

### Les métaux de haute pureté \*

par **André Michel**

(Président de la S.C.F. ; Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., 15, rue G.-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine)

Il a souvent été dit et écrit que l'une des caractéristiques de la chimie moderne est ce qu'on appelle, la course à la pureté. Vous savez certainement pourquoi s'est imposée la nécessité de préparer des produits purs : je rappelle brièvement ces raisons :

1. Il est indispensable de connaître les véritables propriétés des éléments et des composés chimiques. Pendant longtemps ces propriétés ont été masquées ou tout au moins déformées par la présence d'impuretés chimiques, tant et si bien que les données numériques relatives à un corps donné étaient différentes suivant les auteurs.
2. La mise au point de produits nouveaux impose souvent le « dopage » d'un élément ou d'un composé par un élément déterminé : ce dopage ne peut avoir d'effet réel que si l'addition se fait sur un produit pur.
3. L'industrie ne peut obtenir, donc garantir, des propriétés constantes pour un produit fabriqué que si les opérations de fabrication, conduites de la même manière s'appliquent à des produits initiaux identiques, et le meilleur moyen de stabiliser une fabrication est de partir de produits aussi purs que possible.

Cette recherche de la pureté s'étend à tous les domaines de la chimie, mais c'est peut-être pour les métaux que les résultats ont été les plus nombreux et les plus spectaculaires : c'est pourquoi la purification des métaux constituent une excellente illustration de cette recherche de la pureté.

La plupart des recherches qui vont être évoquées ont été menées au Centre d'Études de Chimie Métallurgiques du C.N.R.S. à Vitry-sur-Seine. Ce centre créé en 1939 par le Professeur Chaudron et dirigé par lui jusqu'en 1961, est mondialement connu pour ses travaux sur l'obtention de métaux de très haute pureté. C'est M. Chaudron et les chercheurs du Laboratoire qui ont en 1954, organisé, à Paris, le premier colloque international sur les métaux de haute pureté, ceci grâce à l'appui du C.N.R.S.

L'exposé comprend 5 parties :

- I. La préparation des métaux de très haute pureté : les méthodes de purification.
- II. Le contrôle de la pureté. Les résultats obtenus.
- III. Évolution des propriétés suivant la pureté. Études sur ces métaux.
- IV. Le rôle des additions contrôlées sur les propriétés des métaux : la séparation des effets.
- V. Les applications : propriétés des alliages de haute pureté, de phases semi- ou intermétalliques de haute pureté.

#### I. La préparation des métaux de haute pureté

Lors de leur découverte, de nombreux éléments métalliques ont été préparés à des titres compris entre 95 et 99 %. Il y a une vingtaine d'années, la plupart des métaux étaient obtenus à 99,9 %. Actuellement, pour les métaux ultra-purs, la teneur globale des impuretés est tombée à quelques p.p.m. c'est-à-dire que le titre est supérieur à 99,999. Mais ce n'est là qu'une étape et il est probable que l'avenir apportera encore de nouvelles améliorations.

Cette évolution est due à l'introduction de nouvelles méthodes de préparation. En principe toute technique impliquant un transfert de matière entre deux phases peut convenir pour une purification. Ces méthodes peuvent s'appliquer avant que l'état métallique ne soit atteint ou une fois que l'élément a pris l'état métallique.

\* Conférence présentée lors du cinquantième anniversaire de la fondation de la Société Chimique Indienne.

## A. Méthodes chimiques

### 1. Purification de solutions de sels métalliques par extraction liquide-liquide

Des solutions de fer de bonne pureté sont obtenues à partir de solutions de chlorure ferrique par extraction à l'acétate d'isobutyl et réextraction par l'eau. Le fer qui est produit par réduction de l'oxyde (à 600° sous pression d'hydrogène) ne contient plus que 10 p.p.m. d'impuretés métalliques, 10 p.p.m. de carbone et une certaine teneur en oxygène.

### 2. Purification de solutions par échange d'ions sur résine

Le passage de la solution contenant le métal de base M et ses impuretés, permet de séparer les ions du métal M, fixés par la résine, de certaines impuretés moins fortement retenues, qui traversent la colonne. Une élution permet de récupérer le métal M, tout en laissant certains ions fixés sur la résine. Une caractéristique de cette méthode est sa très grande souplesse : elle peut être en effet adaptée à chaque problème particulier en jouant sur les nombreux paramètres qui conditionnent la fixation et l'élution : nature de la résine, longueur de la colonne, composition de la solution (pH, présence de sels adjutants...). Le tableau I montre l'efficacité de cette méthode appliquée à la purification de solutions de nickel. Les résultats obtenus dans le cas du fer, du cobalt, du molybdène, résultats très intéressants, auraient pu aussi être cités en exemple.

Tableau I. Teneur en impuretés de différents nickels (en 10<sup>-6</sup> pondéral).

Impuretés	Nickel ex-Carbonyl	Après échange d'ions de NiCl <sub>2</sub>	
		Milieu acide	Milieu neutre
Cobalt	7,9	0,1	< 0,02
Fer	93	3,5	2
Cuivre	37 à 60	0,12	0,10
Molybdène		0,05	0,003
Tungstène		≤ 0,001	0,003
Rapport des résistivités : K = ρ <sub>20</sub> /ρ <sub>203</sub>	71 × 10 <sup>-4</sup>	30 × 10 <sup>-4</sup>	20,4 × 10 <sup>-4</sup>

### 3. Décomposition d'un composé métallique volatil

C'est la méthode Van Arkel à l'iodure, qui s'applique bien en particulier aux éléments de transition du groupe IV : Ti, Zr (fig. 1). Le métal impur est attaqué par l'iode et l'iodure formé est décomposé à température élevée :  $Ti + 2 I_2 \rightleftharpoons TiI_4$ .

