

CHAPITRE III

Les grandes Métallurgies (Fe,Ti,Cu, Mg)

PROCÉDÉS D'ÉLABORATION ET DE TRANSFORMATION DES MATÉRIAUX.

1) Procédés d'élaboration des matériaux « de base » (1^{re} transformation) (*Winning*) : métallurgie « primaire », « extractive » : pyro-, hydro-, électrométallurgie ;

2) Procédés de traitement de matériaux de base (métal liquide) (*Refining*) :

métallurgie secondaire : procédés d'extraction, séparation, mise à la nuance, coulée et refusion ;

3) Procédés de « mise en forme », transformations et traitements thermomécaniques :

- forgeage, laminage (1^{re} transformation) ;

- emboutissage, estampage, trefilage (2^e transformation) ;

4) Procédés « avancés » de transformation :

traitements thermomécaniques et thermochimiques, traitements de surface sur produit, demi-produit, composant, pièce.

I/ le fer :

1. Généralités :

Le fer est un métal dont la structure, à l'état pur, est cubique centrée (fer α) au-dessous de 912 °C, cubique à faces centrées (fer γ) entre 912 °C et 1 394 °C, température à laquelle le fer reprend la structure cubique centrée sous la forme dite fer δ (identique au fer α), état cristallin qu'il conserve jusqu'à sa fusion à 1 538 °C.

2. Etat naturel :

On ne compte pas moins de vingt-deux espèces minérales dont il est la base; les plus communes sont les oxydes, les sulfures, les carbonates, phosphates, silicates, sulfates de fer. Les minerais de fer que l'on exploite pour l'extraction du métal sont nombreux, toutefois. Ce sont principalement les oxydes et le carbonates :

Hématite(rouge) Fe_2O_3

Magnétite (noire) Fe_3O_4

Limonite (brune) $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Sidérile (carbonate de fer) FeCO_3

3. Extraction :

L'extraction du fer est une des opérations les plus laborieuses de la métallurgie.

Pour réduire les oxydes ou les carbonates, on tire parti de la propriété

qu'a le charbon d'enlever l'oxygène aux métaux à une haute température ; on se sert pour cela de charbon de bois ou de coke.

Un haut fourneau accomplit cinq opérations essentielles, à savoir :

- Désoxyder le minerai de fer.

- Faire fondre les scories.

- Faire fondre le fer.

