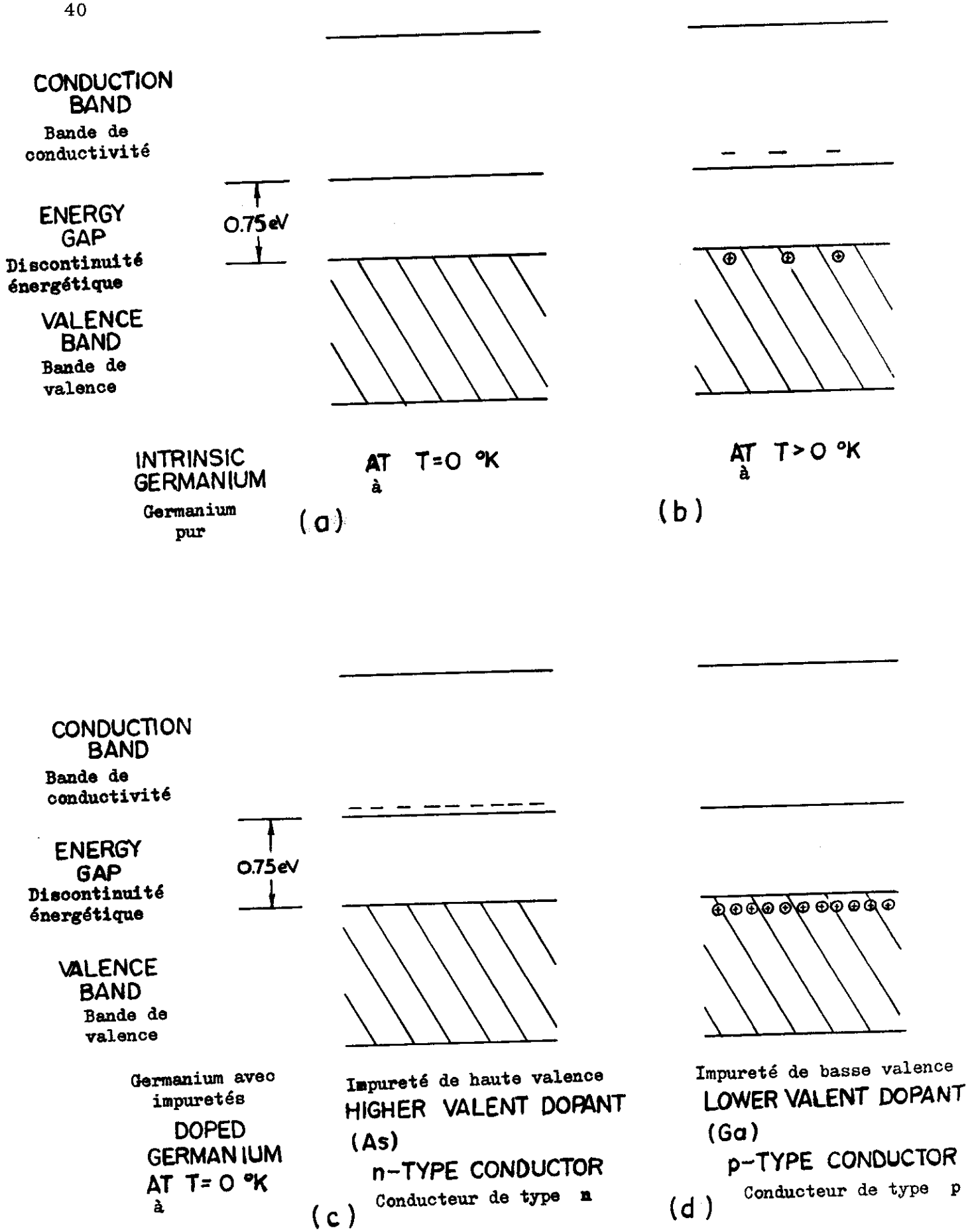


Fig. 3. The band structure of intrinsic and doped germanium.

Fig. 3. La structure de bande du germanium pur et du germanium avec impuretés.

La quantité d'impuretés ajoutée est de l'ordre 10^{-5} à 10^{-3} atomes pour 100. La nature et le nombre des atomes étrangers ont une grande influence sur les caractéristiques électriques comme la résistivité électrique et la relation entre cette résistivité et la température, ainsi que l'effet Hall qui peut être positif ou négatif et varier de plusieurs ordres de grandeur. C'est en raison de ces variations étendues de ses propriétés électriques que le germanium est utilisé en électronique pour la fabrication des diodes (redresseurs), des triodes (transistors), des thermomètres à résistance, des magnétomètres et des cellules photo-électriques.

Le germanium est une matière très dure et très fragile, ce qui correspond à ses caractéristiques de covalence. Sa fragilité enlève au germanium toute utilité métallurgique, ainsi qu'aux alliages à base de germanium. Il a néanmoins quelques applications comme additif à d'autres métaux.

Le germanium transmet les radiations infrarouges et entre de ce fait dans la composition des matériaux utilisés pour la fabrication de détecteurs de ces radiations ainsi que de "fenêtres" ou d'objectifs les laissant passer.

Propriétés chimiques[15-17]

A la température ambiante, le germanium est stable en présence de l'air, de l'eau et de l'oxygène. A 600°C, il s'oxyde très rapidement. En présence des halogènes, il réagit pour former le tétrahaloïdes.

Les acides chlorhydrique et sulfurique n'ont normalement aucun effet sur le germanium; cependant, à 100°C, l'acide sulfurique attaque lentement celui-ci. Le germanium se dissout facilement dans l'acide azotique, l'eau régale et les alcalis en fusion, mais il reste inerte en présence d'hydroxydes en solution aqueuse.

Caractéristiques métallurgiques[15-18]

Le germanium, en raison de sa nature fragile, ne présente aucune utilité comme élément de structure. Qui plus est, il est presque impossible d'obtenir du germanium sous forme de rubans, de fils, de tiges ou de profilés de laminage. D'ordinaire, on utilise le germanium sous forme

de cristaux distincts dont la croissance est obtenue par la méthode Czochralski* et qu'on taille ensuite à la forme souhaitée. On peut utiliser la méthode du dépôt électrolytique[15], celle du dépôt par vaporisation[17] ou celle de la "métallidation" (metalliding)**[18] pour former de minces couches adhérentes de germanium sur les métaux communs.

Le germanium a quelques applications comme élément d'alliage. On l'utilise pour empêcher la formation d'$UA1_4$ dans les cartouches actives blindées uranium-aluminium, car l'apparition de ce composé provoque de graves complications, telles que fissuration et désintégration. On a recours à de petites additions de germanium pour augmenter la dureté et la résistance mécanique du magnésium, de l'aluminium et du cuivre, ainsi que pour accroître la ductilité des alliages à base de béryllium qui contiennent de l'aluminium et de l'argent. On utilise pour la soudure et le brasage, dans certaines applications spéciales, des alliages de germanium et de fer, de nickel, d'or ou de nickel-chrome. L'alliage de germanium et d'or (dans le rapport de 12 et 88 pour 100 en poids) présente un intérêt particulier pour la soudure en dentisterie et en bijouterie, du fait qu'il fond à 356°C et conserve la couleur de l'or.

Principaux composés[16-17]

Du point de vue des applications techniques, les principaux composés du germanium sont le tétrachlorure $GeC1_4$, le bioxyde GeO_2 et les grenats synthétiques $M_3^{+2}M_2^{+3}(GeO_4)_3$. Le tétrachlorure est le plus important de ces composés, du fait que les procédés d'extraction et de purification font appel à lui pour la préparation du germanium d'une très grande pureté. Le bioxyde est important pour la fabrication des verres au germanium utilisés pour les "fenêtres" et lentilles à infrarouge, les objectifs photographiques grand angulaire et les objectifs de microscope. Cristallisé

---

* Cette méthode consiste à employer un germe cristallin qu'on place au contact de la surface du germanium en fusion; lorsque le cristal commence à grossir, on l'écarte du creuset. Le germanium contenu dans celui-ci est maintenu juste au-dessus de son point de fusion.

** Le terme américain "metallide" désigne un composé binaire d'un métal, d'ordinaire avec un autre métal (N.d.T.).

dans le système quadratique (à haute température), le bioxyde de germanium est très stable et, en couche mince, protège les semi-conducteurs au germanium des contaminants atmosphériques. Cristallisé dans le système hexagonal (à basse température), le bioxyde de germanium est soluble dans l'eau, de sorte qu'il est possible d'obtenir des surfaces de germanium exemptes d'oxyde, ce qui est très important pour certaines études scientifiques et techniques.

Les grenats au germanium sont utilisés pour leurs propriétés ferromagnétiques dans les appareils à ondes décimétriques.

Le germanium forme avec certains métaux des composés à haute température de fusion[19]. Ainsi, Zr_5Ge_3 fond à 2300°C; Ti_5Ge_3 fond à 2100°C, et Nb_5Ge_5 fond à 1900°C. Ces composés ne sont pas sans intérêt mais, comme ils s'oxydent spontanément aux températures supérieures à 1250°C, ils n'ont qu'une utilité limitée.

Applications[15-17]

Ce sont les propriétés de semi-conducteur du germanium qui ont eu la plus grande influence sur son utilisation commerciale. La découverte, en 1948, des possibilités d'utilisation des diodes au germanium pour le redressement du courant a ouvert aux applications de cet élément des perspectives entièrement nouvelles, et a finalement conduit à la mise au point des triodes ou transistors, des tétrodes et pentodes et de nombreux autres dispositifs semi-conducteurs.

Ces dispositifs, qui remplacent les tubes électroniques, présentent sur ceux-ci de nombreux avantages : faible consommation de courant, poids et encombrement réduits, robustesse, stabilité mécanique, longue durée d'utilisation et fonctionnement instantané. Ils présentent aussi certains inconvénients, tels que la nécessité d'un contrôle de qualité extrêmement rigide à la fabrication, et leur sensibilité aux variations de température et à l'humidité. Diverses applications du germanium sont énumérées au tableau IX.

Conclusions

Les perspectives demeurent excellentes pour le germanium qui sera, dans l'avenir prévisible, l'objet d'une demande croissante de l'industrie électronique. Aux Etats-Unis, presque tous les nouveaux postes de radio ou de télévision et électrophones à haute fidélité sont aujourd'hui dotés de circuits sans tubes électroniques (c'est-à-dire de circuits à transistors). Une grande partie des nouveaux appareils de mesure électroniques sont également construits avec des éléments à semi-conducteur au lieu de tubes électroniques. On peut prévoir que cette tendance se poursuivra et s'étendra au monde entier.

Le côté spectaculaire des multiples réalisations auxquelles le germanium et autres corps semi-conducteurs ont donné lieu ne doit pas faire perdre de vue un second et important aspect du rôle du germanium dans le domaine de la technique moderne. Les succès rencontrés par les dispositifs à semi-conducteur de germanium sont un hommage à la science théorique moderne qui, en permettant aux savants de prédire le comportement de ces dispositifs, a confirmé le bien-fondé des théories de la physique de l'état solide. De plus, l'extension des applications des semi-conducteurs de germanium a conduit à la purification de celui-ci par le procédé de la zone fondue, à la première observation directe des dislocations et à l'obtention de surfaces exemptes d'oxyde, toutes réalisations qui ont eu à leur tour de nombreuses applications techniques et scientifiques nouvelles. Peut-être la technique moderne doit-elle au germanium davantage pour ces autres réalisations que pour tous les dispositifs au germanium qui ont été fabriqués.

TABLEAUX IX. APPLICATIONS DU GERMANIUM

Utilisations comme semi-conducteur

- redresseurs
- diodes à effet photo-électrique
- extensomètres à résistance piézo-électrique
- résistances électriques
- thermomètres à résistance
- magnétomètres
- bolomètres
- compteurs de particules alpha

redresseurs
amplificateurs
oscillateurs

- appareils acoustiques individuels
- postes de radio et de télévision
- équipement de télécommunications
- calculatrices électroniques
- ordinateurs
- systèmes de guidage
- appareils de mesure électroniques (voltmètres, oscilloscopes, etc.)
- systèmes d'allumage pour moteurs d'automobiles

Applications diverses

- alliages pour soudure et brasure
- alliages dentaires
- élément d'alliage
- dispositifs ferromagnétiques à ondes décimétriques
- substances phosphorescentes pour lampes fluorescentes
- batteries d'accumulateurs au plomb et à l'acide (le germanium abaisse la résistance intérieure des éléments de batterie)

Références

1. A.E. Cameron et E. Wichers, Journal of American Chemical Society, 84, 4175 (1964).

2. K.A. Gshneidner, Jr., Solid State Physics, 16, 275 (1964).

3. W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. et J. Waber, U.S. Atomic Energy Commission Report LA-2345 rev. (à paraître vers 1968).

5. P. Sommelet et R.L. Orr, Journal of Chemical Engineering Data, 11, 64 (1966).

6. A.W. Searcy, Journal of American Chemical Society, 74, 4789 (1952).

7. C.J. Smithells, Metals Reference Book, 3ème édition, Butterworths, Washington (1962).

8. W.G. Pfann et C.D. Thurmond, p. 1205 du Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals; T. Lyman éditeur; American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

9. G.T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).

10. H.Y. Fan, Solid State Physics, 1, 283 (1955).

11. G.H. Dieke, p. 7-14 de l'American Institute of Physics Handbook, 2ème édition; D.E. Gray éditeur; Mc Graw-Hill Book Co., New York (1963).

12. Handbook of Chemistry and Physics, 46ème édition, p. E-61, R.C. Weast éditeur; The Chemical Rubber Co., Cleveland (1965).

13. E.M. Savitskii, Influence of Temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys, Stanford University Press, Stanford, Californie (1961).

14. J.A. Harvey et D.J. Hughes, p. 8-114 de l'American Institute of Physics Handbook, 2ème édition; D.E. Gray éditeur; Mc Graw-Hill Book Co., New York (1963).

15. H.R. Harner, p. 118 du Rare Metals Handbook; C.A. Hampel éditeur; Reinhold Publishing Corp., New York (1961).

16. Anonyme, Germanium, Germanium Information Center, Midwest Research Institute, Kansas City, Missouri (1964).

17. A.F. Witt et H.C. Gatos, "Germanium", dans Encyclopedia of the Chemical Elements; C.A. Hampel éditeur; Reinhold Publishing Corp., New York (à paraître en 1968).

18. Anonyme, Chemical and Engineering News, 45, [28], 50 (1967).

19. V. I. Bondarev et G.V. Samsonov, Académie des Sciences de l'Ukraine, U.R.S.S., Porosh. Metal. 1966. [6], 52; traduction anglaise : Soviet Powdr. Met. Metal Ceram. 1966, 473.

CHAPITRE 4. HAFNIUM

Introduction

Le hafnium n'a guère été utilisé commercialement, mais la situation d'ensemble s'améliore. Le hafnium est surtout utilisé dans le domaine de l'énergie nucléaire où sa section efficace élevée le rend très utile comme matériau pour barres de commande. En raison de son aptitude à absorber les neutrons et étant donné qu'on le trouve à l'état naturel en association avec le zirconium (comme $ZrSiO_4$ contenant de 2 à 5 % de HfO_2, en poids), le hafnium est un sous-produit de la production du zirconium qui est utilisé comme matériau à faible section efficace dans les réacteurs nucléaires.

Le hafnium est l'un des trois métaux qui font partie du groupe IV A de la classification périodique de Mendéléev et qui offrent un intérêt pour la présente Conférence. La configuration électronique externe de cet élément à l'état naturel est $6\underline{s}^2 5\underline{d}^2$. A l'état métallique, ces électrons externes occupent les bandes $6\underline{s}$ et $5\underline{d}$ avec environ deux électrons chacune. Le point de fusion, la chaleur de sublimation et le degré de résistance élevés correspondent à cette répartition des électrons. La stabilité chimique du hafnium est liée également à sa structure électronique. En raison de ses propriétés à température haute et son inertie chimique raisonnable, le hafnium offre un grand intérêt comme support métallique réfractaire ou comme élément d'alliage.

Propriétés physiques[1-12]

Le tableau X donne un aperçu succinct des propriétés physiques du hafnium. Son poids et sa densité atomiques élevés limitent l'utilité du hafnium et de ses alliages aux applications dans lesquelles le poids ne joue pas un rôle important. Le volume et le rayon atomiques sont légèrement inférieurs à ceux du métal directement apparenté, le zirconium (dont le volume atomique est de 4 pour 100 et les rayons de 1,3 pour 100). C'est le contraire de ce qui apparaît normalement dans la classification périodique

et c'est un résultat de la contraction des lanthanides (c'est-à-dire du remplissage du niveau intérieur 4f), qui se place juste avant le hafnium lorsque l'on traverse la sixième période de la classification périodique. Les dimensions analogues du zirconium et du hafnium expliquent pourquoi il est difficle de séparer ces éléments l'un de l'autre et expliquent également leur comportement chimique et physique identique.

TABLEAU X. PROPRIETES PHYSIQUES DU HAFNIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATION CONTRAIRE

Propriétés		Valeur	Réf.
Numéro atomique		72	-
Poids atomique (^{12}C=12,00)		178,49	1
Volume atomique (cc/mole)		13,45	2
Paramètre du réseau (Å) α (hcp)	a =	3,1946	3
	c =	5,0511	3
β (bcc à 2000°C)		3,61	3
Masse volumique (gm/cm^3)		13,27	-
Rayon métallique (IC=12)[a] (Å)		1,580	4
α - β Température de transition (°C)		1740	5
Chaleur de transformation (kcal/atg)		(1,69)	6
Point de fusion (°C)		2222	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		(4,39)	2
Tension de vapeur	A	31250	7
$\log P_{torr} = -A/T+B$	B	9,765	7
(temp. °C)		1780-2030	7
Point d'ébullition (°C)		4302	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/atg)		145,5	2
Capacité calorifique, C_p (cal/atg-deg)		6,10	2
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/atg-deg^2) x 10^4		5,74	2
Température de Debye (°K)		213	2
Sensibilité magnétique (emu/mole) x 10^6		75	8

HAFNIUM

TABLEAU X (suite)

Propriétés	Valeur	Réf.
Résistivité électrique (microhm-cm)	33,7	9,10
Température de passage à l'état supraconducteur (°K)	0,16	10
Coefficient de Hall (volt-cm/amp-Oe) x 10^{12}	-0,016	8
Potentiels d'ionisation (eV)		
I	7,0	11
II	14,9	11
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,0533	9
Dilatation thermique (°C^{-1}) x 10^6	6,01	2
Constante de Grüneisen	1,07	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	8,98	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,40	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,540	2
Coefficient de Poisson	0,30	2
Dureté, Vickers (kg/mm^2)	190 b/	9
Limite élastique (kg/mm^2)	23,6 b/	9
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	45,5 b/	9
Allongement (%)	23 b	9
Section efficace nucléaire (barns)	105	9

a/ IC signifie indice de coordination.

b/ Recuit.

En raison de ses points de fusion et d'ébullition élevés, de sa faible tension de vapeur de ses bonnes propriétés mécaniques et chimiques, le hafnium est un matériau intéressant pour les applications impliquant de hautes températures. Sa basse température de transition superconductrice ne présente guère d'intérêt du point de vue commercial. Cependant, sa section efficace nucléaire élevée explique pourquoi on l'utilise surtout pour les barres de commande nucléaire, les matières toxiques inflammables et les abaisseurs des flux de neutrons. Ses bonnes propriétés mécaniques, sa résistance aux effets des radiations, ainsi que son inertie chimique constituent également des facteurs importants en ce qui concerne ses applications dans le domaine nucléaire.

Propriétés chimiques[8,9]

Le hafnium est stable à la température ambiante en présence de vapeur d'eau, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et d'air. Aux températures respectives d'environ 350, 850, 650 et 700°C, le hafnium commence à réagir avec ces gaz communs. Sa réactivité à haute température avec ces gaz explique son utilisation comme absorbant de gaz "getter" dans les tubes à vide. Le hafnium résiste parfaitement aux solutions salines, aux hydrates de soude aqueux et à tous les acides dissous et concentrés, sauf l'acide sulfurique concentré, les combinaisons d'acide sulfurique et d'autres acides, et l'acide fluorhydrique. Toutefois, en présence d'une quantité même réduite de fluorure d'ammonium, la réaction des acides sur le hafnium est rapide.

Comportement métallurgique[8,9,12-15]

Le hafnium ne se déforme pas facilement à la température ambiante et la plupart des opérations de façonnage, telles que le forgeage, le laminage, et l'extrusion sont effectuées à des températures élevées, atteignant 900°C. Le laminage à froid, l'emboutissage, le martelage, l'étirage et l'extrusion peuvent s'effectuer à la température ambiante, mais des recuits intermédiaires sont nécessaires après une réduction d'environ 30 pour 100. Le hafnium peut être soudé grâce à l'utilisation des techniques faisant appel à une atmosphère de gaz inerte; il peut être usiné avec des outils à grande vitesse.

Bien que le hafnium s'oxyde au-dessus de 700°C dans l'air, la couche d'oxyde adhère parfaitement et réduit le taux d'oxydation à mesure qu'il augmente. C'est pour ces raisons et par suite également du caractère réfractaire de ce métal que les alliages hafnium-tantale et hafnium-niobium font l'objet d'une étude sérieuse en vue d'utilisations aux très hautes températures (jusqu'à 2200°C), comme matériaux de structure et comme revêtements et placages résistant à l'oxydation appliqués sur les métaux réfractaires destinés aux tuyères de fusées et aux garnitures résistant à la poussée dans les moteurs de fusées. Les plus prometteurs de ces alliages sont ceux qui contiennent, en poids, entre 20 et 30 pour 100 de tantale.

On utilise également le hafnium comme agent d'alliage dans les alliages riches en tantale ou en niobium. Le hafnium améliore la résistance à la corrosion et à l'oxydation, ainsi que les propriétés mécaniques. Les plus importants de ces alliages sont appelés commercialement T222 (alliage à base de tantale contenant, en poids, 9,6 W, 2,4 Hf et 0,01 %C), C129 (alliage à base de niobium contenant 10 W et 10 % Hf) et C129Y, qui est identique au C129 sauf qu'il renferme en outre 1 %Y en poids. On a signalé récemment qu'un alliage riche en tungstène renfermant 0,35 %Hf en poids, avait une résistance à la traction de 53 kg/mm^2 à 1930°C. On prévoit que cet alliage sera utilisé pour les machines destinées au moulage sous pression, les moteurs de fusées et les moteurs à turbines, les piles nucléaires et les véhicules spatiaux destinés à repénétrer dans l'atmosphère [15].

Principaux composés [3, 8, 12, 16-18]

Les principaux composés sont $HfCl_4$, HfO_2, HfB_2, HfC et HfN. Le premier est important, car on l'utilise pour la purification, ainsi que dans les processus de préparation métallique du hafnium; quant aux quatre autres composés, ils sont importants en raison de leur nature réfractaire à haute température. Le tableau XI donne un aperçu succinct des propriétés physiques de HfB_2, HfC, HfN et HfO_2. On observe que tous ces composés ont des points de fusion extrêmement élevés. Celui du carbure est le plus élevé parmi les composés binaires connus, et l'on

signale qu'il est dépassé seulement par l'alliage en solution solide HfC-TaC qui renferme 20 % HfC en molécules.

La grande dureté du HfB_2 explique pourquoi on l'utilise pour la fabrication des outils de coupe. Le bioxyde est utilisé comme isolant pour les températures atteignant 1760°C et comme revêtement pour le tungstène et les alliages à base de tungstène. Ces deux composés ont également été utilisés comme fibres dans les matériaux composés à matrice de tungstène renforcés de fibres pour des éléments exigeant un grande résistance à haute température. On a utilisé le nitrure de hafnium pour les éléments qui doivent résister à la chaleur et à l'usure. Le hafnia est également employé comme opacifiant dans les émaux et les vernis et dans les verres optiques spéciaux.