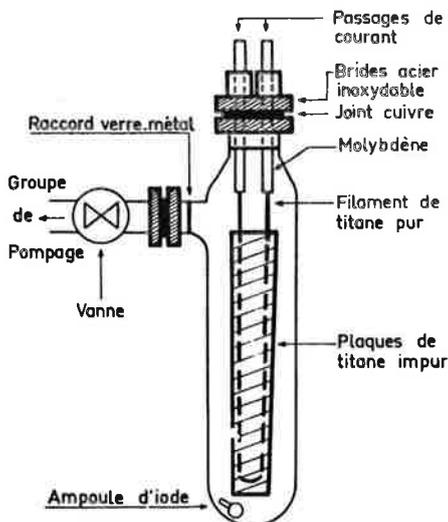


Figure 1. Schéma procédé Van Arkel.

Le titane obtenu ainsi est le plus pur qui ait jamais été obtenu.

## B. Méthodes électrochimiques

Il s'agit essentiellement du dépôt électrolytique qui peut avoir lieu en solution aqueuse, en milieu fondu, en milieu organique.

## C. Méthodes thermiques

A la cristallisation fractionnée, à la distillation ou sublimation, sont venues s'ajouter deux méthodes fort importantes :

### 1. La technique de la zone fondue

Cette technique maintes fois décrite, consiste à déplacer une zone étroite fondue d'une extrémité à l'autre du barreau. Une impureté

donnée se partage inégalement entre la partie fondue et le métal qui cristallise, ce qui provoque une migration de l'impureté en queue du barreau (impuretés directes) ou en tête du barreau (impuretés inverses).

Toute pollution doit être évitée, car cette technique est le plus souvent la technique de purification ultime, d'où l'emploi d'une atmosphère contrôlée (vide, hélium, hydrogène...), de creusets non polluants : creusets en cuivre refroidi, voire même pas de creuset du tout (zone fondue verticale).

### 2. La fusion à haute température

L'appareillage le meilleur est constitué par le four à plasma. L'échantillon placé dans un creuset métallique refroidi est fondu par un plasma de gaz ionisés, chauffés par induction de courants de haute fréquence (fig 2). Le métal porté à haute température en présence de gaz

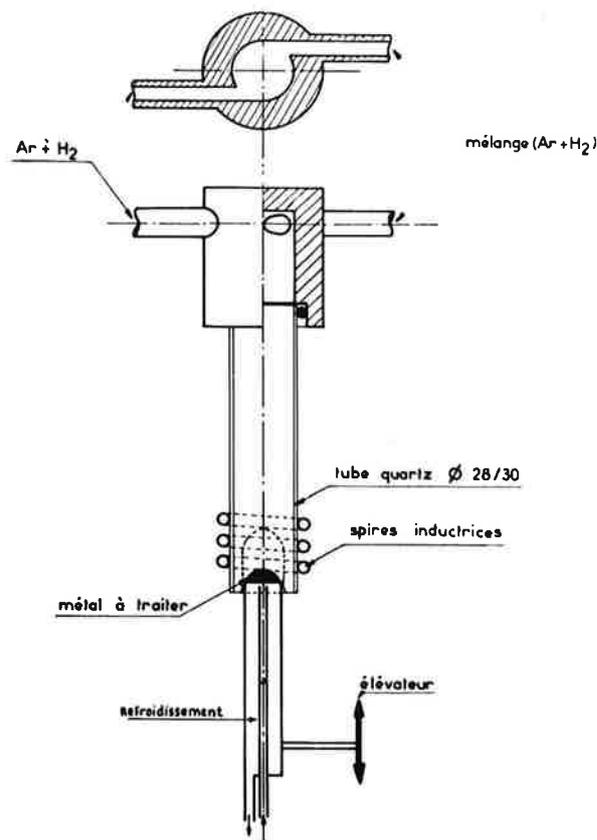


Figure 2. Schéma four à plasma.

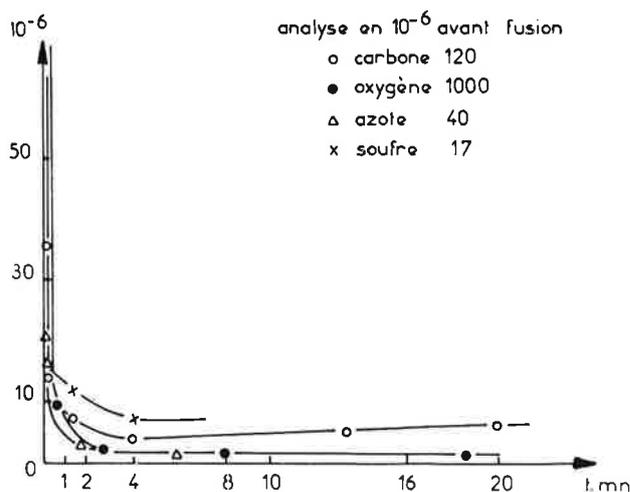


Figure 3. Élimination des impuretés non métalliques du fer (four à plasma).

réactifs (mélange argon hydrogène) est purifié d'une manière très poussée et très rapide des impuretés volatiles (Mn dans Fe) et des impuretés métalloïdiques (O, C, N dans Fe). Ainsi un fer ayant C : 120, O : 1 000, N : 40, S : 17 p.p.m. voit en 4 minutes une élimination quasi totale : C : 4, O : 2, N : 2, S : 7 (fig. 3).

Au terme de ce rapide examen des techniques de purification, il est indispensable d'insister sur le fait que l'emploi d'une seule méthode est dans l'immense majorité des cas insuffisant. En effet, chaque

méthode met en jeu une certaine caractéristique de l'élément métallique : potentiel de dépôt en électrolyse, tension de vapeur et sublimation, distillation, coefficient de partage en zone fondue. Si deux éléments possèdent des caractéristiques très proches, aucune séparation ne sera possible : la zone fondue, par exemple, ne peut séparer des éléments dont le coefficient de partage est trop voisin de 1. Ainsi chaque méthode comporte des limitations inhérentes à son principe même.