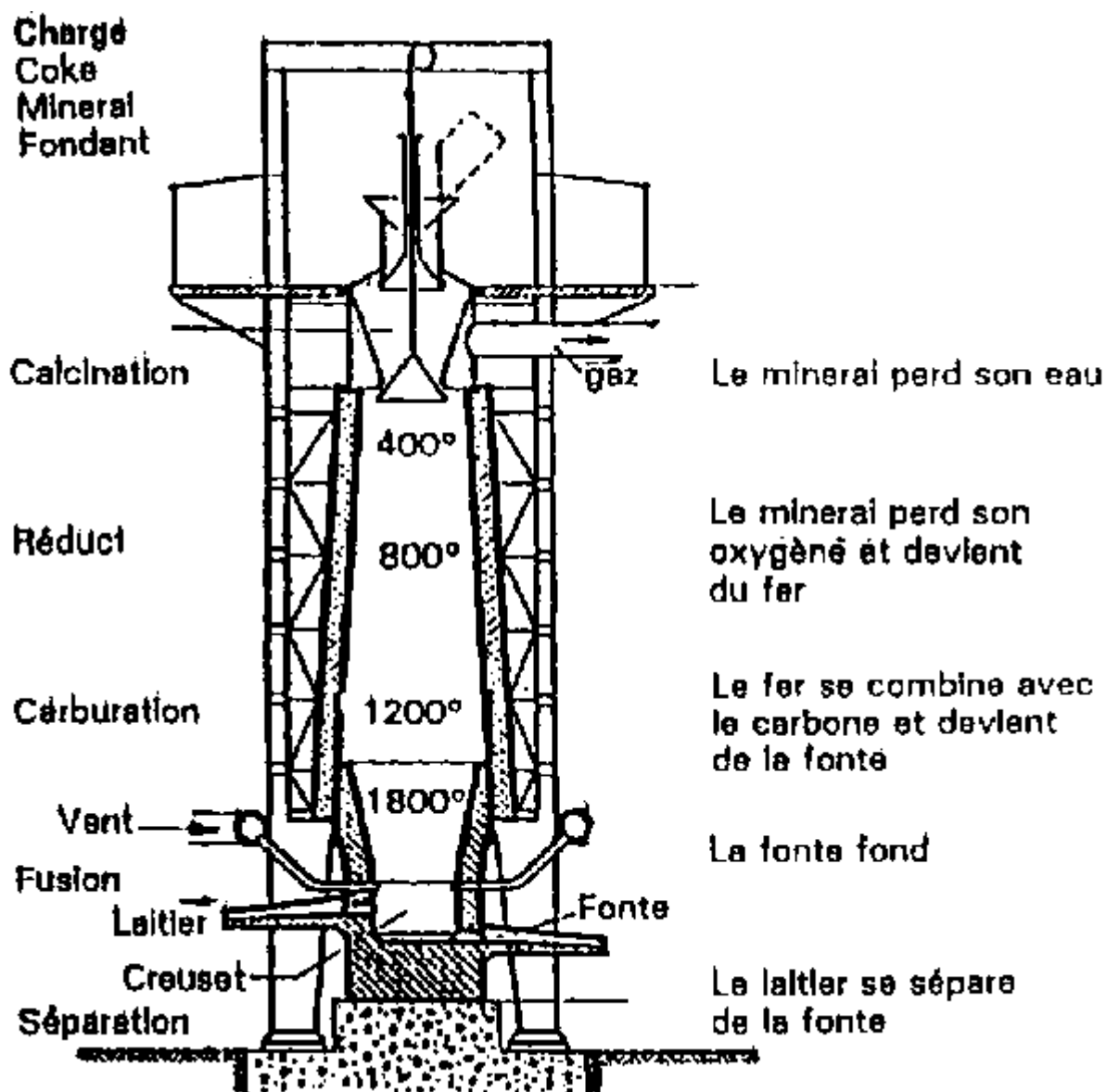
- Carburer le fer.

- Séparer le fer des scories.(les **scories** sont des déchets solides provenant des opérations de traitement des minéraux métalliques

Un haut fourneau désigne une grande fournaise tubulaire d'acier doublée de briques réfractaires. Des quantités précises de minerai de fer, de castine et de coke sont régulièrement versées au sommet du four par le biais d'une ouverture en forme de cloche appelée trémie. Des ouvertures ou tuyères, disposées autour de la base du

four, permettent d'acheminer l'air chaud. Les gaz d'échappement, recueillis aux ouvertures placées au sommet du haut fourneau, sont réutilisés pour préchauffer l'air entrant dans le four avant d'être nettoyés, filtrés, puis relâchés dans l'atmosphère. Un haut fourneau fonctionne en continu. La combustion du coke produit la chaleur requise pour faire fondre le fer. Comme la teneur en carbone du coke est très élevée, une partie du carbone se combine avec le fer pour diminuer sa température de fusion, pendant que du fer à l'état liquide se forme à la base du haut fourneau. La castine, qui agit en tant que flux, fond et se combine aux impuretés pour que celles-ci se retrouvent au sommet du mélange en fusion sous forme de scories. Les scories liquides flottant sur le fer en fusion sont évacuées avant que ce dernier ne soit recueilli sous forme de saumon de fer

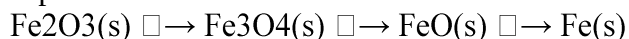
La **castine** est une pierre calcaire utilisée en fonderie de fonte comme fondant et comme épurateur pour le minerai de fer.



La première étape de « métallurgie primaire » de la filière « fonte » part du minerai. Elle comporte une succession d'opérations : la préparation du minerai qui, après un broyage et criblage, subit une agglomération (*sintering*) , la préparation du coke à partir de charbon dans une « cokerie » où le charbon est débarrassé de ses composants volatils et acquiert les caractéristiques mécaniques nécessaires à l'une de ses fonctions dans le haut-fourneau et la transformation du minerai en fonte liquide dans le haut fourneau, appareil très complexe qui peut être décomposé en 5 zones où sont réalisées successivement :

- la combustion du coke par de l'oxygène pour donner le gaz réducteur CO ;
- la réduction des oxydes de fer à l'état solide par le gaz réducteur dans la partie

supérieure :



- la fusion du fer, de l'oxyde de fer non encore réduit et autres oxydes constituant la gangue du minerai, avec séparation en deux phases liquides, la phase métallique et la phase laitier ;
- la poursuite de la réduction des oxydes à l'état liquide ;
- la carburation du fer en fonte (94 à 96 % de fer ; 3 à 4 % de carbone ;
- la séparation de la fonte et du laitier avec un premier affinage par des réactions « métal-laitier ».

