

II – ELABORATION DES METAUX

Un peu d'histoire... (« archéométallurgie »)

Découverte :

Antiquité :

- Au, Cu (chalcolithique < -5000)
- Cu, Sn Hg, Pb (age du bronze -5000)
- Fe (age du fer -1500)

Période « alchimique » :

XIII siècle : As (bien qu'utilisé dès l'antiquité dans les bronzes)

XV siècle : Sb, Bi

Naissance de la chimie moderne :

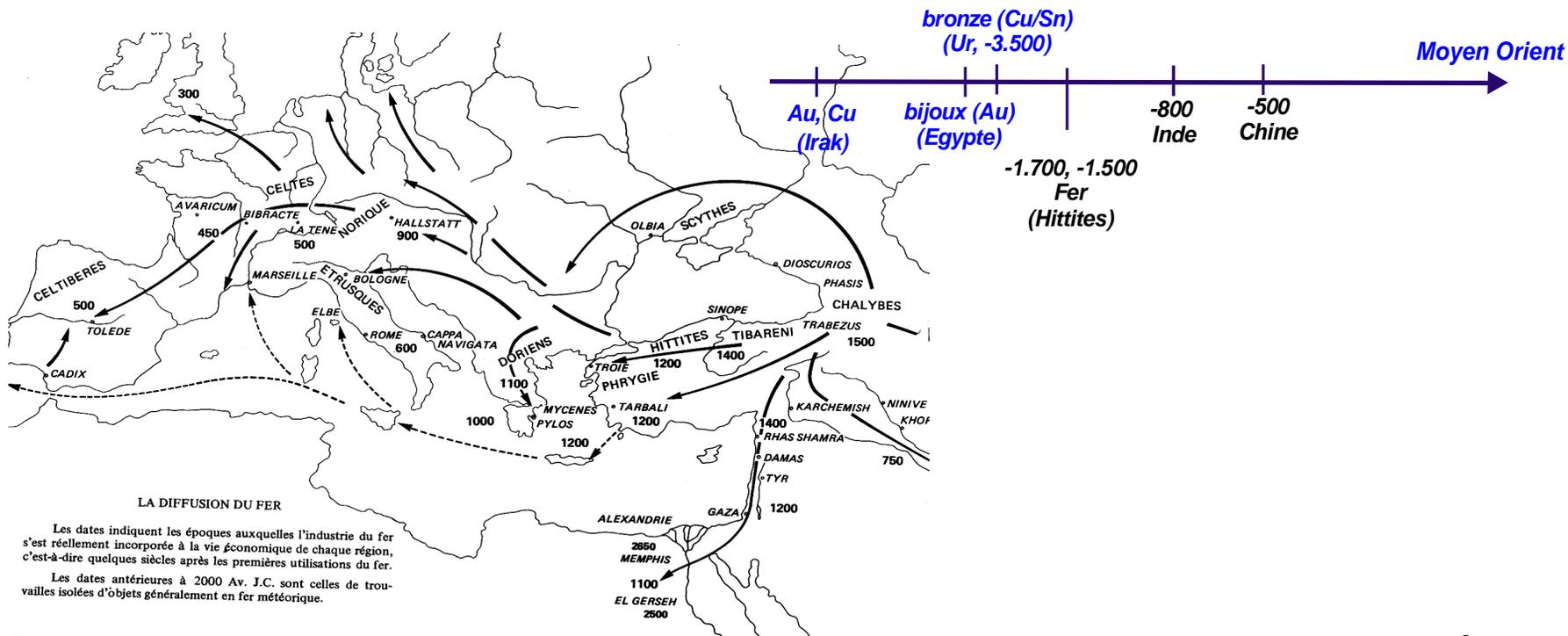
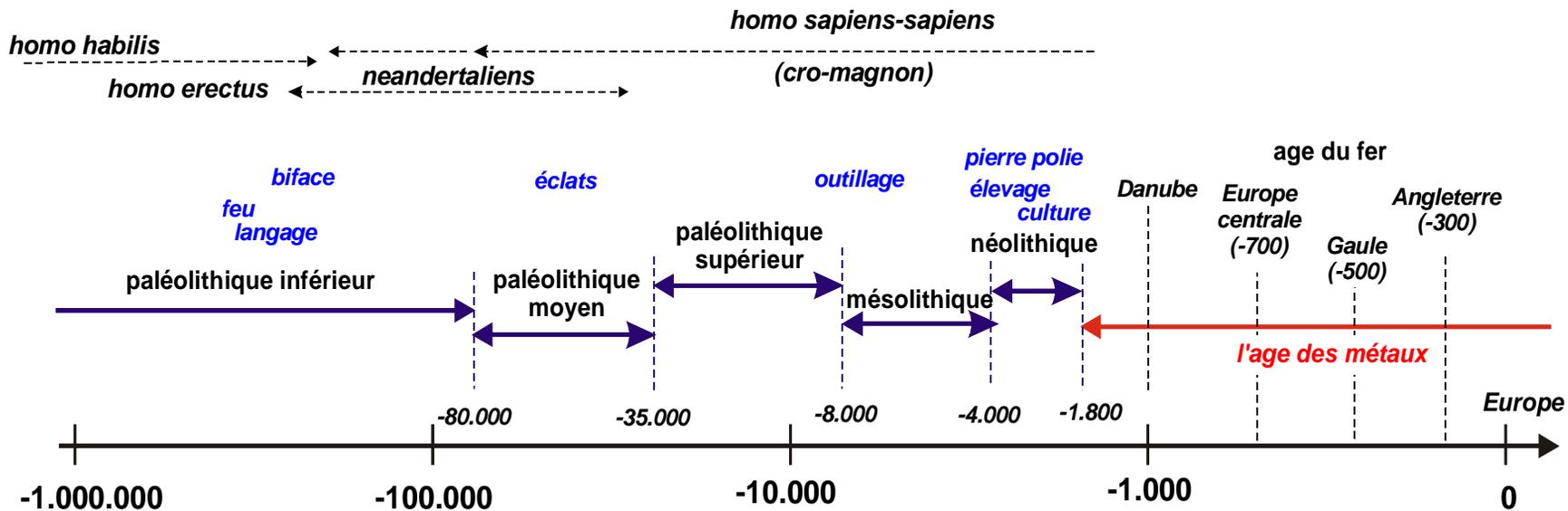
XVIII siècle : Ti, Ni, Cr, Mn, Co, Cd, Be, Zr, Nb, Mo, U, W ...

XIX siècle : Li, K, Na, Sr, Ca, Al, Mg, B ...

XX siècle : Hf, Re, Fr, actinides (transuraniens)

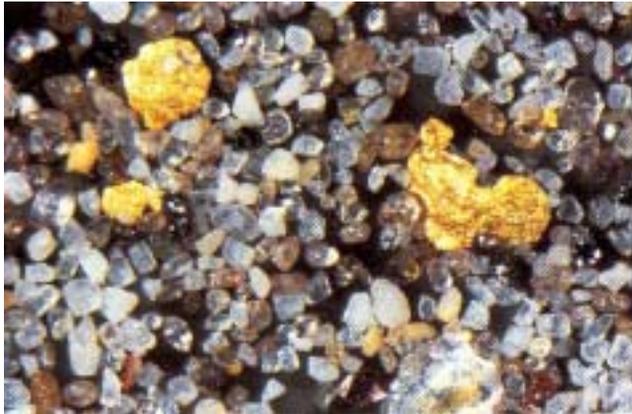
et dans le futur :

XXI siècle : éléments super lourds ($Z > 126$) ?



Néolithique (-8000)

Premiers objets en métal (Au et Cu à l'état natif) : bijoux



10mm

pépites d'or alluviales



Cu natif

Age du bronze (-5000) (Iran, Turquie, moyen orient)

bronze : alliage de Cu avec As, Sn, Sb, Ag, Ni, Pb...



Chalcopyrite

malachite (verte) : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
azurite (bleue) : $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
chrysocolle (vert) : silicate
olivenite : $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$
chalcopyrite : CuFeS_2



Malachite

d'abord impuretés du minerai (As, Sb, Pb...)(provoquant un durcissement du métal)
(mais dégagement d'As₂O₃ volatile et toxique)

puis introduction volontaire et contrôlée d'autres métaux : cassiterite SnO₂
airain : >5% Sn (point de fusion de 1084°C à 800°C si 15% Sn)

Avantages du bronze :

- *très résistant et très dur (mais fragile)*
- *fond à « basses » températures (entre 800 et 1000°C) ———> moulage*
- *réutilisable (par fusion)*
- *peu oxydable et oxyde protecteur de belle couleur (vert)*

Inconvénients :

- *Cu et Sn sont rares (transport et coût importants)*
teneur moyenne de la croûte terrestre : Cu : 58 ppm Sn <2ppm Fe : 5%
- *fragilité relative*

**NB : le laiton (alliage Cu-Zn) était connu (orilchaque) en Turquie et en Amérique du Sud (-2000)
grâce à un minerai mixte**

