

Les terres rares

Autor(en): **Le Brun, Jacques-Louis**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Revue économique franco-suisse**

Band (Jahr): **50 (1970)**

Heft 1: **Le métal**

PDF erstellt am: **21.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-887918>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

LES TERRES RARES

JACQUES-LOUIS LE BRUN

*Chef du service Développement
Société Pechiney Saint-Gobain*

GÉNÉRALITÉS

Qu'est-ce que les terres rares? Que recouvre ce nom mystérieux qui évoque à la fois un relent d'alchimie et une notion de métaux précieux et par conséquent coûteux?

On attribue à deux grands savants cette sentence : « Elles ne sont ni terres, ni rares ». Cette boutade traduit en fait une réalité. L'ensemble des terres rares n'est pas plus rare sur le globe que le cuivre par exemple.

Sous le nom de terres rares, on comprend les 15 métaux qui figurent dans le tableau ci-après, auxquels on ajoute le scandium et aussi le prométhium, élément n° 61 qui n'existe pas à l'état naturel mais a pu être identifié dans des éléments de fission de l'uranium.

Les minerais dont sont extraits les oxydes de terres rares, sont en général des Monazites, phosphates de terres rares et de thorium contenant en moyenne 50 % d'oxydes de terres rares et 5 % de thorium ; depuis peu, on fait également appel à des Bastnaesites, fluocarbonates de terres rares riches en europium contenant en moyenne 65 % d'oxydes. On trouve des Monazites dans de nombreux pays : Madagascar, Australie, Indes, Brésil, etc.

On élimine très facilement le phosphore sous forme de phosphate trisodique, et l'on sépare, de même, aisément le thorium de l'ensemble des oxydes de terres rares.

Le développement du gaz de ville, à la fin du XIX^e siècle, a entraîné la production de nitrate de thorium transformé en thorine, qui sert de squelette réfractaire et générateur de lumière blanche pour les manchons à incandescence. Aujourd'hui encore, les pays sous-développés et les amateurs de camping utilisent abondamment les manchons de thorine pour s'éclairer, le gaz étant alors le butane.

C'est l'origine du traitement des Monazites, et les terres rares n'étaient à cette époque qu'un sous-produit fatal, mais comme elles représentaient en poids 10 fois celui du thorium, les producteurs recherchèrent bien entendu à valoriser ce « sous-produit » et vers 1910, apparurent les pierres à briquets, alliage de fer et de mischmétal, (ensemble des métaux des terres rares non séparées), puis les charbons à arc utilisant le fluorure de l'ensemble des terres rares.

Le développement de l'éclairage électrique réduisit considérablement la consommation du thorium, tout au moins dans les pays industriels, et l'on en vint à traiter les Monazites pour en extraire cette fois les terres rares, le thorium devenant alors un sous-produit. Après la seconde Guerre Mondiale, l'apparition d'une industrie nucléaire redonna de l'intérêt au thorium, et l'apparition des breeders sera un nouvel élément favorable à ce produit.

Du point de vue de leur structure, mis à part l'yttrium, on sait que, à partir du lanthane (57 électrons) on obtient successivement les autres terres rares par adjonction d'un électron supplémentaire sur la couche 4f, la couche 5d ne contenant qu'un ou deux électrons.

Il en résulte que les propriétés chimiques de tous ces corps sont très voisines, en particulier celles des

corps n'ayant une différence que d'un électron, et que leur séparation est évidemment difficile.

Heureusement, quelques éléments possèdent une valence stable différente de celle de leurs voisins immédiats, tel le cérium, et d'autres possèdent deux valences, tels l'euporium et le samarium, ce qui permet dans certaines conditions une séparation relativement aisée.