La quatrième opération est la *conversion* de la fonte liquide en fer liquide presque pur : opération complexe d'affinage de la fonte (réduction des teneurs en carbone, silicium, phosphore) soit par des réactions d'oxydation : oxydation, par soufflage d'oxygène, du carbone et du silicium et d'une fraction (que l'on cherche à minimiser) du fer de la fonte, soit par des réactions métal-laitier : déphosphoration (extraction sélective des constituants d'une phase par une seconde phase ; ici le laitier).

4. caractéristiques :

Les caractéristiques du fer sont sa couleur qui à nu est gris argent, il est presque toujours magnétique (certains aciers inoxydables ne le sont pas). Les objets historiques en fer forgé sont presque toujours du fer pur, le fer forgé est du fer contenant entre 2 et 4 % de carbone. Avec le temps, le fer rouille et peut prendre une couleur rouge, jaune ou brun rougeâtre. Le fer peut rouiller très rapidement avec l'humidité.

L'acier est d'une couleur argent gris, mais il est inoxydable et c'est pour cela qu'on le préfère au fer. L'acier est attiré par les aimants et peut être très dur.

5. Utilisations :

Le fer métallique et ses oxydes sont utilisés depuis longtemps pour fixer des informations sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes). Le fer est beaucoup utilisé sous forme d'acier dans la construction métallique. Le fer est également employé pour le fil de fer. L'usage de ces matériaux est cependant désormais remplacé par d'autres matériaux dans les disques durs. Quelles sont les principales utilisations de l'acier ? des bijoux, des ustensiles de cuisine, des lames d'armes blanches, des vélos, des outils de jardin...

6. PRINCIPE D'ELABORATION DES ALLIAGES FERREUX

Un alliage ferreux est constitué essentiellement de fer (Fe) et de carbone (C). Les aciers ont une teneur maximale en carbone de 2,1 %. Les fontes ont une teneur en carbone comprise entre 2,1 et 6,67 %. Les aciers et fontes alliés sont constitués de Fe, C et d'autres éléments tels que : silicium, manganèse, nickel, chrome, etc ... qui améliorent leurs qualités. Une pièce ne sera pas réalisée en fer, mais dans un de ces alliages : Fonte ou Acier. Le fer est un matériau peu performant et coûteux à l'affinage

a) FONTES

La fonte s'obtient dans les hauts fourneaux à partir de minerai de fer et du coke (carbone). L'élévation de température conduit à la fusion de la charge et à la transformation chimique, ce qui permet d'obtenir de la fonte liquide et des résidus: laitier et gaz

. AVANTAGES DES FONTES

Elles permettent la réalisation des pièces moulées complexes car elles possèdent une excellente coulabilité (Aptitudes au moulage). Elles ont une excellente usinabilité, le graphite jouant le rôle de lubrifiant (mise à part les fontes blanches où le graphite n'est pas présent). Elles sont très résistantes en compression.

INCONVENIENT DES FONTES

Les fontes grises lamellaires sont peu résistantes aux chocs, pour les autres fontes le problème de résilience est résolu par la forme non lamellaire du graphite. Les fontes FGS ne sont pas utilisées autant que les fontes FGL parce que son coût de fabrication est bien plus élevé. Les fontes blanches sont très peu utilisées sauf pour la réalisation de pièces spécifiques (Rouleaux de broyeur). Elles sont dures mais très fragiles ceci est dû à la présence de cémentite.

b) ACIERS

DEUX MODES D'OBTENTION

1 - ACIER A OXYGENE Il est obtenu à partir de la fonte liquide dans un convertisseur. Le passage de la fonte à l'acier s'effectue grâce à l'insufflation d'oxygène pur pour éliminer l'excédent de carbone et d'impuretés par brûlage. Ci-contre le schéma de principe de l'élaboration.