Il en résulte que l'obtention d'un métal sous un état de très haute pureté nécessite la mise en œuvre, en cascades, de plusieurs techniques de purification. Un cas tout à fait typique est celui du fer (6). Le matériau initial est un fer pur industriel de titre 99,98. Il est mis en solution sous forme de chlorure. Cette solution passe sur un échangeur d'ions : le fer se fixe mais Ni - Mo - Cu - Co notamment ne sont pas fixés. Après électrolyse de la solution, le fer est soumis à plusieurs passages de zone fondue en nacelle de cuivre refroidi, sous atmosphère d'hydrogène purifié. Le fer ne contient plus alors aucun élément à une teneur supérieure à 1 p.p.m. à l'exception du carbone, de l'azote, de l'oxygène (3 à 5 p.p.m.) (tableau II). Une fusion au four à plasma argon-hydrogène fait tomber les impuretés métalloïdiques.

Tableau II. Teneur en impuretés de différents fers (en  $10^{-6}$  pondéral)

Impuretés	Fer pur industriel	Après échange d'ions	Fer de zone fondue
Nickel	14,7	0,2	< 0,09
Cuivre	5,5	0,05	0,04
Cobalt	5,1	0,4	< 0,01
Arsenic	0,32	< 0,001	< 0,001
Antimoine	0,08	< 0,001	0,0012
Or	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Molybdène	0,12	0,22	0,061
Tungstène	0,14	< 0,003	0,002
Manganèse	87	0,2	0,002
Chrome	11,2	0,1	0,1
Soufre	12,3	—	0,15
Carbone	95	26	7
Azote	102	< 5	10
Oxygène	1 000	—	13

Cependant pour certains métaux, certaines impuretés sont difficiles à éliminer et il faut sélectionner le métal initial.

## II. Évaluation de la pureté. Résultats

Lorsqu'un métal est en cours de purification, il est intéressant d'obtenir un renseignement approximatif, global, rapide, de l'avancement de la purification. La comparaison de la résistivité électrique à la température ordinaire et à basse température (hydrogène liquide soit 20,4 °K) fournit un élément d'appréciation très précieux.

La résistivité d'un métal à une température T peut être considérée comme la somme de deux termes, en première approximation indépendants l'un de l'autre :

$\rho_i$  : les oscillations des ions métalliques sous l'action de la température (phonons) provoquent la diffusion des électrons. D'où une résistivité qui croît lorsque la température croît. C'est la résistivité idéale due au réseau cristallin lui-même, résistivité qui serait celle d'un métal idéalement pur et sans défauts physiques.

$\rho_r$  : la diffusion des électrons sur les impuretés chimiques et les défauts physiques (joints de grains, dislocations, lacunes) introduit un terme de résistivité résiduelle, car cette résistivité subsiste aux basses températures quand la résistivité idéale tend à s'annuler.  $\rho_r$  peut être considéré comme constant en fonction de la température. D'où l'expression :

$$\rho(T) = \rho_i(T) + \rho_r$$

Pour un métal donné bien recuit et refroidi lentement (élimination des défauts physiques),  $\rho_r$  dépend essentiellement des impuretés chimiques et peut servir à caractériser une pureté globale. A la température ambiante :

$$\rho(293) = \rho_i(293) + \rho_r$$

A 20 °K :

$$\rho(20,4^\circ) = \rho_i(20,4^\circ) + \rho_r$$

On peut écrire :

$$K = \frac{\rho(20,4)}{\rho(293)} = \frac{\rho_i(20,4) + \rho_r}{\rho_i(293) + \rho_r} \approx \frac{\rho_r}{\rho(293)}$$

car  $\rho_i(20,4^\circ)$  est très voisin de 0.

L'Actualité Chimique - Février 1975

Le rapport K sera d'autant plus petit que  $\rho_r$  sera plus petit, donc que le métal sera plus pur.

Exemple : titane initial :  $K = 492 \times 10^{-4}$ ; titane traité (iodure) :

$$K = 143 \times 10^{-4}$$

La purification a certainement été très efficace.

Deux autres techniques permettent elles aussi une appréciation globale de la pureté :

a. La recristallisation des métaux après écrouissage est fortement ralentie par la présence d'impuretés et dans certains cas, une courbe d'étalonnage peut être construite reliant la température de recristallisation à la teneur en impuretés. La figure 4 donne la variation de

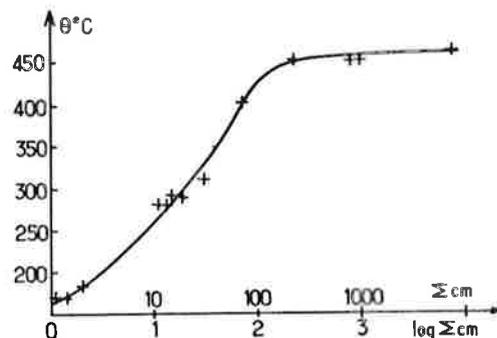


Figure 4. Variation de la température de recristallisation du zirconium en fonction de la concentration totale en impuretés métalliques (en p.p.m.).

la température de recristallisation du zirconium en fonction de la teneur globale en impuretés ; cette température monte de 170 jusqu'à 450 °C. Le tableau III donne pour plusieurs métaux la température de recristallisation dans le cas d'un échantillon de pureté commerciale et d'un échantillon de zone fondue. Dans le cas du zirconium cette température est relativement peu sensible à la teneur en oxygène : d'où la nécessité de coupler cette détermination avec une autre méthode (dureté, résistivité électrique).

Tableau III. Température de recristallisation de métaux de pureté différente.