Europe : gisements de silex, Cu, Sn et Fe



Silex

- Mines néolithiques dans craie ou autres calcaires

■ Craie des bassins de Paris et de Londres

Cuivre

- ▲ Mines de cuivre de l'âge du cuivre
- + Mines de cuivre de l'époque moderne

■ Domaines riches en gisements

0 800 km

Étain

- Quelques mines anciennes ou modernes

■ Domaines riches en gisements

Fer

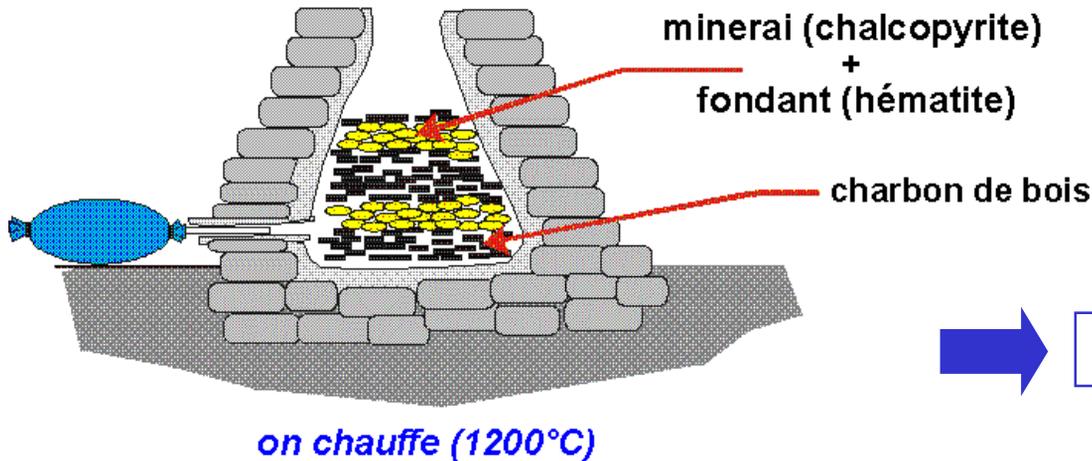
- Deux sites caractéristiques de l'âge du fer

□ Cités antiques d'âges variés

○ Autres sites mentionnés dans le texte

Obtention du bronze par la méthode du « bas-fourneau »

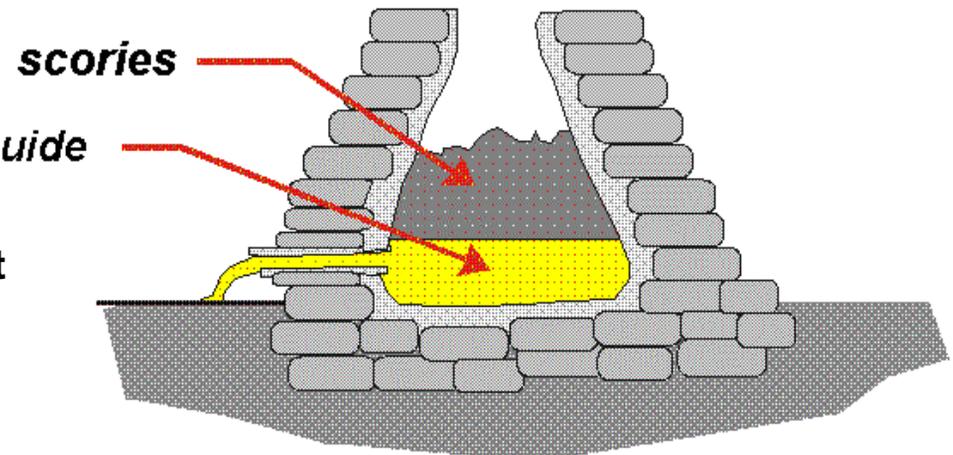
Le minerai (chalcopryrite $(\text{Fe,Cu})\text{S}_2$ + gangue siliceuse) est grillé à l'air pour éliminer le soufre puis mélangé avec un fondant (hématite ou Fe_2O_3)



On entasse, couche par couche du minerai et du charbon de bois et on chauffe...

démixtion métal - silicate

le fondant et la gangue donne des scories (silicate de fer) qui surnagent sur le métal liquide.



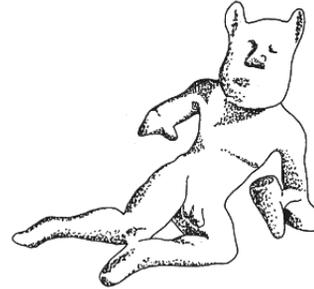


**cratère (vase) de Vix
(Côte d'Or)**

**164cm de haut
1mm d'épaisseur
208 kg**

**le plus grand vase en bronze
de l'antiquité (-500)
fabriqué dans le sud de l'Italie**

**1
ébauche en argile
mêlée au plâtre**

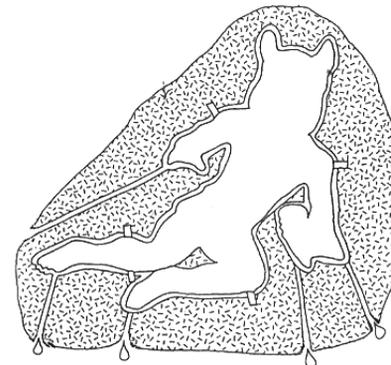


1

**2
recouverte d'une
couche de cire et
 finition des détails
(avec tiges de métal)**

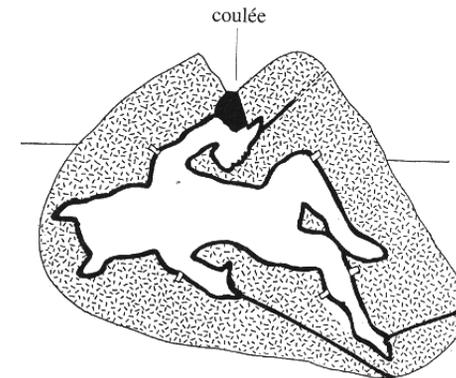


2



3

**enveloppe d'argile fluide
avec canaux creux
on fait fondre la cire**



4

**on verse le métal en fusion
puis on brise le moule après
refroidissement**

**moulage à la cire perdue :
bronze d'Olympie (Vème siècle)**

Age du Fer (-1500, Hittites)

Europe de l'Ouest (Celtes) Hallstatt : - 700 à - 500
La Tène : - 500 à - 50

rareté du Cu et du Sn : le fer devient compétitif...

1ère métallurgie du Fer : -1500 Hittites (Anatolie)

- se répand grâce aux migrations indo-européennes (Europe, Moyen Orient, Afrique)
- se développe également indépendamment en Chine

- le minerai de fer (brun rougeâtre) est moins visible que celui du Cu
- le fer n'existe pas à l'état natif (*)

(*) *sauf cas exceptionnel du fer météoritique (sidérite)*

sideros (astre) ? ou sideros (fer) ? —————> sidérurgie (*siderougos : forgeron*)
ergon (travail)

Avantages du fer :

- *très résistant tout en restant ductile*
- *minerai abondant*

Inconvénient :

- *altérable (rouille)*
- *fond à hautes températures (>1500°C)*
- *ne peut être moulé (usinage à la pièce)*
- *le four doit être détruit après chaque utilisation*
- *ne peut être réutilisé*

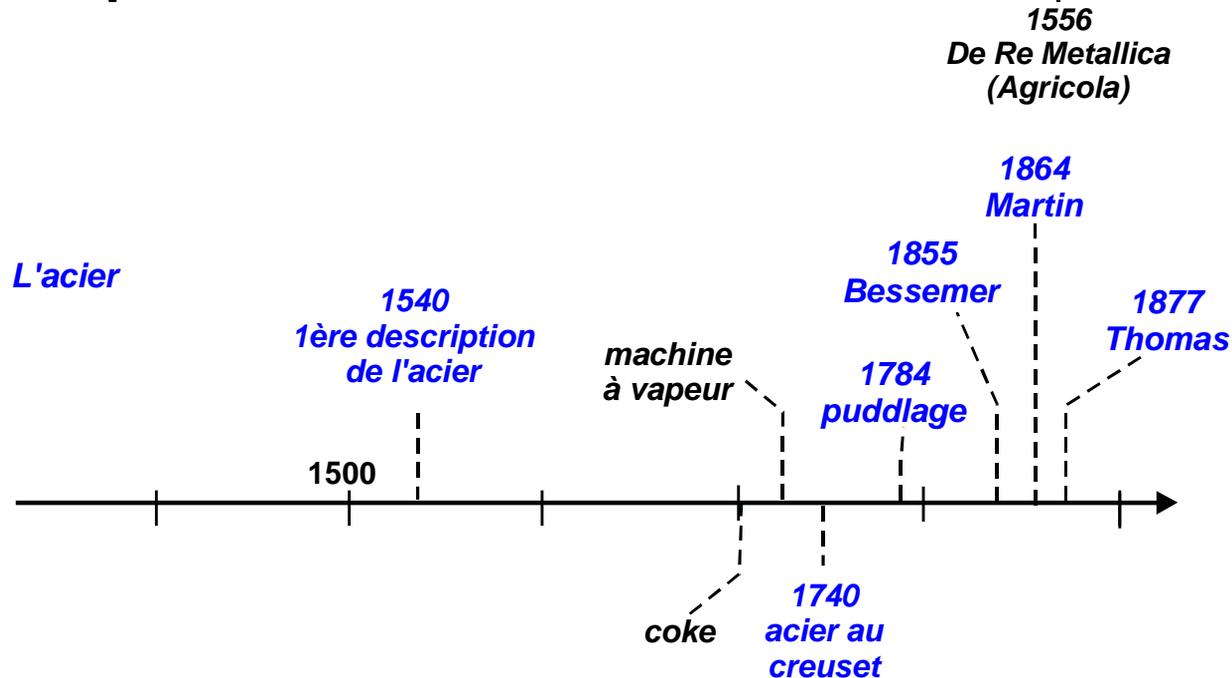
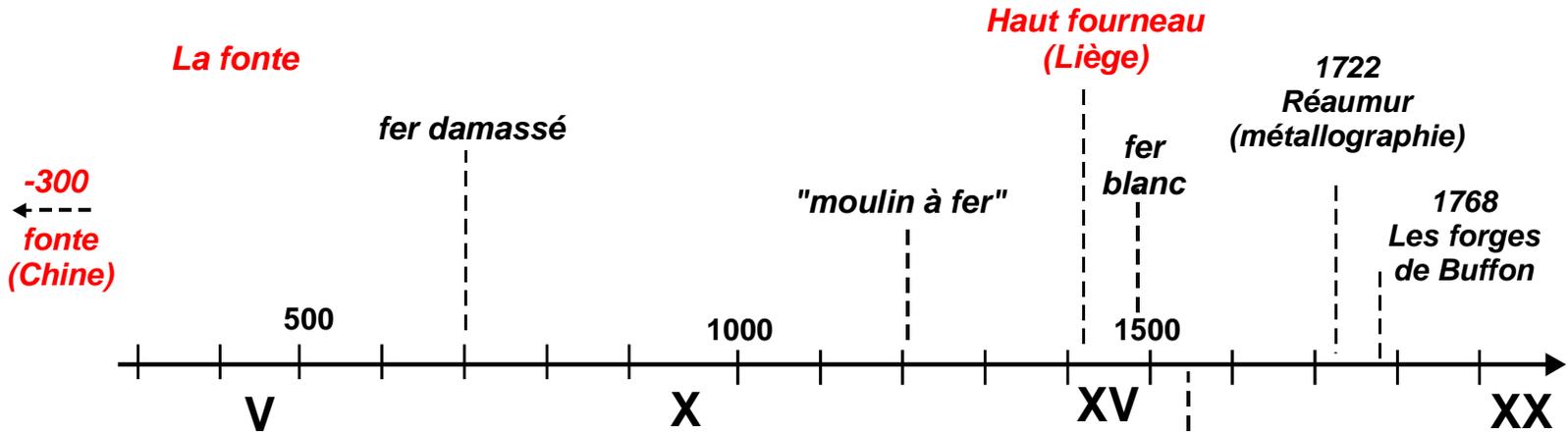
méthode du bas fourneau
(fer par martelage)