TABLEAU XI. PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES COMPOSES REFRACTAIRES DU HAFNIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATION CONTRAIRE[3,16,17]

Propriété		HfB_2	HfC	HfN	HfO_2
Paramètres du réseau (Å)	a=	3,141	4,640	4,518	a/
	c=	3,470	-	-	a/
Système de cristallisation		hex	cfc	cfc	monocl.
Type de structure		AlB_2	NaCl	NaCl	ZrO_2
Masse volumique (gm/cm^3)		11,20	12,67	13,94	9,68
Point de fusion (°C)		3250	3900	3300	2840
Capacité calorifique, C_p (cal/mole-deg)		12,0	9,2	9,6	17,1
Résistivité électrique (microhm-cm)		12	37-65	-	-
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)		0,138 b/	0,053	0,051	-
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6		5,5	6,6	6,5	4,5
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7		-	4,3	-	-
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}		-	4,3	-	-
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}		-	1,8	-	-
Coefficient de Poisson		-	0,17	-	-
Dureté, Knoop (kg/mm^2)		3800	2500	1650 c/	-
Module de rupture (kg/mm^2)		-	24	-	-

a/ Les paramètres de réseau de HfO_2 sont les suivants : a=5,116; b=5,172; c=5,295A; β =99,18°.

b/ A 1600°C.

c/ Coefficient de dureté de Vickers.

Applications et conclusions

Le nombre d'applications dans lesquelles on utilise le hafnium est limité. On trouvera au tableau XII une liste de ces utilisations. La demande de loin la plus importante vient du secteur de l'énergie nucléaire et, étant donné que le nombre des centrales nucléaires est appelé à s'accroître constamment dans un avenir prévisible, on pense que le hafnium et ses composés réfractaires seront de plus en plus utilisés dans ce secteur. Les applications à température élevée, telles que les alliages à base de hafnium, les éléments d'alliage, les revêtements résistant à l'oxydation, les isolants et les fibres pour matériaux composés laissent entrevoir des résultats prometteurs.

Les principaux problèmes auxquels donne lieu le hafnium sont son coût élevé et l'absence de données scientifiques et technologiques concernant ce métal ainsi que ses composés et ses alliages. Il ne fait pas de doute que la poursuite des recherches aboutira à un grand nombre de découvertes et d'applications commerciales.

TABLEAU XII. APPLICATIONS DU HAFNIUM ET DE SES ALLIAGES ET COMPOSES

Energie nucléaire

- barres de commande
- matières toxiques inflammables
- abaisseurs de flus neutroniques

Réfractaires

- isolants (HfO_2)
- alliages à haute résistance pour hautes températures
- revêtements résistant à l'oxydation
- filaments pour ampoules électriques (Hf et HfC)
- électrodes pour tubes à rayons -X, redresseurs et tubes à haute pression
- fibres pour matériaux composés
- éléments résistant à la chaleur et à l'usure (HfN)

Applications diverses

- additifs pour alliages réfractaires à base de métal
- produits absorbant les dernières traces de gaz dans les tubes à vide ("getters")
- ampoules-éclairs pour photographie
- détonateurs et munitions
- outils de coupe (HfB_2 et HfC)
- opacifiant (HfO_2)
- verres optiques

HAFNIUM

Références

1. A.E. Cameron and E. Wichers, J. AM. Chem. Soc. 84, 4175 (1962).
2. K.A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275 (1964).
3. W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).
4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).
5. N.H. Krikorian and T.C. Wallace, J. Electrochem. Soc. 111, 1431 (1964).
6. K.A. Gschneidner, Jr., estimated value, based on method proposed by D.H. Dennison, K.A. Gschneidner, Jr. and A.H. Daane, J. Chem. Phys. 44, 4278 (1963).
7. M.B. Panish and L. Reif, J. Chem. Phys. 38, 253 (1963).
8. D.R. Martin and P.J. Pizzolato, p. 198 in Rare Metals Handbook, 2nd Ed., C.A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Co., New York (1961).
9. H.P. Roth, p. 1205 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman editor, American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).
10. G.T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).
11. G.H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D.E. Gray, ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York (1963).
12. D.E. Thomas and E.T. Hayes, The Metallurgy of Hafnium, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1960).
13. K. Marnoch, J. Metals 17, 1225 (1965).
14. I. Machlin and C.M. Gilmore, Metal Progress 90 3 , 101 (1966).
15. Anonymous, Metals & Materials Today 40, 12 , 3 (1967).
16. E.G. Kendall, p. 143 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove, and W.C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).
17. J.F. Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials. American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1966).
18. T. Vasilos and E. G. Wolff, J. Metals 18, 583 (1966).

CHAPITRE 5 NIOBIUM (COLUMBIUM)

Introduction

Le niobium a un certain nombre de propriétés intéressantes pour de nombreuses applications de la technique moderne, allant des matériaux de structure très résistants à hautes températures aux aimants supraconducteurs.

Comme pour tous les éléments, la configuration électronique joue un rôle des plus importants dans la détermination des propriétés du niobium et de son comportement chimique. Le niobium a une configuration analogue à celle du gaz rare kripton, avec, en plus, cinq électrons. Dans le niobium à l'état naturel, ces électrons occupent les niveaux $5s^2$ et $4d^3$ mais, lorsqu'il s'agit du niobium métal, la place des électrons n'est pas aussi facile à déterminer. Ils occupent très probablement les niveaux 5s et 4d, mais on ne peut pas déterminer avec précision leur place relative. Les points d'ébullition et de fusion, la chaleur de sublimation, la constante électronique de la chaleur spécifique et la susceptibilité magnétique sont tous élevés, ce qui indique la présence, dans la liaison, d'un certain nombre d'électrons analogues à ceux du niveau d (trois ou plus). La faiblesse de la résistivité électrique permet de penser que le niveau 5s n'est que partiellement peuplé (moins de deux).

Propriétés physiques [1-16]

Les propriétés physiques du niobium sont récapitulées au tableau XIII. La masse du niobium est à peu près dix fois celle du béryllium, et le double de celle du titane; elle est 1,3 fois supérieure à celle du fer mais la moitié de celle du tantale, du tungstène et du rhénium. A cause de cette masse qui est moyenne, il ne faut pas espérer que le niobium puisse remplacer le béryllium, le titane et les aciers dans bon nombre d'applications pour lesquelles le poids est un élément primordial (sauf à des températures supérieures à 800°C), mais dans les alliages, on le préfèrera au tantale, au tungstène et au rhénium.

TABLEAU XIII - PROPRIETES PHYSIQUES DU NIOBIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE SAUF INDICATIONS CONTRAIRES

Propriétés		Valeur	Réf.
Numéro atomique		41	-
Poids atomique (^{12}C=12,00)		92,906	1
Volume atomique (cc/mole)		10,83	2
Paramètre du réseau (Å) (cc)		3,3066	3
Masse volumique (g/cm^3)		8,579	-
Rayon métallique (IC = 12)[a] (Å)		1,468	4
Point de fusion (°C)		2468	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		(4,82)	2
Tension de vapeur	A	39651	5
$\log P_{torr} = -A/T+B$	B	11,371	5
(intervalle de température °C)		1980-2330	5
Point d'ébullition (°C)		4540	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/atg)		175,0	2
Capacité calorifique, C_p (cal/atg-deg)		5,88	6
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/atg-deg^2) x 10^4		18,3	2
Température de Debye (°K)		260	2
Susceptibilité magnétique (uem/mole) x 10^6		139	7
Résistivité électrique (microhm/cm)		13,5	8.9
Température de passage à l'état supraconducteur (°K)		9,09	9
Coefficient de Hall (volt-cm/amp-Oe) x 10^{12}		0,9	8
Potentiels d'ionisation (eV)			
I		6,881	10
II		14,32	10
III		24,2	11
IV		-	-
V		49,3	11
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2 - deg)		0,125	8
Dilatation thermique (°C^{-1}) x 10^6		7,07	2

NIOBIUM

TABLEAU XIII. (suite)

Propriétés	Valeur	Réf.
Constante de Grüneisen	1,74	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	5,761	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,07	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,382	2
Coefficient de Poisson	0,35	2
Dureté Vickers (kg/mm^2)	80 b/	8
Limite élastique (kg/mm^2)	21 b/	8
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	28 b/	8
Allongement (pourcentage)	30 b/	8
Section efficace nucléaire (barns)	1,1	8

a/ IC = indice de coordination

b/ recuit.

Ayant un point de fusion élevé et une faible tension de vapeur, combinés en particulier à de bonnes propriétés mécaniques, le niobium est un métal intéressant pour les applications à hautes températures. L'alliage permet d'améliorer les propriétés mécaniques aux hautes températures. La figure 4 fait apparaître, pour le niobium et un certain nombre d'autres matériaux de construction aérospatiale, l'évolution du rapport résistance-densité en fonction de la température. A la partie inférieure de la figure, on a indiqué les conditions imposées à l'évolution du rapport durée-température pour divers engins spatiaux et certains de leurs éléments. La faible résistance du niobium à l'oxydation est, toutefois, un sérieux handicap qui limitera, jusqu'à ce que l'on ait trouvé une solution, le nombre des applications utilisant le niobium ou les alliages à base de ce métal.

Le niobium a une température de transition supraconductrice des plus élevées. En outre, le niobium est un supraconducteur de type II, c'est-à-dire qu'il reste supraconducteur en présence de champs magnétiques puissants. En raison de cette propriété, le niobium et ses alliages sont des éléments de choix pour la fabrication d'aimants supraconducteurs à champ puissant (on reviendra sur cette question plus loin dans le présent chapitre).

La faiblesse de la section efficace nucléaire du niobium en fait un métal utile dans les applications de la technique des piles atomiques.

Propriétés chimiques[12-17]

En présence des gaz communs, comme l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et l'air, le niobium est stable à la température ambiante. Mais, il commence à réagir au contact de ces gaz lorsque la température est relativement basse (100°C environ pour l'hydrogène et 300°C environ pour l'oxygène). Dans ce cas, en présence d'hydrogène, le métal devient très fragile mais heureusement, on peut enlever l'hydrogène par traitement thermique sous vide dynamique à des températures de 1.500°C ou plus.

Le niobium résiste assez bien à de nombreux acides courants et solutions salines. Mais cette résistance est de beaucoup inférieure à celle du tantale et dans certains cas, subissant de légères attaques, le niobium devient fragile. Il est attaqué rapidement par l'acide fluorhydrique et la soude caustique et lentement, par l'acide sulfurique concentré . Aux hautes températures, le niobium résiste à l'eau et à de nombreux métaux, à l'état liquide. Ces métaux et les températures qu'ils peuvent atteindre sans attaquer le niobium sont les suivants : Li, Na, K et le mélange eutectique Na-K (1000°C); Ca (1200°C); Ga (400°C); Hg (700°C); Pb (800°C); Bi (560°C) et le mélange eutectique Th-Mg (1000°C). Le niobium est toutefois attaqué par les métaux suivants : E, U-Bi et les mélanges eutectiques formés avec U et Fr, Mn, Fe et Ni ainsi que Zn. La résistance du niobium aux métaux susmentionnés, à l'état liquide, et sa faible section efficace expliquent pourquoi ce métal est utilisé pour les piles nucléaires.

Comportement métallurgique[8,12-16, 18-25]

Le façonnage du niobium se fait en général à la température ambiante. On peut faire la plupart des opérations de façonnage (forgeage, estampage et laminage) jusqu'à une réduction de 90 pour 100; une fois ce stade atteint, il faut un recuit. On peut façonner le niobium à hautes températures, mais il faut alors assurer une certaine protection contre l'atmosphère. Le niobium ayant tendance à gripper et à s'user par frottement, les opérations d'étirage (fils et tuyaux) sont plus délicates à faire que les autres opérations. On peut atténuer ces difficultés au maximum en utilisant des matrices spéciales et les lubrifiants qui conviennent.

On peut, pour l'usinage, suivre les méthodes normales et utiliser des outils en acier à grande vitesse. On peut aussi souder le niobium en appliquant les techniques de soudure par résistance utilisant l'arc immergé ou l'arc en atmosphère inerte. Les techniques de brasage ont été mises au point récemment; actuellement, dans ce domaine, les alliages à base de Ti ou de V sont les meilleurs.

Comme on l'a signalé plus haut, le niobium a un rapport résistance-densité favorable aux applications spatiales et possède les propriétés requises pour bon nombre d'applications nucléaires. On peut améliorer de beaucoup les propriétés mécaniques du niobium en procédant aux alliages appropriés. Les effets de l'alliage de certains éléments sur les propriétés mécaniques du niobium sont les suivants (les éléments figurent dans l'ordre décroissant d'efficacité) :

1.) Augmentation de la résistance aux hautes températures : Cr*, V, Zr, Re, Al*, W, Mo, Hf, U, Ti et Ta (* solubilité limitée à l'état solide).

2) Augmentation de la résistance au fluage : Mo, W (le plus efficace, Ta pour T supérieure à 1250°C, V pour T inférieure à 1200°C et Ti dans du niobium pur (mais néfaste dans des alliages complexes).

3) Amélioration de la ductilité aux hautes températures : Ti, V pour des concentrations inférieures à 12 pour 100 en poids, W et Mo pour des concentrations inférieures à 15 pour 100 en poids. Cr et Zr augmentent la fragilité.

4) Abaissement de la température de recristallisation : W, Mo, V et Ta.

5) Elévation du coefficient d'élasticité : W et Mo.

6) Abaissement de la température de transition entre (ductile et fragile) : Ta. Elévation de la température de transition entre ductile et fragile : H (le plus efficace); O, N et C sont les éléments les plus néfastes; pour les éléments métalliques, l'ordre est le suivant : Re (le plus efficace), Al, Mo, W, Cr, Zr, V, Hf et Ti.

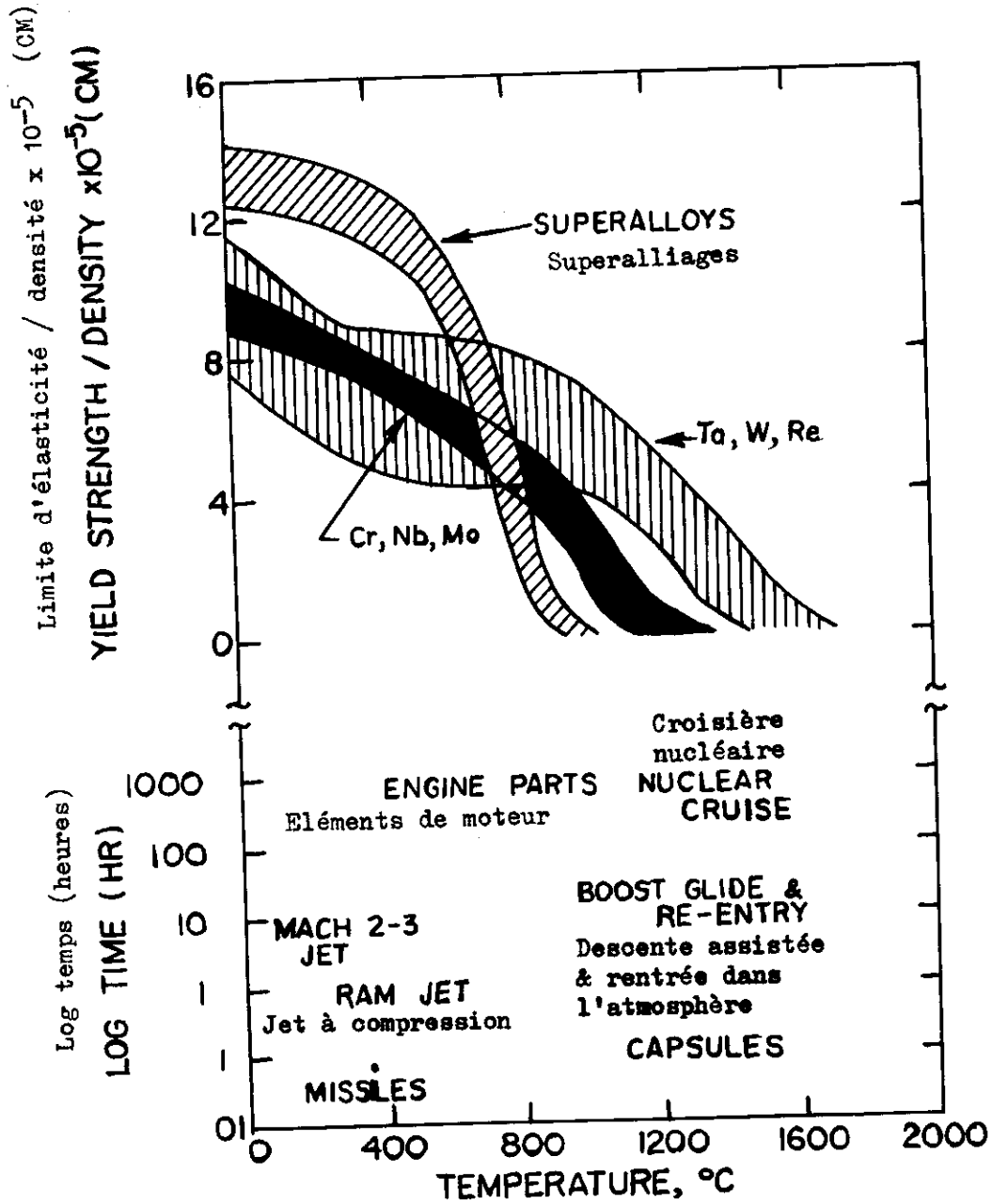


Fig. 4. Strength-to-density ratio vs. temperature for some aerospace materials and the time-temperature spectrum for some aerospace applications.

Fig. 4. Rapport résistance/densité en fonction de la température pour quelques matériaux spatiaux et spectre temps-température pour quelques applications spatiales.

Au tableau XIV figurent certains des alliages de niobium les plus importants, avec quelques-unes de leurs propriétés. Un résumé beaucoup plus détaillé de ces alliages et de leurs propriétés est fourni dans l'étude de Syre[15]. A la température ambiante, le rapport résistance-densité de AS-30 est légèrement supérieur à celui qui est indiqué à la Figure 4 pour les meilleurs alliages de Cr, Nb, Mo mais à 1.100°C, ce rapport correspond à peu près à la partie supérieure de la courbe concernant Ta, W, Re.

Les alliages à base de niobium présentent l'inconvénient grave d'être peu résistants à l'oxydation. On a pu résoudre ce problème en mettant au point des revêtements de Ti-Cr-Si[18] et de disilicate[19], en particulier pour des températures inférieures à 1.250°C et, pour certains alliages, jusqu'à 1.370°C.

Le niobium est un métal souvent utilisé, comme élément d'alliage, pour améliorer les propriétés des aciers alliés, des super-alliages résistants aux hautes températures (à base de nickel, de ferronickel et moins fréquemment de cobalt), des aciers inoxydables, des aciers au carbone et de quelques alliages à base de tantale et de titane. Le niobium est un affineur du grain et empêche la graphitisation des aciers au carbone et des aciers alliés; il évite également la corrosion intercristalline par la formation de carbures qui empêchent le carbone de se précipiter à la surface des grains. Le niobium améliore également la résistance aux hautes températures et la résistance au fluage d'un grand nombre de ces aciers. L'importance du niobium dans les superalliages est due à la formation de Ni_3Nb qui a la propriété souhaitable de se durcir par vieillissement. Simmons et Wagner[20] ont dressé la liste d'un grand nombre de superalliages contenant du niobium ainsi que de leurs propriétés et de leurs applications. Decker et DeWitt[21] ainsi que Sims ont élaboré récemment deux études sur les superalliages : effets des éléments d'alliage, mécanismes de renforcement, stabilité de structure, résistance à la corrosion et applications.

TABLEAU XIV - QUELQUES ALLIAGES DE NIOBIUM FORTEMENT RESISTANTS AUX HAUTES TEMPERATURES ET CERTAINES DE LEURS PROPRIETES

Désignation de l'alliage	Composition (% en poids)	Résistance à la rupture (Kg/mm^2) aux températures indiquées (°C)			Observations générales
		25°	1200°	1370°	
AS-30	Nb-20W-1Zr-0. 1C	120	50	39	le plus résistant des alliages réalisés jusqu'à présent[a]
C-129Y	Nb-10W-10Hf-1Y	92	24	17	facile à façonner, soudabilité supérieure
F-48	Nb-15W-5Mo-1Zr-0,6C	85	30	22	très difficile à traiter
FS-85	Nb-28Ta-10W-1Zr	74	22	15	facile à façonner, bonne ductilité à la soudure
Cb-752	Nb-10W-2,5Zr	63	39	16	peut être laminé à froid, faible résistance à l'oxydation

a/ Selon les renseignements fournis dans les publications de 1966-1967.

Le niobium est un additif important pour les alliages de titane et d'aluminium (90 pour 100 environ en poids Ti - 8 Al) utilisés dans la construction navale (en particulier, véhicules de plongée en eau profonde) et pour les installations de dessalement[23]. L'addition de 2 pour 100 en poids de Nb permet de stabiliser les particules β. Les alliages formés restent intacts dans l'eau de mer et dans les solutions salines chaudes (pas de fissure), ont d'excellentes propriétés pour la soudure et une bonne résistance aux chocs en sections épaisses.

A cause de leurs bonnes propriétés aux températures élevées, le niobium et certains de ses composés (dont il sera question plus loin) sont utilisés dans les matériaux composés renforcés par des fibres[24,25], tels que les suivants : fibre de NbC dans une matrice de niobium; fibre de niobium dans des matrices d'Al_2O_3 + 30 pour 100 de Cr et d'UO_2-ThO_2 et fibre de 72,5 Ti-20 Nb-7, 5Al dans une matrice de 90Ti-6Al-4V. Le premier de ces matériaux composés semble être le plus intéressant. Il est obtenu par la solidification dans des conditions données du mélange eutectique NbC-Nb dans lequel les fibres NbC occupent 31 pour 100 en volume du matériau. A la température ambiante, le rapport résistance-densité du matériau n'est que de 3 pour 100 supérieur à celui d'AS-30 (alliage à base de niobium le plus résistant, voir tableau XIV), mais à 1.100°C, cette supériorité atteint 25 pour 100, ce qui fait du NbC-Nb l'un des matériaux actuels les plus résistants aux hautes températures.

Supraconductivité[9,16,26-29]

Comme signalé précédemment, le niobium devient supraconducteur à environ 9°K. On peut toutefois modifier radicalement la température critique, T_c, en choisissant convenablement les éléments d'alliage. Pour le niobium, les plus importants sont le titane, le zirconium et l'étain. Avant de continuer à examiner les effets de ces trois métaux sur le niobium, il convient d'étudier certains des principes fondamentaux en cause.