Élément	Métal commercial	Métal purifié par zone fondue
Aluminium	200	— 50
Cuivre	180	80
Fer	480	300
Nickel	600	300
Zirconium	450	170

b. Les propriétés mécaniques peuvent être également utilisées comme critère de pureté. La dureté, le plus souvent très sensible aux impuretés, très facile à mesurer est la plus employée. Elle est influencée par les impuretés provoquant une distorsion du réseau en particulier par des interstitiels. Elle est couramment utilisée pour le niobium, le titane, le vanadium, le zirconium. Des relations quantitatives permettent dans certains cas, d'obtenir une évaluation quantitative (cas de l'oxygène dans le niobium). Mais la dureté dépend de la grosseur des grains. La limite élastique est aussi un bon critère de pureté. Exemple : titane initial :  $K = 492 \times 10^{-4}$ ,  $\Delta = 143$  HV,  $E = 10,4$  kg/mm<sup>2</sup>; titane traité :  $K = 108 \times 10^{-4}$ ,  $E = 8,26$  kg/mm<sup>2</sup>.

Mais ce n'est là qu'une appréciation et il est indispensable de réaliser le dosage des différentes impuretés présentes. La sensibilité des méthodes à mettre en œuvre peut être fixée à 1/100 p.p.m. ( $10^{-8}$ ). Deux méthodes sont adaptées à ces exigences :

a. La spectrographie de masse : Une étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes constituées par le métal à analyser, produit des ions qui sont analysés par l'appareil. Grâce à un étalonnage préalable, la nature et la teneur des différentes impuretés peut être atteinte. La sensibilité est très élevée; les pollutions ne sont pas à craindre.

b. L'analyse par activation : Les impuretés sont transformées en isotopes radioactifs par bombardements par des particules neutres (neutrons) ou chargées (protons, helions 3). La mesure de la radioactivité correspondant à chacun d'eux fournit directement la concentration par comparaison avec un échantillon étalon irradié dans les mêmes conditions. Les avantages de cette méthode sont : grande sensibilité pour de nombreux éléments, certitude dans l'identification de l'élément dosé, aucune pollution ultérieure à craindre car seuls les isotopes radioactifs formés au cours de l'irradiation entrent en ligne de compte.

Ces deux méthodes se complètent bien l'une l'autre, car l'une et l'autre rencontrent des difficultés pour le dosage de certains éléments, mais ce ne sont pas les mêmes, ou pas toujours. Ces méthodes ont permis de mener à bien la préparation sous un état de très haute pureté des métaux suivants : Mg, Al, Ti, Mn, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, Sn, Pb, Ce.

### III. Propriétés des métaux de haute pureté

Il est bien évident que toutes les propriétés d'un métal, mécaniques, physiques ou électrochimiques, évoluent en fonction de la pureté. Cependant, l'influence des impuretés est plus ou moins importante si bien que les métaux de haute pureté

— ou bien permettent d'atteindre les valeurs exactes de certaines caractéristiques : mécaniques, électriques, ... ;

— ou bien permettent des études de propriétés, études interdites jusqu'alors, parce que ces propriétés sont totalement masquées — ou très fortement modifiées par les impuretés.

Je n'évoquerai que quelques recherches portant sur ces études nouvelles.

#### A. Propriétés électriques

A basse température, les métaux très purs ont une très faible résistivité, ce qui implique que le libre parcours moyen des électrons est très grand. Ce fait est mis à profit pour l'étude de la structure électronique des métaux et en particulier pour obtenir des renseignements sur leur surface de Fermi. Ces déterminations sont basées sur des mesures en présence d'un champ magnétique (magnétorésistance, effet Hall, résonance cyclotronique, atténuation des ondes sonores). Sous l'influence du champ, les électrons tendent à décrire des trajectoires circulaires et il est utile que l'électron se soit déplacé dans toutes les directions, c'est-à-dire qu'il ait décrit une orbite complète, avant d'être diffusé sur une imperfection du réseau. Le libre parcours moyen doit être au moins égal à la longueur de l'orbite circulaire, longueur qui dépend du champ magnétique appliqué. Pour les champs magnétiques habituellement produits, la résistivité doit être inférieure à  $10^{-9}$   $\Omega/\text{cm}$ , ce qui est le cas des métaux de haute pureté.

Sur ces métaux peut être étudié également l'effet de la température sur la résistivité électrique, c'est-à-dire en fait sur la résistivité idéale puisque la résiduelle est très faible. La loi de variation en  $T^2$  prévue par la théorie de Bloch n'est pas toujours suivie ; dans le cas du gallium par exemple, il faut introduire un nouveau terme  $\rho_i = aT^2 + bT^6$ . Sur ces métaux peut être étudiée l'influence des défauts physiques (lacunes, dislocations) sur la variation thermique de la résistivité ; des écarts à la loi de Matthiessen peuvent être mis en évidence.

#### B. Propriétés structurales

##### 1. Recristallisation

Après un écrouissage suffisamment important, le recuit du métal provoque l'apparition de nouveaux cristaux, de structure relativement parfaite, qui envahissent progressivement la matrice écrouie qui les entoure. Cette germination, suivie de croissance, ne se fait qu'à partir d'une certaine température d'autant plus basse que le métal est plus pur. Cette température n'a pas en elle-même une signification absolue mais elle peut servir de terme de comparaison en maintenant constants certains paramètres (orientation, mode et taux de déformation, cycle thermique de recuit).

Au cours de la recristallisation, les joints entre les grains nouvellement formés et la matrice écrouie, se déplacent. Une théorie simple de la migration des joints prévoit que l'énergie d'activation caractérisant ce phénomène doit être du même ordre de grandeur que l'énergie d'auto-diffusion aux joints de grains, environ la moitié de l'énergie d'auto-diffusion en volume. Le tableau IV montre les valeurs obtenues pour un certain nombre d'échantillons d'aluminium. Pour les échantillons de pureté très courante (99,5 à 99,996), les valeurs de l'énergie d'activation sont très dispersées et parfois très fortes. Au contraire, les échantillons de haute pureté donnent une même valeur de l'énergie d'activation, d'un ordre de grandeur en bon accord avec la théorie.

Tableau IV. Énergie d'activation de la croissance des nouveaux cristaux dans l'aluminium.