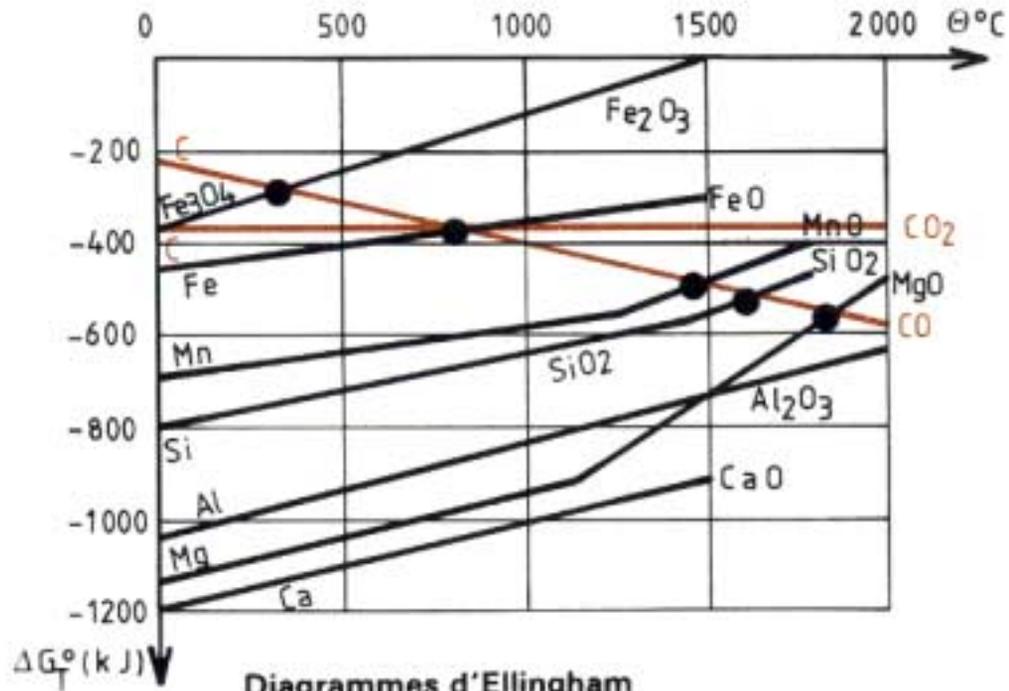


haut fourneau
(XV^{ème} siècle)
fonte

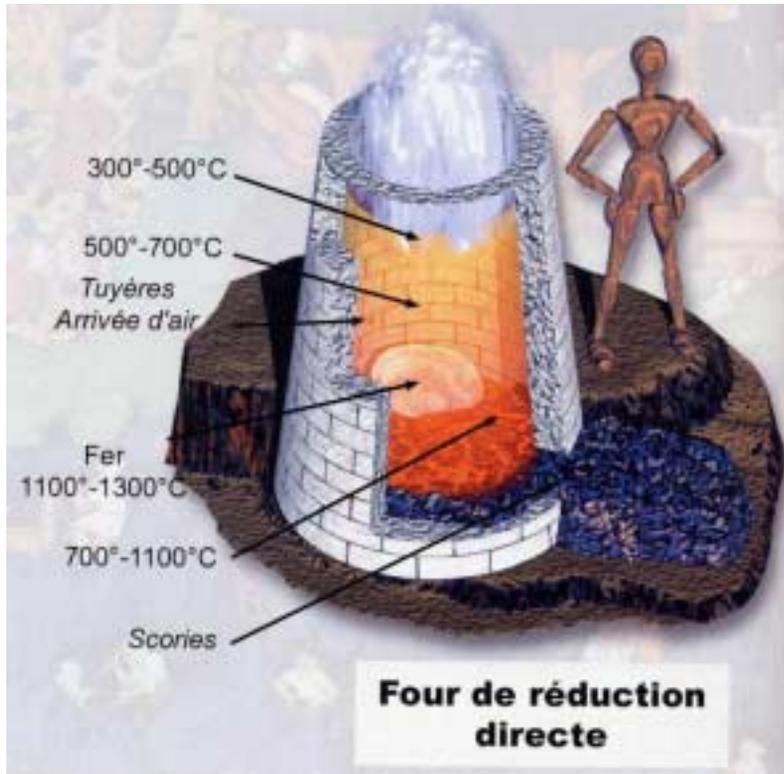


convertisseur
(XIX^{ème} siècle)
acier





On constate que dans le domaine de température accessible (<1800°C), seuls certains oxydes (les oxydes de fer, MnO, MgO et SiO₂) peuvent être réduits ; d'autres (Al₂O₃, CaO) ne peuvent l'être qu'à de très hautes températures.

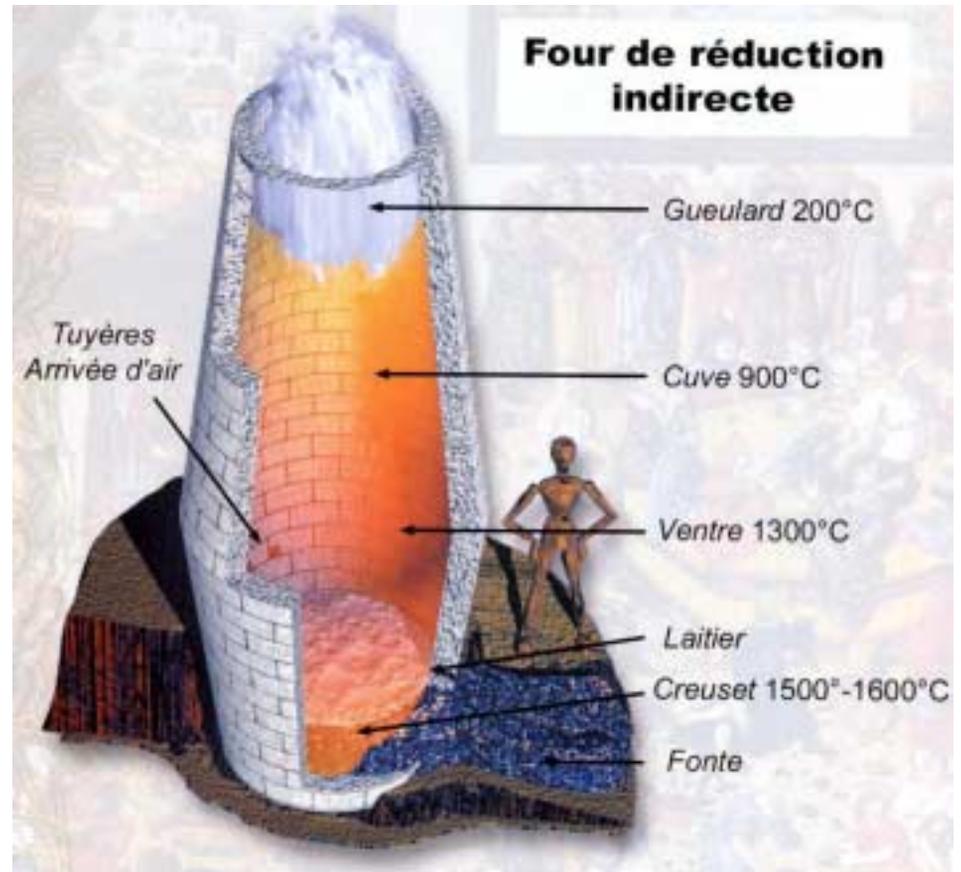


« bas-fourneau »

de l'antiquité à la fin du moyen age

à partir du XVIème siècle

« haut-fourneau »



Age du fer – 1ère période (-1500 à 1500)

minerai ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$)



chauffage vers 1200°C dans un bas-fourneau
en présence de charbon de bois



formation d'une « éponge de fer » cémentée (riche en C) (loupe)



mélange de Fe, d'oxydes et de silicates



scorie (fayalite fondant à 1177°C)



*chauffé à 1200°C l'éponge est
martelée pour en extraire la fayalite*

*produit assez médiocre,
riche en inclusions...*

gaspillage important (la moitié du fer reste dans les scories)

*le four ne peut servir qu'une fois...
mais : le phosphore (fragilisant) passe dans les scories*

Élaboration à partir d'un bas-fourneau



Le minerai de fer est d'abord chauffé avec le bois (1), ce qui permet d'éliminer l'humidité, d'accroître la surface de réaction et de réduire partiellement le minerai.