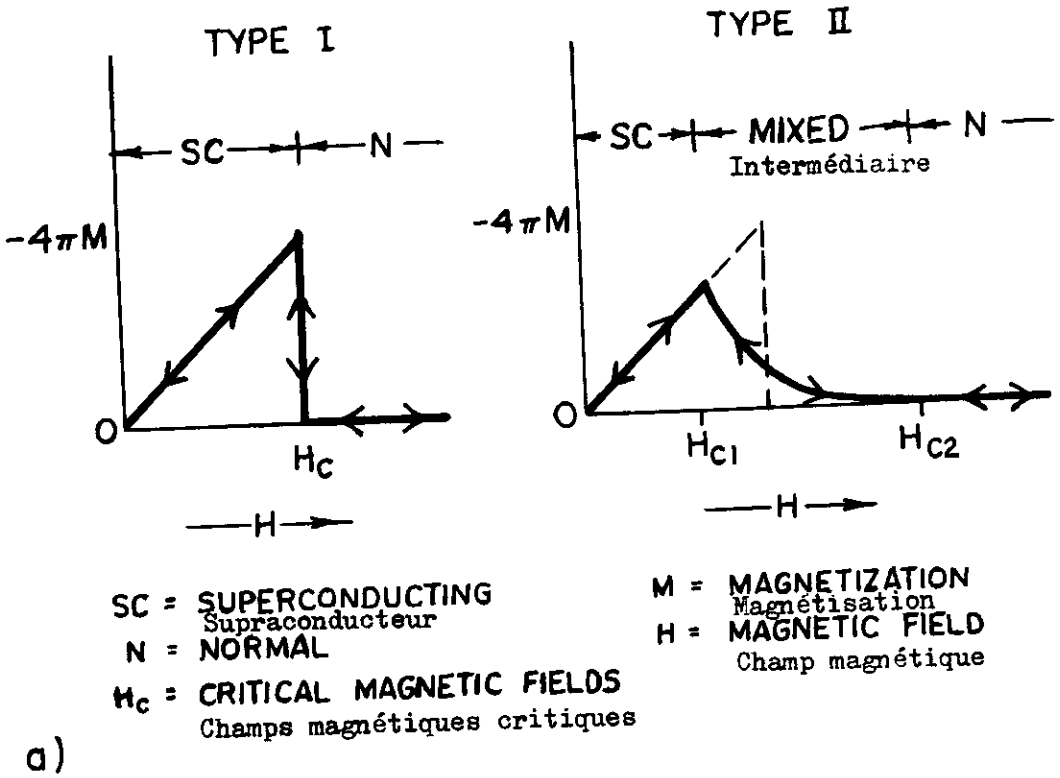
Les graphiques de la figure 5 (a) font apparaître le comportement des supraconducteurs idéaux de type I et de type II dans un champ magnétique appliqué à une température inférieure à la température critique. Pour les supraconducteurs de type I, l'intensité d'aimantation augmente, selon une progression linéaire, avec l'intensité du champ ($-4\pi M = H$) jusqu'à un certain point où elle retombe brutalement à zéro. Le champ magnétique pour lequel l'intensité d'aimantation tombe à zéro s'appelle champ critique, H_c. Si le champ magnétique dépasse H_c, l'intensité d'aimantation reste nulle et le matériau conserve son état normal. Pour un supraconducteur de type II, l'intensité d'aimantation augmente également, selon une progression linéaire, avec l'intensité du champ ($-4\pi M = H$) jusqu'à un certain point où elle commence à décroître lorsque le champ augmente, sans toutefois tomber rapidement à zéro. Le champ magnétique pour lequel ce phénomène se produit s'appelle champ critique inférieur, H_{c1}. Lorsque le champ augmente au-delà de H_{c1}, l'intensité d'aimantation continue de baisser et devient nulle lorsque le champ atteint ce que l'on appelle le champ critique supérieur, H_{c2}. Au-delà de H_{c2}, le matériau reste à l'état normal. Entre H_{c1} et H_{c2}, le matériau n'est pas tout à fait supraconducteur, ni tout à fait normal : il est à l'état "intermédiaire". La différence entre H_{c1} et H_{c2} peut être très variable.

L'intérêt d'un matériau se trouvant à l'état supraconducteur, c'est qu'il n'a plus de résistivité électrique. Mais lorsqu'un courant assez fort passe dans un fil, il peut créer un champ magnétique supérieur à H_c où à H_{c2} et le matériau perdra sa qualité de supraconducteur. La figure 5 a schématisé le rapport entre la température, le champ et le courant. Pour de nombreuses applications, il faut non seulement que les matériaux supraconducteur aient des valeurs raisonnables pour T_c, H_{c1} et H_{c2} mais aussi qu'ils puissent porter des courants élevés, en ayant une résistivité nulle ou presque. Lorsqu'on choisit un matériau pour une application donnée, il faut donc tenir compte de trois paramètres importants. Ces trois paramètres, à leur tour, dépendent de la microstructure métallurgique, de la composition et de la structure cristalline.

La microstructure métallurgique a beaucoup d'effets sur J_c (courant critique), un certain effet sur H_c mais peu d'effet sur T_c. Quant à la composition et à la structure cristalline, elles influent le plus sur T_c, moyennement sur H_c et le moins sur J_c. En général, la déformation plastique, la précipitation et les dégâts résultant de l'irradiation, peuvent avoir pour effet une augmentation de J_c.

Certaines des propriétés des supraconducteurs les plus importants à à base de niobium figurent au tableau XV. Il est évident que le meilleur d'entre eux est de loin le Nb_3 Sn. Actuellement, c'est le matériau le plus au point pour la fabrication des aimants supraconducteurs très puissants. Des champs magnétiques de 140.000 gauss de 15 cm de diamètre ont été créés dans un solénoïde supraconducteur de Nb_3Sn. Ce solénoïde était formé d'un ruban d'acier inoxydable long de 88 km sur lequel on avait déposé à la vapeur du Nb_3Sn[29]. On a préparé un fil de Nb_3Sn en chauffant un tube de niobium contenant de la poudre d'étain pour obtenir une couche du composé Nb_3Sn sur la face interne du Nb-Sn.

On peut citer quelques-uns des usages des aimants supraconducteurs à champ puissant : masers, amplificateurs pour micro-ondes, recherches sur la physique des grandes énergies (analyseur de chambres à bulles, concentration des faisceaux, accélérateurs), recherches fondamentales sur le comportement magnétique des matériaux, réfrigérateurs à basses températures (pour atteindre des températures inférieures à 1°K), accumulation d'énergie (jusqu'à un milliard de joules $\simeq$ $\frac{1}{4}$ million kcal) et production d'énergie hydromagnétodynamique. Citons encore les usages suivants : interrupteurs d'ordinateur, cycle de mémoire d'ordinateurs, lignes de transport, transformateurs, paliers, moteurs électriques, écrans magnétiques, bolomètres, galvanomètres et pompes.



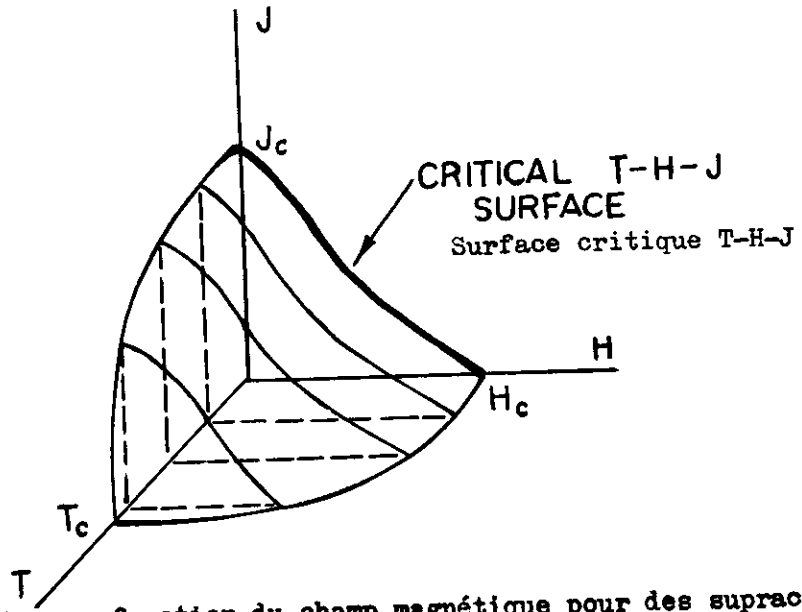


Fig. 5 a) Magnétisation en fonction du champ magnétique pour des supraconducteurs idéaux de type I et de type II. b) La surface critique dans l'espace température (T) - champ (H) - courant (J), qui sépare l'état supraconducteur de l'état normal.

b)

Fig. 5(a) Magnetization versus the magnetic field for an ideal type I and an ideal type II superconductor. (b) The critical surface in temperature (T)-field (H)-current (J) space, which separates the superconducting state from the normal state.

TABLEAU XV. PROPRIETES DE CERTAINS SUPRACONDUCTEURS A BASE DE NIOBIUM

Matériau (Alliages en pourcentage d'at)	T_c (°K)	H_{c1} (kG)	H_{c2} (kG)	$J_c \times 10^{-3}$ à 4,2 °K (amp/cm^2)	Striction à froid (%)
Nb-15Sc	>4,2	-	-	6,8 a/	85
Nb-33Ti	9,3	-	120 b/	-	-
Nb-25Zr	10,[illegible]	-	65 b/	20	67
Nb_3In	9,2	-	-	-	-
NbC	~14	-	-	-	-
Nb_3Ga	14,5	-	-	-	-
NbN	15,6	-	-	-	-
Nb_3Al	17,5	0,375	-	-	-
Nb_3Sn	18,05	0,17	221 b/	2000 c/	-

a/ A 1,2°K

b/ A 0°K

c/ Au champ zéro.

Principaux composés[3,12,13,30,31]

Les composés les plus importants du niobium sont les suivants : NbB_2, NbC, Nb_2N, NbN, NbH_x et Nb_3Sn. Les quatre premiers sont des matériaux réfractaires et conviennent à des applications aux hautes températures. Les propriétés de ces composés sont résumées au tableau XVI. Ils ont tous des points de fusion élevés ($<$ 2.200°C), une conductivité thermique et un coefficient de dilatation assez bons et une dureté satisfaisante. Le borure et les nitrures sont utilisés comme matériaux réfractaires. Le carbure, en dehors de ses applications en tant que matériau réfractaire, sert dans les domaines suivants : outils tranchants, diluant pour les combustibles nucléaires, (alliages de solution solide de NbC-UC et de NbC-PuC), placage et matériaux structuraux des piles nucléaires. Le NbC (comme nous l'avons dit plus haut) est également utilisé en tant que fibres pour renforcer les matériaux composés.

L'hydrure de niobium (NbH_x dans lequel x varie de 0 à 0,05) se forme au cours de la préparation et de la purification du niobium; c'est un agent de réduction et un élément d'alliage. Le Nb_3Sn, dont il a été question plus haut, est utilisé comme supraconducteur. Certains composés intermétalliques sont également intéressants comme matériaux réfractaires et de placage. Les béryllures $NbBe_{12}$, Nb_2Be_{17} et Nb_2Be_{19} sont ceux dont on s'est le plus occupé jusqu'à présent. De nombreux composés du niobium sont supraconducteurs (voir tableau XV) et, dans ce domaine qui se développe rapidement, ils peuvent trouver une utilisation.

Certains niobates minéraux sont intéressants par leurs propriétés électriques ou optiques. Le métaniobate de plom, $PbNb_2O_6$, qui est un ferro-électrique, est utilisé pour les condensateurs, les filtres électromécaniques et les dispositifs à mémoire. Le métaniobate de lithium, $LiNbO_3$, a des propriétés optiques qui permettent de régler la lumière des lasers sur la bande de 9.700 à 11.500 Å ($3,1 \times 10^{14}$ à $2,6 \times 10^{14}$ hertz).

TABLEAU XVI. PROPRIETES PHYSIQUES DE CERTAINS COMPOSES REFRACTAIRES DU NIOBIUM, A LA TEMPERATURE AMBIANTE (SAUF INDICATIONS CONTRAIRES)[3,30,31]

Propriété		NbB_2	NbC	Nb_2N	NbN
Paramètres du réseau (Å)	a=	3,110	4,469	3,056	4,388
	b=	3,266	-	4,996	-
Système cristallin		hex	cfc	hex	cfc
Symbole		AlB_2	NaCl	Fe_2N	NaCl
Masse volumique (g/cm^3)		7,20	7,75	8,31	8,36
Point de fusion (°C)		3000	3500	2315	2200
Capacité calorifique, C_p (cal/mole-deg)		11,4	9,4 a/	-	10,7
Résistivité électrique (microhm-cm)		32	35-74	-	-
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)		0,040	0,034	0,019	0,011
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6		6,7	6,2	3,2	-
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}		2,0-3,1	3,4	-	-
Dureté Vickers (kg/mm^2)		1820 b/	2400 b/	1720	1400
Module de rupture (kg/mm^2)			25		

a/ A 230°C

b/ Dureté Knoop.

Applications

On trouvera au tableau XVII une liste des applications du niobium, de ses alliages et composés. Le niobium est surtout utilisé comme élément d'alliage de divers aciers et superalliages. Son importance sur le marché des aciers vient dans une large mesure de l'offre de ferrovanadium qui est insuffisante, en particulier aux Etats-Unis. Les alliages à base de niobium et les matériaux supraconducteurs prennent de l'importance et pourraient trouver de bons débouchés. Les alliages à base de niobium sont surtout utilisés comme matériaux de structure pour les piles nucléaires et comme matériaux résistants aux hautes températures. Dans ces domaines, certains des composés réfractaires du niobium prendront de l'importance.

Conclusions

Le niobium a un avenir très prometteur dans un monde où la technique ne cesse de progresser. Il doit conserver sa place et même gagner du terrain avec les progrès de la métallurgie. Le niobium prendra de l'importance dans les applications aux hautes températures autres que celles pour lesquelles on utilise d'une part, les superalliages et de l'autre, les métaux réfractaires aux hautes températures (tantale et tungstène). L'utilisation du niobium et en particulier, de ses alliages, en tant que supraconducteurs, se développera sans doute rapidement à mesure que leurs applications prendront de l'importance. Bien qu'on puisse prévoir que les matériaux à base de niobium se heurteront à la concurrence d'autres métaux, les alliages à base de niobium ont fait l'objet de recherches scientifiques et techniques suffisantes pour qu'ils puissent se maintenir au premier plan.

La faible section efficace du niobium, sa résistance à la corrosion par des métaux à l'état liquide et les progrès de la métallurgie des alliages et des composés de niobium garantissent l'utilisation de ce métal dans le domaine de l'énergie nucléaire, étant donné, en particulier, que le nombre des piles et des applications nucléaires ne cesse d'augmenter.

En poursuivant des recherches, tant théoriques qu'appliquées, on pourra garantir au niobium, dans le monde à venir, un rôle tout aussi important que celui qu'il a aujourd'hui.

TABLEAU XVII. APPLICATIONS DU NIOBIUM ET DE SES COMPOSES

Alliages métallurgiques à base de niobium

- alliages utilisables aux hautes températures
- réservoirs pour métaux à l'état liquide
- matériaux composés renforcés de fibres
- ailettes et pièces détachées de turbines à gaz
- éléments de structure pour engins aérospatiaux
- alliage monétaire
- industrie de transformation des produits chimiques

Elément d'alliage

- ferroniobium (substitut du ferrovanadium)
- aciers inoxydables
- aciers alliés
- aciers au carbone
- électrodes de soudure
- superalliages
- alliages à base de titane
- alliages à base de tantale

Energie nucléaire

- réservoirs pour métaux à l'état liquide
- diluant de combustibles nucléaires
- placage
- matériaux de structure

Supraconductivité

- solénoïde supraconducteur à champ puissant
- interrupteurs d'ordinateur et ventres d'intensité
- transformateurs
- paliers
- moteurs électriques
- écrans magnétiques
- bolomètre

TABLEAU XVII. APPLICATIONS DU NIOBIUM ET DE SES COMPOSES (suite)

galvanomètres

pompes de flux

lignes de transport

Divers

outils de coupe

ferroélectriques

dispositifs d'accord optique pour lasers

Références

1. A. E. Cameron and E. Wichers, J. Am. Chem. Soc. 84, 4175 (1962)

2. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275 (1964)

3. W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).

5. P.F. Woerner and G.F. Wakefield, Rev. Sci. Instr. 33, 1456 (1962).

6. R. Hultgren, R. L. Orr, P.D. Anderson, and K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons (1963).

7. C. J. Smithells, Metals Reference Book, 3e Ed., Butterworths, Washington (1962).

8. E.S. Bartlett, p. 1202 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman editor, American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

9. G.T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).

10. G. H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D.E. Gray, ed., Mc Graw-Hill Book Co., New York (1963).

11. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Ed., p. E-61, R.C. Weast, ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland (1965).

12. E. M. Sherwood, p. 149 in Rare Metals Handbook, C.A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (1961).

13. F. T. Sisco and E. Epremian, eds., Columbium and Niobium, John Wiley and Sons, Inc., New York (1963).

14. N.E. Promisel, ed., The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Their Alloys, Pergamon Press, London (1964).

15. R. Syre, Handbook on the Properties of Niobium, Molybdenum, Tantalum, Tungsten and Some of Their Alloys (bilingue : anglais - français) Organisation du Traité de l'Atlantique nord (AGARDograph-94) Bruxelles (1965).

16. F.F. Schmidt, "Niobium" in Encyclopedia of the Chemical Elements, C.A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (à paraître 1968).
17. L. Rosenblum, J. Metals 15. 637 (1963).
18. I. Machlin and C.M. Gilmore, Metal Progress 90. 3 , 101, (1966).
19. R.J. Van Thyne, J. Metals 15. 642 (1963).
20. W.F. Simmons and H.J. Wagner, Metal Progress 91, 6 , 86 & 87 (1967).
21. R. F. Decker and R.R. De Witt, J. Metals 17, 139 (1965).
22. C.T. Sims, J. Metals 18, 1119 (1966)
23. I.R. Lane, Jr., J. Metals 17, 834 (1965).
24. T. Vasilos and E. G. Wolff, J. Metals 18, 583 (1966).
25. S. Abkowitz, Metal Progress 89, 4 , 62 (1966).
26. M. G. Benz, "Superconducting Materials", General Electric Co. Report No. 65-RL-404 IM (October, 1965).
27. J. D. Livingston, J. Metals 18, 698 (1966).
28. R. R. Hake, T. G. Berlincourt and D. H. Leslie, p. 53 in Superconductors, M. Tanenbaum and W. V. Wright, eds., Interscience, New York (1962).
29. Anonyme, Chem. & Eng. News 45, [25] , 95 (1967).
30. E.G. Kendall, p. 143 in Ceramics for Advanced Technologies, J.E. Hove, and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).
31. J. F. Lynch, C.G. Ruderer and W. H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1966).

CHAPITRE 6. TERRES RARES (DONT L'YTTRIUM ET LE SCANDIUM)

Introduction

Les terres rares constituent le Groupe IIIA des éléments de la classification périodique; elles sont au nombre de dix-sept. Elles se caractérisent par une configuration électronique externe analogue (d^1s^2) dans leurs composés chimiques et, en général, par leur état métallique. Les éléments qui constituent le groupe des terres rares sont les suivants : scandium, yttrium et les lanthanides : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, europium , gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutécium. Etant donné que l'yttrium se trouve à l'état naturel avec les lanthanides lourdes (du gadolinium au lutécium), il a toujours été associé étroitement avec les lanthanides et c'est pourquoi on le traite dans le présent chapitre plutôt que séparément.

Bien que l'on considère ces éléments comme étroitement liés, on constate, lorsqu'on les étudie et qu'on les utilise, qu'ils présentent de nombreuses différences, dont certaines sont assez importantes. C'est ainsi que le point de fusion le plus bas (cérium, 798°C) et le point de fusion le plus élevé (lutécium, 1663°C) varient du simple au double; l'écart le plus fort dans leurs tensions de vapeur à 1000°C dépasse un milliard ($4,9 \times 10^2$ torr pour l'ytterbium, contre $1,4 \times 10^{-7}$ torr pour le lanthane); l'un est ferromagnétique à la température normale d'intérieur (gadolinium) et l'autre devient superconducteur à 5°K (lanthane); certains peuvent être utilisés comme diluants dans les combustibles nucléaires (par exemple le cérium, dont la section efficace nucléaire est de 0,73 barns), alors que d'autres peuvent être utilisés comme matériau pour barres de commande (par exemple le gadolinium, qui possède la section efficace nucléaire la plus grande que l'on connaisse, à savoir 46.000 barns). En raison de la grande diversité de leurs propriétés, les terres rares sont utilisées dans de nombreux domaines. On peut répartir leur utilisation en deux grandes catégories. Premièrement, les applications qui dépendent de la nature des niveaux électroniques 4f et non de la configuration électronique externe. Deuxièmement, les applications qui dépendent de la configuration des électrons

externes ou des électrons de valence et non des électrons 4f. La première catégorie comprend la plupart des applications électroniques et magnétiques, et celles-ci exigent généralement des éléments de terres rares séparés et de haute pureté. Le second groupement comprend la plupart des applications métallurgiques, céramiques et chimiques, et les éléments de terres rares mixtes non séparés constituent généralement la forme d'utilisation la plus répandue.

Les structures électroniques des éléments de lanthanides à l'état fondamental au-delà du noyau de xénon sont soit $4f^n\ 5d^1 6s^2$, soit $4f^{n+1} 6s^2$. Les éléments La, Ce, Gd, Tb et Lu ont la première de ces structures et sont donc tout à fait analogues à Sc et à Y qui ont des configurations $d^1 s^2$ au-delà de leur noyau de gaz rare. Les autres lanthanides Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ont la seconde configuration électronique à l'état fondamental. Cependant, comme métaux à l'état condensé, toutes les lanthanides ont la configuration $4f^n 5d^1 6s^2$, sauf l'europium et l'ytterbium qui ont la configuration $4f^{n+1} 6s^2$. Les métaux à base de scandium et d'yttrium ont les configurations $3d^1 4s^2$ et $4d^1 5s^2$ respectivement. Par ailleurs, dans la plupart de leurs composés chimiques, les terres rares se comportent comme si elles possédaient trois électrons de valence, sauf Ce, Eu et Yb, qui constituent trois exceptions remarquables. Ces trois éléments ont deux états de valence . 3 et 4 pour le cérium et 2 et 3 pour l'europium et l'ytterbium. Les états de double valence, tout particulièrement pour le cérium, sont importants pour certaines applications ou pour la séparation rapide et peu coûteuse de l'un de ces trois éléments à partir d'un mélange de terres rares.

Les très grandes différences qui existent entre ces éléments peuvent s'expliquer dans certains cas par leurs configurations électroniques, mais dans d'autres cas l'explication peut être plus difficile.

Propriétés physiques[1-20]

Les propriétés physiques figurent aux tableaux XVIII à XXVII. Le tableau XVIII indique le numéro atomique, le poids atomique, le volume atomique, la densité et le rayon métallique. On constate que les

lanthanides sont des éléments métalliques lourds et de grandes dimensions. Bien que le scandium et l'yttrium soient de dimensions à peu près semblables, leur poids et leur densité sont nettement plus faibles, en sorte qu'ils sont appelés à être envisagés pour les applications aérospatiales plutôt que les lanthanides, du moins en ce qui concerne leur masse ou leur densité. Le tableau XIX indique les structures cristallines et les paramètres du réseau. La plupart des métaux de terres rares existent sous forme hexagonale et bon nombre d'entre eux subissent une transformation sous l'effet de températures élevées pour adopter une structure cubique centrée. Les températures de transformation et les chaleurs de transformation figurent au tableau XX. Les points de fusion (tableau XXI, où sont indiquées également les chaleurs de fusion), qui varient entre 800 et 1660°C, sont suffisamment élevés pour que certains de ces métaux présentent un intérêt comme matières réfractaires, tout particulièrement Sc, Y et Lu. Bien que Er et Tm aient des points de fusion aussi élevés que Sc et Y, ils ont des tensions de vapeur suffisamment élevées (tableau XXII), surtout Tm, pour limiter leur utilité comme matériaux résistant aux hautes températures. Outre les tensions de vapeur, le tableau XXII indique également les chaleurs latentes de sublimation, les forces de cohésion et les points d'ébullition.

Le tableau XXIII indique la capacité calorifique à la température normale d'intérieur, la constante électronique de chaleur spécifique et la température de Debye.