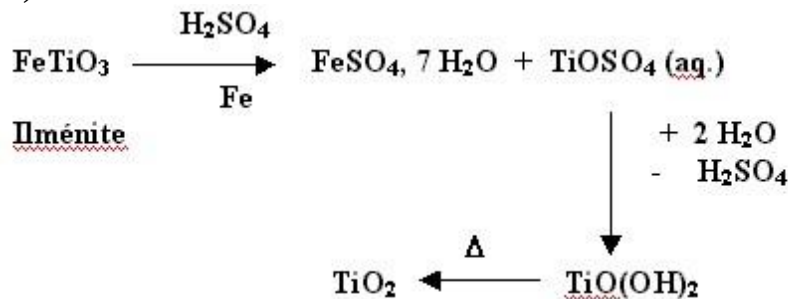
2 - ACIER ELECTRIQUE Il est surtout obtenu à partir de ferrailles refondues dans un four électrique. La fusion est obtenue par des arcs électriques. L'opération comporte trois phases : fusion, oxydation, décarassage du bain ; puis coulée de l'acier.

II/ Le titane :

Issus de minerais tels que l'**ilménite** ou le **rutile**, les oxydes de titane se sont imposés comme les plus performants et les plus utilisés des pigments blancs.

1. Principe des procédés d'obtention

- **Procédé "au sulfate"** (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1972 kt)

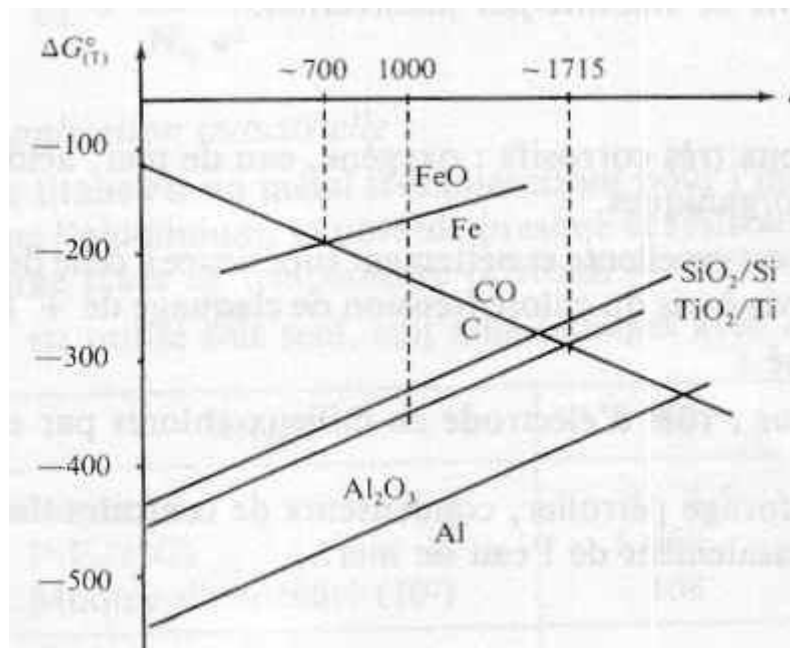


- **Procédé "au coke"**

L'ilménite n'étant en fait que l'association des deux oxydes FeO et TiO₂, de stabilité très différente, la réduction spécifique de FeO par voie ignée dans un four permet d'obtenir l'oxyde de titane :

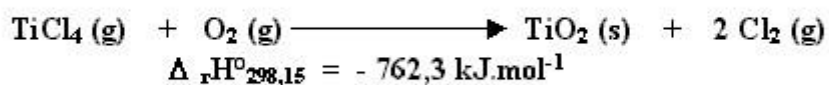
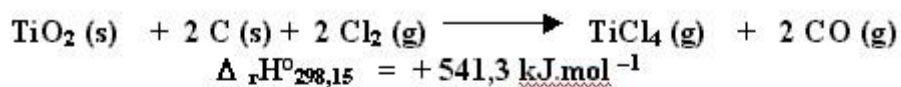


Le diagramme d'Ellingham permet de comprendre cette préparation.