MÉTAUX DES TERRES RARES

ÉLÉMENT	SYMBOLE	N ^o ATOMIQUE	POIDS ATOMIQUE	DENSITÉ	FORMULE DE L'OXYDE CALCINÉ A L'AIR (valences stables)	RÉPARTITION EN % EN POIDS DANS UNE MONAZITE (valeurs moyennes)
Yttrium . .	Y	39	88,92	4,478	Y ₂ O ₃	2
Lanthane . .	La	57	138,92	6,174	La ₂ O ₃	15
Cérium . . .	Ce	58	140,13	6,771	CeO ₂	25
Praséodyme.	Pr	59	140,92	6,67 6,782	Pr ₆ O ₁₁	2 à 3
Néodyme . .	Nd	60	144,27	6,64 7,004 6,80	Nd ₂ O ₃	7 à 8
Samarium . .	Sm	62	150,35	7,536	Sm ₂ O ₃	1 à 3
Euporium . .	Eu	63	152	5,259	Eu ₂ O ₃	0,01 à 0,04
Gadolinium.	Gd	64	156,9	7,895 7,8	Gd ₂ O ₃	0,2 à 2
Terbium . . .	Tb	65	158,93	8,272	Tb ₄ O ₇	0,01
Dysprosium.	Dy	66	162,51	8,536	Dy ₂ O ₃	0,3
Holmium . .	Ho	67	164,94	8,803	Ho ₂ O ₃	
Erbium . . .	Er	68	167,27	9,051	Er ₂ O ₃	0,02 à 0,1
Thulium . .	Tm	69	168,94	9,332	Tm ₂ O ₃	0,01
Ytterbium . .	Yb	70	173,04	6,977 6,54	Yb ₂ O ₃	0,05
Lutétiun . .	Lu	71	174,99	9,842	Lu ₂ O ₃	0,001

LA SÉPARATION DES TERRES RARES

On vient de parler de séparation de terres rares entre elles. C'est effectivement là que gît toute la question du développement de ces produits.

Nous avons vu que les premiers débouchés avaient été ceux qui utilisaient l'ensemble des terres rares non séparées : les pierres à briquets et les charbons à arc. Pour fabriquer les pierres à briquets qui représentaient l'unique utilisation au stade du métal, on électrolysait un chlorure du mélange de toutes les terres rares. Le principe est encore le même aujourd'hui.

Mais pour obtenir une terre rare pure sous forme de métal, il n'est d'autre moyen qu'obtenir d'abord l'oxyde pur, donc séparé des autres, ce que l'on ne savait pas réaliser à cette époque. Plus tard, on sépara l'oxyde de cérium, et un peu avant la seconde Guerre Mondiale, des laboratoires avaient entrepris la séparation de quelques autres oxydes, ce qui avait permis de détecter de nombreuses possibilités d'utilisation, mais la plupart étaient restées à l'état de vœux, les techniques rudimentaires de sépa-

ration conduisant à des produits coûteux et de pureté médiocre. Il fallut attendre 1950 pour que des oxydes de pureté suffisante pussent être proposés à l'industrie à des prix acceptables.

Mais à mesure que de nouveaux débouchés étaient trouvés, les exigences de pureté allaient augmenter très vite ; on parla bientôt de ppm (partie par million) puis dans de très nombreux cas, on ne se contenta plus d'une pureté globale, mais on exigea que l'oxyde considéré contienne moins d'un certain nombre de dizaines de ppm ou même de ppm de telles et telles autres terres rares. Enfin, pour les ferrites monocristallines par exemple, les impuretés s'expriment en ppb (partie par milliard)!

On imagine facilement les problèmes qui en résultent, à la fois pour les fabrications et pour leur contrôle. De nouvelles techniques de séparation apparaissaient à l'échelle industrielle, remplaçant ou complétant la vieille cristallisation fractionnée : colonnes échangeuses d'ions, séparation par solvants. Leur mise au point a demandé un effort considérable aux laboratoires de recherches et aux installations pilotes, et ceci d'autant plus que les matières premières varient fréquemment en raison des compositions différentes des minerais traités.