Titre	99,5	99,65	99,79	99,99	99,995	99,9995
$\Delta H$ cal/mol	34 000	65 000 à 72 000	44 000	55 000	13 000	13 000

##### 2. Les défauts ponctuels

L'étude des caractéristiques des défauts ponctuels (lacunes, bilacunes, ...), l'étude de leur élimination par traitement thermique ne peut se faire que sur des métaux très purs. En effet, les techniques d'introduction de ces défauts (trempes d'une température proche du point de fusion, irradiation par  $10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>) introduisent

des concentrations en défauts de l'ordre de  $10^{-3}$ . Pour un métal à 99,9 %, les concentrations en impuretés et défauts seront du même ordre de grandeur et aucune étude sérieuse des défauts ne peut être faite. A fortiori, l'étude des défauts en concentration faible telle qu'en susciteront une trempe de basse température ou une irradiation à faible dose sera impossible. Il faut des métaux où les éléments étrangers soient à une teneur de l'ordre de 1 p.p.m. L'étude des caractéristiques de ces défauts sera faite dans la 3<sup>e</sup> partie, à propos de l'influence des impuretés.

#### C. Propriétés mécaniques

**Déformation plastique.** Les impuretés modifient les propriétés mécaniques des métaux, car elles agissent sur le mouvement des dislocations. Dans certains cas, la présence d'impuretés peut amener un changement dans le mécanisme de la déformation.

Ainsi quelle que soit sa pureté, le fer se déforme à la température ordinaire, par glissement. A basse température (77 °K), le fer de pureté moyenne se déforme par mûclage. Dans les mêmes conditions, le fer de haute pureté pris sous forme de monocristaux, se déforme par glissement. Mais il suffit d'une certaine teneur en éléments non métalliques pour qu'apparaissent sur les courbes de déformation des décrochements en dents de scie, caractéristiques de la formation de mûcles, fait confirmé par l'examen métallographique. Le carbone même à la teneur de 10 ou 20 p.p.m. ne provoque pas le mûclage ; l'oxygène est beaucoup plus actif (quelques p.p.m.).

#### D. Propriétés chimiques

##### 1. Corrosion de l'aluminium

L'attaque d'un échantillon d'aluminium par l'acide chlorhydrique pur (22 % en poids) est plus active aux joints de grains qu'à la surface des grains. Un métal 99,998, poli électrolytiquement, après vingt jours d'immersion, a perdu son éclat ; la surface est finement gravée, des fissures profondes se sont développées aux joints des grains. Un aluminium de haute pureté soumis à la même attaque ne montre qu'un léger sillon aux joints des grains et la surface est restée parfaitement brillante. Le processus de corrosion rapide avec gravage et dégagement gazeux à la surface, qui caractérise le métal de pureté ordinaire, fait place à un processus lent où la surface se recouvre d'une couche d'alumine quand le métal est très pur.

##### 2. Oxydation du fer

L'oxydation du fer en phase  $\gamma$  (950 °C), par un mélange  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$  ( $\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2}} = 5$ ) donne une couche de FeO qui se développe avec des caractéristiques différentes suivant la pureté du fer.

a. Pour le fer de zone fondue, l'interface métal-oxyde est rectiligne.

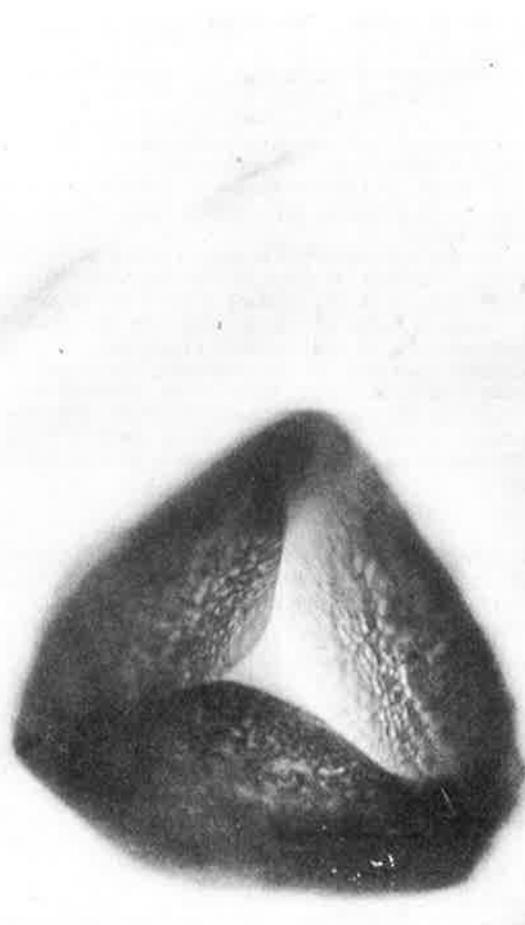


Figure 5. Soufflure sur un fer Armco chargé en hydrogène ( $\times 500$ ).

b. Pour le fer électrolytique, l'interface est irrégulière et montre la progression de l'oxydation aux joints du fer  $\gamma$ . Ce sont les impuretés localisées aux joints de grains qui sont responsables de ce fait.

### 3. Effet de l'introduction d'hydrogène dans le fer

L'hydrogène est introduit dans le fer par électrolyse. L'introduction d'hydrogène dans le fer de haute pureté n'entraîne pas la formation de soufflures comme dans le cas de fers de moindre pureté (fig. 5) et ceci même pour des concentrations élevées ( $6 \text{ cm}^3/100 \text{ g fer}$ ); d'autre part aucune dislocation n'apparaît dans le fer pur chargé en hydrogène (fig. 6) alors qu'elles se forment dans le fer Armco