TABLEAU XVIII. NUMERO ATOMIQUE, POIDS ATOMIQUE,[1] ET VALEURS (A LA TEMPERATURE AMBIANTE) DU VOLUME ATOMIQUE, DE LA DENSITE ET DU RAYON METALLIQUE POUR L'INDICE DE COORDINATION 12

	Numéro atomique	Poids atomique (^{12}C = 12,00)	Volume (cc/mole)	Densité (gm/cm^3)	Rayon (A)
Acandium	21	44,956	15,04	2,989	1,641
Yttrium	39	88,905	19,95	4,457	1,803
Lanthane (α)	57	138,91	22,53	6,166	1,877
Cérium (γ)	58	140,12	20,69	6,771	1,824
Praséodyme	59	140,907	20,81	6,772	1,828
Néodyme	60	144,24	20,60	7,003	1,822
Prométhéum	61	147	-	-	-
Samarium	62	150,35	19,95	7,537	1,802
Europium	63	151,96	28,93	5,253	2,041
Gadolinium	64	157,25	19,91	7,898	1,801
Terbium	65	158,924	19,30	8,234	1,783
Dysprosium	66	162,50	19,03	8,540	1,775
Holmium	67	164,930	18,78	8,781	1,767
Erbium	68	167,26	18,49	9,045	1,758
Thulium	69	168,934	18,14	9,314	1,747
Ytterbium	70	173,04	24,82	6,972	1,939
Lutécium	71	174,97	17,79	9,835	1,735

TABLEAU XIX. CONSTANTES DU RESEAU DES METAUX DE TERRES RARES[2,3,4]

Métaux	Allotropes	Type cristallin	a	c	Remarques
Scandium	α	hcp	3,309±2	5,268±7	25°C
	β	-	-	-	Probablement cc, aucune donnée disponible pour a.
Yttrium	α	hcp	3,650±4	5,741±9	25°C
	β	cc	4,11 ±2	-	Existe entre 1479 et 1526°C.
Lanthane	α	hex	3,722±4	12,144±15	25°C
	β	cfc	5,305±2	-	Existe entre 310 et 861°C; a à 25°C.
	γ	cc	4,26 ±1	-	Existe entre 861 et 920°C.
Cerium	α	cfc	4,85 ±1	-	Se forme au-dessous de -157°C
	β	hex	3,673±1	11,802±5	Se forme au-dessous de -23°C; a à 25°C.
	γ	cfc	5,1606±5	-	25°C
	δ	cc	4,11 ±1	-	Existe entre 726 et 798°C.
Praséodyme	α	hex	3,672±2	11,834±5	25°C
	β	cc	4,13 ±1	-	Existe entre 795 et 931°C.
Néodyme	α	hex	3,659±3	11,799±7	25°C
	β	cc	4,13 ±1	-	Existe entre 855 et 1016°C.
Prométhéum	—	-	-	-	Aucune donnée disponible
Samarium	α	rhombo	3,626±5	26,18 ±6	Const. du réseau hex., 25°C
	β	cc	4,07	-	Existe entre 924 et 1073°C
Europium	—	cc	4,580±2	-	25°C
Gadolinium	α	hcp	3,634±3	5,781±5	25°C
	β	cc	4,06	-	Existe entre 1260 et 1312°C
Terbium	α	hcp	3,604±4	5,698±3	25°C

TABLEAU XIX. (suite)

Métaux	Allotropes	Type cristallin	a	c	Remarques
Terbium	β	cc	4,02 ±2	-	Existe entre 1287 et 1357°C; a à 25°C, obtenu par extrapolation à partir du graphique représentant a par rapport à X_{Mg}.
Dysprosium	α	hcp	3,592±4	5,655±2	25°C
	β	cc	3,98 ±2	-	Existe entre 1384 et 1409°C; a à 25°C, obtenu par extrapolation à partir du graphique représentant a par rapport à X_{Mg}.
Holmium	α	hcp	3,578±3	5,626±9	25°C
	β	cc	3,96 ±2		Existe entre 1428 et 1470°C; a à 25°C, obtenu par extrapolation à partir du graphique représentant a par rapport à X_{Mg}.
Erbium	—	hcp	3,560±2	5,595±6	25°C
Thulium	—	hcp	3,5374±2	5,558±4	25°C
Ytterbium	α	cfc	5,483±3	-	25°C
	β	cc	4,44 ±1	-	Existe entre 792 et 816°C
Lutécium	—	hcp	3,505±2	5,553±3	25°C

TABLEAU XX. TEMPERATURES DE TRANSFORMATION[2] ET CHALEURS DE TRANSFORMATION[3,5,6,7]

Métaux	Transformation	Température	Chaleur de transformation	Remarques
Scandium	$\alpha - \beta$	1335	0,958	–
Yttrium	$\alpha - \beta$	1479±6	1,189	–
Lanthane	$\alpha \rightarrow \beta$	310 ±5	(0,095)	Estimation d'après la Réf.3
	$\beta \rightarrow \alpha$	220±20		
	$\beta \rightarrow \gamma$	861 +5	0,753	
Cérium	$\alpha \rightarrow \gamma$	-94 ±4	0,88	–
	$\gamma \rightarrow \alpha$	-157 ±4		
	$\beta \rightarrow \gamma$	168 ±7	(0,01)	Estimation d'après la Réf.7
	$\gamma \rightarrow \beta$	-23 ±3		
	$\gamma - \delta$	726 ±5	0,700	–
Praséodyme	$\alpha - \beta$	795 ±3	0,760	–
Néodyme	$\alpha - \beta$	855 ±9	0,713	–
Prométhéum	–	–	–	Aucun renseignement disponible
Samarium	$\alpha - \beta$	924±7	0,744	–
Europium	–	–	–	Aucune preuve de transf.
Gadolinium	$\alpha - \beta$	1260±2	0,935	–
Terbium	$\alpha - \beta$	1287±4	1,203	–
Dysprosium	$\alpha - \beta$	1384±8	(0,94)	Estimation d'après la Réf.5
Holmium	$\alpha - \beta$	1428±14	(1,12)	Estimation d'après la Réf.5
Erbium	–	–	–	Aucune preuve de transf.
Thulium	–	–	–	Aucune preuve de transf.
Ytterbium	$\alpha - \beta$	792 ±5	0,418	–
Lutécium	–	–	–	Aucune preuve de transf.

TABLEAU XXI. POINTS DE FUSION[2] ET CHALEUR DE FUSION[3,5,6,8]

Métaux	Temp. (°C)	Chaleur de fusion (Kcal/atg)	Remarques
Scandium	1539	3,369	–
Yttrium	1526±5	2,732	–
Lanthane	920±1	1,482	–
Cérium	798±3	1,238	–
Praséodyme	931±4	1,652	–
Néodyme	1016±5	1,705	–
Prométhéum	1080±10	(1,94)	Estimation d'après la Réf.8
Samarium	1073±1	2.061	–
Europium	822±5	2,204	–
Gadolinium	1312±2	2,403	–
Terbium	1357±6	2,583	–
Dysprosium	1409	(2,68)	Estimation d'après la Réf.5
Holmium	1470	(2,91)	Estimation d'après la Réf.5
Erbium	1522	4,76	–
Thulium	1545±15	4,02	–
Ytterbium	816±2	1,830	–
Lutécium	1663±12	(4,55)	Estimation de l'auteur.

TABLEAU XXII. TENSIONS DE VAPEUR, CHALEURS DE SUBLIMATION, FORCES DE COHESION ET POINTS D'EBULLITION[2]

Métaux	$\log P_{torr} = A/T + B$			ΔH^{o}_{298} (kcal/mole)	ΔH^{o}_{0} (kcal/mole)	Point d'ébullition (°C)
	-A	B	Intervalle de temp. (°C)			
Scandium	19140 ± 88	9,452 ± 0,052	1248-1540	91,0±0,1	90,6	2832
Yttrium	20268 ± 417	8,65 ± 0,19	1502-1912	99,6±1,2	99,4	3337
Lanthane	21980 ± 40	8,918 ± 0,042	1392-1909	103,0±0,5	103,1	3454
Cérium	22991 ± 165	9,396 ± 0,079	1588-2019	111,60	111,76	3257
Praséodyme	18083 ± 73	8,069 ± 0,038	1371-1847	89,09	89,36	3212
Néodyme	16320 ± 59	8,102 ± 0,034	1255-1650	77,3±1,0	77,5	3127
Prométhéum	-	-	-	(64)	(64)	(2460)
Samarium	10656 ± 128	8,58 ± 0,20	612-949	49,3±0,7	49,2	1778
Europium	8982 ± 16	8,160 ± 0,027	460-630	42,5±0,6	42,6	1597
Gadolinium	19600 ± 90	8,517 ± 0,049	1347-1824	95,75±0,2	96,10	3233
Terbium	19147 ± 141	8,657 ± 0,078	1352-1770	93,96	94,39	3041
Dysprosium	15090 ± 52	8,822 ± 0,035	984-1417	71,2±0,3	71,5	2335
Holmium (s)	15317	8,426	674-1470	71,7±2,9	71,9	2720
Holmium (l)	14122	7,849	1470-1782	-	-	-
Erbium	17324 ± 60	9,222 ± 0,037	1119-1507	74,5±7,6	74,7	2510
Thulium	12552 ± 45	9,176 ± 0,046	535-950	58,3±0,8	58,6	1727
Ytterbium	7696 ± 33	8,295 ± 0,043	350-658	38,2±1,9	38,3	1193
Lutécium	21719 ± 173	9,247 ± 0,095	1378-1659	102,16	102,20	3315

TABLEAU XXVII CAPACITE CALORIFIQUE, CONSTANTE ELECTRONIQUE DE CHALEUR SPECIFIQUE ET TEMPERATURE DE DEBYE[8,9]

Métaux	C_p (cal/g at-deg)	$\gamma \times 10^4$ (cal/g at-deg^2)	θ_D (°K)
Sc	6,09	25,8	470
Y	6,34	24,1	214
La	6,25	24,1	135
γ – Ce	6,47	18,0	138
Pr	6,45	17,4	138
Nd	6,55	20,5	148
Pm	(6,50)	(24)	–
Sm	6,80	27,5	148
Eu	6,48	8,83	121
Gd	6,56	22,0	155
Tb	6,81	29,1	158
Dy	6,58	21,8	158
Ho	6,50	18,9	161
Er	6,72	25,7	163
Tm	6,46	17,1	167
Yb	6,16	6,93	118
Lu	6,46	24,43	166

TABLEAU XXIV. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE[3], RESISTIVITE ELECTRIQUE[3], COEFFICIENT DE HALL[3,9] ET POTENTIELS D'IONISATION[3,10-15]

Métaux	χ x 10 (emu/mole	ρ (μ ohm-cm)	R_H x 10^{12} $\frac{\text{volt-cm}}{\text{amp-Oe}}$	Potentiels d'ionisation (eV) I	II	III
Sc	8,08	66,6	-0,30	6,54	12,80	24,75
Y	191	57	-0,770	6,38	12,23	20,5
La	101	56,8	-0,8	5,577	11,06	19,176
Ce	2.430	75,3	+1,81	5,65	10,85	-
Pr	5.320	68,0	+0,709	5,42	10,55	-
Nd	5.650	64,3	+0,971	5,49	10,73	-
Pm	-	-	-	5,55	10,90	-
Sm	1.275	90	-0,2	5,63	11,07	-
Eu	33.100	81,3	-	5,68	11,25	-
Gd	a	140,5	-4,48[b]	5,98	12,1	-
Tb	193.000	116	(-0,11)	5,98	11,52	-
Dy	99.800	91,2	-2,7	5,93	11,67	-
Ho	70.200	94	-(1,5)	6,02	11,80	-
Er	44.100	86	-0,341	6,10	11,93	-
Tm	26.000	90	-1,8	6,18	12,05	-
Yb	7,1	27,0	+3,77	6,25	12,17	-
Lu	17,9	68	-0,535	6,15	13,9	-

a. Gd est ferromagnétique au-dessous de 16°C; χ x 10^5 = 355.000 emu/mole à 50°C.

b. Mesuré à -195°C.

TABLEAU XXV. CONDUCTIVITE THERMIQUE[16], DILATATION THERMIQUE[8], CONSTANTE DE GRUNEISEN[8] ET SECTION EFFICACE DU NOYAU[17]

Métaux	$\left(\frac{cal-cm}{sec-cm^2-deg}\right)$	$\alpha \times 10^6$ $(°C^{-1})$	γ_G	σ (barns)
Sc	0,0375	10,0	(1,17)	24,0
Y	0,0380	12,0	1,13	1,31
La	0,0335	10,4	0,74	8,9
Ce	0,0268	8,5	0,51	0,73
Pr	0,0287	6,79	0,64	11,3
Nd	0,0394	9,98	0,82	46
Pm	-	(9,0)	(0,81)	150[a]
Sm	0,0320	10,4	0,71	5.600
Eu	(0,0216)[b]	33,1	(1,69)	4.300
Gd	0,0218	8,28	(0,57)	46.000
Tb	0,0248	10,3	0,91	46
Dy	0,0248	10,0	0,87	950
Ho	0,0254	10,7	1,24	65
Er	0,0330	12,3	1,17	173
Tm	0,0335	13,3	1,38	127
Yb	(0,0673)[b]	24,96	1,02	37
Lu	0,0388	8,12	0,75	112

a. Section efficace du noyau pour Pm^{147}

b. Estimation établie par l'auteur.

TABLEAU XXVI. PROPRIETES ELASTIQUES . COMPRESSIBILITE[8], MODULE DE YOUNG[8], MODULE DE CISAILLEMENT[8], COEFFICIENT DE POISSON[8]

Métaux	χ $x_2 10^7$ (cm^2/kg)	Y x 10^{-6} (kg/cm^2)	μ x 10^{-6} (kg/cm^2)	σ
Sc	22,5	0,809	(0,319)	(0,269)
Y	26,79	0,661	0,263	0,258
La	40,37	0,387	0,152	0,288
Ce	40,97	0,306	0,122	0,248
Pr	32,08	0,332	0,138	0,305
Nd	30,02	0,387	0,148	0,306
Pm	(27,8)	(0,43)	(0,17)	(0,278)
Sm	33,36	0,348	0,129	0,352
Eu	66,63	(0,155)	(0,060)	(0,286)
Gd	25,59	0,573	0,227	0,259
Tb	24,6	0,586	0,233	0,261
Dy	25,52	0,644	0,259	0,243
Ho	24,72	0,684	0,272	0,255
Er	23,88	0,748	0,302	0,238
Tm	24,71	(0,77)	(0,31)	(0,235)
Yb	73,93	0,182	0,071	0,284
Lu	23,85	(0,86)	(0,345)	(0,233)

TABLEAU XXVII. PROPRIETES MECANIQUES . DURETE (VICKERS)[3,18], LIMITE ELASTIQUE[3,18], RESISTANCE A LA RUPTURE[3,18], ALLONGEMENT[3,18]

Métaux	Dureté Vickers (kg/mm^2)	Limite élastique, (kg/mm^2)	Résistance à la rupture (kg/mm^2)	Allongement (%)
Sc	77	13,8	16,1	1
Y	38	17,5	31,6	34
La	37	11,6	14,0	8,2
Ce	24	8,0	12,3	32,6
Pr	37	10,2	11,4	12,3
Nd	35	16,2	18,7	12,4
Pm	-	-	-	-
Sm	45	11,4	12,6	2,5
Eu	17	-	-	-
Gd	57	18,6	22,0	10,0
Tb	46	-	-	5,9
Dy	42	19,4	26,8	5,9
Ho	42	21,5	28,6	6,9
Er	44	22,0	29,8	4,6
Tm	48	-	-	-
Yb	21	6,6	7,3	5,7
Lu	77	-	-	-

Les constantes électroniques de chaleur spécifique de ces métaux sont parmi les plus élevées des éléments figurant dans la classification périodique. Le tableau XXIV indique la susceptibilité magnétique ainsi que la résistivité, le coefficient de Hall et les potentiels d'ionisation. La susceptibilité magnétique est l'un des moyens les plus utiles pour déterminer directement le nombre d'électrons 4f que possède un métal de lanthanide et ainsi, en calculant la différence, le nombre des électrons de valence. Parmi tous ces éléments ces métaux ont la susceptibilité magnétique et les moments magnétiques les plus élevés, tout particulièrement les lanthanides lourdes, du gadolinium au thulium. En fait, les métaux qui ont au moins un électron 4f non couplé adoptent une disposition magnétique pour devenir ferromagnétiques ou antiferromagnétiques au-dessous de la température normale d'intérieur. A l'heure actuelle, on étudie activement ces propriétés magnétiques en vue d'applications éventuelles. On a décrit[19] récemment l'utilisation du holmium* et du dysprosium* comme parties d'un aimant cryogénique pour focaliser les électrons à haute énergie. Une autre découverte récente est l'aimant permanent RCo_5 (R étant une terre rare), qui pourrait devenir l'un des aimants permanents types les plus importants[20].

Le tableau XXV indique la conductivité thermique, le coefficient de dilatation thermique, la constante de Gruneisen et la section efficace nucléaire. Parmi ces indications, c'est la dernière qui est la plus intéressante, étant donné que la conductivité et la dilatation thermiques ne sont pas excellentes, en dehors du fait que les métaux sont de médiocres conducteurs thermiques. Les sections efficaces nucléaires élevées de Sm, Eu, Gd, Dy et peut-être de Er et de Tm expliquent l'intérêt qu'ils offrent dans le domaine nucléaire comme barres de commande, matières toxiques inflammables et comme matériaux de protection contre les rayonnements. En raison des sections efficaces peu élevées de Y, La et Ce, ces matériaux sont utiles comme diluants

---

*De tous les éléments, ce sont le holmium et le dysprosium qui ont les moments magnétiques les plus élevés (10,6 magnétons de Bohr). Celui du fer est 2,2.

pour les combustibles nucléaires et, dans le cas de l'yttrium, comme matériau pour récipients destinés aux alliages liquides, tout particulièrement certains alliages eutectiques d'uranium et de thorium.

Le tableau XXVI indique les propriétés élastiques (compressibilité, module de Young, module de cisaillement et coefficient de Poisson). En général, ces métaux ont un taux de compressibilité élevé et de faibles modules. Les propriétés mécaniques (dureté, limite élastique, résistance à la rupture et allongement) figurent au tableau XXVII. Les propriétés mécaniques indiquent que les métaux de terres rares seront peu utilisés comme matériaux de construction. Il est très possible que Sc et Y soient dotés des propriétés mécaniques requises, surtout en raison de leur faible densité. Toutefois, il faudra encore procéder à de nombreuses recherches avant de comprendre le comportement mécanique des métaux purs de terres rares et les effets des impuretés. Cette insufisance des données ressort nettement du tableau XXVII en ce sens que les propriétés mécaniques n'ont pas encore été déterminées pour trois éléments que l'on trouve à l'état naturel (Eu, Tb et Lu).

L'examen minutieux des propriétés physiques indique que l'europium et l'ytterbium sont anormaux par rapport à leurs voisins, en ce qui concerne particulièrement les volumes atomiques, les densités, les rayons, les points de fusion, les tensions de vapeur, les chaleurs de sublimation, les points d'ébullition, les constantes électroniques de chaleur spécifique, les températures de Debye, les coefficients de dilatation thermique, les compressibilités, les modules de Young, les modules de cisaillement et les duretés. Cette diversité est due au fait que l'europium et l'ytterbium sont bivalents, alors que les autres métaux de terres rares sont trivalents. Cette tendance à l'état bivalent qui caractérise l'europium et l'ytterbium apparaît nettement dans leur comportement comme alliages et dans leur comportement chimique, et elle influe sur leur utilisation.

Le cérium est trivalent à la température ambiante et à la pression normale, mais un état de valence plus élevée peut être obtenu dans le métal pur en le refroidissant à 115°K (-158°C) ou en le comprimant à environ 7,5 kilobars. La facilité avec laquelle une forme de valence plus élevée

peut être obtenue pour le cérium est évidente dans bon nombre de ses composés métalliques et chimiques, ainsi que dans certains de ses comportements métallurgiques et chimiques. Outre son état normal trivalent, l'état tétravalent du cérium (CeO_2) et son aptitude à modifier les états de valence ($Ce^{+3} \rightleftarrows Ce^{+4} + e^-$) sont très importants dans le domaine de la technologie moderne.

Propriétés chimiques[21-25]

Les lanthanides légères (du lanthane à l'europium) s'oxydent facilement à la température ambiante, tout particulièrement dans l'air humide. La, Ce et Eu sont les plus réactifs d'entre eux, suivis dans l'ordre par Pr, Nd et Sm. Les lanthanides lourdes (du gadolinium au lutécium), ainsi que le scandium et l'yttrium sont stables à la température ambiante normale en ce qui concerne l'oxydation à l'air, étant donné qu'ils forment une couche cohérente d'oxyde qui arrête l'oxydation. Tous ces métaux s'oxydent aux températures élevées (≥300°C). D'une manière générale, le taux relatif d'oxydation est inversement proportionnel au numéro atomique du métal de lanthanides, le scandium et l'yttrium comptant parmi les éléments les plus résistants.

Les terres rares sont attaquées et dissoutes par les acides minéraux dilués et concentrés, sauf l'acide hydrofluorique qui ne semble pas agir sur elles. Les solutions d'alcali attaquent également ces métaux.

Les terres rares réagissent avec les halogènes pour former le trihalure de terre rare correspondant. Au-dessus de 200°C, la réaction s'effectue très rapidement. Aux températures élevées, les métaux de terres rares au contact de l'hydrogène, du bore, du carbone, de l'azote et du soufre réagiront pour former un composé métalloïde de terre rare. La stoéchiométrie du composé dépend de la température et de la quantité relative des matières présentes. La nature réactive des métaux explique leur emploi comme getters dans les tubes à vide et comme épurants dans les alliages réfractaires à base de métal.

Le cérium et, dans une bien moindre mesure, le lanthane, sont pyrophoriques, c'est-à-dire que lorsqu'ils sont limés, meulés ou usinés, ils

émettent une gerbe d'étincelles. Ce caractère pyrophorique du cérium explique pourquoi on l'utilise dans les alliages fer-cérium et fer-mischmétal* comme pierres à briquet.

Comportement métallurgique[3,18,23,24,26-33]

En raison de leur faible résistance, de leur résistance médiocre à l'oxydation et à la corrosion, et de leur coût, les applications métallurgiques communes des alliages à base de terres rares sont peu nombreuses, voire inexistantes. Il est toutefois intéressant de constater que la plus forte demande de métaux purs à base de terres rares est destinée à la recherche scientifique sur les métaux et leurs composés. Il est possible que ces recherches donnent lieu à certaines utilisations métallurgiques. Les métaux les plus prometteurs sont le scandium, dont le rapport résistance-densité est de $5,4 \times 10^5$cm à l'état recuit et dont la valeur est de $10,9 \times 10^5$cm pour un alliage de 12 pour 100 en poids de Ti-Sc,[18] l'yttrium, l'erbium et le lutécium.

On commence à utiliser le cérium comme diluant dans les carburants au plutonium pour réacteurs. En modifiant la teneur en cérium par rapport au plutonium, on peut obtenir divers niveaux de puissance.

Cependant, les terres rares sont de précieux agents d'alliage. On les ajoute aux éléments ci-après : aluminium, magnésium, vanadium, chrome, fer et acier, super-alliages, cuivre, niobium, molybdène et tantale. Dans la plupart des cas, on ajoute les terres rares comme mélange plutôt que comme éléments isolés. On les ajoute à l'aluminium pour renforcer la fluidité, empêcher l'oxydation superficielle et réduire les dimensions du grain.

L'addition des terres rares au magnésium constitue l'une des applications métallurgiques les plus importantes de ces métaux. Les terres rares sont ajoutées pour améliorer la résistance aux températures élevées, la résistance au fluage et la résistance à l'exydation. On a signalé que l'addition

---

*Le mischmétal est un mélange des métaux légers de lanthanide, ayant une répartition des lanthanides semblable à celle de la monazite . 45-50%Ce, 22-25%La, 15-17%Nd, 8-10% d'autres terres rares.

d'yttrium (10,6 pour 100 du poids) au magnésium avait donné l'alliage à base de magnésium le plus résistant jamais obtenu jusqu'ici.[28]

On a constaté que les additions d'yttrium réduisaient la dureté et amélioraient la ductilité du vanadium en liant l'oxygène interstitiel dans le vanadium sous forme d'Y_2O_3.

Si l'on ajoute environ 1 pour 100 en poids d'yttrium au chrome, on améliore sensiblement la résistance à l'oxydation des alliages soumis à de hautes températures par suite de l'amélioration de l'adhérence du revêtement d'oxyde à la surface des alliages à base de chrome. Les additions d'yttrium abaissent également le point de transition du chrome de l'état ductile à l'état cassant.

Les additions de terres rares aux alliages de fer ductiles réagissent contre les éléments subversifs, ont une action de désulfuration et augmentent la fluidité. Si on les ajoute aux aciers inoxydables, on augmente la résistance à l'oxydation et on permet l'utilisation à de plus hautes températures. Les propriétés de résistance au choc et la ductilité des aciers coulés sont améliorées par des additions de terres rares. On ajoute également les terres rares aux moulages de précision, car elles améliorent la coulabilité de ces alliages.

On a ajouté des terres rares à certains super-alliages afin d'améliorer l'adhérence des revêtements d'oxyde et réduire ainsi le taux d'oxydation. Aux Etats-Unis, on utilise presque exclusivement l'yttrium (additions de 0,1 à 0,5 pour 100 en poids) comme additif de terres rares, mais en Union soviétique l'additif de terres rares le plus utilisé est le cérium (additions de 0,01 à 0,02 pour 100 en poids).

On ajoute des terres rares aux alliages à base de cuivre pour désoxyder, réduire l'oxydation à haute température (500°C), durcir et réduire les dimensions des grains. L'addition de métaux de terres rares aux bronzes au plomb empêche la ségrégation inverse.