Il suffit d'opérer à 1000°C par exemple pour que le coke réduise l'oxyde ferreux et non l'oxyde de titane

- **Procédé "au chlore"** (capacité mondiale installée fin 1988 et projets en démarrage : 1905 kt)



(TiO₂ (s) = forme rutile)

2. Matières premières

- **ilménite Fe^{II}Ti^{IV}O₃**
titanate de fer (II) constituant le plus abondant avec des teneurs en TiO₂ allant de 45 à 65 %. Ce minerai contient aussi du fer (III)
- **rutile TiO₂**
état naturel avec des teneurs en TiO₂ allant de 90 à 98 % ou obtenu synthétiquement (teneur en TiO₂ : 85 à 90 %) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en FeCl₂ ; Fe(OH)₃ ; FeSO₄ ; etc.
- **anatase TiO₂**
état naturel avec teneur en TiO₂ allant de 30 à 40 %
La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase; l'anatase et le rutile sont quadratiques mais non isomorphes; le rutile est la forme stable à haute température et la maille cristalline peut être stabilisée à l'oxyde de zinc ZnO.
- **slags (ou laitiers téthanifères)**
il s'agit de minerais (ilménites) en provenance du Canada ou d'Afrique du Sud utilisés par les usines métallurgiques qui en extraient le fer par réduction par le carbone au four électrique à 1200-1600 °C. Les scories de ces minerais se trouvent donc enrichies en titane (à peu près 80 %) et contiennent encore environ 15 % de fer.

3. Schémas technologiques ; conditions opératoires

- **Procédé "au sulfate"**

Il utilise l'ilménite ou les slags. Le minerai est finement broyé puis attaqué (réaction exothermique) par de l'acide sulfurique concentré dans des tours d'attaque où s'effectue la dissolution. Les résidus et boues inattaqués sont éliminés et la solution est traitée par du fer métallique (feuillards) afin de réduire les ions ferriques (2 Fe³⁺ + Fe = 3 Fe²⁺) ce qui évitera la précipitation ultérieure d'hydroxyde ferrique Fe(OH)₃ (le même résultat peut être obtenu en réduisant Fe(III) par une solution de Ti(III). Une cristallisation provoque alors la précipitation de l'heptahydrate FeSO₄.7 H₂O qui est séparé par essorage ; le sulfate de titanyle TiOSO₄ reste en solution et après filtration soignée et concentration par évaporation sous vide, la solution (220-250 g /L en TiO₂) est hydrolysée par la vapeur d'eau qui élève la température vers 95 - 110 °C.



L'ajout de germes permet d'orienter la précipitation vers la forme anatase ou rutile. Le gel d'hydrolyse séparé des eaux-mères est traité par une solution réductrice de Ti(III) pour éliminer les métaux lourds éventuellement adsorbés. Il est lavé, conditionné, avec des additifs de pigmentation, calciné à des températures de l'ordre de 800-1000 °C et broyé à

sec. On obtient ainsi le pigment de base.

- **Procédé "au chlore"**

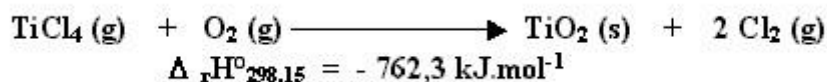
Il utilise le rutile (naturel ou synthétique) ; les slags à haute teneur en TiO_2 (85 %); des leucoxènes (ilménites altérées : teneur en TiO_2 : 80-90 %).

Pour réaliser la carbochloration, on introduit le rutile, sous forme poudreuse dans un réacteur. Il forme alors un lit fluidisé par injection de chlore gazeux. Le réacteur est chauffé à 650 °C. Du carbone finement broyé est alors introduit. Il s'enflamme et maintient une température de 800 °C.



TiCl_4 est un halogénure covalent donc de bas point d'ébullition ($t_{\text{eb}} = 136$ °C); il peut être aisément séparé par distillation fractionnée des chlorures tels que FeCl_3 , SiCl_4 , puis condensé et stocké à l'état liquide.

La seconde phase a lieu dans un réacteur préchauffé vers 1000 °C où la réaction exothermique



porte la température vers 1400 °C.