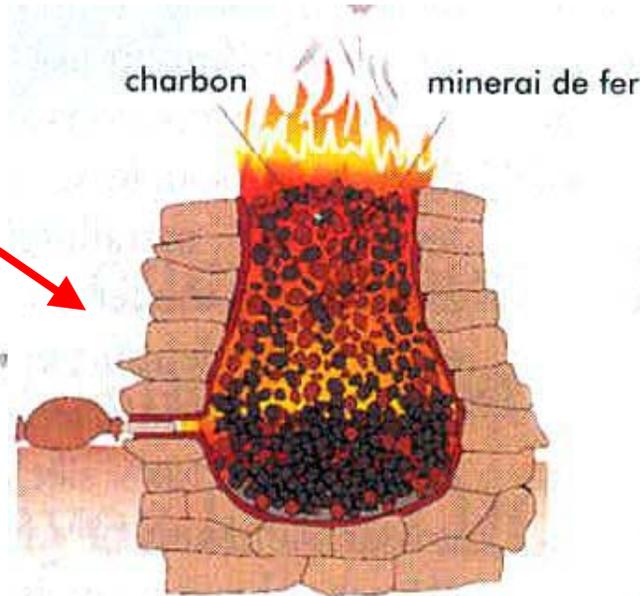
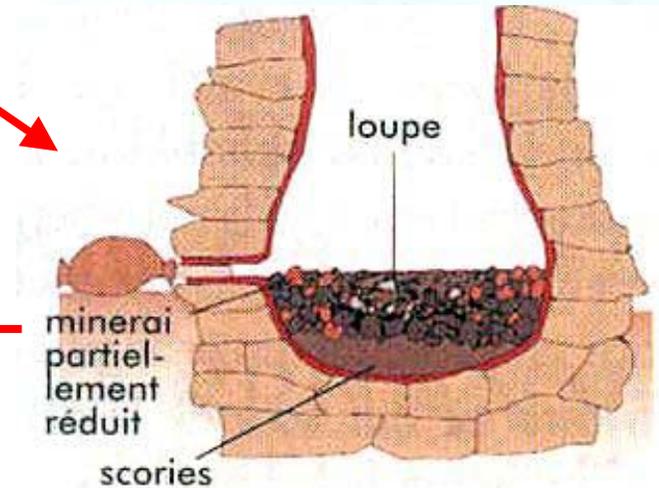
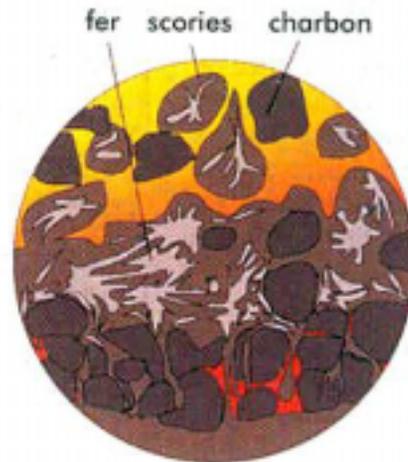


Figure 3. Les fourneaux utilisés en Europe au début de l'âge de fer présentaient des caractéristiques communes avec ceux des Haya. La charge combustible se composait d'une première couche de charbon de bois recouverte d'un mélange ou de couches successives de minerai de fer et de charbon de bois. L'alimentation en air était assurée par une tuyère insérée à un niveau peu profond et au-dessous de laquelle se formait une couche de scories liquides et une loupe constituée de fer mêlé de silicates et de fragments de minerai non réduit.

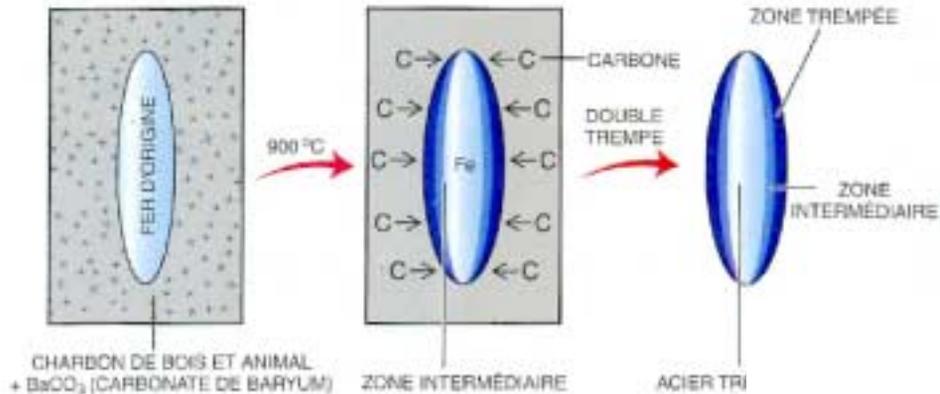


loupe de fer

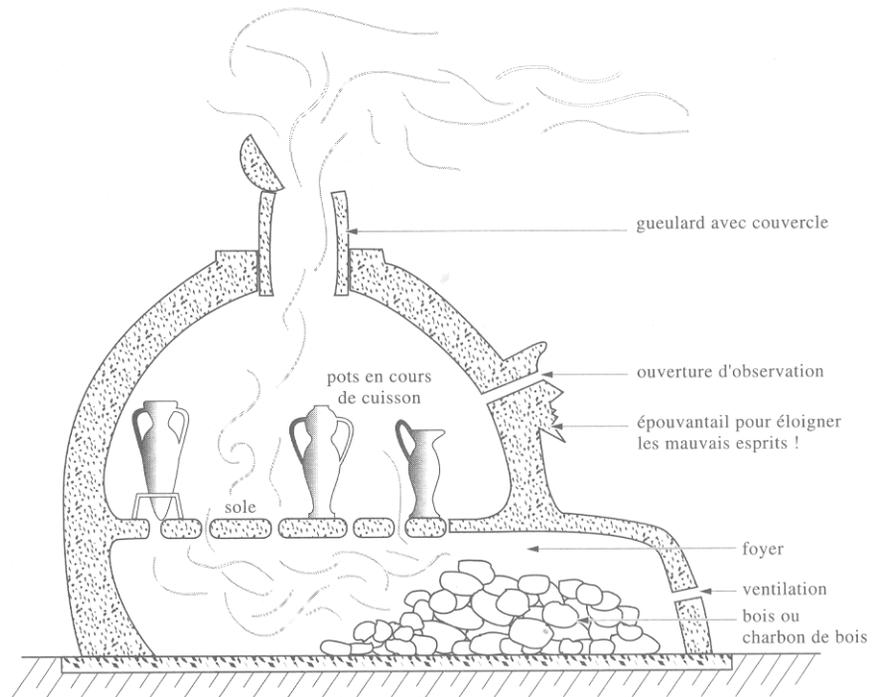


le fer (alliage Fe+C) était obtenu par un martelage destiné à éliminer les scories

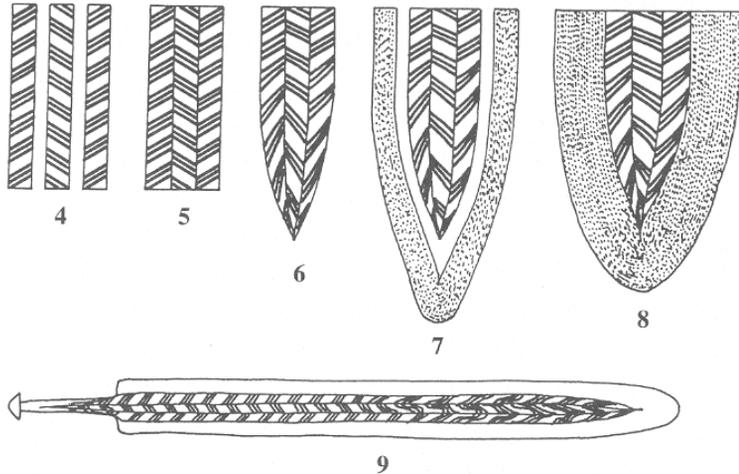
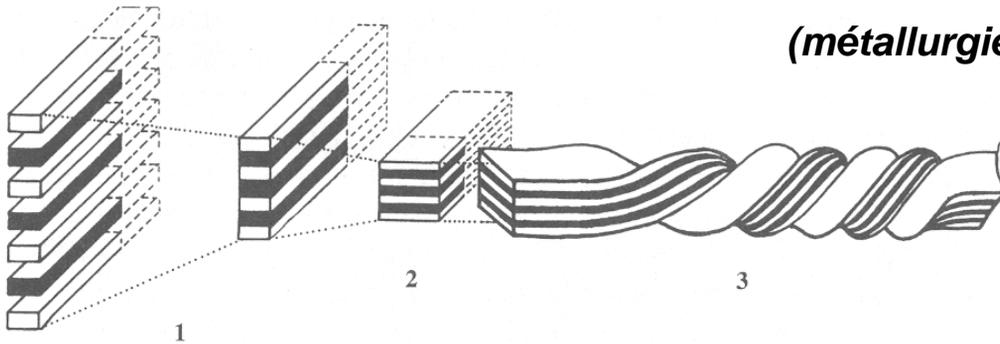
- La trempe (refroidissement rapide) est inventée dès le VII siècle (av JC)
- la maîtrise du taux de carbone et de la cémentation (apport de carbone superficiel) apparaît à cette époque en Grèce (« acier » %C>1)



On chauffe le métal en présence de carbone (charbon de bois) dans un four à réverbère (four de potier) enrichissement superficiel en carbone qui après la trempe donne un acier particulièrement dur.