Les additions d'yttrium aux alliages à base de niobium améliorent la ductilité, la résistance aux hautes températures, l'aptitude à l'usinage

et réduisent la teneur en oxygène et en azote, les dimensions des grains et le degré de noyautage.[29,30] On ajoute le cérium au niobium qui est utilisé comme électrode non consumable pour les opérations de fusion à l'arc ou de soudure à l'arc. Selon les indications, le cérium améliore la stabilité de l'arc.[31]

Les additions d'yttrium (0,1 à 02 pour 100 du poids) au molybdène augmentent sensiblement la résistance, la dureté et la température de recristallisation du molybdène.[32] En ce qui concerne le tantale, les additions d'yttrium (0,0014 à 0,0072 pour 100 du poids) élèvent la température de recristallisation de 500 à 700°C et retardent la croissance du grain.[33]

Principaux composés[3,23,26,27,34,35]

Les principaux composés des métaux de terres rares sont les halures et les oxydes et, dans une bien moindre mesure, les borures, les hydrures, les mélanges d'oxydes (par exemple les grenats, les ferrites, etc.), les sulfures et les composés intermétalliques. Les halures sont importants, car on les utilise pour la purification et la préparation des métaux de terres rares et de nombreux autres composés de terres rares. Dans bon nombre d'applications, on utilise les chlorures directement, par exemple pour les additions d'alliages et les noyaux dans les électrodes de charbon à arc. Les fluorures de terres rares n'ayant pas d'électrons 4f (YF_3 et LaF_3) servent comme matériaux porteurs pour les lasers et les substances luminescentes.

Les oxydes représentent le produit des terres rares de loin le plus important, car c'est la forme utilisée le plus souvent dans les diverses applications : catalyseurs, verres et céramiques, appareils électroniques et composés pour polissage du verre. On trouvera au tableau XXVIII un résumé des propriétés physiques des oxydes de terres rares. On constate que les oxydes sont des composés très réfractaires, isolants électriques et dotés de températures élevées de formation. Ces propriétés expliquent leur utilisation dans les applications aux hautes températures comme matériaux pour creusets, isolants pour hautes températures, revêtements

pour métaux réfractaires, matières fibreuses dans les matériaux composés renforcés de fibres et stabilisateurs de zirconia. Les oxydes de terres rares constituent les produits de base que l'on fait réagir sur d'autres matières pour former les grenats, les ferrites, les titanites et les phosphores utilisés dans l'industrie électronique et pour former les verres et les autres céramiques dans l'industrie du verre. En raison de leur faible section efficace nucléaire, les oxydes de Y, La et Ce sont utilisés comme diluants ou comme stabilisateurs dans les combustibles nucléaires à base d'oxyde. La forme la plus répandue de barre de commande en terre rare est un acier inoxydable ou une matrice en aluminium contenant une dispersion d'oxyde de lanthanide. Les oxydes (qui n'ont pas d'électrons 4f ou qui en ont 14) s'emploient comme matériaux porteurs pour les autres lanthanides que l'on ajoute pour provoquer l'action des lasers ou des substances luminescentes.

Les borures, principalement les hexaborures, offrent un intérêt en raison de leur nature réfractaire et de leurs caractéristiques concernant l'émission des électrons.

TABLEAU XXVIII. PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES DE TERRES RARES

Composition	Structure	a (Å)	c (Å)	Densité (gm/cm^3)
Sc_2O_3	cubique	9,81	-	3,88
Y_2O_3	cubique	10,603	-	5,03
La_2O_3	hex.	3,934	6,134	6,58
Ce_2O_3	hex.[a]	3,888	6,062	6,87
CeO_2	cubique	5,411	-	7,22
Pr_2O_3	hex.[a]	3,856	6,008	7,07
Pr_6O_{11}	cubique	5,466	-	6,83
Nd_2O_3	hex.[a,b]	3,836	6,000	7,31
Sm_2O_3	cubique[b]	10,924	-	7,11
EuO	cubique	5,144	-	8,13
Eu_2O_3	cubique[b]	10,863	-	7,29
Gd_2O_3	cubique[b]	10,817	-	7,61
Tb_2O_3	cubique	10,729	-	7,87
Dy_2O_3	cubique	10,668	-	8,16
Ho_2O_3	cubique	10,607	-	8,41
Er_2O_3	cubique	10,548	-	8,65
Tm_2O_3	cubique	10,482	-	8,90
Yb_2O_3	cubique	10,435	-	9,21
Lu_2O_3	cubique	10,394	-	9,41

a. Peut également être préparé dans la modification cubique en décomposant l'oxalate, $R_2(C_2O_4)_3$, à des températures de 400-600°C. On pense que la forme hexagonale est la forme thermodynamiquement stable.

b. Peut également être préparé dans une modification monoclinique en chauffant les formes ci-dessus à 800-1200°C pendant une période prolongée. La forme monoclinique est la forme thermodynamiquement stable pour Eu_2O_3 et probablement pour Gd_2O_3 et Sm_2O_3.

TABLEAU XXVIII (suite)

Composition	Point de fusion (C°)	Coefficient de dilatation thermique $\alpha 10^5 (°C)^{-1}$	Résistivité électrique à 725°C (mégohm-cm)	Chaleur de formation (Kcal/mole oxyde)
Sc_2O_3	2300	9,4	51,6	-455,4
Y_2O_3	2415	9,1	6,48	-455,4
La_2O_3	2250	12,9	0,175	-428,6
Ce_2O_3	2140	-	-	-434,9
CeO_2	2400	12,6	0,0180	-260,2
Pr_2O_3	2200	12,0	1,20	-435,8
Pr_6O_{11}	2040	20,0	c	-1366
Nd_2O_3	2272	12,3	0,0121	-432,2
Sm_2O_3	2325	7,6	0,0463	-433,9
EuO	1950	-	0,0005[d]	-
Eu_2O_3	2050	8,5	-	-389,6
Gd_2O_3	2340	9,4	1,19	-433,9
Tb_2O_3	2387	-	-	-436,8
Dy_2O_3	2340	8,5	1,83	-445,8
Ho_2O_3	2405	-	-	-449,6
Er_2O_3	2390	8,5	-	-453,6
Tm_2O_3	2400	-	-	-451,4
Yb_2O_3	2346	8,3	4,14	-433,7
Lu_2O_3	2490	-	-	-452,8

c. La résistivité électrique de Pr_6O_{11} à 725°C est 6,42 ohm-cm.

d. A 25°C.

On a utilisé LaB_6 comme cathode dans des appareils émetteurs à tubes électroniques. Les caractéristiques nucléaires de ces composés jointes à leur nature réfractaire, les rendent intéressants dans le domaine de l'énergie nucléaire. Leurs propriétés physiques sont présentées de façon plus détaillée dans des études récentes.[3,23,34]

Les hydrures, en particulier celui d'yttrium (YH_2), sont intéressants en ce qu'ils contiennent, par centimètre cube, un nombre d'atomes d'hydrogène presque aussi grand que celui qu'on trouve dans l'eau ($5,3 \times 10^{22}$ pour YH_2, contre $6,7 \times 10^{22}$ pour H_2O). Cette caractéristique, rapprochée du fait que YH_2 ne perd que très peu d'hydrogène jusqu'à 1200°C, en fait un précieux écran de protection contre les radiations nucléaires dans les opérations à haute température.[35]

Les sulfures sont, comme les oxydes, des composés réfractaires stables; on les utilise pour fabriquer des récipients contenant des métaux en fusion.[3,23,34] Ils offrent également beaucoup d'intérêt comme semi-conducteurs, mais de grands progrès techniques devront encore être réalisés avant qu'on puisse les utiliser à ce titre.

Les nitrures et les carbures sont, eux aussi, des matières très réfractaires[3,34], mais, du fait qu'ils réagissent avec la vapeur d'eau atmosphérique à la température normale d'intérieur pour former respectivement de l'ammoniaque et des hydrocarbures, ces composés ne présentent guère d'intérêt pour le moment.

Les grenats et ferrites contenant des terres rares sont actuellement utilisés dans les appareils à ondes décimétriques et les modulateurs d'infrarouge, ainsi que comme matériaux porteurs dans les lasers et les masers. On emploie des titanates de baryum mêlés de terres rares dans les condensateurs à compensation thermique et dans d'autres dispositifs en céramique ferroélectrique.

TABLEAU XXIX. APPLICATIONS DES METAUX DES TERRES RARES[a]

Métallurgie

élément d'alliages :
- ferreux - M
- magnésiens - M,I
- autres - M

alliages pyrophoriques - M,I
métaux purs pour la recherche - I

Céramique

émaux et vernis - I,M
enduits - M,I
matières réfractaires - I
stabilisateurs - I,M

Eclairage

arc au charbon - M
lasers - I
substances luminescentes - I,M
lampes fluorescentes - I
lampes à vapeur de mercure - I
télévision en couleurs - I

Energie nucléaire

barres de commande - I
poisons combustibles - I
diluants - I
écrans de protection - I
détecteurs - I
sources de chaleur et d'énergie radio-actives - I
compteurs - I

Verre

polissage - I,M
décolorants - I,M
colorants - I
filtres - I
verres optiques - I
verres photochromiques - I

Electronique

condensateurs - I
cathodes - I,M
éléments de machines à calculer-I
électrodes - I,M
grenats - I
getters - M,I
ferrites - I
isolateurs - I,M
aimants - I,M
résistances - I
semi-conducteurs - I
thermistors - I

Divers

catalyseurs - I,M
produits pharmaceutiques - I
photographie - I
analyse - I
lubrifiants - I
industrie chimique - I
thermomètres - I

a/ La lettre "M" placée après la mention d'une utilisation indique que les terres rares sont employées sous forme de mélange, tandis que la lettre "I" signifie que leurs éléments sont utilisés individuellement. Si les deux lettre sont indiquées, c'est que leus deux formes correspondantes sont employées, la première des deux lettres désignant le plus important des deux modes d'utilisation.

Applications[26,27,36,37]

Le tableau XXIX énumère quelques-unes des applications des éléments des terres rares. Une liste beaucoup plus détaillée des différents emplois de ces terres rares est donnée dans les nomenclatures établies par Mandle et Mandle[26,27] qui y citent plus de 1900 références. Les faits nouveaux relatifs aux applications effectives et aux possibilités d'utilisation des terres rares sont signalés dans le bulletin trimestriel du Rare-Earth Information Centre.[36]

En volume, les applications faisant appel aux terres rares sous forme mélangée et non sous forme d'éléments séparés représentent 80 pour 100 des quantités produites aux Etats-Unis, mais, évaluées en dollars, la proportion correspondante n'est plus que d'environ 25 pour 100 du montant total des sommes consacrées à cette production.[37] En d'autres termes, le marché des éléments utilisés séparément ne représente que 20 pour 100 du volume total de la production de terres rares, mais le coût de cette fraction atteint 75 pour 100 du montant global des dépenses consacrées à ces matériaux. La répartition des volumes et des montants affectés aux diverses catégories d'applications est donnée dans le tableau XXX. L'un des plus importants domaines qui se soient ouverts ces dernières années à l'utilisation des terres rares est celui de la télévision en couleurs. Les deux éléments employés à cette fin sont l'europium, grâce auquel on obtient la couleur rouge vif, et l'yttrium, qui sert de matériau porteur pour l'europium. Chacun des tubes à rayons cathodiques destinés à la télévision en couleurs ne contient qu'une faible quantité d'europium, mais utilise une quantité d'yttrium appréciable, qui représente ainsi une part plus importante du prix de revient. Ce matériau porteur consiste en yttrium sous forme d'oxyde pur ou de vanadate.

Les éléments du groupe des lanthanides présentent des spectres complexes en raison des transitions qui interviennent entre les divers niveaux électroniques. Comme il existe douze lanthanides utiles, dont chacune possède sa propre configuration de niveaux électroniques, ces éléments présentent de nombreuses possibilités de transitions qui les rendent utiles comme substances luminescentes et comme matériaux pour laser. Le néodyme, dont la longueur d'onde caractéristique au laser est de 1,06 μ, est l'un des principaux matériaux pour laser employés actuellement. Quant aux matériaux porteurs, il ne doit s'y produire aucune transition électronique de nature à gêner le phénomène de luminescence ou l'action du laser, et il faut que l'élément d'impureté

TABLEAU XXX. QUANTITES DE TERRES RARES UTILISEES EN 1966 SELON LES DIFFERENTES APPLICATIONS[37]

REPARTITION EN VOLUME		REPARTITION SELON LA VALEUR		
en millions de livres poids* par an	en pourcentage	en millions de dollars EU par an	en pourcentage	Application
2,1	26,2	0,4	2,6	métallurgie
2,0	25,0	1,95	12,9	polissage du verre
1,45	18,1	0,5	3,3	catalyseurs
0,7	8,8	0,8	5,3	arc au charbon
0,6	7,5	0,5	3,3	recherches et divers
0,5	6,2	0,75	5,0	verrerie et céramique
0,35	4,4	9,7	64,2	substances luminescentes
0,25	3,1	0,2	1,3	condensateurs
0,05	0,6	0,3	2,0	hyperfréquences
8,00	99,9	15,1	99,9	total

* 1 livre = 0,453 kg.

ajouté puisse s'intégrer par substitution dans leur réseau ; l'oxyde d'yttrium et les autres composés de cet élément sont les plus importants des matériaux porteurs utilisés pour recevoir les impuretés du groupe des lanthanides.

Comme indiqué précédemment, plusieurs lanthanides possèdent deux états de valence relativement stables. La paire Ce^{+3}/Ce^{+4} est la plus importante du groupe pour différentes applications. On ajoute du bioxyde de cérium dans les verres destinés à être exposés aux rayons X, alpha ou gamma et autres radiations lumineuses ou électroniques, afin d'empêcher la décoloration du verre grâce au grand pouvoir oxydant de l'ion Ce^{+4}. C'est essentiellement en empêchant les combinaisons du plomb ou du fer, dont la valence est moins élevée, que le cérium réduit le taux de décoloration. Cette propriété est particulièrement utile pour les tubes à rayons cathodiques destinés à la télévision en couleurs, dans lesquels l'émission d'électrons pourrait provoquer la décoloration du verre et nuire à la qualité chromatique de l'image télévisée. La paire Ce^{+3}/Ce^{+4} joue également un rôle important en chimie analytique et peut être utilisée pour déterminer les quantités présentes de fer, de cuivre, d'uranium, d'arsenic, d'antimoine, de plomb et d'un certain nombre d'autres métaux, ainsi que de quelques composés organiques.

Conclusions

Les perspectives d'avenir qui s'offrent aux terres rares sont indéniablement très brillantes. La majeure partie de leurs applications nouvelles seront fondées sur des propriétés liées aux configurations électroniques au niveau 4f. La demande dont elles font l'objet dans les domaines de l'électronique, de l'éclairage, de l'énergie nucléaire continuera à croître, d'autant plus que l'expansion de la production conduira à l'abaissement des prix par suite de l'augmentation de volume, de l'amélioration du rendement et de l'apparition d'autres innovations. La baisse de leur cours permettra aux terres rares de mieux concurrencer d'autres matériaux, voire de prendre à ceux-ci leurs marchés. Les terres rares verront se développer leurs applications en métallurgie et en céramique et y conserveront vraisemblablement leurs débouchés. Les perspectives sont moins favorables dans le domaine du polissage du verre, où la mise

au point d'un nouveau procédé de fabrication de verre à vitres sans polissage menace de réduire à un faible pourcentage la proportion, actuellement de 25 pour 100, qui est consacrée à cette application dans le volume total de la production de terres rares. L'utilisation de celles-ci pour le polissage des verres optiques, miroirs, etc., n'en sera toutefois pas affectée.

Diverses études fournissent des renseignements assez complets sur les progrès techniques rapides réalisés au cours de ces dernières années en ce qui concerne les terres rares, ainsi que sur les débouchés qui leur sont offerts[38-40]. La poursuite des recherches, tant fondamentales qu'appliquées, permettra de mieux connaître ces métaux et conduira à de nombreuses découvertes et applications nouvelles. Qui plus est, les terres rares utilisées pour la recherche représentent une proportion faible mais non négligeable du marché global ouvert à ces éléments. On ne doit pas non plus perdre de vue que leur étude contribue à une meilleure connaissance de la nature, non seulement des terres rares elles-mêmes, mais de la matière en général. Du fait des recherches expérimentales de base ainsi que des analyses et progrès effectués dans le domaine théorique, les terres rares ont favorisé l'enrichissement des connaissances dans des domaines tels que le magnétisme, la supra-conductivité, la coexistence du ferro-magnétisme et de la supra-conductivité, la théorie des alliages, les complexes chimiques, les processus d'échanges ioniques et la chimie de l'état solide, pour n'en citer que quelques exemples.

Références

1. A.E. Cameron et E. Wichers, Journal of American Chemical Society, 84, 4175 (1962).
2. K.A. Gschneidner, Jr., p. 91 de Trans. Vacuum Metallurgy Conference, 1965; L.M. Bianchi éditeur; American Vacuum Society, Boston, Massachusetts (1966).
3. K.A. Gschneidner, Jr., Rare Earth Alloys; D. Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey (1961).
4. A.E. Miller et A.H. Daane, Trans. Met. Society AIME, 230, 568 (1964).
5. D.H. Dennison, K.A. Gschneidner, Jr. et A. H. Daane, Journal of Chemical Physics, 44, 4273 (1966).
6. J.R. Berg, F.H. Spedding et A.H. Daane, U.S. Atomic Energy Commission Report IS-327 (1961).
7. K.A. Gschneidner, JR., R.O. Elliott et R.R. McDonald, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 23, 555 (1962).
8. K.A. Gschneidner, Jr., Solid State Physics, 16, 275 (1964).
9. K.A. Gschneidner, Jr., p. 153 de Rare Earth Research III; L. Eyring éditeur; Gordon and Breach Science Publishers, New York (1965).
10. W.R.S. Garton et M. Wilson, Astrophysical Journal, 145, 333 (1966).
11. J.Sugar et J. Reader, Journal of the Optical Society of America, 55, 1286 (1965).
12. J. Sugar et V. Kaufman, Journal of the Optical Society of America, 55, 1283 (1965).
13. J. Reader et J. Sugar, Journal of the Optical Society of America, 56, 1189 (1966).
14. K.F. Zmbov et J.L. Margrave, Journal of Physical Chemistry, 70, 3014 (1966).
15. N.I. Ionov et M.A. Mittsev, Zh. Eksktl. Teor. Fiz. 40, 741 (1961); traduction anglaise : Soviet Physics, JETP 13, 518 (1961).
16. B.W. Jolliffe , R.P. Tye et R.W. Powell, Journal of Less-Common Metals, 11, 388 (1966).
17. J.A. Harvey et D.J. Hughes, p. 8-114 de l'American Institute of Physics Handbook; 2ème édition; D.E Gray éditeur; Mc Graw-Hill Book Co., New York (1963).

18. D. Geiselman, Journal of Less-Common Metals, 4, 362 (1962).

19. P. Bonjour et A. Septier, Compte-rendu, 264B, 747 (1967).

20. K.J. Strnat et G.I. Hoffer, U.S. Air force Materials Laboratory Report AFML-TR-65-466 (1965).

21. L. Lee et N.D. Green, Corrosion, 20, 145t (1964).

22. T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanides, Reinhold Publishing Corp., New York (1963).

23. B. Love et V. Kleber, Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals, The Macmillan Company, New York (1963).

24. F.H. Spedding et A.H. Daane éditeurs, The Rare Earths; John Wiley and Sons, Inc., New York (1961).

25. R.C. Vickery, Chemistry of the Lanthanides, Academic Press, Inc., New York (1953).

26. R.M. Mandle et H.H. Mandle, p. 416 de Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 1; L. Eyring éditeur; Pergamon Press, Oxford (1964).

27. H.H. Mandle et R.M. Mandle, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 2; L. Eyring éditeur, Pergamon Press, Oxford (1966).

28. R.V. London, R.E. Edelman et H. Markus, Transactions Quarterly, American Society for Metals, 59, 850 (1966).

29. R.T. Torgenson et W.A. Baginski, Trans. Met. Society AIME, 236, 158 (1966).

30. E.J. Delgrosso et C.E. Carlson, Journal of the Institute of Metals, 94, 363 (1966).

31. S.S. Aconsky et J.R. Doyle, Electrochemical Technology, 1, 116 (mars-avril 1963).

32. E.A. Loria, Journal of Less-Common Metals, 12, 425 (1967).

33. L.D. Kirkbride, J.A. Basmajian, D.R. Stroller, W.E. Ferguson, R.H. Perkins et D.N. Dunning, Journal of Less-Common Metals, 9, 393 (1965).

34. G.V. Samsonov, Tugoplavkie Soedineniya Redkozemel'nykh Metallov s Nemetallami, Metallurgiya, Moscou (1964); traduction anglaise : High Temperature Compounds of Rare Earth Metals with Nonmetals, Consultants Bureau, New York (1965).

35. R. Van Houten et W.G. Baxter, Journal of Spacecraft and Rockets, 2, 469 (1965).

36. RIC News, numéros de mars, juin, septembre et décembre; publication du Rare-Earth Information Centre, Ames Laboratory, Iowa State University, Ames, Iowa 50010.

37. H.E. Kremers, 6th Rare-Earth Research Conference, 3-5 mai 1967, Gatlinburg, Tennesse, p. 1 des Conférence Preprints.

38. Anonymous, Chemical & Engineering News, 43, [19], 78 (1965).

39. P. Farin, Metals Week, 37, [52], 5 (1966).

40. Anonymous, Chemical & Engineering News, 45, [25], 46 (1967).

CHAPITRE 7. TANTALE

Introduction

Le tantale est un métal résistant, chimiquement inerte qui a un point de fusion élevé. A cause de sa structure électronique, il a des propriétés qui déterminent la plupart de ses usages. A l'état naturel, il comprend un noyau analogue à celui du gaz rare xénon, un niveau ef complètement saturé et cinq électrons périphériques (deux au niveau 6s et trois au niveau 5d). Le tantale métal a la même configuration interne, mais les électrons périphériques sont placés à peu près comme suit : un électron au niveau 6s et quatre au niveau 5d. Cette configuration explique les propriétés suivantes du tantale : point de fusion, chaleur de sublimation et constante électronique de chaleur spécifique élevés; résistivité électrique faible.

Le comportement chimique et métallurgique du tantale correspond aussi à cette configuration électronique.

Propriétés physiques[1-15]

On a donné au tableau XXXI les propriétés physiques du tantale. En raison de sa masse importante, il n'est utilisé que pour les applications aérospatiales aux hautes températures (1100° C) car, à ces températures, le tantale est l'un des quelques rares matériaux ayant une assez bonne résistance (voir fig. 4). Le tantale est légèrement plus petit que son congénère, le niobium, qui vient immédiatement avant lui (0,3 pour 100 en volume et 0,1 pour 100 en rayon). Cette différence qui est inhabituelle dans la classification périodique de Mendéléev* vient de ce qu'immédiatement avant le tantale, les lanthanides sont groupés dans une seule case (numéros atomiques 57 à 71).