En une heureuse harmonie, des progrès extraordinaires étaient réalisés parallèlement en analyse ; fluorescence X, spectrographies de flamme, d'arc et de masse, devenaient des instruments indispensables et très fréquemment utilisés. Il arrive aujourd'hui que pour certains produits, on soit à

la limite de détection de ces appareils et que l'on doive faire appel, rarement, heureusement, car une analyse coûte 3 000 F environ, à l'activation nucléaire permettant de déceler quelques dizaines de ppb.

L'ensemble annuel des frais de recherches, essais pilotes compris, et de contrôle pour les terres rares, atteint parfois 15 % du chiffre d'affaires hors taxes, et descend rarement au-dessous de 6.

On peut imaginer le potentiel intellectuel dont doit disposer une Société qui a une vocation terres rares : Service des mines, chimie fine, physique fine des états de surface, métallurgie fine, génie chimique et ses calculatrices, Service de développement, sont les outils indispensables pour réussir, sans parler des investissements qui se chiffrent en millions de dollars et qui doivent être étudiés, décidés, et réalisés dans des temps ultra-courts. En effet, dans ce domaine, plus peut-être que dans tout autre, la rapidité de réaction des sociétés productrices est essentielle, car les prix fortement rémunérateurs pendant quelques mois s'effondrent lorsqu'apparaissent les productions de masse.

L'euporium en est un cas typique. Ce produit rare il est vrai, se vendait il y a 6 ans à plus de 40 F le gramme, le prix mondial est aujourd'hui de 4 à 5 F et la pureté exigée est sans commune mesure. Il faut ajouter cependant que la consommation pour la télévision en couleur se compte annuellement en tonnes, alors que la production mondiale n'était il y a 6 ans, que de quelques kilogrammes.

QUELQUES APPLICATIONS DES OXYDES DE TERRES RARES SÉPARÉES

L'oxyde de lanthane pureté optique, permet de fabriquer des lentilles d'indice de réfraction de 1,7 à 1,9 largement utilisées dans les appareils photographiques.

Certaines compositions de verre, en particulier pour la photographie en couleurs, en contiennent plus de 50 %. Le produit permet d'avoir un champ visuel suffisant avec un faible diamètre, ce qui était autrefois impossible. La pureté doit être supérieure à 99,9 % avec moins de 20 ppm pour quelques autres terres rares colorant le spectre.

L'oxyde de cérium entre également dans la composition de nombreux verres. Il absorbe les ultra-violets et protège, sans colorer le verre, le contenu des bouteilles (huiles, ali-

ments pour enfants, parfums). Il produit dans le verre la fluorescence et la phosphorescence. Il stabilise le verre contre l'action des rayonnements énergétiques (rayons X, rayons γ , lumière ultra-violette).

La pureté demandée est souvent de 99 %.

L'oxyde de cérium à 90 % de pureté est maintenant le seul produit utilisé pour le polissage de tous les verres. Il fait son apparition dans les glacières pour remplacer la « potée » d'oxyde de fer.

L'oxyde de néodyme dissous a la propriété d'absorber le jaune 5 000 à 6 000 Å. Il est utilisé dans les verres de contraste, dans les verres filtrants en spectrophotométrie, dans les verres de protection des fondeurs de verre.

Les jumelles équipées de verres au néodyme permettent de distinguer aisément le vert naturel du vert de camouflage. L'oxyde pur connaît un développement important dans la fabrication de verres colorés rose, pourpre, ou violet.

L'oxyde de praséodyme connaît la faveur des céramistes pour la production des carreaux émaillés jaunes.

Les oxydes d'yttrium, d'euporium, pour la télévision en couleur : on sait qu'il faut reconstituer sur l'écran de l'appareil de télévision une couleur trichrome à partir de rouge, de vert et de bleu, par addition. On dépose donc une multitude d'ensembles de 3 points sur l'écran, qui réagiront sur le bombardement d'électrons émis par 3 canons. Ces points portent le nom de « phosphors ».