Epée damassée :
(métallurgie médiévale, indienne et arabe)



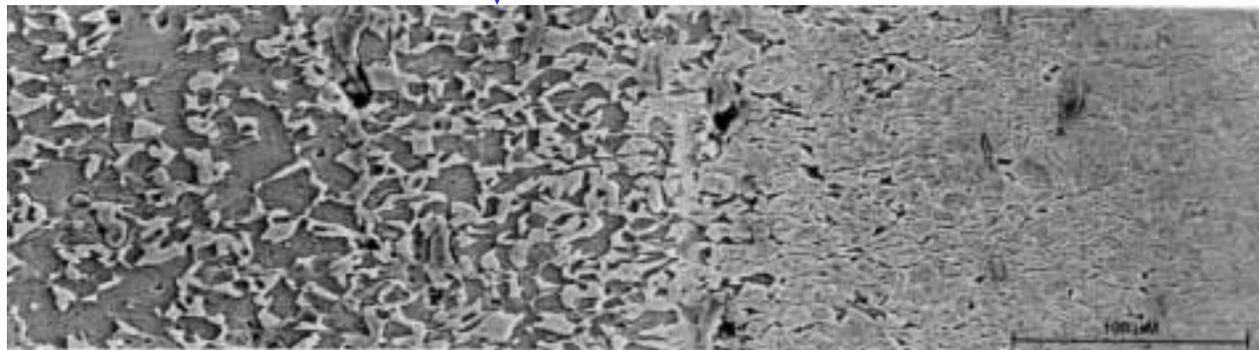
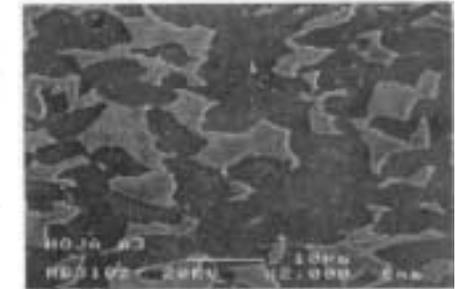
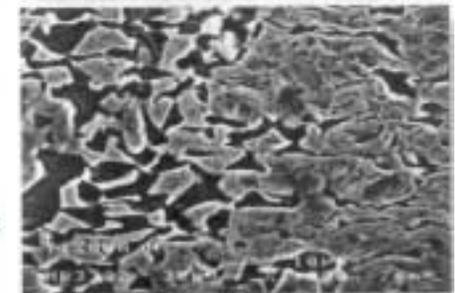
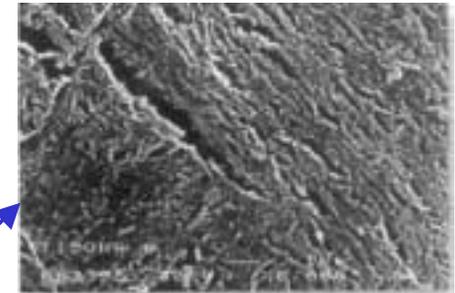
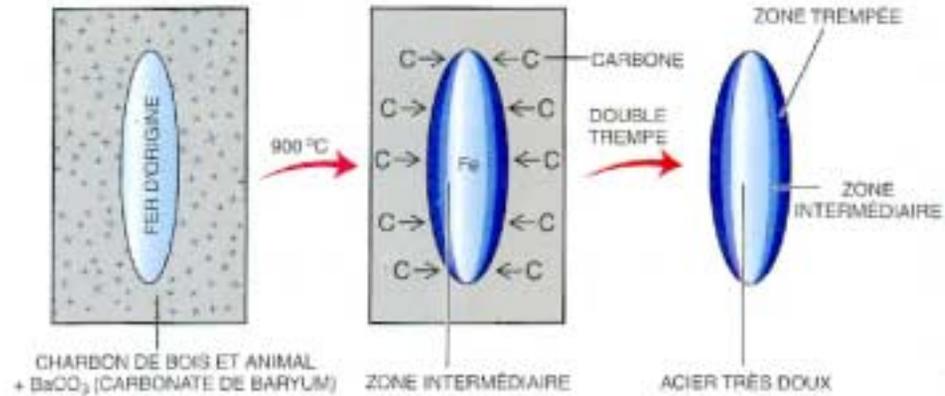
- 1) des lames de fer et d'acier alternées sont soudés ensemble (structure feuilletée)
- 2) forgeage au carré
- 3) la barre est torsadée
- 4) 3 barres torsadées sont forgées au carrée
- 5) puis soudées à chaud
- 6) on constitue ainsi l'âme de l'épée
- 7) le tranchant de l'épée est fait d'une lame d'acier
- 8) travaillé et aplati sur l'enclume
- 9) attaque acide donnant un aspect chatoyant semblable au tissu de Damas...

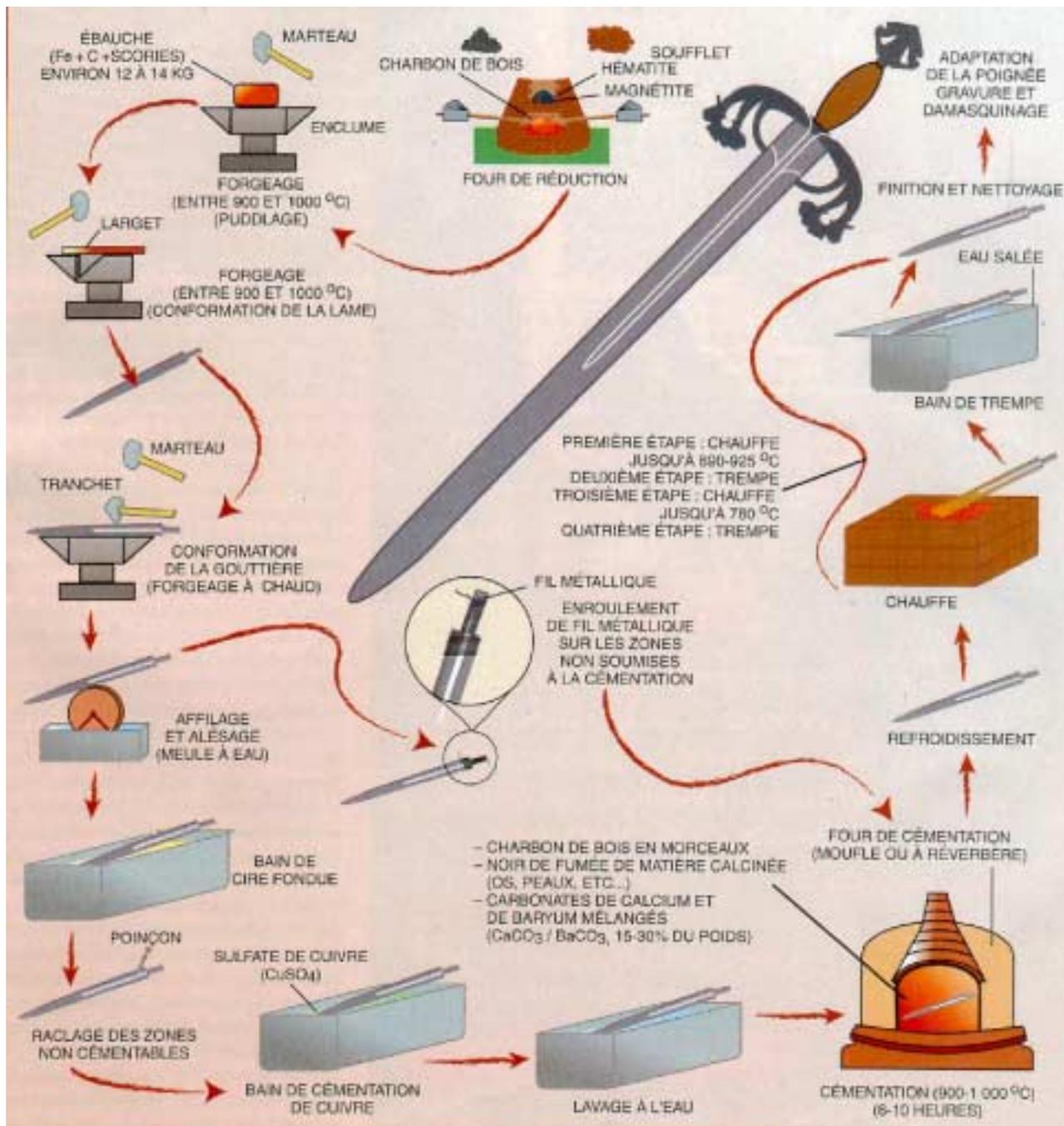
Exemple : Tizona ou l'épée du Cid

Epée mauresque (arabo-andalouse) du XI^{ème} siècle, aux caractéristiques exceptionnelles :

- grande dureté du tranchant
- grande ductilité de l'ensemble

grâce à une série de traitements thermiques parfaitement maîtrisées...