---

* Pour la même raison, il en est de même lorsqu'il s'agit de la paire zirconium - hafnium

TABLEAU XXXI. PROPRIETES PHYSIQUES DU TANTALE A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATIONS CONTRAIRES

Propriété		Valeur	Réf.
Numéro atomique		73	-
Poids atomique (^{12}C = 12,00)		180,948	1
Volume atomique (cc/mole)		10,80	2
Paramètre du réseau (A) (cc)		3,298	3
Masse volumique (g/cm^3)		16,75	-
Rayon métallique (IC = 12)[a] (A)		1,467	4
Point de fusion (°C)		2998	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		(5,76)	2
Tension de vapeur	A	40539	5
$\text{Log } P_{torr} = -A/T+B+CT+DT^2$	B	10,064	5
	$C \times 10^4$	0,81	5
	$D \times 10^8$	-1,84	5
(intervalle de température °C)		2350-2670	5
Point d'ébullition (°C)		5487	2
Chaleur latente de sublimation à 25° C (kcal/atg)		186,8	2
Capacité calorifique, C_p (cal/atg-deg)		6,07	2
Constante électronique de chaleur spécifique ($cal/atg\text{-}deg^2$) x 10^4		14,0	2
Température de Debye (° K)		225	2
Susceptibilité magnétique (uem/mole) x 10^6		1688	6
Résistivité électrique (microhm-cm)		12,9	7,8
Température de passage à l'état superconducteur (° K)		4,48	8
Coefficient de Hall (V-cm/amp(Oe) x 10^{12}		0,95	7
Potentiels d'ionisation (eV)			
I		7,88	9
II		16,2	9

TABLEAU XXXI (suite)

Propriété	Valeur	Réf.
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,130	7
Dilatation thermique (°C^{-1}) x 10^6	6,55	2
Constante de Grüneisen	1,82	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	4,89	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,85	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,700	2
Coefficient de Poisson	0,35	2
Dureté Vickers (kg/mm^2)	95 b/	10
Limite d'élasticité (kg/mm^2)	18,5 b/	10
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	20,6 b/	10
Allongement (%)	36 b/	10
Section efficace nucléaire (barns)	21	11

a/ IC = indice de coordination

b/ Recuit

Avec son point de fusion élevé et sa faible tension de vapeur, le tantale est un métal très intéressant pour les applications à haute température. Trois autres métaux seulement ont un point de fusion plus élevé (tungstène, rhénium et osmium) et deux seulement, une chaleur latente de sublimation plus grande (mesure de l'énergie de liaison du solide), le tungstène et l'osmium.

La faible résistivité électrique du tantale est utile dans certaines de ses applications électriques et électroniques. Sa température de passage à l'état supraconducteur peut avoir un certain intérêt dans les applications cryogéniques. Quant à l'utilisation du tantale dans la fabrication d'échangeurs de chaleur, elle s'explique en partie, par la conductivité thermique relativement bonne de ce métal.

La résistance à la traction du tantale, après recuit, n'est pas très grande mais on peut l'améliorer en formant des alliages et par travail à froid. En outre, sa résistance ne change guère avec la température jusqu'à 850° C environ; de ce fait, aux températures élevées, il devient l'un des métaux de construction les plus importants.

Propriétés chimiques[7, 10, 12-16]

Le tantale n'est attaqué par aucun acide, sauf par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique chaud fumant. Il n'est pas non plus attaqué par les solutions alcalines faibles ou diluées. Mais il devient plus sensible à ces solutions lorsque leur concentration augmente ou que la température s'élève. Le tantale ne réagit pas en présence de nombreux métaux fondus, dont les suivants : métaux alcalins, métaux alcalino-terreux, magnésium, aluminium, bon nombre des métaux des terres rares, plutonium, cuivre, argent, or, zinc, mercure et étain.

C'est à cause de cette inertie chimique que le tantale est utilisé dans les domaines suivants : matériel de traitement des produits chimiques (réservoirs, tuyaux, pompes, etc...), matériau pour cuves pour la fabrication des métaux (métaux des terres rares et plutonium), moteurs de propulsion ionique et échangeurs de chaleur; il est également utilisé comme

métal prosthétique (fil de suture, gaze métallique employée dans la chirurgie abdominale et plaques servant à la chirurgie cranienne, etc...)[16].

Cette inertie chimique est due à la formation d'une mince pellicule adhérente de Ta_2O_5 sur la surface du tantale. Cette fine pellicule d'oxyde qui est de nature diélectrique est également importante pour les condensateurs et les redresseurs au tantale.

Aux températures supérieures à 250° C, l'hydrogène attaque facilement le tantale et le rend fragile. Heureusement, on peut oter l'hydrogène en traitant le tantale, sous vide dynamique, à plus de 1.500° C.

Le tantale commence à s'oxyder à environ 500° C et l'oxydation devient catastrophique au-dessus de 1250° C. Le métal commence à réagir en présence d'azote à 300° C, de gaz carbonique à 500° C et de vapeur d'eau à 925° C. Si l'on veut utiliser le tantale aux hautes températures, il faut donc le protéger contre l'oxydation, ce que l'on a déjà fait à l'aide de revêtements d'oxyde, de siliciure et de borure.

Le tantale est attaqué par le fluor à la température ambiante, mais ne réagit pas en présence de chlore jusqu'à 250° C, ni de brome ou d'iode jusqu'à 300° C. Le soufre n'a aucun effet sur le tantale, sauf aux températures supérieures à 500° C.

Comportement métallurgique[7, 10, 12-15, 17-23]

Etant très ductile et durcissant lentement, le tantale peut se façonner facilement, à froid, en plaques, feuilles, barre, fils et tubes sans soudure. En général, lorsque la réduction a atteint 60 pour 100 environ, on ne continue à travailler le matériau qu'après recuit sous vide.

On peut usiner le tantale à l'aide d'outils ultra-rapides en utilisant suffisamment de lubrifiants et en procédant au refroidissement voulu[17]. En appliquant les techniques courantes, on peut facilement souder le tantale dans une atmosphère de gaz inerte. On peut également braser le tantale avec du cuivre.

On a mis au point, pour les applications aux hautes températures, un certain nombre d'alliages à base de tantale. La plupart d'entre eux reposent sur l'addition d'un seul des métaux suivants : V, Nb, Mo, Hf et W, ou de deux métaux, généralement pris dans ce groupe[15]. Le tungstène est celui des métaux qui augmente le plus la résistance du tantale aux hautes températures. Dans ce domaine, le hafnium est également utile et de plus, il améliore la résistance à l'oxydation du tantale. Si l'on considère le rapport résistance-densité, les combinaisons niobium-vanadium (32 pour 100 en poids de Nb - 5,1 de V et 29 pour 100 en poids de Nb - 7,1 de V) sont supérieures aux alliages classiques Ta-W-Hf (10 pour 100 en poids de Hf-5 de W). En outre, les alliages de Ta-Nb-V se prêtent mieux à la soudure[18]. On peut trouver plus de détails sur les alliages à base de tantale dans l'étude de Sayre[15].

On peut protéger les alliages à base de tantale de l'oxydation à l'aide d'un revêtement ou d'une gaine de HfO_2, de ZrO_2, de siliciures, d'aluminures ou de ZrB_2 [14,19]. Jaffee[20] a fait remarquer qu'un revêtement de Sn-Al sur un alliage à base de tantale assurait une excellente protection jusqu'à 1760° C, une bonne protection entre 1760 et 1930° C, mais que cette protection disparaissait rapidement à une température supérieure.

Le tantale est un additif secondaire des superalliages à support de nickel et de cobalt. Il joue à peu près le même rôle que le niobium en ce sens qu'il forme aussi un carbure et augmente la résistance aux hautes températures[21, 22]. Le tantale est un additif important des alliages à base de titane (Ti-8Al-2Nb-1Ta) utilisés dans la construction navale, en particulier pour les plongeurs de fond, et dans les installations de dessalement[23]. Dans ces alliages, le tantale stabilise les particules β . On ajoute également du tantale au hafnium pour en augmenter la résistance et la résistance à l'oxydation aux hautes températures. Sous forme de ferrotantale-niobium, il augmente aussi la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables.

Principaux composés[3, 10, 15, 24-27]

Les composés du tantale les plus importants sont le Ta_2O_5, K_2TaF_7 et les composés réfractaires suivants : TaB_2, TaC, Ta_2N et TaN. L'oxyde de tantale est important, car il forme un revêtement adhérent sur la surface du métal, dont il empêche l'oxydation et la corrosion à la température ambiante et aux basses températures ($< 300°$ C). En outre, c'est à cause de ses propriétés diélectriques que l'oxyde de tantale est utilisé pour les condensateurs et les redresseurs.

Le fluorure double K_2TaF_6 est important car il est utilisé pour séparer le tantale du niobium et des autres impuretés de son minerai et également pour purifier ce métal. Ce fluorure est également le sel qui, réduit par électrolyse ou par le sodium, donne le tantale métal.

On trouvera au tableau XXXII les propriétés de TaB_2, de TaC, de Ta_2N et de TaN. Ces composés ont des points de fusion élevés, une faible résistivité et une faible dilatation thermique; ils sont aussi assez durs. Ils servent aux applications suivantes : réfractaires, éléments résistant à la chaleur, creusets et outils de coupe.

L'un des outils de coupe courants au carbure est fait avec un carbure complexe se composant de WC, de TiC et de TaC, liés par du Co[26]. Selon des études récentes, parmi les meilleures combinaisons connues pour la fabrication d'outils de coupe ultra-rapides figurent les suivantes : TiB_2-20 pour 100 de TaC et TaN-40 pour 100 de ZrB_2[27].

Certains composés de tantalate, tels que $KTaO_3$, sont utilisés comme ferroélectriques dans les condensateurs, les filtres électromécaniques et les dispositifs de mémoire.

TABLEAU XXXII. PROPRIETES PHYSIQUES DE CERTAINS COMPOSES REFRACTAIRES DU TANTALE A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATIONS CONTRAIRES[3, 24, 25]

Propriété	TaB_2	TaC	Ta_2N	TaN
Paramètre(s) du réseau (Å)	a = 3,088 c = 3,241	4,456 -	3,048 4,919	5,190 2,911
Système cristallin	hex	c.f.c.	hex	hex
Symbole	AlB_2	NaCl	Fe_2N	CoSn
Masse volumique (g/cm^3)	12,60	14,47	15,86	14,36
Point de fusion (° C)	3100	3900	2980	3090
Capacité calorifique, C_p (cal/mole-deg)	12,1	8,7	11,3	8,8
Résistivité électrique (microhm-cm)	68	30-41	-	-
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,276 a/	0,053	0,024	0,019
Dilation thermique (° C^{-1}) x 10^6	5,72	5,5	5,0	3,6
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	2,6	2,9	-	-
Dureté Vickers (kg/mm^2)	2530 b/	1800 b/	1220	1060
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	-	23	-	-
Module de rupture (kg/mm^2)	-	22	-	-

a/ à 260° C

b/ Dureté Knoop

Applications

On trouvera au tableau XXXIII la liste des applications du tantale. En 1965, 75 pour 100 du tantale étaient utilisés par l'industrie électronique, en majeure partie pour la fabrication de condensateurs. L'une des principales découvertes de l'industrie électronique est le circuit intégré qui est formé par un dépôt de tantale sur un support inerte, ce dépôt étant d'abord partiellement oxydé pour donner une couche diélectrique de Ta_2O_5 sur le tantale pour être ensuite recouvert d'une couche d'or. Ce circuit donne, du point de vue électrique, les mêmes résultats qu'un circuit classique à pellicule mince, se composant de trois résistances et de quatre condensateurs.

A cause de sa masse, de sa faible résistance à l'oxydation et de son prix, le tantale n'a qu'une utilisation limitée dans le domaine aérospatial; le prix et l'importance de la section efficace nucléaire du tantale limitent également l'utilisation de ce métal. Malgré ces propriétés défavorables, le tantale a d'autres caractéristiques qui en font un matériau capable de rivaliser avec d'autres dans les applications réfractaires et chimiques (voir tableau XXXIII). A cause de leurs bonnes propriétés, le TaC, le TaB_2 et le TaN sont des composés très intéressants pour la technique moderne.

Conclusions

Le tantale a un avenir tout à fait prometteur, en particulier dans l'industrie électronique qui doit continuer de lui être un débouché important. Quand il sera nécessaire d'accroître les températures de fonctionnement des turboréacteurs et des moteurs de fusées, la consommation de tantale dans ces domaines sera vraisemblablement importante. L'utilisation du tantale comme élément d'alliage, se développera, en particulier pour les alliages résistants aux hautes températures. Les propriétés chimiques particulières du tantale métal et la nature réfractaire de certains de ses composés métalloïdes joueront un rôle important dans le monde de demain.

TABLEAU XXXIII. APPLICATIONS DU TANTALE

Electronique

- condensateurs
- redresseurs
- résistances
- tube à vide
- dispositifs anti-pompage à haute tension
- circuits intégrés
- ferroélectriques

Matériel chimique

- réchauffeurs
- échangeurs de chaleur
- condenseur
- bobines
- tuyaux
- soupapes
- piles
- instruments de laboratoire
- filières pour la rayonne

Réfractaire

- alliages pour hautes températures
  - éléments de moteurs à réaction
  - joints et manchons de soupapes
  - revêtements de tuyères de fusée
- éléments d'alliages
- creusets et réservoirs pour métaux fondus
- écrans thermiques
- éléments de chauffage de four
- blindages thermoélectriques

Médecine

- outils chirurgicaux et dentaires prothèse

Divers

- catalyseur
- outils de coupe ultra-rapides
- paniers anodiques pour dispositifs de revêtement électrolytique
- verre optique spécial
- éléments de pompes pneumatiques ioniques

Références

1. A. E. Cameron and E. Wichers, J. Am. Chem. Soc., 84, 4175 (1962).

2. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275 (1964).

3. W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).

5. J. W. Edwards, H. L. Johnston and P. E. Blackburn, J. Am. Chem. Soc. 73, 172 (1951).

6. C. J. Smithells, Metals Reference Book, 3rd Ed. Butterworths, Washington (1962).

7. F. F. Schmidt, p. 1222 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman editor, American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

8. G. T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965).

9. G. H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D. E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

10. C. A. Hampel, P. 469 in Rare Metals Handbook, 2nd Ed., C. A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Co., New York (1961).

11. J. A. Harvey and D. J. Hughes, p. 8-114 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D. E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

12. R. F. Wehrmann, "Tantalum," in Encyclopedia of the Chemical Elements, C. A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (à paraître, 1968).

13. F. T. Sisco and E. Epremian, eds., Columbium and Tantalum John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).

14. N. E. Promisel, ed., The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Their Alloys, Pergamon Press, Oxford (1964).

15. R. Syre, Handbook on the Properties of Niobium, Molybdenum, Tantalum, Tungsten and Some of Their Alloys, AGARDograph 94, North Atlantic Tready Organization, Brussels (1965).

16. D. C. Ludwigson, J. Metals, 16, 226 (1964).

17. R. E. Droegkamp, Metal Progress, 89, [4], 133 (1966).

18. D. J. Maykuth, G. S. Root and H. R. Ogden, J. Metals, 16, 180 (1964).

19. J. E. Eorgan and N. D. Fern, J. Metals, 19, [9], 6 (1967).

20. R. I. Jaffee, J. Metals 16, 410 (1964).

21. R. F. Decker and R. R. DeWitt, J. Metals, 17, 139 (1965).

22. W. F. Simmons and H. J. Wagner, Metal Progress, 91, [6], 86 and 87 (1967).

23. I. R. Lane, Jr., J. Metals, 17, 834 (1965).

24. E. G. Kendall, p. 143 in Ceramics for Advanced Technologies, J. E. Hove, and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

25. J. F. Lynch, C. G. Ruderer and W. H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1966).

26. E. W. Goliber, Metal Progress, 90, [2], 95 (1966).

27. F. C. Holtz and N. M. Parikh, Metal Progress, 90, [2], 117 (1966).

CHAPITRE 8. TITANE

Introduction

Durant les années qui ont immédiatement précédé et suivi l'année 1950, le titane, neuvième des éléments par ordre d'abondance dans le monde, était, parmi les métaux connus, l'un de ceux dont l'avenir était techniquement le plus prometteur, mais il est ensuite tombé dans un oubli presque complet. Toutefois, dès les premières années de la décennie commencée en 1960, l'ex-"métal prodige" a opéré un vigoureux redressement et finalement justifié les espoirs que ses partisans avaient fondés sur lui dix à quinze ans plus tôt.

Les principaux avantages du titane sont sa résistance mécanique, sa légèreté et sa résistance à la corrosion. Ces propriétés sont dues à la structure électronique de cet élément, dont chaque atome comprend, d'une part 18 électrons appartenant à l'atome d'argon qui constitue sa partie centrale et, d'autre part, quatre autres électrons qui, à l'état fondamental, sont également répartis entre les niveaux 4s et 3d. A l'état métallique, ces quatre électrons périphériques occupent les bandes 4s et 3d, le niveau 4s étant presque saturé (avec moins de deux électrons), ce qui va de pair avec la haute résistivité du titane et le niveau modéré de sa chaleur latente de sublimation. La résistance mécanique du titane est cinq à six fois plus grande que celle de l'aluminium, bien qu'il possède neuf électrons de plus que celui-ci et que sa densité soit supérieure d'environ 50 pour 100 à celle de cet élément. Le titane non allié a une résistance à la traction approximativement égale à celle de l'acier doux, mais sa densité est inférieure de 50 pour 100 à celle du fer. Ces propriétés physiques, jointes à sa bonne stabilité chimique, font du titane un métal du plus grand intérêt pour la construction des engins spatiaux, dans l'industrie chimique et en cryogénie.

Le bioxyde de titane est aussi un matériau très important pour la technique moderne, en particulier par son utilisation comme pigment pour la fabrication des peintures et comme constituant de nombreux autres matériaux tels que les matières plastiques et les revêtements de sol. Ces applications du bioxyde de titane représentent une proportion d'environ 90 à 95 pour 100 par rapport à la totalité des produits à base de titane commercialisés aux Etats-Unis.

Propriétés physiques[1-16]

Les propriétés physiques du titane comme métal sont résumées dans le tableau XXXIV. Par son poids atomique et sa masse volumique, le titane se situe, dans la classification périodique des éléments, parmi les métaux pour lesquels ces caractéristiques sont de valeur faible ou moyenne. C'est là un point très important pour les applications où les facteurs de poids ou de densité sont décisifs, comme c'est le cas pour les engins spatiaux et le matériel aéronautique; le point de fusion du titane dépasse d'environ 1000°C celui de l'aluminium, de près de 400°C celui du béryllium et de plus de 100°C celui du fer, mais il est nettement inférieur (de 800°C ou davantage à ceux du niobium Nb, du molybdène Mo, du tantale Ta et du tungstène W. Le fait que le titane possède à la fois un point de fusion élevé et une faible tension de vapeur en fait un métal utile pour les applications à haute température. Sa température limite d'utilisation (de l'ordre de 600°C) est déterminée par son comportement à chaud.

Le titane a une conductivité calorifique relativement élevée (équivalente à la moitié environ de celle du cuivre), ce qui est très utile dans certaines applications, par exemple pour les échangeurs de chaleur travaillant dans un milieu favorable à la corrosion. Les propriétés mécaniques indiquées dans le tableau XXXIV n'ont rien de spectaculaire, mais, par addition d'éléments d'alliage et traitements thermiques appropriés, on peut quintupler les caractéristiques de résistance, au dépend toutefois de la ductilité qui devient cinq fois moindre. La section efficace pour les neutrons thermiques se situe

dans la gamme des valeurs moyennes à faibles. Elle n'est pas suffisamment réduite pour qu'on puisse envisager l'utilisation du titane comme matériau de structure dans la construction des piles atomiques, si ce n'est dans des cas très particuliers.

Le tableau indique que le titane, exposé à la chaleur, subit à 882,5°C une transformation polymorphique qui le fait passer du système hexagonal au système cubique centré. Cette transformation a une grande influence sur ses caractéristiques métallurgiques, et par suite sur ses diverses possibilités d'utilisation. On trouvera plus loin des renseignements plus détaillés à ce sujet.

TABLEAU XXXIV. PROPRIETES PHYSIQUES DU TITANE A LA TEMPERATURE AMBIANTE (SAUF INDICATION CONTRAIRE)

Propriétés		Valeur	Réf.
Numéro atomique		22	-
Poids atomique (^{12}C=12,00)		47,90	1
Volume atomique (cc/mole)		12,01	2
Paramètre du réseau (Å) alpha (hcp)	a=	2,9511	3
	c=	4,6843	3
bêta (cc à 900°C)		3,3065	3
Masse volumique (g/cm^3)		3,988	-
Rayon métallique (IC=12)[a/] (Å)		1,462	4
Température de transformation alpha - bêta (°C)		882,5	5
Chaleur de transformation (Kcal/atg)		1,01	6
Point de fusion (°C)		1668	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		(3,42)	2
Tension de vapeur	A	24644	7
log P = -A/T+B+CT	B	10,577	7
torr	C x 10^4	-2,27	7
(intervalle de température, en °C)		1315-1490	7
Point d'ébullition (°C)		3313	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (Kcal/atg)		112,7	2
Capacité calorifique, C_p (cal/atg-deg)		5,98	2
Constante calorifique électronique spécifique (cal/atg-deg^2) x 10^4		8,15	2
Température de Debyo (°K)		380	2
Susceptibilité magnétique (uem/mole) x 10^6		60	8
Résistivité électrique (microhm /cm)		42,5	9, 10
Température de passage à l'état de supraconductivité (°K)		0,39	10
Coefficient de Hall (volt-cm/amp-Oe) x 10^{12}		-0,36	11
Potentiel d'ionisation (eV)			
I		6,82	12
II		13,57	12
III		27,6	13
IV		42,98	13

TABLEAU XXXIV (suite)

Propriétés	Valeur	Réf.
Conductivité calorifique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,48	14
Dilatation ($^oC^{-1}$) x 10^6	8,35	2
Constante de Grüneisen	1,33	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	9,328	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	1,08	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,401	2
Coefficient de Poisson	0,345	2
Dureté Vickers (kg/mm^2)	80 - 90	15
Limite d'élasticité (kg/mm^2)	14	9
Charge de rupture (kg/mm^2)	24	9
Allongement (%)	54	9
Section efficace nucléaire (barns)	5,8	16

a/"IC" signifie indice de coordination.

Propriétés chimiques[5,17-28]

A la température normale d'intérieur, le titane reste inerte en présence des gaz communs tels que l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, ainsi qu'en présence de la vapeur d'eau. Il commence toutefois à réagir en présence de l'oxygène et de l'hydrogène à une température relativement basse (250°C) environ et, à une température sensiblement plus élevée (700°C) environ, il réagit avec l'azote et avec la vapeur d'eau. Au delà de la température normale d'intérieur, le titane réagit avec les halogènes gazeux (F_2, Br_2 et I_2) pour former les tétrahalo'ïdes correspondants.

Le titane résiste. à froid, à l'acide chlorhydrique étendu, et dans toutes les conditions à l'acide azotique, mais il est facilement attaqué par l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique étendu chaud et l'acide chlorhydrique concentré. Il résiste au chlore gazeux humide, aux solutions chlorurées, aux solutions alcalines diluées et à de nombreux acides organiques. Ces caractéristiques expliquent l'utilisation du titane dans la fabrication du matériel destiné à l'industrie chimique[18] et à l'industrie du papier[19].

Le titane a une grande résistance à l'eau salée, même à haute température. Cette propriété explique son utilisation dans les installations de dessalement* ainsi que pour la construction des coques des navires et la fabrication de certaines des pièces destinées à ceux-ci, telles que les hélices.

L'addition de 0,2 pour 100 en poids de palladium Pd au titane améliore la résistance de celui-ci à la corrosion, en particulier dans les conditions de réduction[20]. Les alliages énumérés ci-dessous ont également donné des résultats satisfaisants en milieu salin[21-27] :

---

* On a utilisé environ 160 km de tubes de titane sans doudure, de 0,71 mm de diamètre, dans la construction des installations de dessalement à plusieurs étages de vaporisation instantanée qui sont situées à Sainte-Croix, l'une des Iles Vierges[20].

Ti-8Al-2Nb-1Ta	Ti-7Al-2,5Mo
Ti-7Al-3Nb	Ti-7Al-2Nb-1Ta
Ti-6Al-4V	Ti-6Al-Nb-1Ta-0,8Mo
Ti-4Al-3Mo-1V	

L'inertie chimique du titane explique en outre son utilisation comme métal de prothèse[28] ; il est toutefois beaucoup moins employé que le tantale à ce titre.

Caractéristiques métallurgiques[5,9,15,17,20-27,29-37]

On peut travailler le titane par les méthodes habituelles : forgeage à 1.040°C, laminage à 870°C, et opérations de cintrage et de mise en forme entre 260° et 315°C. Comme le titane a tendance à gripper et s'excorier, des lubrifiants spéciaux sont nécessaires pour les opérations d'étirage et de refoulage. Le titane est habituellement usiné en passes fortes à basse vitesse de coupe, le refroidissement étant assuré au moyen d'huiles de coupe contenant des solvants chlorés tels que le tétrachlorure de carbone. Il peut également être fraisé chimiquement.