4. Fabrication de l'éponge de titane

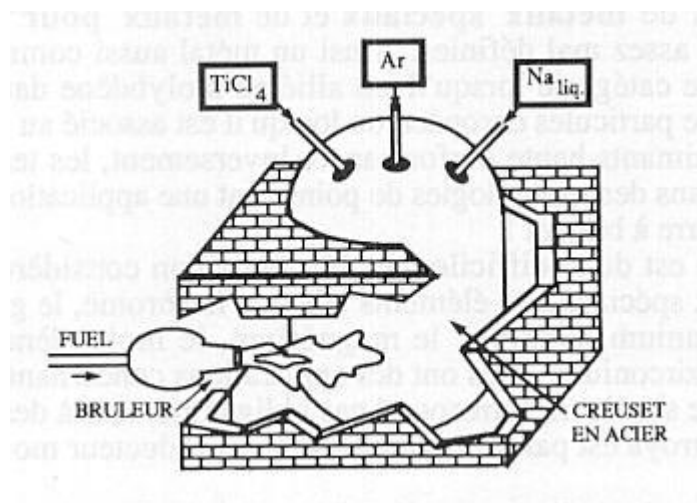
Le titane fait partie des métaux dont l'obtention nécessite le passage intermédiaire par le chlorure de titane TiCl_4 .

Le titane métallique est issu de la réduction de TiCl_4 au moyen de métaux très réducteurs tels que le magnésium ou le sodium.

Dans ce dernier la réaction est la suivante.



Cette opération est réalisée à 800 °C, sous atmosphère d'argon, dans un creuset en acier chauffé par des brûleurs. Après refroidissement du creuset, le mélange solide Ti / NaCl est extrait du creuset par dynamitage. Les morceaux obtenus sont broyés et le chlorure de sodium éliminé par dissolution par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On récupère des granulés de titane appelés **éponge de titane**.

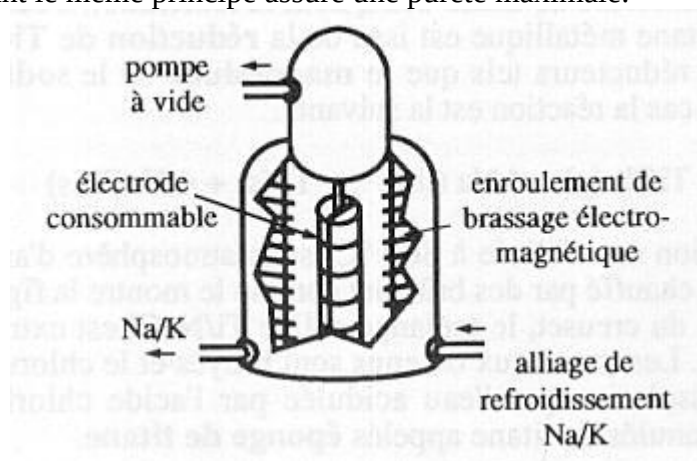


Document Atochem-Elf Aquitaine

5. Purification de l'éponge de titane

La purification de l'éponge de titane est réalisée par fusion sous vide d'une électrode consommable dans un four à arc électrique.

Cette électrode est réalisée par compactage dans une presse hydraulique des granulés d'éponge de titane sous forme approximative de demi-cylindres qui assemblés, par soudage sous argon ou sous vide, deux à deux puis bout à bout forment l'électrode consommable sensiblement cylindrique. L'électrode est introduite dans le four à arc où l'arc électrique assure sa fusion progressive. Les impuretés sont volatilisées et éliminées par le système de pompage. Lors d'une première fusion on peut ajouter avant compactage des chutes recyclables (copeaux) ou des alliages-mères. Une seconde fusion est effectuée avec une électrode consommable provenant des lingots de première fusion. Une troisième fusion suivant le même principe assure une pureté maximale.



III/ Le cuivre :

1. Etat naturel :

A la surface du globe, les minerais de cuivre se présentent généralement sous 2 formes :

- Les minerais sulfurés,
- Les minerais oxydés.

a) Les minerais oxydés :

On rencontre les principales formes suivantes :

- malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$,
- azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,
- cuprite Cu_2O (rouge),
- mélaconite CuO (noir),
- diopside $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

dont les teneurs sont d'environ 1 à 2 %.

b) Les minerais sulfurés :

Les espèces minéralogiques les plus courantes sont :

- la chalcopyrite CuFeS_2 ,
- la chalcocite Cu_2S ,
- la covellite CuS ,
- la bornite Cu_5FeS_4 ,
- l'énargite Cu_3AsS_4 .

Ces différents minerais se trouvent assez souvent mélangés et leurs teneurs moyennes en cuivre varient généralement de 0,7 à 2%.