Age du fer – 2ème période (après 1500)

invention du haut-fourneau
(Liège 1450)

obtention d'un alliage Fe-C liquide :
la fonte

- 1) la hauteur du haut-fourneau permet d'obtenir des températures plus élevées (2000°C)
- 2) une plus forte teneur en carbone (1,8 à 7%) abaisse la température de fusion (1150°C)

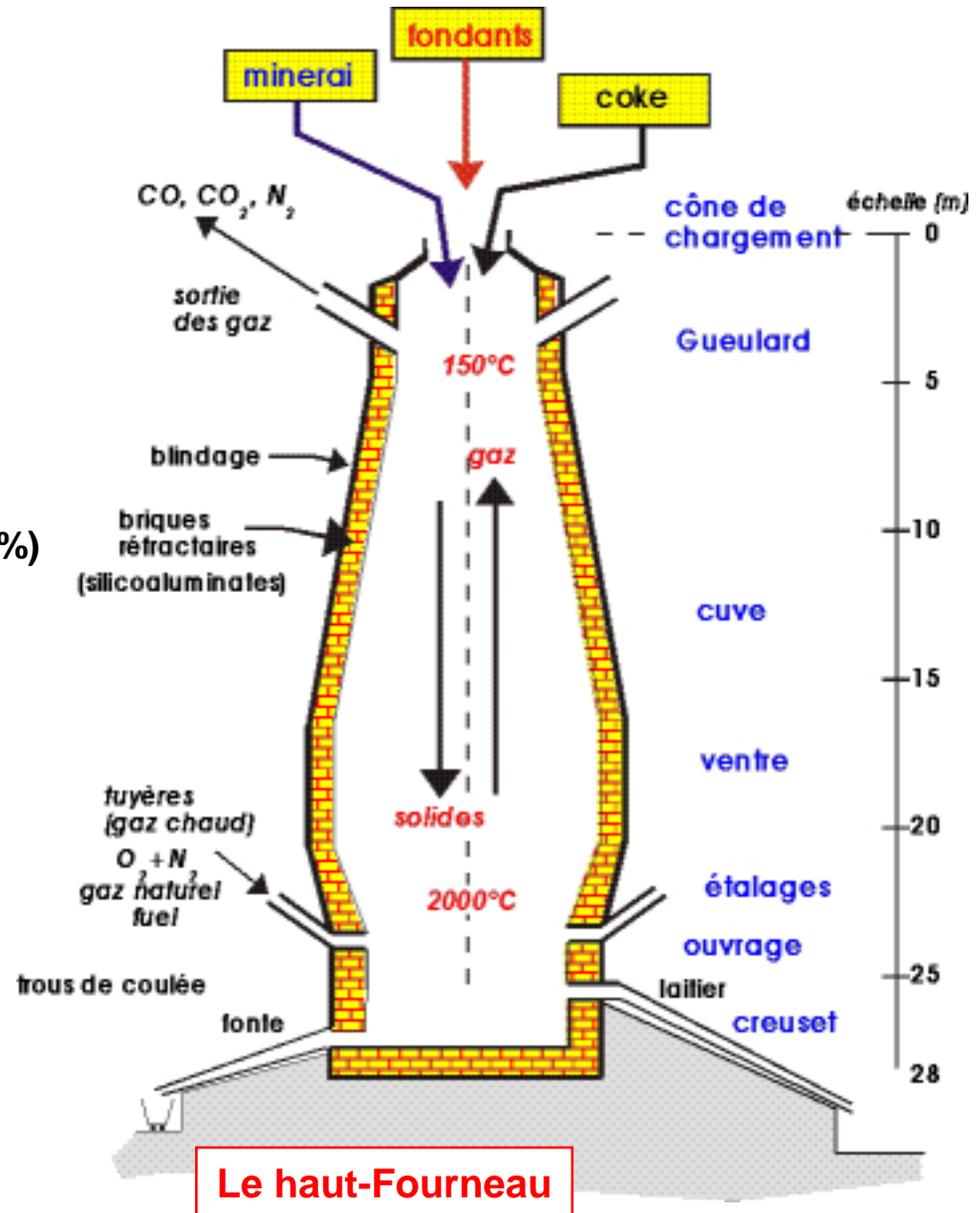
On dispose d'un alliage de fer comparable au bronze :

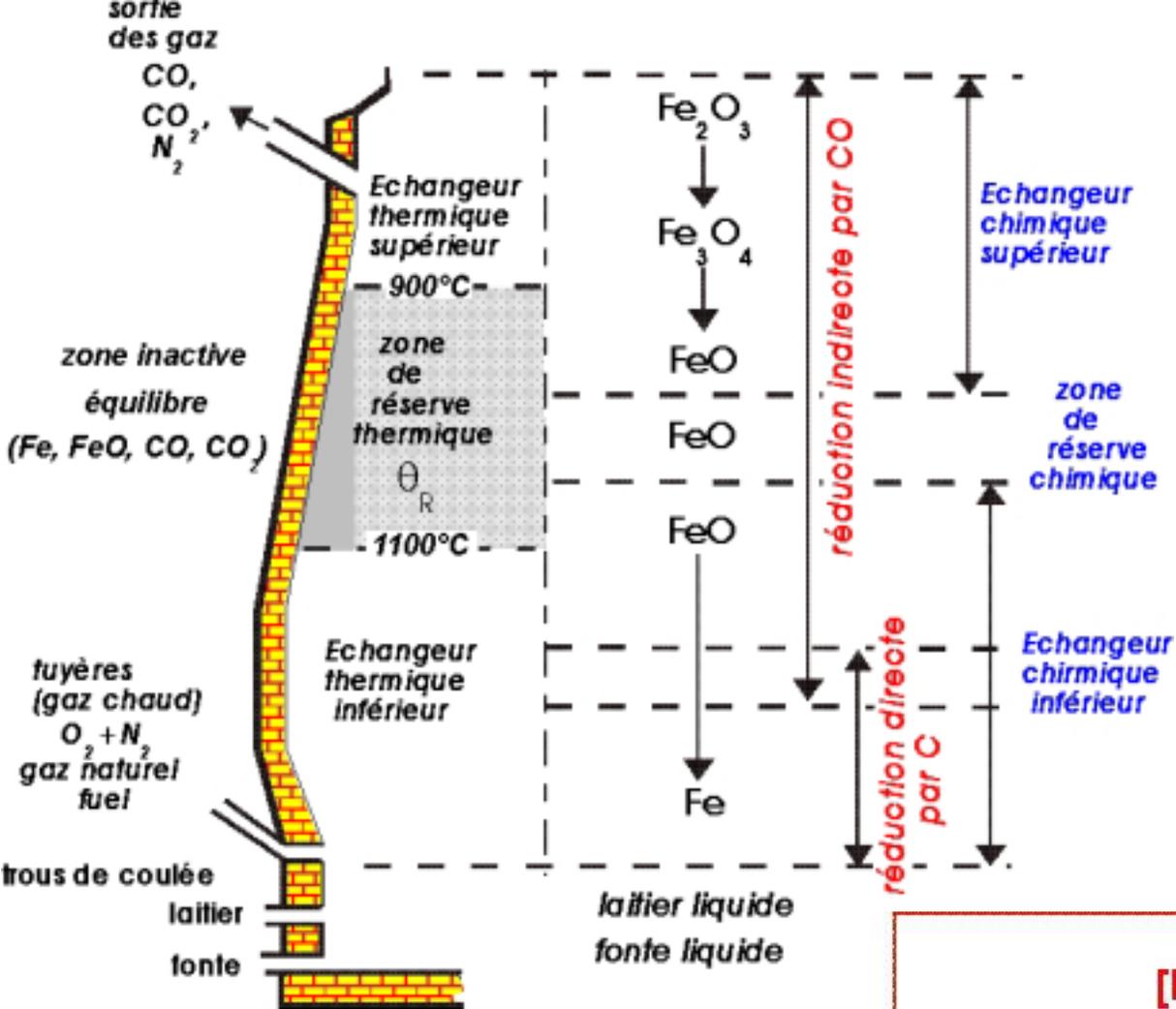
- dur (mais fragile)
- que l'on peut mouler

mais : le P reste dans la fonte...

L'acier peut être obtenu par affinage à l'air

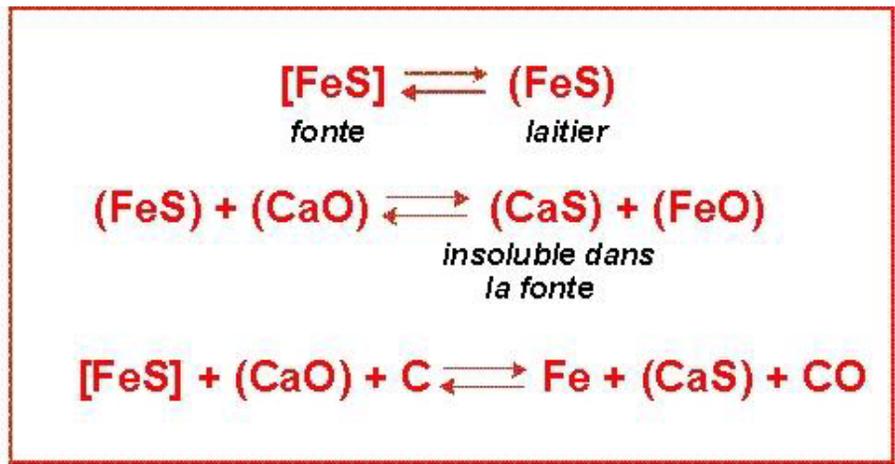
NB : le haut-fourneau et la fonte étaient connus en Chine dès le VI siècle...