Le titane peut être brasé ou soudé. On doit pratiquer la soudure en atmosphère inerte, pour éviter l'oxydation ou une absorption d'azote qui entrainerait une tendance à la fragilité. La brasure peut être effectuée en utilisant comme matériau d'apport les alliages Ti-Co-Zr, Ti-Al-Be-Zr ou Ti-Be-Ni-Zr, dont la température de fusion est comprise entre 800° et 950°C.

Il existe un grand nombre d'alliages à base de titane, dont les applications s'étendent à des domaines très divers allant de l'espace extra-atmosphérique aux profondeurs marines. D'une manière générale, on groupe les alliages de titane en quatre catégories : alpha, quasi alpha, alpha-bêta et bêta, selon la prédominance des phases alpha ou bêta

dans la structure de ces alliages. Les éléments d'alliage tels que l'aluminium, l'étain, le zirconium, le carbone et l'oxygène sont des stabilisateurs alpha qui renforcent le titane en solution solide tout en maintenant sa phase alpha. Les éléments d'alliage tels que le chrome, le fer, le molybdène, le nickel, le niobium, le silicium et le vanadium sont des stabilisateurs bêta et renforcent également le titane en solution solide. Les caractéristiques générales des alliages alpha, quasi alpha, alpha-bêta et bêta sont données dans le tableau XXXV, qui mentionne en même temps quelques alliages typiques de chaque catégorie. Les propriétés mécaniques de certains de ces alliages sont énumérées dans le tableau XXXVI. On trouvera des renseignements plus détaillés sur les caractéristiques mécaniques des alliages de titane dans les études présentées par Ogden[5] et Lyman[9] ainsi que dans les articles publiés plus récemment dans la presse spécialisée par différents auteurs[23,27,29-32].

Ces alliages de titane sont utilisés pour diverses fabrications : éléments de structure, panneaux, tuyauteries, réservoirs à pression, récipients et canalisations utilisés en cryogénie, pièces pour turbo-propulseurs et autres moteurs à réaction, attaches, trains et roues d'atterrissage pour aéronefs et engins spatiaux, hélices et coques de navires, équipement d'installations de dessalement et matériel pour l'industrie chimique. C'est dans les applications aérospatiales que sont utilisées les plus grosses quantités d'alliages à base de titane.

Certains alliages de titane, plus précisément les alliages Nb-Ti, V-Ti et Ti-Ta, possèdent des caractéristiques très intéressantes de supra-conductivité sous champ intense qui les rendent précieux pour certaines applications de supra-conductibilité à basse température (pour plus de détails, se reporter au chapitre sur le NIOBIUM, et plus particulièrement au tableau XV en ce qui concerne les propriétés d'alliage de niobium à 33 pour 100 en poids de titane). Des alliages

TABLEAU XXXV. CARACTERISTIQUES ET EXEMPLES TYPES DES QUATRE CATEGORIES D'ALLIAGES A BASE DE TITANE

Type	alpha	quasi alpha	alpha-bêta	bêta
Avantages	Haute résistance au fluage; résistance conservée jusqu'à 500°C; résistance et ductilité exceptionnelles aux températures du domaine cryogénique; bonne soudabilité.	Résistance pouvant être portée, par traitement thermique, au-delà de celle des alliages alpha.	Peuvent être facilement mis en forme à l'état de solution sous traitement thermique, puis portés par vieillissement à un haut degré de résistance.	Semblables aux alpha-bêta mais se prêtant mieux à la mise en forme.
Inconvénients	Mise en forme difficile et résistance limitée, ces alliages ne pouvant être soumis à un traitement	Mise en forme difficile.	N'ont pas la résistance et la ductilité des alliages alpha à basse température; difficiles à souder.	Faible résistance à l'essai d'entaille à basse température; soudures fragiles après vieillissement; fortes densités
Alliages types	Ti-7Al-12Zr Ti-5Al-2,5Sn Ti-5Al-5Sn-5Zr	Ti-8Al-1Mo-1V Ti-8Al-2Nb-1Ta Ti-7Al-2Nb-1Ta Ti-6Al-4Zr-1V Ti-6Al-4Zr-2Mo	Ti-7Al-4Mo Ti-6Al-4V Ti-6Al-4V-2Sn Ti-6Al-2Mo Ti-2Al-11Sn-5Zr 1Mo-0,2Si	Ti-7,5Al-20Nb Ti-3Al-13V-11Cr

TABLEAU XXXVI. PROPRIETES MECANIQUES DE CERTAINS ALLIAGES DE TITANE CARACTERISTIQUES, AVEC QUELQUES UNES DE LEURS APPLICATIONS

Additifs en pourcentage du poids d'alliage	Charge de rupture (kg/mm^2)	Limite d'élasticité (kg/mm^2)	Allongement (%)	Applications types
Titane pur	24	14	54	Constructions aéronautiques; équipement résistant aux produits chimiques.
8Al-1Mo-1V	112	109	10	Moteurs à réaction; cryogénie; tôles pour aéronefs.
7,5Al-20Nb	125	125	0-2	Haute résistance à chaud; élément de renforcement de matériaux composés à base de Ti ou d'alliage de Ti.
7Al-4Mo	130	120	-	Roues d'aéronefs.
7Al-2Nb-1Ta	120	113	8	Moteurs à réaction.
6Al-4V	120	112	10	Le plus largement utilisé des alliages de Ti : cryogénie, réservoirs à pression, engins spatiaux, milieu aqueux
6Al-4V-2Sn	127	120	10	Applications exigeant une résistance mécanique élevée; éléments de structure et panneaux pour aéronefs.
5Al-2,5 Sn	84	81	10	Cryogénie; réservoirs à pression; engins spatiaux.
3Al-13V-11Cr	92	88	10	Tôles pour aéronefs.
2Al-11Sn-5Zr-1Mo-0,2Si	98	91	10	Hautes températures; applications dans lesquelles la fatigue du métal est un facteur décisif.

de titane contenant un faible pourcentage de platine ou de palladium sont utilisés comme catalyseurs. On fabrique également des électrodes avec les alliages au platine, et des procédés de purification des gaz font appel aux alliages au palladium.

Le titane est aussi employé, principalement comme matrice (soit à l'état pur, soit sous forme de Ti-6Al-4V) dans divers matériaux composés renforcés de fibres[32,33]. Les matériaux servant de fibres sont ordinairement le molybdène, le tungstène, le bore ou des composés tels que Al_2O_3, SiC et Ti-20Nb-7,5Al. Plusieurs de ces matériaux composés représentent une sensible amélioration de résistance par rapport au titane pur ou à l'alliage Ti-6Al-4V employés seuls.

Le titane est un important élément d'alliage, en particulier dans les super-alliages[34,35]. On ajoute du titane à des super-alliages à base de fer, à base de nickel et de fer, à base de nickel et à base de cobalt, en raison du durcissement par vieillissement qu'il provoque et qui est dû à la précipitation des cristaux cubiques à faces centrées de Ni_3Ti. Dans certains des alliages à base de cobalt, dont le nickel est absent, l'amélioration des caractéristiques est due à la formation de TiC. Dans plusieurs des super-alliages à base de fer et nickel ("maraging steels"), la réaction de précipitation se produit au cours du vieillissement à l'état martensitique. Ces aciers contiennent en général environ 18 pour 100 en poids de nickel. Le titane ajouté accroît leur résistance dans certaines limites, à raison de 4,2 à 7,0 Kg/mm^2 pour chaque addition de 0,1 pour 100 en poids de titane, du fait de la répartition uniforme du précipité de Ni_3Ti dans toute la matrice. L'article de Contractor[36] contient, au sujet de ces aciers vieillissant à l'état martensitique, les détails concernant le mécanisme de vieillissement, l'effet de composition, le traitement thermique, les propriétés mécaniques, la résistance à la fatigue et à la corrosion, la tendance à la fragilité

et les caractéristiques de soudabilité. Wagner et Prock[37] ont signalé que les Russes avaient tendance à maintenir la proportion de titane et d'aluminium de leurs super-alliages à un niveau plus faible que les Américains. Ils compensent cette réduction par l'emploi d'autres éléments d'alliage en plus grandes quantités.

On ajoute aussi du titane à l'aluminium, à la fonte de moulage, au chrome, au cuivre, au molybdène, au tantale et au zirconium, pour en améliorer les propriétés. Des alliages de cuivre contenant, soit 10 pour 100, soit 30 pour 100 en poids de Ti, soit encore 15 pour 100 en poids de Sn et 5 pour 100 en poids de Ti, sont utilisés comme brasures et peuvent l'être comme alliages de fonderie (Cu-15Sn-5Ti) ou comme bronzes résistants aux produits chimiques (Ti-10Ti).

Principaux composés[3,5,17,38-41]

Comme indiqué précédemment, c'est sous forme de bioxyde que le titane a actuellement le plus d'importance du point de vue commercial. Le tableau XXXVII en indique certaines propriétés physiques importantes. Le bioxyde de titane possède deux variétés polymorphes en plus du rutile, sa forme normale (voir tableau XXXVII). Ces deux variétés sont l'anatase (qui appartient également au système quadratique, avec les paramètres a = 3,785 Å et c = 9,514 Å) et la brookite (qui appartient au système orthorhombique, avec les paramètres a + 9,185 Å, b = 5,447 Å et c = 5,145 Å). Du point de vue de ses applications techniques, les propriétés les plus intéressantes du bioxyde de titane sont sa forte opacité, son inertie chimique, son indice élevé de réfraction et son aptitude à se former en particules de faible dimension. Ces propriétés expliquent qu'il soit principalement employé comme pigment. La fabrication des peintures et vernis absorbe 63 pour 100 des quantités utilisées, celle du papier 10 pour 100, celle des revêtements de sol 4 pour 100, celle du caoutchouc 4 pour 100, celle des matières plastiques 3 pour 100, celle

des textiles et tissus enduits 2 pour 100, celle des agglomérés de couverture 2 pour 100, celle de l'encre d'imprimerie 2 pour 100, et les applications diverses 8 pour 100.

Parmi les autres composés importants figurent le tétrachlorure, dont la réduction par le magnésium ou le sodium permet d'obtenir le titane métal. Les composés réfractaires TiB_2, TiC et TiN sont d'une grande utilité en raison de leur point de fusion élevé et de leur grande dureté, en particulier en ce qui concerne les deux premiers. Se classant respectivement aux deuxième et troisième rangs des plus dures substances connues, TiB_2 et TiC ne le cèdent à cet égard qu'au diamant, dont la dureté Knoop s'élève à 8.000. Ces caractéristiques permettent de les utiliser dans la fabrication d'outils de coupe et d'abrasifs, de paliers et coussinets résistant à la chaleur, d'alliages à surfacer et de matières réfractaires, ainsi que comme agents de dispersion favorisant le renforcement et le durcissement des métaux et alliages. Certains outils de coupe nouveaux, représentant un progrès considérable, contiennent des combinaisons telles que TiC-Ni, WC-TaC-TiC-Co, WC-TiC-Co et TiB_2-TaC[40,41].

Le dihydrure de titane est un composé intéressant du fait qu'il contient, par centimètre cube, plus d'atomes d'hydrogène que n'en contient l'eau ($9,0 \times 10^{22}$ pour TiH_2 contre $6,7 \times 10^{22}$ pour l'eau). Ce composé est employé comme ralentisseur de neutrons, en particulier dans les cas où le facteur poids présente une importance décisive. Sa température maximale d'utilisation est de 600°C, contre environ 150°C pour l'eau. Aux températures supérieures, YH_2 et ZrH_2 offrent tous deux de plus fortes concentrations d'atomes d'hydrogène par unité de volume.

TABLEAU XXXVII. PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES COMPOSES REFRACTAIRES DU TITANE, A LA TEMPERATURE AMBIANTE (SAUF INDICATION CONTRAIRE)[3,38,39]

Propriétés		TiB	TiC	TiN	TiO_2
Paramètre (s) du réseau (Å)	a =	3,028	4,329	4,246	4,594
	c =	3,228	–	–	2,962
Système cristallin		hex	cfc	cfc	quadr
Type structural		AlB_2	NaCl	NaCl	rutile
Masse volumique (g/cm^3)		4,50	4,92	5,44	4,244
Point de fusion (°C)		2980	3060	2940	1840
Capacité calorifique, C_p (cal/mole-deg)		11,8	7,8	8,8	14,9[a]
Résistivité électrique (microhm/cm)		10-30	60	22-30	–
Conductivité calorifique (cal-cm/sec-cm^2-deg)		0,141[b]	0,041	0,060	0,019[c]
Dilatation ($°C^{-1}$) x 10^6		6,4	10,2	8,7	8,8
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7		–	2,9	–	4,93
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}		4,2	4,6	0,8	2,88
Module de cisaillement (kg/cm^2 x 10^{-6}		–	1,8	–	1,14
Coefficient de Poisson		–	0,18	–	0,26
Dureté Knoop (kg/mm^2)		3370	3200	1770	1000
Charge de rupture (kg/mm^2		–	48	–	–
Module de rupture (kg/mm^2)		25	87	24	–

a. A 90°C.

b. A 50°C.

c. A 150°C.

Applications

Les applications du titane ainsi que celle des composés et alliages qui en contiennent sont énumérées dans le tableau XXXVIII. Elles couvrent une gamme très étendue, qui va de l'emploi comme pigments aux réalisations concernant l'espace extra-atmosphérique. C'est l'industrie des peintures et vernis qui assure aux produits à base de titane leurs débouchés les plus importants; elle est suivie, dans l'ordre décroissant de leur consommation respective de titane, par les industries du papier, de la métallurgie, des revêtements de sol, du caoutchouc et des matières plastiques. Pour ces diverses applications, en dehors de la métallurgie, c'est sous forme de bioxyde que le titane est utilisé dans le produit final.

La consommation de titane sous forme de métal se répartit approximativement comme suit : 50 pour 100 pour les moteurs à réaction; 25 pour 100 pour les aéronefs; 15 pour 100 pour les fusées et les engins spatiaux; 8 pour 100 pour l'équipement destiné à l'industrie chimique, et 2 pour 100 pour les applications diverses. Les aéronefs volant de plus en plus vite, le titane aura, comme métal, une importance de plus en plus grande, car c'est le plus léger de tous les métaux connus offrant à des températures élevées la résistance nécessaire pour les engins supersoniques.

Conclusions

Les perspectives d'avenir des produits à base de titane sont excellentes. La production de bioxyde de titane augmentera certainement à mesure que les industries des peintures, du papier, des revêtements de sol et du caoutchouc continueront à se développer. On prévoit que cette croissance se poursuivra régulièrement, approximativement à son rythme actuel. Celle de l'industrie du titane sous forme métallique

TABLEAU XXXVIII. APPLICATIONS DU TITANE ET DE SES ALLIAGES ET COMPOSES

Bioxyde de titane :

- peintures
- vernis
- papier
- revêtements de sol
- caoutchouc
- matières plastiques
- textiles et tissus enduits
- agglomérés de couverture
- encres d'imprimerie
- électrode de soude
- mégisserie et fabrications des chaussures
- fibres synthétiques
- pierres fines de synthèse
- céramiques réfractaires
- onguents contre les maladies de peau
- cosmétiques
- préparation de titanates et autres oxydes multiples

Titane métal et alliages à base de titane

Applications aéro-spatiales

- réservoirs à pression
  - pour carburants, oxydants, hélium
- panneaux
- jupes
- cellules et éléments de structure
- circuits hydrauliques
- récipients utilisés en cryogénie
- enveloppes de fusées
- attaches (boulons, etc...)
- roues
- train d'atterrissage
- enveloppes et pièces de moteurs à réaction

Applications pélagiques

- véhicules de plongée à grande profondeur
- coques de navire
- pales d'hélices
- équipement de dessalement
- industries chimiques
- pompes
- échangeurs de chaleur
- vannes
- cornues et récipients
- canalisations
- agitateurs

Divers

- alliages
  - super-alliages
  - aciers veillissant à l'état martensitique
  - autres alliages
- brasures
- matériaux composés
- alliages supra-conducteurs
- getter
- électrodes
- corbeilles pour galvanoplastie
- métaux prothétiques

Composés réfractaires

- outils de coupe
- paliers
- abrasifs
- pièces résistant à l'usure
- pièces résistant à la chaleur

Divers

- ralentisseur de neutrons (TiH_2)
- électronique ($BaTiO_3$)

sera sans doute rapide, avec une production de métal probablement doublée d'ici dix ans. Parmi les causes de cette progression figurent la demande de titane qu'impliquent les aéronefs supersoniques à réaction qui entreront prochainement en service; l'expansion continue de l'industrie chimique, dont on s'attend qu'elle fera toujours plus largement appel au titane pour la construction de son équipement; et les nouvelles installations de dessalement qui apparaîtront prochainement comme de plus en plus nécessaires.

Références

1. A.E. Camerun et E. Wichers, Journal of American Chemical Society, 84, 4175 (1962).

2. K.A. Gschneidner, Jr., Solid State Physics, 16, 275 (1964)

3. W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol.2, Pergamon Press, New York (1967)

4. R. Teatum, K. Gschneidner, Jr. et J. Waber, US Atomic Energy Commission Report LA-2345 (1960)

5. H.R. Ogden, p. 559 du Rare Metals Handbook, 2ème édition; C.A. Hampel éditeur; Reinhold Publishing Co., New York (1961).

6. R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson et K.K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley and Sons (1963).

7. J.W. Edwards, H.L. Johnston et W.E. Ditmars, Journal of American Chemical Society, 75, 2467 (1953)

8. C.J. Smithells, Metals Reference Book, 3ème édition, Butterworths, Washington (1962).

9. W.S. Lyman, p. 1147 et 1225 du Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals; T. Lyman éditeur; American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

10. G.T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press, New York (1965)

11. T.G. Berlincourt, Physical Review, 114, 969 (1959).

12. G.H. Dieke, p. 7-14 de l'American Institute of Physics Handbook, 2ème édition; D.E. Gray éditeur; McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

13. Handbook of Chemistry and Physics, 47ème édition, p. E-61; R.C. Weast éditeur; The Chemical Rubber Co., Cleveland (1965).

14. R.L. Powell, p. 4-90 de l'American Institute of Physics Handbook, 2ème édition; D.E. Gray éditeur; McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

15. E.M. Savitiskii, Influence of Temperature on the Mechanical Properties of Metals and Alloys, Stanford University Press, Stanford, Californie (1961).

16. J.A. Harvey et D.J. Hughes, p. 8-114 de l'American Institute of Physics Handbook, 2ème édition; D.E. Gray éditeur; McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

17. J. Barksdale, "Titanium", dans Encyclopedia of the Chemical Elements; C.A. Hampel éditeur; Reinhold Publishing Corp., New York (à paraître en 1968).

18. F.H. Vorhis, Metal Progress, 91, [2], 105 (1967).

19. Anonymous, Metals Week, 36 [6], 7 (1965).

20. R.L. Carmichael, Chemical Engineering, 73, [24], 109 (1966).

21. R.I. Lane, Jr., Journal of Metals, 17, 834 (1965).

22. D.N. Williams, R.A. Wood, R.H. Ernst et H.R. Ogden, Journal of Metals, 17, 837 (1965).

23. H. Margolin et P.A. Farrar, Journal of Metals, 17, 838 (1965)

24. F.A. Crossley, Journal of Metals, 17, 838, (1965).

25. S.R. Seagle et O. Bertea, Journal of Metals, 17, 839 (1965).

26. A.K. Wolff, L.R. Aronin et S. Abkowitz, Journal of Metals, 17, 840 (1965)

27. R.J. Goode et R.W. Huber, Journal of Metals, 17, 841 (1965)

28. D.C. Ludwigson, Journal of Metals, 16, 226 (1964).

29. H.L. Martin et A.G. Imgram, Journal of Metals, 17, 735, (1965).

30. V.J. Erdeman, Metal Progress, 89, [2], 80 (1966).

31. D.B. Warmuth et H.D. Kessler, Metal Progress, 89 [3], 91 (1966).

32. S. Abkowitz, Journal of Metals, 18, 458 (1966), et Metal Progress, 89, [4], 62 (1966).

33. T. Vasilos et E.G. Wolff, Journal of Metals, 18, 583 (1966).

34. R.F. Decker et R.R. De Witt, Journal of Metals, 17, 139 (1965).

35. W.F. Simmons et H.J. Wagner, Metal Progress, 91, [6], 86 et 87 (1967).

36. G.P. Contractor, Journal of Metals, 18, 939 (1966).

37. H.J. Wagner et J. Prock, Jr., Metal Progress, 91, [3], 75 (1967).

38. E.G. Kendall, p. 143 de Ceramics for Advanced Technologies; J.E. Hove et W.C. Riley éditeurs; John Wiley and Sons, Inc., New York (1965).

39. J.F. Lynch, C.G. Ruderer et W.H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1966).

40. E.W. Goliber, Metal Progress, 90, [2], 95 (1966).

41. F.C. Holtz et N.M. Parikh, Metal Progress, 90, [2], 117 (1966).

CHAPITRE 9. ZIRCONIUM

Introduction

Le zirconium est l'élément intermédiaire des métaux du groupe IV A de la classification périodique. Comme dans le cas de ses congénères, la configuration électronique du métal à l'état naturel consiste en un noyau de gaz rare (krypton en l'occurrence) pour ses électrons internes et en deux électrons dans chacun des niveaux 5s et 4d. Les propriétés physiques du métal laissent à penser que le niveau 5s est presque saturé (contenant moins de deux électrons) et que le niveau 4d a un peu plus de deux électrons.

Cette configuration externe de quatre électrons explique les importantes propriétés chimiques de zirconium et la formation d'un grand nombre de composés dans lesquels il est tétravalent. Les deux principaux composés sont le zircon ($ZrSiO_4$) et le zirconia (ZrO_2). Ces deux composés sont les produits les plus importants du zirconium dans le domaine de la technique; le métal joue un rôle moindre, encore que notable.

Grâce au caractère réfractaire du zirconium et de ses composés et de sa faible section efficace nucléaire, ce métal présente un intérêt dans les techniques de l'énergie nucléaire et de l'espace.

Propriétés physiques[1-13]

Les propriétés physiques du zirconium métal sont indiquées au tableau XXXIX. Le zirconium est un métal hexagonal dont le point de fusion est élevé et dont la masse et la densité ont des valeurs intermédiaires. Sa faible tension de vapeur le rend acceptable pour des applications aux hautes températures. Sa grande résistivité électrique et sa faible conductivité thermique ne présentent pas d'intérêt particulier et n'interviennent pas dans ses utilisations actuelles. Sa température de passage à l'état supraconducteur est très basse et n'a pas d'utilité du point de vue technique.

TABLEAU XXXIX. PROPRIETES PHYSIQUES DU ZIRCONIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATIONS CONTRAIRES

Propriétés		Valeur	Référence
Numéro atomique		40	-
Poids atomique (^{12}C = 12,00)		91,22	1
Volume atomique (cc/mole)		14,02	2
Paramètre du réseau (Å) α (hcp)	a =	3,2312	3
	c =	5,1477	3
β (bcc à 862°C)		3,6090	3
Masse volumique (gm/cm^3)		6,506	-
Rayon métallique (IC = 12)[a] (Å)		1,602	4
Température de transition α β (°C)		863	5
Chaleur de transformation (kcal/atg)		1,04	6
Point de fusion (°C)		1850	2
Chaleur de fusion (kcal/atg)		(3,74)	2
Tension de vapeur	A	31066	7
$\log P_{torr} = -A/T+B+CT$	B	10,216	7
	C x 10^4	-2,415	7
(intervalle de température °C)		1675-1780	7
Point d'ébullition (°C)		4377	2
Chaleur latente de sublimation à 25°C (kcal/atg)		146,0	2
Capacité calorifique, C_p(cal/atg-deg)		6,06	2,6
Constante électronique de chaleur spécifique (cal/atg/deg^2) x 10^4		6,95	2
Température de Debye (°K)		250	2
Susceptibilité magnétique (eum/mole) x 10^6		119	8
Résistivité électrique (microhm-cm)		41,4	9,10
Température de passage à l'état supraconducteur (°K)		0,56	10
Coefficient de Hall (volt-cm/amp-Oe) x 10^{12}		0,18	11

a/ IC signifie indice de coordination.