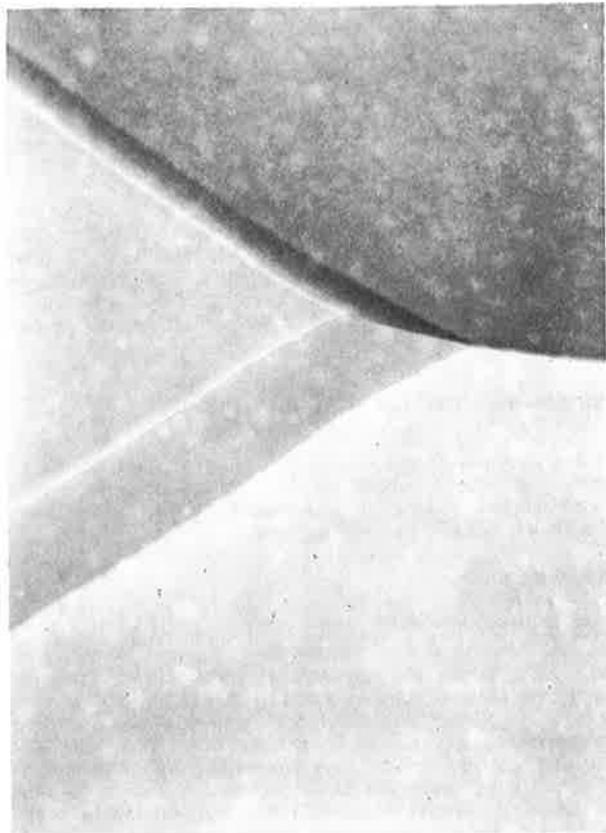


Figure 6. Fer pur chargé en hydrogène ( $\times 4\ 000$ ).



Figure 7. Dislocations enchevêtrées dans le fer Armco chargé en hydrogène ( $\times 19\ 000$ ).

(fig. 7). Le coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer a pu être déterminé puisque dans le fer de haute pureté, seul l'hydrogène diffusible est présent. A  $23\ ^\circ\text{C}$ ,  $D = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### E. Propriétés magnétiques

Le nickel présente dans son domaine paramagnétique, au-dessus du point de Curie ( $359\ ^\circ\text{C}$ ) une évolution de propriétés. Au-dessus de la température  $T_c = 862\ ^\circ\text{C}$  le nickel suit la loi de Curie-Weiss avec une constante  $C = 0,33$ . Au-dessus la loi de Curie-Weiss est toujours suivie mais avec une constante  $C = 0,35$ . La température  $T_c$  est très sensible à la présence d'impuretés et ce n'est que sur du nickel de haute pureté que cette température a pu être fixée avec précision.

## IV. Rôle spécifique des additions

La connaissance exacte de l'influence des impuretés sur les propriétés des métaux, qu'elles soient seules ou associées, est un facteur indispensable pour l'amélioration des procédés industriels d'élaboration qui doivent fournir des métaux et alliages présentant des caractéristiques élevées et constantes.

Cette connaissance du rôle des impuretés ne peut se dégager que d'une étude systématique de très longue haleine, car elle doit s'adresser à chaque métal que produit l'industrie et mettre en jeu de nombreux éléments étrangers métalliques ou non. Quelques exemples vont être donnés :

### A. Propriétés électriques

La préparation et l'examen d'alliages à très faible concentration en éléments d'addition, alliages dont les constituants sont de haute pureté, permet de déterminer l'influence spécifique de chaque addition sur la résistivité électrique. Je n'en donnerai qu'un seul exemple. L'augmentation de résistivité, à la température ordinaire, pour l'aluminium est :

pour le gallium  $0,20 \mu\Omega\text{cm/atome}$  pour cent,

pour le manganèse  $7 \mu\Omega\text{cm/atome}$  pour cent.

D'une manière générale, l'effet des métaux de transition est très important, car le moment magnétique qu'il porte perturbe le déplacement des électrons sur de longues distances eu égard au rayon des atomes.

### B. Propriétés magnétiques

Pour le nickel, la température du point de transformation dans le domaine paramagnétique s'abaisse proportionnellement à l'apport électronique de l'élément d'addition. Ainsi le silicium (4 électrons) est deux fois plus actif que le zinc (2 électrons) lui-même deux fois plus actif que le cuivre (1 électron).

### C. Propriétés structurales

La restauration des structures d'érouissage est fortement et différemment influencée par les additions. Cette restauration provoquée par un recuit après érouissage ou après irradiation neutronique à  $77\ ^\circ\text{K}$ , peut être suivie par examen de la résistivité électrique ou par mesure du frottement interne.

Sur l'aluminium de haute pureté, l'étude par résistivité électrique montre que la restauration se fait en 3 stades (fig. 8). Les effets produits par le cuivre ou le chrome sont les suivants :

— diminution de la restauration aux basses températures (stade I) ( $100\ \text{K}$ ).

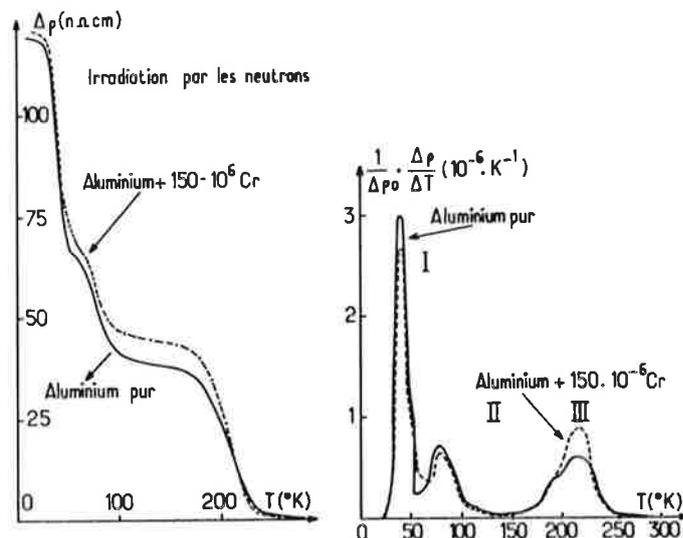


Figure 8. Restauration de la résistivité électrique de l'aluminium de haute pureté et de l'aluminium additionné de  $150 \times 10^{-6}$  de chrome, après irradiation par les neutrons à  $21\ ^\circ\text{K}$ .