2. Extraction :

La mine n'extrait qu'un mélange de minéraux à faible teneur en cuivre, qu'il faudra concentrer.

Le processus suivant décrit la production des concentrés par le procédé de flottation.

La première étape du traitement des minerais sulfurés en vue de l'obtention de concentrés consiste en des opérations successives de concassage, broyage, tamisage et triage, qui les transforment en poudre grossière, sur laquelle on projette de l'eau. Par un traitement de flottation dans l'eau puis de décantation, qui consistent à faire remonter à la surface la partie la plus riche du minerai pour le séparer des boues qui restent au fond du bain, on obtient un concentré contenant 25 à 40 % de cuivre.

a. *Traitement des minerais oxydés :*

La méthode par voie sèche se pratique au water-jacket, par réduction en présence de carbone du minerai fondu. L'addition de fondant (alumine ou chaux) permet d'éliminer la gangue du minerai sous forme de scories.

b. *Traitement des minerais sulfurés :*

La méthode consiste à séparer le fer du cuivre par voie sèche, en utilisant d'une part la grande affinité du cuivre pour le soufre, d'autre part celle du fer pour l'oxygène.

Un traitement des minerais sulfurés pauvres (< 3% de cuivre) utilise la méthode humide (lixiviation), en précipitant le cuivre par le fer dans une solution de chlorure ou de sulfate de cuivre.

Affinage du cuivre brut.

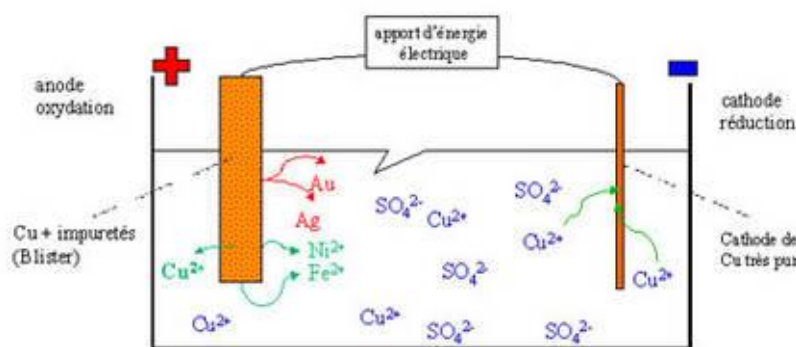
Cet affinage présente le double avantage :

- obtenir du cuivre pur,
- récupérer des impuretés de grande intérêt : or, argent, bismuth, etc. Il existe deux procédés d'affinage :

1. *L'affinage thermique* : qui consiste à refondre le cuivre brut en l'oxydant pour éliminer les impuretés sous forme d'oxyde qui se volatilisent. Au cours de ce traitement, le cuivre se charge de 0,6 à 0,9% d'oxygène dont il faut éliminer l'essentiel par une opération de perchage, qui consiste à introduire des troncs de bois vert dans le bain de cuivre.

On obtient alors un cuivre de qualité thermique titrant à 99,5%, qui contient encore de 0,02 à 0,04 % d'oxygène et un peu d'hydrogène, et qui, de ce fait, n'a que peu d'applications dans l'industrie.

2. *L'affinage électrolytique* : permet d'obtenir du cuivre d'une pureté supérieure à 99,95%. Le cuivre brut, coulé en anodes sous forme de plaques est électrolysé dans une solution de sulfate de cuivre acide. Le cuivre pur se dépose sur des cathodes qui sont refondues ultérieurement en lingots.

Affinage électrolytique du cuivre, principe**3. PROPRIETES :****A. Chimiques :**

Le cuivre ne s'altère pas à l'air sec. A l'air humide, grâce à la présence de l'oxyde de carbone, il se recouvre d'une couche superficielle de carbonate basique hydratée (vert de gris).

Les acides n'altèrent le cuivre qu'à chaud à l'exception de l'acide nitrique. En revanche, l'affinité du cuivre pour le soufre est remarquable. Il est toxique à des niveaux élevés d'absorption.

B. Physique :

Le cuivre est le 29^{ème} élément du tableau périodique des éléments, c'est un métal de couleur brun-rouge, dont les principales propriétés physiques sont les suivantes : numéro atomique 29, masse atomique 63,547g/mol (69,1% d'isotope 63 et 30,9% d'isotope 65), réseau cubique à faces centrées de maille $a = 3,61 \text{ \AA}$ à 0°C.