TABLEAU XXXIX (suite)

Propriétés	Valeur	Référence
Potentiel d'ionisation (eV)		
I	6,835	12
II	13,13	12
III	24,00	13
IV	33,8	13
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2 -deg)	0,0505	9
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6	5,78	2
Constante de Grüneisen	0,82	2
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	11,77	2
Module de Young (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,939	2
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	0,348	2
Coefficient de Poisson	0,34	2
Dureté, Vickers (kg/mm^2)	110	9
Limite élastique (kg/mm^2)	21	9
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	35	9
Allongement (%)	35	9
Section efficace nucléaire (barns)	0,18	8

Les propriétés mécaniques du zirconium sont assez bonnes et peuvent être améliorées par alliage et traitement thermique. La faible section efficace thermique présente un intérêt primordial. Cette faible valeur ainsi que la résistance du zirconium à l'attaque des radiations explique qu'on fasse un grand usage de ce métal dans les piles nucléaires pour le revêtement des réservoirs de combustible.

Propriétés chimiques[8, 14, 15]

Les propriétés chimiques du zirconium métal expliquent un grand nombre de ses utilisations actuelles. Le zirconium résiste à l'attaque de matières diverses telles que l'urée, la plupart des acides organiques, la plupart des solutions de chlorures (à l'exception des solutions curpiques et ferriques), aux hydroxydes d'alcali fondus et aqueux et au sodium métal. En ce qui concerne les acides minéraux communs, il résiste bien à la corrosion des acides chromique et azotique chauds ou froids, concentrés ou dilués, ainsi que des acides chlorhydrique, phosphorique et sulfurique chauds ou froids dilués. Toutefois, il est facilement attaqué par l'acide fluorhydrique et l'eau régale. Le comportement chimique du zirconium permet de l'utiliser, sous forme de filières et de creusets, dans la production d'acide sulfurique et chlorhydrique ainsi que pour d'autres opérations chimiques.

Le zirconium commence à réagir à l'oxygène à 200°C et le métal en masse s'enflamme à 1000°C en produisant une lumière blanche et brillante. Le zirconium en poudre s'enflamme à des températures beaucoup plus basses et doit être manipulé avec précaution. Cette particularité permet d'utiliser le zirconium pour la fabrication d'ampoules de flash photographiques. Le zirconium réagit lentement à l'azote à 400°C et rapidement à l'azote à 800°C, à l'hydrogène à 300°C, au CO_2 à 800°C et à l'H_2O à 1000°C, ainsi qu'aux gaz halogènes à 200°C. C'est en raison de son caractère réactif que le zirconium est utilisé pour la fabrication de getters.

Le zirconium restant inerte à basse température au contact de ces gaz communs, il est utilisé comme revêtement d'éléments en contenant de

l'uranium-combustible dans des piles nucléaires refroidies au gaz et à l'eau. Les piles refroidies au gaz dans lesquelles on utilise du zirconium ne peuvent fonctionner au-delà de 500°C environ, car à cette température l'alliage commence à s'oxyder.

On a fait un usage limité du zirconium comme métal prosthétique. Cette utilisation n'en est encore qu'au stade expérimental. Elle est appliquée à des animaux et, dans une mesure restreinte, à des êtres humains[15].

Métallurgie[8, 14, 16-18]

Le zirconium peut être travaillé à chaud aussi bien qu'à froid. Le laminage et le forgeage s'effectuent en général à 850°C (1000°C pour les alliages). La surface est décapée au sable ou à l'aide d'une solution de HNO_3 et HF. Le refoulement est en général effectué sur des billettes revêtues de cuivre ou de verre entre 750 et 1000°C. L'étirage se fait à la température ambiante pourvu que le métal ait un mince revêtement de ZrO_2 ou ait conservé son revêtement de cuivre depuis le stade du refoulement.

On usine le zirconium en utilisant des outils à tranchant de carbure travaillant à vitesse modérée, des passes profondes et un refroidisseur convenable. On devra prendre certaines précautions car les éclats de zirconium s'enflamment s'ils s'échauffent au cours de l'usinage. Le zirconium peut être soudé en atmosphère inerte. On a réalisé avec succès des soudures par pression avec de l'aluminium.

Les principaux alliages de zirconium sont le Zircaloy II et le Zircaloy III. Le premier, qui est le plus utilisé, contient 1,5 pour 100 de Sn, 0,12 pour 100 de Fe et 0,10 pour 100 de Cr. Le Zircaloy III contient moins d'étain et de chrome et davantage de fer (0,25 pour 100 de Sn, 0,25 pour 100 de Fe et 0,05 pour 100 de Cr). L'addition de ces agents d'alliage améliore la résistance à la corrosion et, accroît la limite élastique, la résistance à la rupture, l'allongement et la dureté. Le Zircaloy II est sensiblement plus résistant, plus ductile et plus dur que le Zircaloy III. Le zirconium métal est principalement utilisé sous forme de Zircaloy pour le revêtement d'éléments contenant de l'uranium-combustible, qui sont largement utilisés

dans les sous-marins nucléaires et les piles commerciales. Une centrale nucléaire typique de 800 megawatts (électrique) utilise quelque 29,5 tonnes de tubes porteurs en Zircaloy. Un quart à un tiers de ces tubes doivent être remplacés au fur et à mesure que le combustible est consommé et subir un nouveau traitement.

On n'utilise pas actuellement d'autres alliages du zirconium. Cependant, certains d'entre eux présentent des propriétés intéressantes[8] et pourraient, dans l'avenir, être utilisés. Parmi les alliages secondaires à base de zirconium, citons : 65Zr-35Ti utilisé comme alliage pour hautes températures; 97Zr-3P utilisé comme catalyseur; 97Zr-3Ag utilisé comme catalyseur et alliage de brasage; 92,5Zr-7,5W utilisé comme alliage pour hautes températures, et 75Zr-25Pb utilisé comme catalyseur.

On ajoute du zirconium à divers métaux et alliages pour améliorer leurs propriétés mécaniques ou leur résistance à la corrosion, notamment au magnésium, à l'aluminium, au titane, au chrome, au fer, au cobalt, au nickel, au cuivre, au niobium, au molybdène, au tantale, au tungstène et à l'or. Le zirconium constitue un additif important aux alliages à base de magnésium, en combinaison avec des additions de terres rares ou de zinc. Les combinaisons de magnésium, de zirconium et de terres rares sont utilisées pour les opérations à haute température et les alliages de magnésium, de zirconium et de zinc pour les opérations à la température ambiante. Ils sont dans la plupart des cas utilisés dans la construction d'aéronefs et de véhicules spatiaux.

On ajoute du zirconium à des alliages à base d'aluminium pour augmenter leur résistance grâce à la formation de composés intermétalliques. Ces alliages sont employés dans la fabrication d' éléments de construction jusqu'à 315°C et comme métal d'apport de grande résistance pour soudure dans les éléments cryogéniques et les éléments d'aéronefs.

En ajoutant du zirconium à l'acier, on réduit sa teneur en oxygène, en azote et en soufre, on remédie en partie à la friabilité à chaud des aciers à haute teneur en soufre et on améliore les propriétés mécaniques des aciers

au carbone ordinaire. Ces aciers au zirconium sont utilisés comme aciers de charpente très résistants, comme aciers à outils et comme aciers spéciaux; pour les axes, les vilebrequins et les marteaux-perforateurs; et pour la construction de matériel hydro-électrique et de récipients soumis à de fortes pressions.

Le zircon est également un additif important pour la plupart des superalliages à base de nickel, certains superalliages à base de cobalt et quelques superalliages à base de fer et de nickel[17, 18]. On ajoute de 0,03 à 2,3 pour 100 de Zr en poids pour renforcer les alliages grâce à la formation de carbure. Les usages de ces superalliages sont nombreux mais il n'est pas nécessaire de les reprendre ici puisqu'ils ont déjà été signalés aux chapitres sur le niobium et le titane.

Les meilleurs alliages supraconducteurs sont les alliages de niobium et de zirconium contenant entre 20 et 40 pour 100 de zirconium en poids. Les propriétés supraconductrices de l'alliage Nb-25Zr sont indiquées au tableau XV du chapitre sur le niobium. On trouvera dans le même chapitre le détail de l'utilisation des matériaux supraconducteurs.

Principaux composés[3, 14, 19-25]

Le zircon, qui est un silicate de zirconium de formule $ZrSiO_4$, est le principal composé du zirconium. C'est un minerai qu'on trouve à l'état naturel et qui contient en général 2 pour 100 environ de HfO_2; certains minerais peuvent toutefois en contenir de 5 à 17 pour 100. Soixante à 75 pour 100 du zirconium consommé représentent l'utilisation du zircon comme produit terminal. C'est un composé réfractaire dont la température de fusion est élevée (2430°C), utilisé principalement comme sable de fonderie pour la fabrication de moules et de noyaux. Ses utilisations secondaires sont les suivantes : abrasifs, ustensiles résistant aux produits chimiques, articles émaillés, isolateurs électriques, céramique, agents pour le polissage du verre, pigments, gemmes et porcelaines.

Les autres composés importants sont le ZrO_2, le ZrC, le ZrB_2, le ZrN et le ZrCl. Les propriétés physiques des quatre premiers sont indiquées

au tableau XL. Le bioxyde, le monocarbure, le diborure et le mononitrure sont des composés réfractaires dont la température de fusion est élevée. Le diborure et le monocarbure sont des matériaux assez durs et le premier est un bon conducteur thermique pour un composé réfractaire. Le ZrO_2 a une bonne résistance qui se maintient jusqu'à 1200°C; au-delà de cette température, elle décline très rapidement[24]. De ce fait, le ZrO_2 est très utile dans les matériaux composés renforcés par des fibres; il peut servir parfois de fibre dans les matériaux composés de ZrO_2 et W, et parfois de matrices contenant de l'acier de Mo ou du W comme fibres[26]. On a obtenu des chercheurs (whiskers) dont la limite élastique atteignait 420 kg/mm^2, soit 20 fois celle du zirconia ordinaire[23]. Cependant, on n'a pu en pratique utiliser de chercheurs en ZrO_2 en raison des difficultés techniques qu'implique la réalisation de chercheurs convenables. Le zirconia est utilisé comme matière réfractaire en céramique; comme durcisseur pour métaux; opacifiant pour émaux, émails et photographie aux rayons X; activateur de phosphore; additif pour le verre; base d'entonnoir pour coulée continue de l'acier; isolateur; palier; on l'utilise également dans les lampes fluorescentes, les tuyères de fusée, les ogives d'engins spatiaux et les filaments de lampe électriques pour empêcher la recristallisation ainsi que pour la production du métal comme matériau de départ. La forme hydratée est utilisée comme médicament et comme désodorisant. Le ZrO_2 dopé est employé comme résistance aux hautes températures. On a fabriqué avec du zirconia de la mousse isolante qui peut être utilisée à des températures allant jusqu'à 1760°C. La mousse de ZrO_2 a une faible densité, et réagit rapidement aux variations de température; elle présente une particularité en ce sens que les pores sont communicants. Le zirconia est susceptible de plusieurs transformations polymorphiques et il est exclu pour certains usages à haute température s'il subit une transformation, à cause du danger de fissuration et de désintégration. Cependant, on peut stabiliser le ZrO_2 en y ajoutant d'autres oxydes réfractaires tels que TiO_2, CaO et Y_2O_3, ce qui le rend utilisable aux hautes températures. Le ZrB_2 résiste bien à l'oxydation et à l'attaque chimique de l'aluminium fondu et de la cryolite. On l'a utilisé pour protéger le tantale contre ces agents[27]. Associé avec

TABLEAU XL. PROPRIETES PHYSIQUES DE CERTAINS COMPOSES REFRACTAIRES DU ZIRCONIUM A LA TEMPERATURE AMBIANTE, SAUF INDICATIONS CONTRAIRES[3, 20-24]

Propriétés	ZrB_2	ZrC	ZrN	ZrO_2
Paramètres du réseau (A)	a = 3,169	4,699	4,577	a/
	c = 3,529	-	-	a/
Système cristallin	hex	cfc	cfc	monocl.
Type de structure	AlB_2	NaCl	NaCl	ZrO_2
Masse volumique (gm/cm^3)	6,10	6,56	7,35	5,56
Point de fusion (°C)	3060	3400	2980	2765
Capacité calorifique, C_P (cal/mole-deg)	12,4	8,8 b/	10,0	13,9
Résistivité électrique (microhm-cm)	9-16	42-67	-	-
Conductivité thermique (cal-cm/sec-cm^2-deg)	0,104 c/	0,049	0,050	0,0045
Dilatation thermique ($°C^{-1}$) x 10^6	7,5	9,1	7,0	7,5
Compressibilité (cm^2/kg) x 10^7	4,4	3,0	-	5,7
Module de Yound (kg/cm^2) x 10^{-6}	5,2	4,8	-	2,48
Module de cisaillement (kg/cm^2) x 10^{-6}	2,2	1,9	-	0,98
Coefficient de Poisson	0,15	0,26	-	0,27
Dureté, Knoop (kg/mm^2)	2300	2600	1500	-
Résistance à la rupture (kg/mm^2)	-	20	-	21 d/
Module de rupture (kg/mm^2)	20	21	-	-

a/ Les paramètres de réseau du ZrO_2 sont : a = 5,169, b = 5,232, c = 5,341A. β = 99,25°.

b/ A 230°C.

c/ A 260°C.

d/ La résistance à la rupture maximale optenue pour des chercheurs en ZrO_2 a été de 420 kg/mm^2.

13 pour 100 de $MoSi_2$ et 1 pour 100 de B et avec 48 pour 100 de graphite et 9 pour 100 de Si, il forme des céramiques résistant bien à l'oxydation et aux chocs thermiques, utilisables à 1980°C. Un composé de TaN et de 40 pour 100 de ZrB_2 constitue l'un des meilleurs matériaux connus à l'heure actuelle pour la fabrication d'outils de coupe[28].

Le ZrC est utilisé comme revêtement et comme matériau de charpente dans les piles nucléaires et comme élément dans la fabrication d'outils de coupe. On emploie le $ZrCl_4$ comme élément intermédiaire dans la production de zirconium métal et comme catalyseur. Le ZrH_2 sert de modérateur dans les piles car il a autant d'atomes d'hydrogène par centimètre cube que l'eau et peut être utilisé à des températures atteignant 800°C. Les zirconates alcalins sont destinés aux usages suivants : catalyseurs, antirouille, stabilisateurs pour encre, imperméabilisant pour cuirs et textiles, placage sur aciers inoxydables.

Applications

On trouvera au tableau XLI un résumé des usages qui peuvent être faits du zirconium et de ses composés. La production de zirconium est utilisée à 50 pour 100 dans des fonderies sous forme de zircon, à 25 pour 100 sous forme de matières réfractaires à base de zircon et de zirconia, à 15 pour 100 sous forme de produits divers du zircon, à 8 pour 100 comme produits divers du zirconia et 2 pour 100 comme zirconium métal.

Les utilisations des produits à base de zirconium varient assez largement du fait de la nature variée du zircon, du zirconia et de zirconium métal. Les industries aérospatiales et électroniques n'emploient que de faibles quantités de produits à base de zirconium. L'industrie métallurgique utilise la majeure partie de la production de zirconium, principalement sous la forme de sables de fonderie au zircon pour la fabrication de moules et de noyaux. Le zirconium métal fait l'objet d'une demande assez importante de la part des industries nucléaires et chimiques.

Conclusion

Un avenir brillant s'offre au zirconium. L'usage du zircon et du zirconia doit continuer à se développer régulièrement. A l'heure actuelle, une fois qu'il a été utilisé comme sable de fonderie, le zircon est mis au rebut. Si l'on s'efforçait de le récupérer, il pourrait y avoir pendant quelques années une baisse sensible de la demande de zircon brut avant que celui-ci ne commence à être utilisé plus largement.

La demande d'alliages pourrait connaître un accroissement rapide dans les cinq prochaines années : on prévoit qu'elle quintuplera au fur et à mesure de la construction de nouvelles centrales électriques nucléaires commerciales. Lorsque la production de piles couveuses sera techniquement possible sur une grande échelle, elle provoquera une nouvelle demande de zirconium. Toutefois, il se passera encore 10 à 20 ans avant que les piles couveuses puissent occuper une position concurrentielle. D'ici là, de nouvelles découvertes auront sans doute ouvert de nouveaux débouchés aux alliages à base de zirconium.

TABLEAU XLI. APPLICATIONS DU ZIRCONIUM METAL ET DE SES COMPOSES ET ALLIAGES

Zircon ($ZrSiO_4$)

- sable de fonderie
- abrasifs
- ustensiles résistant aux produits chimiques
- articles émaillés
- isolateurs électriques
- agents pour le polissage du verre
- gemmes
- pigments
- porcelaines
- céramiques

Zirconia (ZrO_2)

- céramiques réfractaires
- matériaux composés renforcés par des fibres
- durcisseur
- opacifiant
- additif au verre
- activateur du phosphore
- paliers
- isolateurs
- tuhères de fusée
- ogives de fusées
- lampes fluorescentes
- médicament
- désodorisant
- résistance pour hautes températures

Zirconium métal et alliages

- revêtements pour récipients contenant des combustibles nucléaires
- matériel pour opérations chimiques
- ampoules pour flash photographique
- agent d'alliage
  - magnésium
  - aciers
  - autres
- alliages à haute température
- alliages de brasage
- fondant
- catalyseur
- dispositifs supraconducteurs
- getters
- scellement de verre sur métal
- amorceurs d'explosifs
- matériel pyrotechnique

Autres composés du zirconium

- revêtements de protection
- outils de coupe
- catalyseurs
- ralentisseur de neutrons
- revêtements et éléments de construction pour piles nucléaires
- antirouille
- stabilisateur pour encre
- imperméabilisant

Références

1. A. E. Cameron and E. Wichers, J. Am. Chem. Soc. 84, 4175 (1962).

2. K. A. Gschneidner, Jr., Solid State Phys. 16, 275 (1964).

3. W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Vol. 2, Pergamon Press, New York (1967).

4. E. Teatum, K. Gschneidner, Jr. and J. Waber, U.S. Atomic Energy Comm. Report LA-2345 (1960).

5. T. B. Douglas, J. Res., Natl. Bur. Stand. 67A, 403 (1963).

6. R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, and K. K. Kelley, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons (1963).

7. G. B. Skinner, J. W. Edwards and H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc. 73, 174 (1951).

8. A. W. Schlechten, p. 667 in Rare Metals Handbook, 2nd Ed., C.A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Co., New York (1961).

9. J. Hino, p. 1228 in Metals Handbook, Vol. 1, Properties and Selection of Metals, T. Lyman editor, American Society for Metals, Novelty, Ohio (1961).

10. G. T. Meaden, Electrical Resistance of Metals, Plenum Press New York (1965).

11. T. G. Berlincourt, Phys. Rev. 114, 969 (1959).

12. G. H. Dieke, p. 7-14 in American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., D. E. Gray, ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1963).

13. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Ed., p. E-61, R. C. Weast, ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, (1965).

14. J.H. McClain, "Zirconium" in Encyclopedia of The Chemical Elements, C. A. Hampel, ed., Reinhold Publishing Corp., New York (à paraître, 1968).

15. D. C. Ludwigson, J. Metals 16, 226 (1964).

16. Anonymous, Chem. & Eng. News 45, [30], 22 (1967).

17. W. F. Simmons and H. J. Wagner, Metal Progress 91, [6] 86 and 87 (1967).

18. C. T. Sims, J. Metals 18, 1119 (1966).

19. D. E. Eilertsen, p. 1105 in Mineral Facts and Problems, 1965 Edition, U.S. Bureau of Mines Bull. 630, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1965).

20. E. G. Kendall, p. 143 in Ceramics for Advanced Technologies, J. E. Hove and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

21. J. F. Lynch, C. G. Ruderer ans W. H. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1966).

22. J. E. Eorgan and N. D. Fern, J. Metals 19, [9], 6 (1967).

23. J. I. Slaughter, p. 218 in Ceramics for Advanced Technonogies, J. E. Hove, and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

24. A. J. Rothman, p. 306 in Ceramics for Advanced Technologies, J. E. Hove, and W. C. Riley, eds., John Wiley & Sons, Inc., New York (1965).

25. B. C. Weber, An Annotated Bibliography of Research on the Structural and Physical Properties of Zirconia, U.S. Air Force, Aerospace Research Laboratories, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (1964).

26. T. Vasilos and E. G. Wolff, J. Metals 18, 583 (1966).

27. J. E. Eorgan and N. D. Fern, J. Metals 19, [9], 6 (1967).

28. F. C. Holtz and N. M. Parikh, Metal Progress 90, [2], 117 (1966).

CHAPITRE 10. PERSPECTIVES

On ne saurait trop insister sur la nécessité de poursuivre les recherches fondamentales et appliquées sur le béryllium, le césium, l'hafnium, le niobium, les terres rares, le tantale, le titane et le zirconium et leurs composés car la recherche est la source de tout progrès technique. Et c'est ce progrès qui amène la société à utiliser des matériaux nouveaux.

Pour obtenir une idée plus précise de la demande future de ces "métaux et minéraux nouveaux", nous étudierons les problèmes qui se posent au monde et se poseront dans un proche avenir. Ces problèmes concernent la conservation, la production d'énergie, les communications et les transports.

La conservation englobe l'utilisation rationnelle des matières premières, l'élimination des déchets et la récupération des produits usés ou utilisés. Certains métaux et minéraux demandent une attention soutenue à cet égard, mais le problème se pose principalement pour l'eau. Non seulement il nous faut transformer l'eau de mer en eau douce, mais encore nous devons éviter la pollution des réserves d'eau douce existantes. Un autres problème créé par l'industrie moderne est celui de la pollution de l'air ambiant. Les centrales consommant des combustibles fossiles, les usines métallurgiques et chimiques et autres installations manufacturières, ainsi que les automobiles provoquent à l'heure actuelle dans un grand nombre de zones fortement peuplées une grave pollution de l'air. Pour résoudre un grand nombre de ces problèmes, les ingénieurs et les chercheurs auront recours aux "métaux et minéraux nouveaux". Ce que nous avons vu dans les précédents chapitres permet d'en déterminer sans difficulté certains usages, mais d'autres utilisations imprévisibles à l'heure actuelle se feront jour avec le temps.

La production d'énergie constituera certainement à l'avenir une préoccupation majeure, qu'il s'agisse de la production d'énergie électrique ou d'énergie locomotrice (turbines, moteurs à réaction et moteurs de fusées, par exemple). Il n'est pas douteux que la consommation d'énergie va de pair avec le développement de la société. On aura grand besoin de matériaux

capables de supporter des températures très élevées car le rendement de la production d'énergie augmente en fonction de la température. L'énergie étant appelée à devenir la principale source d'énergie électrique, les matériaux dotés des propriétés nucléaires voulues feront l'objet d'une forte demande.

Les communications d'un point à l'autre du monde sont rapides et parfois instantanées grâce à la télévision et la radio-téléphonie par satellites et aux systèmes de communication non spatiaux. A la fin du siècle les communications auront marqué autant de progrès que notre système actuel par rapport au premier téléphone de Bell et la première "TSF" de Marconi. Les ordinateurs, les lasers, les dispositifs supraconducteurs, les transistors joueront tous un rôle de premier plan dans ces systèmes perfectionnés.

Les transports à travers le globe accomplis en quelques heures et les voyages dans l'espece mis à la portée du public poseront un grand nombre de problèmes sérieux et intéressants dans le domaine des "métaux et minéraux nouveaux", et dans bien des cas, ceux-ci offriront une solution sans difficulté. Des matériaux de faible masse, très résistants et capables de supporter de hautes températures feront l'objet d'une demande pressante et probablement illimitée.

Il est évident que de multiples possibilités s'offrent au béryllium, au césium, au germanium, à l'hafnium, au niobium, aux terres rares, au tantale, au titane et au zirconium dans l'avenir immédiat et lointain. Il reste à savoir si la technique de ces matériaux sera suffisamment avancée pour leur permettre de répondre aux besoins.

REMERCIEMENTS

L'auteur souhaite exprimer ici ses remerciements à Mme C. Bertrand et à O.D. McMasters pour l'aide qu'ils lui ont apportée dans la mise au point du présent document et pour leurs critiques constructives. Il remercie également C.A. Hampel, responsable de l'Encyclopedia of the Chemical Elements à paraître, qui a bien voulu lui prêter un exemplaire du manuscrit.

- - - - -