— peu d'influence dans le domaine II (150 K).  
 — forte influence sur le stade III qui se trouve exalté (200 K).  
 Le stade I s'interprète par la migration des défauts interstitiels. Le stade III par la migration des lacunes. En présence d'éléments étrangers, une fraction des interstitiels est piégée par les atomes étrangers et reste dans le métal au lieu de disparaître. Ces interstitiels sont relâchés à une température plus élevée (stade III).  
 Le frottement interne apporte quelques renseignements également. Sur l'aluminium de haute pureté (fig. 9), la courbe  $Q^{-1} = f(T)$  ne montre aucun pic en-dessous de 200 K; une forte augmentation apparaît vers 230-250 K. Un alliage de haute pureté contenant 150 p.p.m. de cuivre présente trois groupes de maxima localisés à 80-150, 160-200 et 200-260 K.

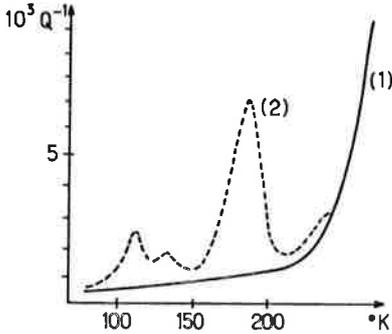


Figure 9. Courbes  $Q^{-1} = f(T)$  : (1) Aluminium de haute pureté; (2) Aluminium renfermant 150 p.p.m. de cuivre.

Le maximum à 160-200 K correspond à la fin du stade II et au début du stade III de la restauration de la résistivité électrique. Ce maximum correspond en fait à deux pics : l'un  $\pi_1$  ( $182 \pm 2$ ) le plus important et un second pic plus faible à 165 K.

Le pic  $\pi_1$  est un pic extrinsèque dû au cuivre; son amplitude, d'abord proportionnelle à la teneur, se stabilise ensuite vers 150 p.p.m. Ce pic correspond à la relaxation des interstitiels piégés par le cuivre.

De ces expériences, il est possible de tirer des renseignements sur le mécanisme d'interaction impuretés-défauts en reliant la valeur de l'énergie de liaison à la nature de l'élément étranger.

#### D. Propriétés mécaniques. Déformation plastique

Le rôle du carbone, de l'oxygène sur le mécanisme de déformation plastique du fer a été signalé dans l'étude des caractéristiques du fer pur.

Le rôle de l'hydrogène sur la fragilité du fer a pu être précisé. Le fer pur polycristallin présente en présence d'hydrogène une rupture intergranulaire. L'allongement et la striction sont plus faibles que dans le fer non chargé cathodiquement. Par dégazage les propriétés mécaniques initiales sont totalement restituées alors que cela n'est pas le cas dans le fer Armco (fig. 10) qui présente en présence d'hydrogène une rupture transgranulaire.

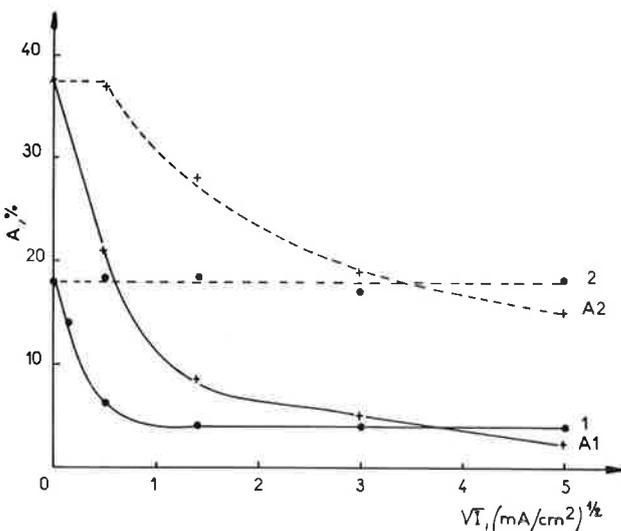


Figure 10. Variation de l'allongement à la rupture A % en fonction de la racine carrée de la densité du courant de chargement en hydrogène.

a) en présence d'hydrogène (traction effectuée lors du chargement) :  
 1, fer de zone fondue; A1, fer Armco.  
 b) sans hydrogène (traction effectuée après dégazage) :  
 2, fer de zone fondue; A2, fer Armco.

Le fer pur permet également l'étude de l'influence spécifique des impuretés : la présence de nitrures entraîne la formation de soufflures lors du changement alors qu'il n'en est rien avec les carbures.

Le carbone et l'azote empêchent la rupture intergranulaire du métal en présence d'hydrogène en consolidant les joints de grains.

#### E. Propriétés chimiques

Le rôle de certaines additions (Ni, Co, Cu, ...) sur les modalités de formation de la couche d'oxyde lors de l'oxydation du fer a été élucidé. Des alliages Fe — M à faible teneur (0,02 %) ont été oxydés à 850° par des mélanges  $H_2O - H_2$  ( $\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2}} = 5$ ).

Le cas de l'addition du nickel est particulièrement net. Le nickel moins oxydable que le fer, se concentre dans la phase métallique; à l'interface fer/oxyde de fer, il se forme une couche intermédiaire enrichie en Ni qui prend la structure  $\gamma$ , à la température de l'oxydation : cette couche intermédiaire se voit nettement, après refroidissement, en microscopie. Lorsque l'oxydation progresse, le nickel métallique reste en inclusion dans la couche d'oxyde de fer.

Étant donné l'importance pratique du problème de l'oxydation des aciers, ces études sont étendues actuellement à de nombreux éléments : Mn, Si, ...

Ces études apportent aux chercheurs et aux ingénieurs de fabrication des renseignements précis sur le rôle spécifique des différentes additions ou impuretés : il faut se souvenir que ce rôle spécifique d'un élément donné peut être profondément modifié par la présence d'un autre élément et que dans un certain nombre de cas, il est indispensable d'étudier les effets de couple d'éléments : tel est le cas de Mn et S dans les aciers.