Le cuivre a pour densité 8.92 et fond à 1084°C. Il est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est malléable et ductile.

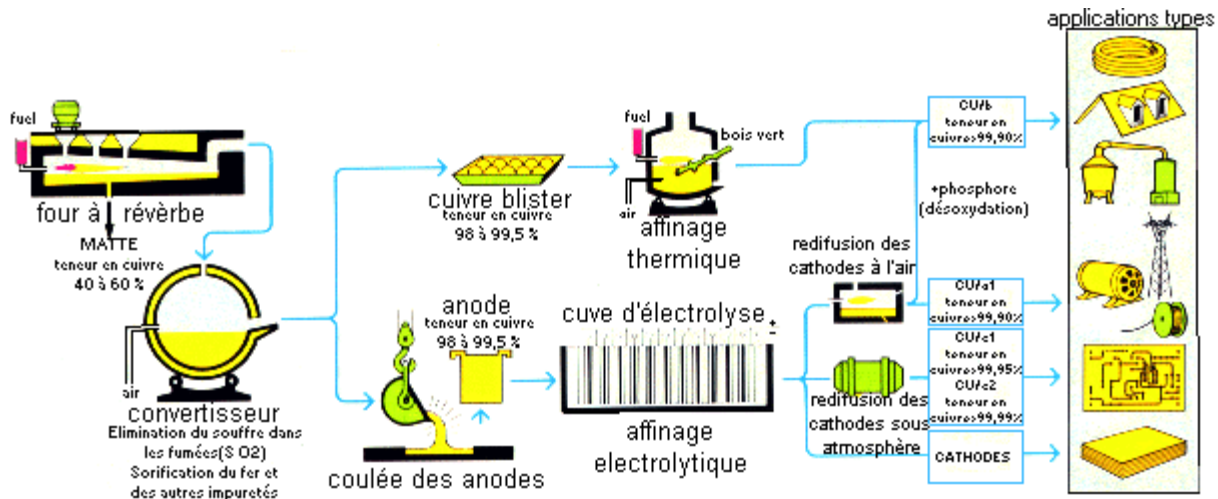
Le cuivre et ses alliages se soudent bien, qu'il s'agisse de soudage autogène, de soudure électrique, de brasage ou de soudage à l'étain.

4. Utilisations :

Les usages du cuivre interviennent dans la fabrication d'un grand nombre d'appareils de chaufferie industriels de tuyauteries, de gouttières, châteaux, descentes d'eau et toitures de luxe (Opéra de Paris, château de Frontenac de Québec).

Il est surtout utilisé pour la fabrication d'alliages importants tels que les laitons (cuivre+zinc) et les bronzes (cuivre+étain), etc. Il intervient également comme métal d'addition en faible quantité dans les aciers pour obtenir des aciers inoxydables. Ses oxydes sont utilisés comme colorants (verre).

Métallurgie du cuivre



IV/ Le magnésium Mg :

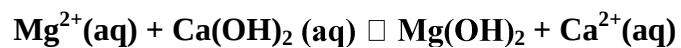
- Mg est un métal blanc argenté, protégé de l'oxydation par une couche d'oxyde blanc, d'où sa couleur gris mat.
- **Source naturelle** : eau de mer et dans un minéral : la dolomite CaCO_3 , MgCO_3 .
- **Préparation par réduction** :

Réduction de l'oxyde obtenu à partir de la dolomite à 1200°C par un alliage de Fe et de Si : le ferrosilicium. Mg obtenu est vaporisé, bien que la constante d'équilibre est faible, le procédé est efficace car Mg est éliminé du milieu au fur et à mesure qu'il se forme.

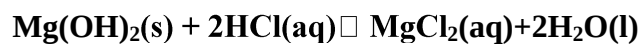
- **Procédé de préparation par électrolyse :**

- **Précipitation :**

Mg²⁺ de l'eau de mer est précipité par Ca(OH)₂ obtenu par décomposition du CaCO₃ des coquillages situés au fond de l'océan.



Dissolution :



Electrolyse :

Ensuite, MgCl₂ séché est placé dans une cellule électrolytique :

