

ZIRCONIUM 2019

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en zirconium est de 165 ppm soit 165 g/t et de 6 ppm en hafnium.

Le zircon, silicate de zirconium ($ZrSiO_4$), est la principale matière première pour élaborer le zirconium et ses composés dont la [zircon](#).

La zircon, oxyde de zirconium (ZrO_2), est un matériau céramique principalement élaboré à partir du [zircon](#).

Le zirconium (Zr), est un matériau métallique utilisé principalement dans l'[industrie nucléaire](#) où il doit être exempt de hafnium.

Le hafnium (Hf), accompagne systématiquement le zirconium dans ses minerais, avec un rapport massique Zr/Hf d'environ 50. Ces deux éléments, appartenant à la même colonne de la classification périodique, subissent la même métallurgie lors de l'obtention des métaux. Le hafnium se trouve présent dans tous les composés de zirconium car, en général, les deux éléments ne sont pas séparés sauf pour le zirconium utilisé dans l'industrie nucléaire.

Élaboration industrielle

Le zirconium est préparé par carbochloration du zircon ou de la zircon, 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.

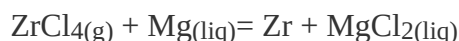
Le hafnium a la particularité d'absorber fortement les neutrons contrairement au zirconium. Pour des applications nucléaires du zirconium, celui-ci doit absorber le moins possible les neutrons et donc doit avoir une teneur en hafnium inférieure à 0,01 %.

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 [Framatome](#), 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 $AlCl_3$) 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 États-Unis, par la société [ATI](#), à Albany, dans l'Oregon. Les tétrachlorures de zirconium et de hafnium sont dissous dans l'[acide](#)

[chlorhydrique](#) en présence de thiocyanate d'ammonium (NH₄SCN). Une extraction du hafnium sous forme de HfO(SCN)₂ est réalisée à l'aide de méthylisobutylcétone (MIBK). L'oxychlorure de zirconium déhafnié 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 chlorure de magnésium et le magnésium restant et d'obtenir de l'éponge de zirconium.

Production

La capacité de production mondiale était, en 2012, d'environ 8 500 t/an.

Commerce international : en 2019 sous une forme brute ou en poudre.

Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 2 526 t :

en tonnes

Taipei chinois	545	Allemagne	268
États-Unis	538	Ukraine	148
Chine	433	Canada	49
Afrique du Sud	411	Espagne	36

Source : ITC

Les exportations de Taipei chinois sont destinées à 37 % à l'Espagne, 26 % à l'Inde, 24 % à la Thaïlande, 11 % au Vietnam.

Principaux pays importateurs sur un total mondial de 3 633 t :

en tonnes

États-Unis	1 519	Royaume Uni	163
France	319	Taipei chinois	120
Allemagne	318	Russie	78
Chine	312	Hong Kong	68

Source : ITC

Les importations des États-Unis proviennent à 87 % de Chine.

Producteurs

En 2012, les producteurs étaient :

en tonnes

ATI (États Unis)	2 000 t	TVEL (Russie)	1 000 t
Framatome (France)	1 800 t	Chine	800 t
Westinghouse (États-Unis)	1 000 t	Inde	400 t

Source : MMTA

- [ATI](#) (Allegheny Technologies Incorporated) produit du zirconium à Albany, dans l'Oregon.

- [Framatome](#) produit de l'éponge de zirconium à Jarrie (38).
- [Westinghouse](#) produit du zirconium à Ogden, dans l'Utah.
- [TVEL](#), dans son complexe de [Chepetsky Mechanical Plant](#) produit du zirconium à Glazov.
- En 2018, la société chinoise [Baotigroup](#) possède une capacité de production d'éponge de zirconium de 2 000 t/an dans son usine de Nantong, dans la province de Jiangsu et une capacité de production de 2 000 t/an de lingots dans son usine de Baoji, dans la province de Shaanxi.

Situation française

Production

[Framatome](#), 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 2019, pour le zirconium brut ou en poudre, les exportations sont confidentielles.

Les importations s'élevaient à 319 t en provenance principalement à :

- 76 % d'Allemagne,
- 23 % des États-Unis.

Secteurs d'utilisation

Consommations : dans le monde, en 2012, environ 7 000 t.

L'**industrie nucléaire** représente 85 % 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](#).