#### V. Applications des métaux de haute pureté

Les métaux de haute pureté ont une incidence sur le plan technique soit directement du fait de l'utilisation de certaines de leurs caractéristiques, soit par leur mise en œuvre dans la recherche métallurgique, en particulier dans le cas des alliages.

##### A. Applications directes

###### 1. Du fait de la résistance électrique

Un domaine où l'utilisation des métaux de haute pureté est envisagée à l'heure actuelle est celui des applications en électrotechnique, du fait de leur très haute conductivité aux basses températures. Pour le choix du métal, le premier critère est évidemment la valeur absolue de la résistivité résiduelle; mais il en est d'autres : la température à laquelle la résistivité idéale n'est plus prépondérante (cette température est d'autant plus élevée que la température de Debye est plus élevée elle-même), l'effet de magnéto-résistance lorsque le métal est soumis dans son utilisation à un champ magnétique intense. L'aluminium et le béryllium ont été retenus pour des essais, ainsi que le cuivre dont la résistivité à basse température est fortement abaissée par un traitement d'oxydation.

Il est évident que ces matériaux « superconducteurs » sont en compétition avec les « supraconducteurs » : bien sûr ces derniers ont une résistivité nulle en dessous de leur point de transition, mais ce point est toujours situé en dessous de 20 °K, ce qui est un grave inconvénient. En fait, les deux types de matériaux peuvent être conjugués : les fils supraconducteurs sont pris dans une matrice métallique ayant une haute conductivité électrique.

Les principales possibilités d'utilisation des superconducteurs sont :  
 — des électroaimants cryoconducteurs pour champs forts ou rapidement variables déjà réalisés,

— des câbles cryoconducteurs, actuellement à l'étude, mais les supra-conducteurs semblent plus économiques,

— des transformateurs cryoconducteurs sont à l'étude — intéressant pour réduire l'encombrement puisque la puissance unitaire est augmentée.

###### 2. Du fait de leur extrême pureté

Les métaux entrant dans la constitution de semi-conducteurs par exemple Mg pour MgTe doivent être très purs, tout au moins quant à certains éléments, notamment les métaux de transition et les lanthanides. Ces métaux en effet, ont un moment permanent qui perturbe à longue distance, les caractéristiques électroniques.

##### B. Applications indirectes

De même que la haute pureté permet de connaître les vraies propriétés des métaux, de même cette haute pureté permet d'atteindre les vraies propriétés des alliages, des phases semi-métalliques : carbures, nitrures, ...

###### 1. Aciers inoxydables

La structure des aciers inoxydables très purs est très différente de celle des aciers industriels de même composition nominale. Par exemple, la structure d'un acier 18-8 de haute pureté n'est pas austénitique mais au contraire complètement martensitique, avec une structure cubique centrée. Ceci résulte de l'absence presque complète d'impuretés, notamment le carbone et l'azote qui tendent à stabiliser la structure cubique à faces centrées.

Avec des teneurs en nickel plus élevées (par exemple avec des aciers 18-10) il est possible d'obtenir des structures mixtes austéno-martensitiques avec des propriétés mécaniques intéressantes.

D'autre part, les aciers austénitiques très purs ne sont pas sensibles à la corrosion sous tension dans les solutions bouillantes de chlorure de magnésium, alors que les aciers industriels sont très sensibles à ce phénomène.

## 2. Le carbure $\text{Fe}_3\text{C}$

Les caractéristiques de ce carbure sont d'une importance capitale pour la physico-chimie des aciers. La synthèse de ce carbure à partir du fer de haute pureté a permis d'établir :

— que la température de décomposition se situait vers  $480^\circ$  — que des éléments comme Mn, Mo, S, le stabilisaient, que d'autres éléments comme Ni, Co, Si le destabilisaient;

— que les propriétés physiques, notamment le point de Curie s'en trouvaient peu affectées;

— que le coefficient de partage entre la matrice ferritique et le carbone, d'un élément donné, variait en fonction de la température, ce qui a permis d'expliquer que, dans certains cas, des « cémentites » différentes de composition puissent prendre naissance au cours du refroidissement. Le manganèse notamment, voit son coefficient de partage varier nettement en fonction de la température.

Lors du revenu des aciers trempés, plusieurs phases carburées apparaissent entre autres un carbure  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , plus ou moins substitué sur le fer par des éléments métalliques.

## 3. Le supraconducteur $\text{V}_3\text{Si}$

Il présente à très basse température une évolution structurale : de cubique, il devient quadratique. Cette évolution n'apparaît que pour

un matériau de haute pureté où le rapport stœchiométrique 1 : 3 est strictement respecté.

Il serait possible d'énumérer bien d'autres applications des métaux de haute pureté, mais accumuler des exemples ne ferait qu'allonger cet exposé, sans apporter d'éléments nouveaux.

## Conclusions

Les conclusions que je retiendrai sont :

1. La préparation de métaux de haute pureté a donné un nouvel essor aux études fondamentales sur l'état métallique et renouvelé des problèmes que l'on pensait définitivement réglés. Elle a poussé les chercheurs à reprendre, sur des matériaux de haute pureté, des études physicochimiques exécutées jusqu'ici sur des phases de pureté inconnue, qu'il s'agisse d'alliages ou de phases intermétalliques ou semi-métalliques.

2. Les métaux de haute pureté ont apporté à l'industrie des solutions à certains problèmes et surtout révélé aux ingénieurs de fabrication les effets spécifiques des impuretés présentes ou des additions volontairement effectuées.

Ainsi, il ne sera pas nécessaire de mettre en œuvre industriellement, des métaux ou alliages de haute pureté qui sont extrêmement coûteux et produits en quantité réduite, mais des matériaux dans lesquels auront été éliminées certaines impuretés néfastes pour l'emploi envisagé.

La course à la pureté à laquelle je faisais allusion dans l'introduction se solde par un apport très substantiel aux connaissances fondamentales et aux possibilités d'application des métaux et alliages.