

## ZIRCONIUM 2012

### Élaboration industrielle :

Le zirconium est préparé par carbochloration du zircon ou de la zircone, à 1 100°C, en lit fluidisé selon la réaction suivante pour le zircon :



Par refroidissement en dessous de 200°C, le tétrachlorure de zirconium cristallise et est ainsi séparé du tétrachlorure de silicium qui reste gazeux. Lors de cette opération, le tétrachlorure de hafnium accompagne celui de zirconium. Pour des applications non nucléaires, le hafnium n'est pas extrait et la réduction des tétrachlorures par le procédé Kroll (voir plus loin) donne du zirconium pouvant contenir jusqu'à 4,5 % de hafnium.

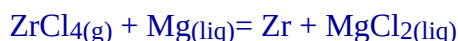
Le hafnium a la particularité d'absorber fortement les neutrons contrairement au zirconium. Pour des applications nucléaires du zirconium, celui-ci doit absorber le moins possible les neutrons et donc doit avoir une teneur en hafnium inférieure à 0,01 %.

Les propriétés des deux éléments étant proches, leur séparation est délicate. Deux procédés sont utilisés :

- Une distillation extractive en sels fondus employée, en France, par Areva, à Jarrie (38) qui consiste, à l'aide d'une colonne de distillation à plateaux de 40 m de hauteur chauffée à 350°C, à la pression atmosphérique, à introduire le mélange gazeux de tétrachlorures de zirconium et de hafnium préchauffé à 500°C à mi-hauteur de colonne et le sel fondu (mélange de KCl et AlCl<sub>3</sub>) par le haut de la colonne. Le sel fondu qui absorbe préférentiellement le tétrachlorure de zirconium s'enrichit en tétrachlorure de zirconium lors de sa descente dans la colonne. Inversement la phase gazeuse montante s'enrichit en tétrachlorure de hafnium. Le sel fondu enrichi en tétrachlorure de zirconium, récupéré dans le bas de la colonne est ensuite chauffé à 500°C afin de permettre la vaporisation du tétrachlorure de zirconium déshafnié et le recyclage en tête de colonne du sel fondu.

- Une extraction liquide-liquide employée aux Etats-Unis, par la société ATI, à Albany, dans l'Orégon. Les tétrachlorures de zirconium et de hafnium sont dissous dans l'acide chlorhydrique en présence de thiocyanate d'ammonium (NH<sub>4</sub>SCN). Une extraction du hafnium sous forme de HfO(SCN)<sub>2</sub> est réalisée à l'aide de méthylisobutylcétone (MIBK). L'oxychlorure de zirconium déshafnié est récupéré de la solution aqueuse, hydrolysé en zircone hydratée qui est ensuite calcinée en zircone. Cette dernière, déshafniée, subit une nouvelle carbochloration pour donner du tétrachlorure de zirconium déshafnié.

La réduction du tétrachlorure de zirconium est réalisée selon le procédé Kroll, à l'aide de magnésium liquide, 850°C, selon la réaction :



Un chauffage sous vide, à 900°C, permet d'éliminer par vaporisation le magnésium et le chlorure de magnésium restant et d'obtenir de l'éponge de zirconium.

**Productions** : la production mondiale est, en 2012, d'environ 7 000 t/an.

**Producteurs** : en 2012.

<u>ATI</u> (Etats Unis)	2 000 t	<u>TVEL</u> (Russie)	1 000 t
-------------------------	---------	----------------------	---------

<u>Areva</u> (France)	1 800 t	Chine	800 t
<u>Westinghouse</u> (Etats-Unis)	1 000 t	Inde	400 t

Source : MMTA

ATI (Allegheny Technologies Incorporated) produit du zirconium à Albany, dans l'Orégon.

Areva produit de l'éponge de zirconium à Jarrie (38).

Westinghouse produit du zirconium à Ogden, dans l'Utah.

TVEL produit du zirconium à Glazov.

### **Situation française :**

Areva, à Jarrie (38), produit de l'éponge de zirconium, à partir de zircone, avec une capacité de production de 2 200 t/an soit une part de marché mondial de 35 %. La mise en forme du zirconium est réalisée à :

- Ugine (73) pour la fabrication d'alliages à partir d'éponge et de produits recyclés,
- Rugles (27) pour la fabrication de produits plats,
- Montreuil-Juigné (49) pour la fabrication d'ébauches de tubes,
- Painboeuf (44) et Duisburg (Allemagne) pour la fabrication des gaines de combustible nucléaire.

Commerce extérieur : en 2015

Minerai :

- Exportations : 3 002 t vers l'Italie à 54 %, l'Autriche à 18 %, le Royaume Uni à 13 %.
- Importations : 22 470 t d'Afrique du Sud à 57 %, d'Australie à 18 %, du Mozambique à 13 %.

Zirconium brut :

- Exportations : confidentielles.
- Importations : 1 243 t d'Allemagne à 99 % .

### **Secteurs d'utilisation :**

L'industrie nucléaire représente 70 % des utilisations. Il est employé sous forme d'alliages (Zircaloy 2 et 4 ou ASTM 704) exempts de hafnium et renfermant 1,45 % d'étain pour la réalisation de gaines de combustible.

Autres utilisations : pour des applications non nucléaires, la teneur en hafnium est comprise entre 0,2 et 4,5 %. Le zirconium utilisé dans ces applications provient, en général, des chutes de fabrication du zirconium élaboré pour les applications nucléaires et de zirconium recyclé.

- Alliages de zirconium, renfermant 2,5 % de niobium (alliages ASTM 705 et 706) utilisés dans l'industrie chimique.
- Alliages de titane utilisés dans l'aéronautique, avec 6 % de Al, 2 % de Sn, 4 % de Zr et 2 % de Mo qui nécessitent l'emploi de zirconium déshafnié.
- Alliages avec l'aluminium, le magnésium, le fer, le cuivre.
- L'alliage Cu-Cr-Ni-Zr est utilisé pour remplacer dans les contacts électriques l'alliage Be-Cu.
- Le zirconium déshafnié est purifié, en Russie, selon la méthode Van Arkel pour la fabrication de superalliages.