Les « phosphors » utilisés jusqu'alors pour de nombreux usages, sulfures et fluorogermanates, ne contenaient pas de terres rares, mais aucun ne s'est révélé suffisant pour donner un rouge exempt de jaune, et d'une intensité suffisante ; dans toute la classification de Mendéléev, il est apparu que le corps pouvant donner ce résultat était l'oxyde d'euporium.

La meilleure matrice s'est révélée à ce jour être l'oxyde d'yttrium, et les belles couleurs rouges que vous voyez sur les nouveaux écrans sont dues à une dizaine de grammes d'oxyde d'yttrium dopés par environ 1 gramme d'oxyde d'euporium.

Très récemment des « phosphors » d'yttrium dopés à l'euporium sont entrés dans la fabrication des lampes à vapeur de mercure à haute pression. Jusqu'ici, la couleur donnée par ces lampes était particulièrement blafarde, car elle ne contenait absolument pas de rouge. L'emploi des terres rares permet maintenant d'obtenir une couleur très agréable.

La séparation de l'yttrium et de l'euporium, et tout ce que cela a exigé,

se traduit enfin, mécanisme classique dans les produits de ce groupe, par une approche plus industrielle d'autres oxydes vraiment rares, tels que thulium, terbium, etc. qui ne sont encore aujourd'hui qu'à l'état de curiosité ... comme l'était l'oxyde d'euporium il y a 6 ans.

Oxydes d'yttrium et de gadolinium de pureté exceptionnelle : ces produits ont été mis au point récemment pour la fabrication des ferrites. Il existe 2 types de ferrites aux terres rares, utilisées comme filtres très haute fréquence et ultra-haute fréquence, du type Y.I.G. (yttrium iron garnet) et Y.A.G. (yttrium aluminium garnet). Ces ferrites peuvent être polycristallines ou monocristallines.

La tendance est de les utiliser jusqu'à des fréquences aussi basses que 300 mégahertz. Pour les ferrites monocristallines, les oxydes d'yttrium et de gadolinium doivent avoir une pureté supérieure à 99,999 %, c'est-à-dire que le total des impuretés doit être inférieur à 1 partie par million !

Terres rares à forte section de capture : les oxydes d'euporium, gadolinium, dysprosium et samarium, sont utilisés dans l'énergie nucléaire, en raison de leur forte section de capture de neutrons. L'euporium présente en outre l'avantage de créer sous le bombardement de ces neutrons, des isotopes qui eux aussi possèdent une forte section de capture.

L'oxyde de samarium placé au cœur d'un réacteur au démarrage sert à absorber les neutrons excédentaires lors de la mise en route. Il se consomme et disparaît donc au bout d'un temps prévu.

Pour tous ces produits, une pureté moyenne est acceptable.

Enfin, on a incorporé dans le béton entourant les réacteurs nucléaires, des mélanges relativement peu coûteux d'oxydes de terres rares riches en éléments à forte section de capture.

Comme on l'a vu, on sait depuis longtemps obtenir le mischmétal par simple électrolyse d'un chlorure de l'ensemble des terres rares non séparées. Par contre, pour produire sous forme de métal une terre rare pure, il faut d'abord séparer l'oxyde pur correspondant. Quelques métaux peuvent être obtenus alors directement par électrolyse de l'oxyde pur, ce qui est très économique, mais pour d'autres, on doit faire appel à d'autres techniques :

— réduction de l'oxyde par le calcium.

— réduction de l'oxyde par un autre métal de terre rare, ce métal ayant été obtenu par électrolyse ;

Bien entendu, ces réductions s'effectuent sous des vides très poussés et à des températures très élevées. Le métal est vaporisé et se condense dans un creuset de composition très étudiée.

Les électrolyses sont effectuées dans des cuves de très petites dimen-

sions comparées à celles des cuves d'aluminium et les fours de réduction sous vide ne permettent guère de préparer que quelques dizaines de kilogrammes par jour à l'heure actuelle, ce qui se traduit par un prix de revient sans commune mesure avec celui de l'aluminium par exemple.