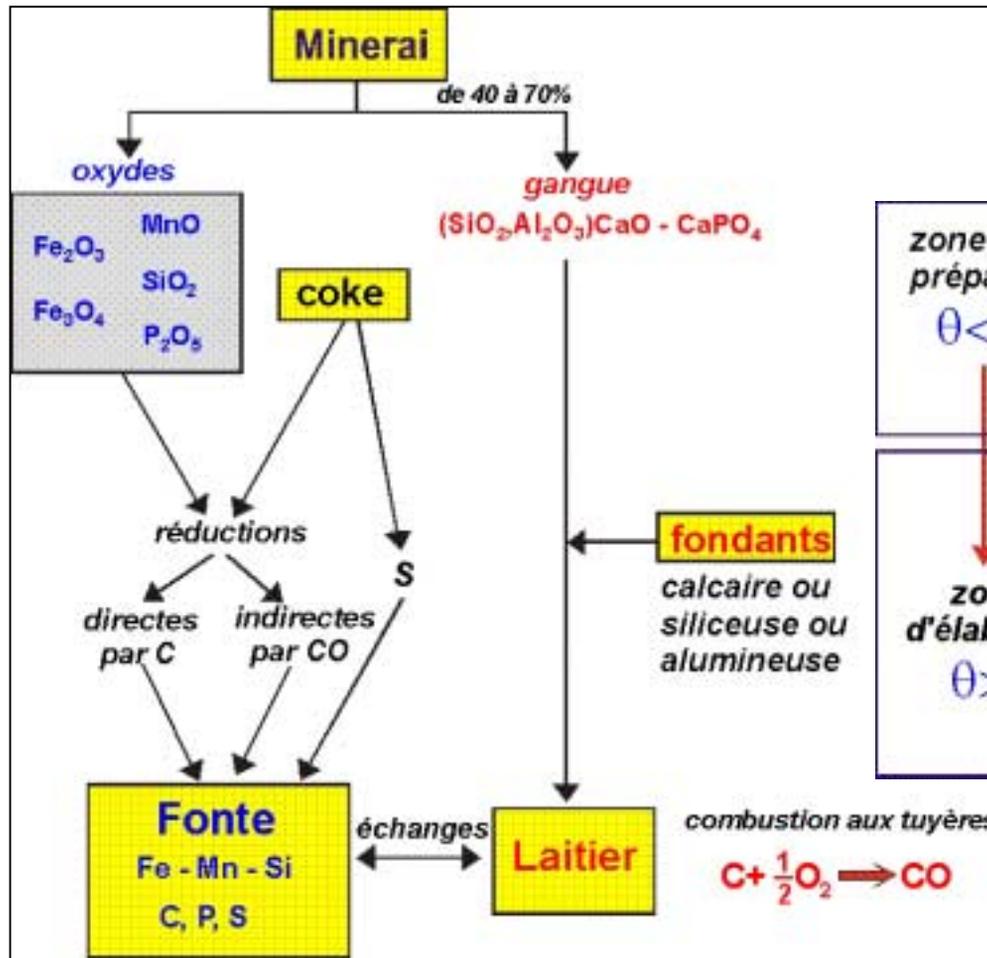


Élimination du soufre

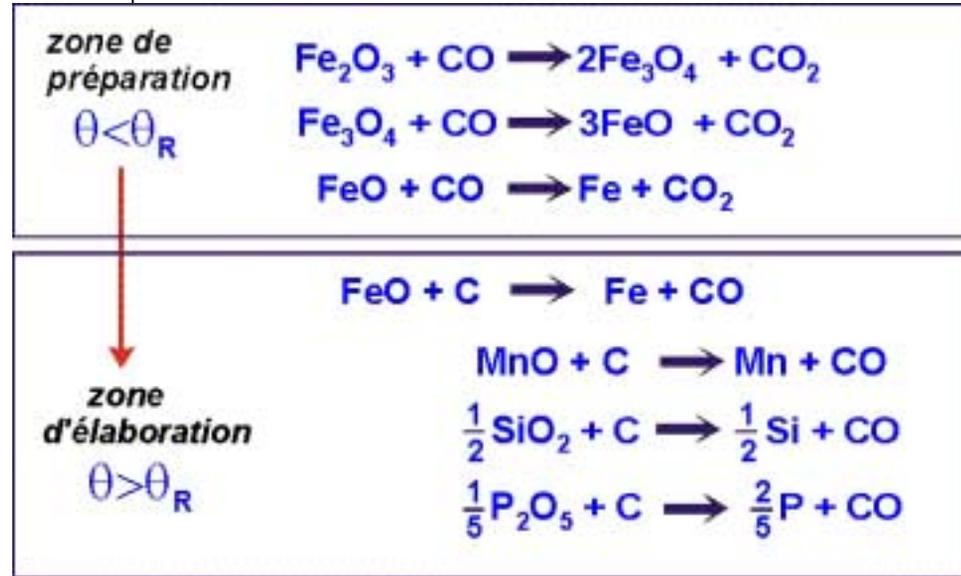
FeS soluble dans la fonte
 ↓
entrée du soufre dans le laitier



Fe₂O₃ : hématite – Fe₃O₄ : magnétite – FeO : wüstite



réduction des principaux oxydes



1790 (GB) : découverte du coke : en chauffant du charbon on élimine le soufre et on obtient du carbone pur... remplacement du charbon de bois (épuisé)

1826 : utilisation du coke en France



haut-fourneau

exemple :

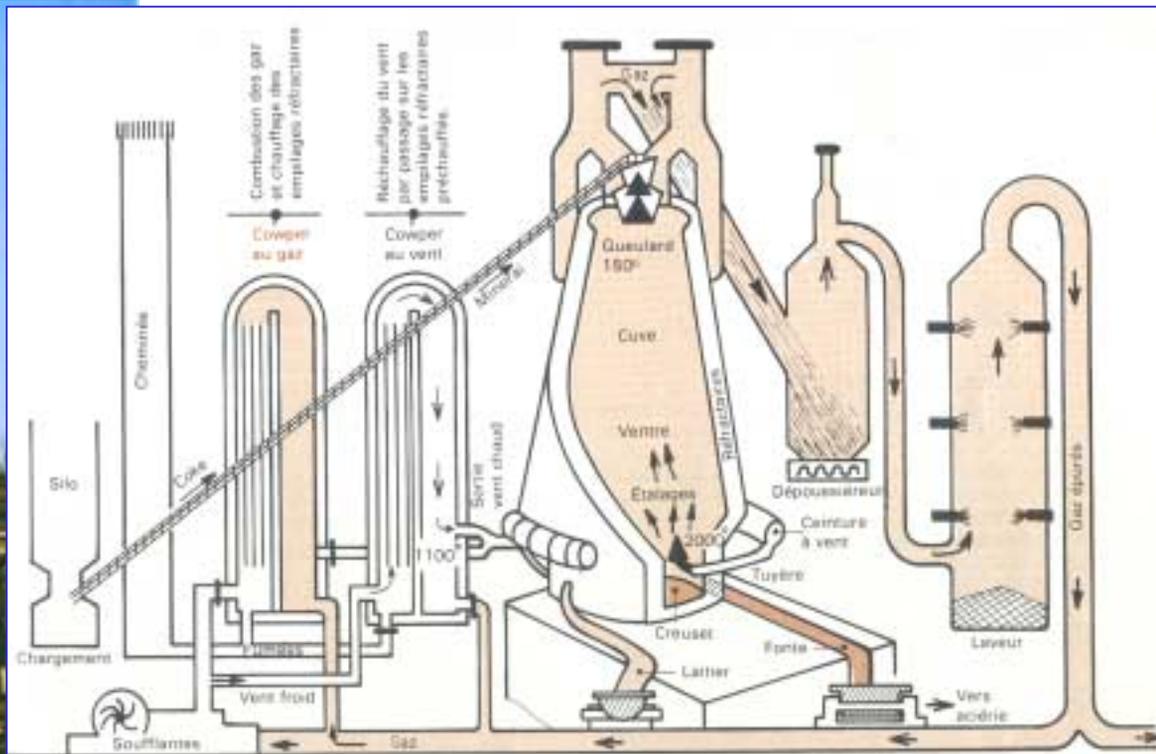
Haut fourneau Solmer :

hauteur : 30m

diamètre creuset : 10m

volume : 2175m³

production : 4300 tonnes/jour



LE HAUT FOURNEAU ET SES INSTALLATIONS ANNEXES (d'après document C.S.S.F.)

Le coke et le minerai aggloméré sont chargés en couches alternées dans le H.F. Le coke après combustion, sous l'effet du vent chaud soufflé aux tuyères, conduit à la fusion de la charge et à la réduction du minerai. Les gaz, récupérés au gueulard sont dépoussiérés puis utilisés pour le préchauffage du vent dans les cowpers dans le service des hauts fourneaux et dans d'autres services pour le chauffage des fours et la production d'énergie électrique.

pour fabriquer une tonne de fonte :

1260 kg d'aggloméré

400 kg de minerai calibré

40 kg de fondant

405 kg de coke

80 kg de fuel

(300 kg de laitier)

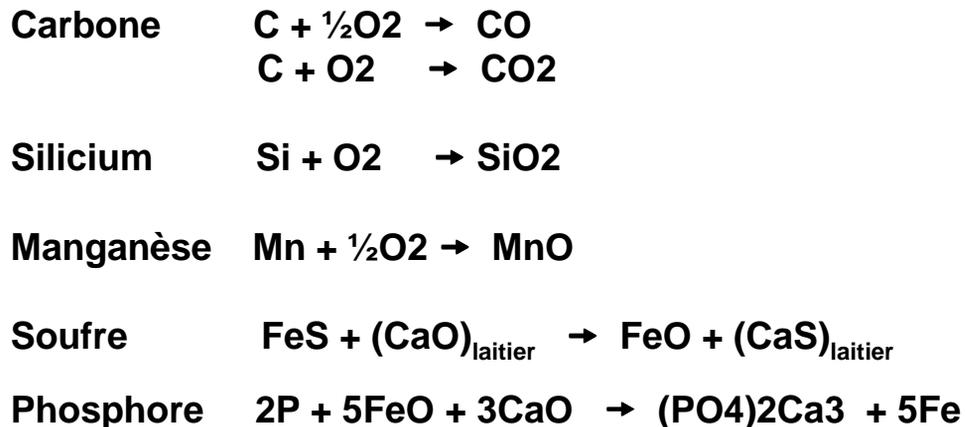
XIXème siècle : invention du convertisseur : élaboration de l'acier à partir de la fonte

	fonte	acier
%C	3 à 4	0,05 à 1,5
%Si	0,5 à 2,5	0 à 0,5
%Mn	1 à 2	0,3 à 0,5
%P	0,1 à 2	<0,05
%S	0,05	<0,05