En dehors des questions de prix, ces métaux ne peuvent être utilisés dans la construction ou le revêtement en raison de leur très forte affinité pour l'oxygène, l'hydrogène et l'azote.

Ce dernier défaut permet en revanche de les utiliser dans un certain nombre d'applications.

Le mischmétal permet dans un bain de fonte ou d'acier, d'affiner le métal en réagissant avec les composés néfastes, tels que soufre, phosphore, azote, qui sont ainsi éliminés.

Il permet d'augmenter la dureté. Une teneur résiduelle de 0,08 % fait passer la dureté Brinell de 98 à 167 et une teneur de 0,2 % à 179.

Allié à l'acier inox, il améliore la tenue à la corrosion et les propriétés mécaniques à chaud. Utilisé dans la composition des aciers réfractaires, il prolonge la durée de vie. Ces améliorations sont dues à son action sur la structure cristalline par diminution de la microporosité et obtention de grains plus fins. Il ne faut pas dépasser 0,2 % car il se produit alors une diminution des composés « terres rares/fer » insolubles.

Le mischmétal donne à la fonte des propriétés exceptionnelles de résistance à la flexion et à la torsion, semblables à celles des aciers forgés. En effet, sous l'action de cet alliage,

les grains de carbone de la fonte deviennent sphériques, on dit qu'ils se « nodulisent ». On a pu réaliser ainsi, en fonte nodulisée, même des vilebrequins de camions.

Le néodyme: avec le magnésium, il permet d'obtenir un alliage destiné à l'aviation ainsi qu'aux fusées. La résistance au fluage à température élevée est encore fortement améliorée.

Le lanthane sert comme réducteur d'oxydes d'autres métaux de terres rares, permettant d'obtenir ces métaux. Il est utilisé dans la construction des starters de lampes à décharge, permettant l'amorçage dans les gaz sous une très faible tension. Il est également utilisé comme désoxydant de certains métaux réfractaires, tels que le niobium et le tantale.

Les alliages *cérium-thorium* et *cérium-lanthane*, sont utilisés comme getters destinés à maintenir un vide extrêmement poussé dans les tubes; on profite de leur affinité vis-à-vis de l'oxygène, de l'azote, et de l'hydrogène, pour capter les traces de ces gaz dans les enceintes.

Le samarium allié au cobalt vient de permettre récemment la mise au point d'aimants permanents présentant un très grand champ coercitif et surclassant très largement les aimants spéciaux à base de platine.

Enfin, le *dysprosium* et le *gadolinium* sont étudiés pour réaliser des tôles magnétiques travaillant dans les très basses températures, quelques degrés Kelvin.

* *

CONCLUSION

Il serait présomptueux d'essayer de tirer des conclusions définitives pour ce groupe extraordinaire d'éléments.

En ce qui concerne les oxydes, presque tous atteignent maintenant le stade industriel et le chiffre d'affaires mondial se situe aux environs de 500 millions de francs.

Pour les métaux, seul le mischmétal atteint une production industrielle, plusieurs milliers de tonnes chaque année. Quelques autres atteignent déjà la dizaine de tonnes par an, mais la plupart n'en sont qu'au stade laboratoire.

Pour cette dernière catégorie, leur

prix qui dépasse 1 000 F le kilo, ne permet de les utiliser que pour des applications très spécifiques, mais le développement actuel de produits spéciaux dans tous les domaines fait bien augurer de leur avenir car le prix pourrait se diviser par trois si un débouché nouveau conduisait à une production plus industrielle.

Les trois ou quatre Sociétés dans le monde qui, comme PECHINEY-SAINT-GOBAIN et PECHINEY, croient aux terres rares, ont la ferme conviction que le développement ne fait que commencer et que ces métaux connaîtront bientôt une brillante carrière.