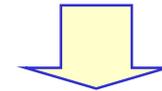
*acier du latin populaire aciarum (pointe, tranchant)
(du latin classique acies)*

fonte \Rightarrow acier : 2 phases

- 1) phase d'oxydation (élimination de C, Si, Mn, P)
- 2) phase de réduction et de désulfuration



$SiO_2, MnO, FeO, CaO, (PO_4)_2Ca_3$

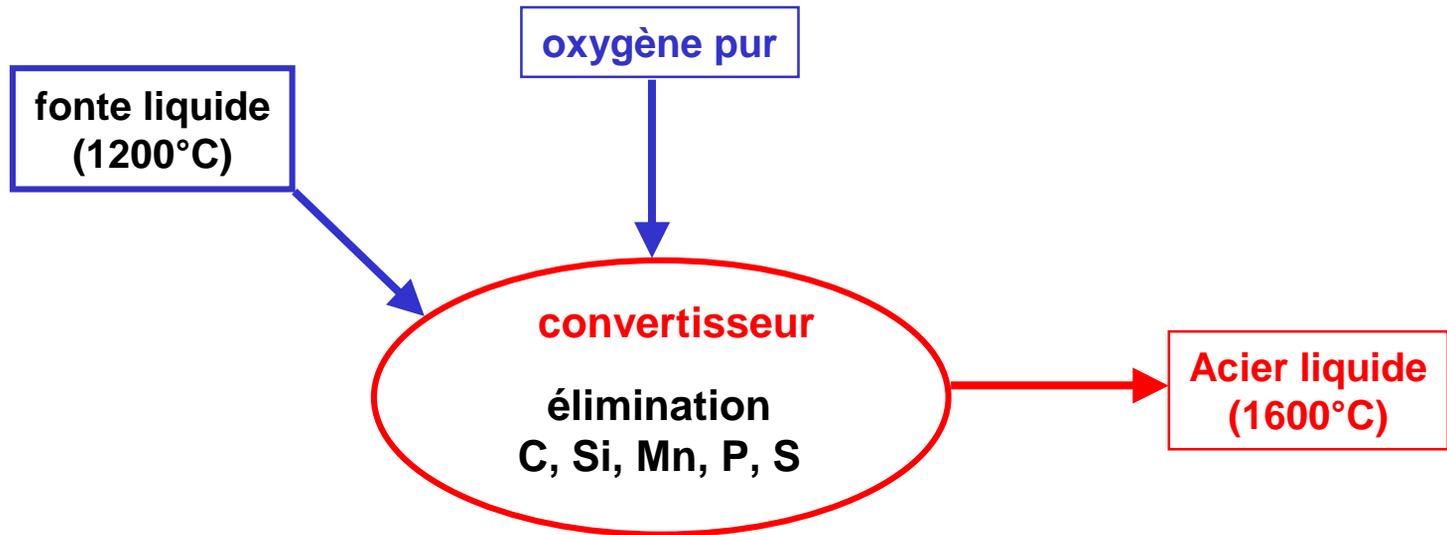


scorie liquide en surface

fonte : aciérie à l'oxygène ferraille : aciérie électrique

avant 1858 : « puddlage » (martelage de loupes de fer à l'état pâteux, dans un four à réverbère, à partir de l'affinage à la flamme de fontes)

Aciéries à l'oxygène

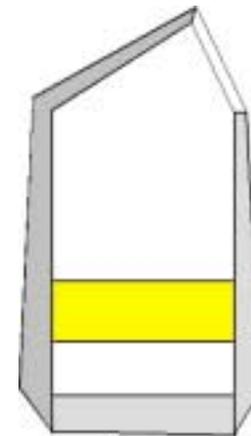


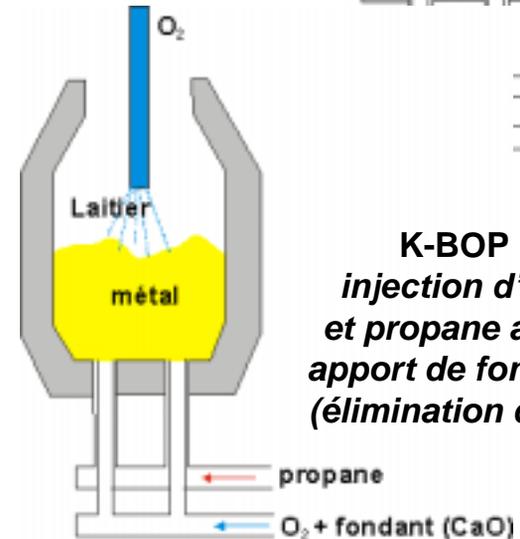
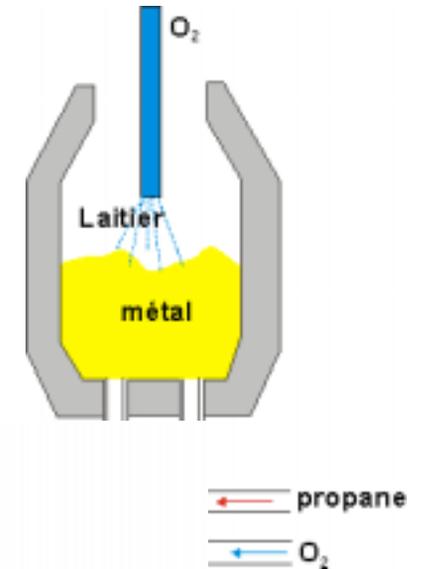
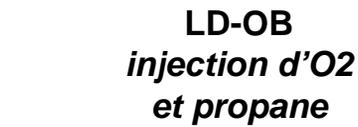
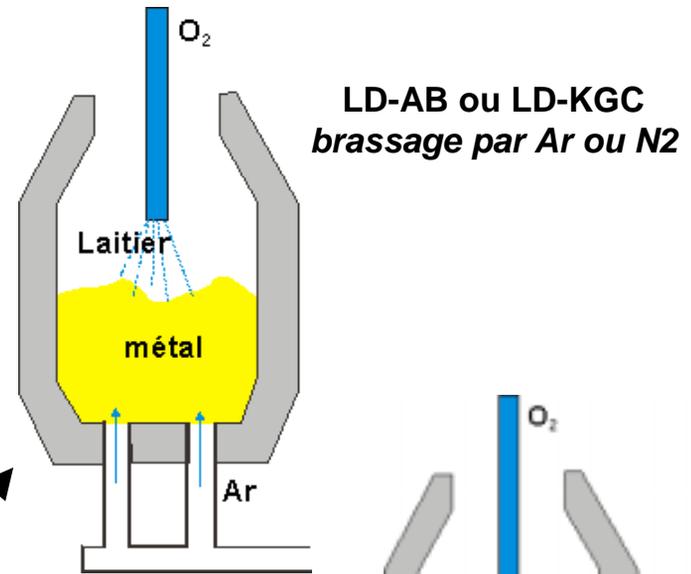
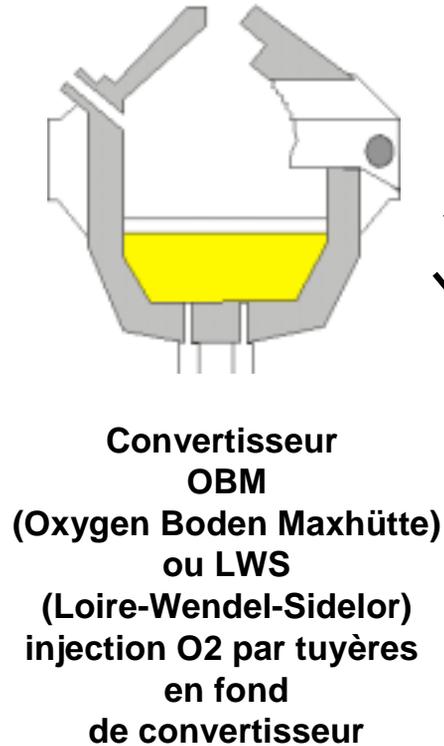
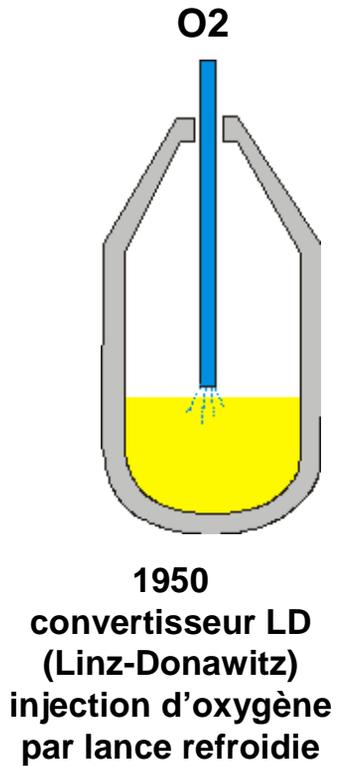
Procédé Bessemer (1858) :

« cornue » chargée de fonte liquide, brassée à l'air (combustion du carbone)
problème de la teneur en P de la fonte (fragilisation de l'acier)

Procédé Thomas (1877)

le convertisseur est tapissé de dolomie (Ca,Mg)CO₃ qui piège le P





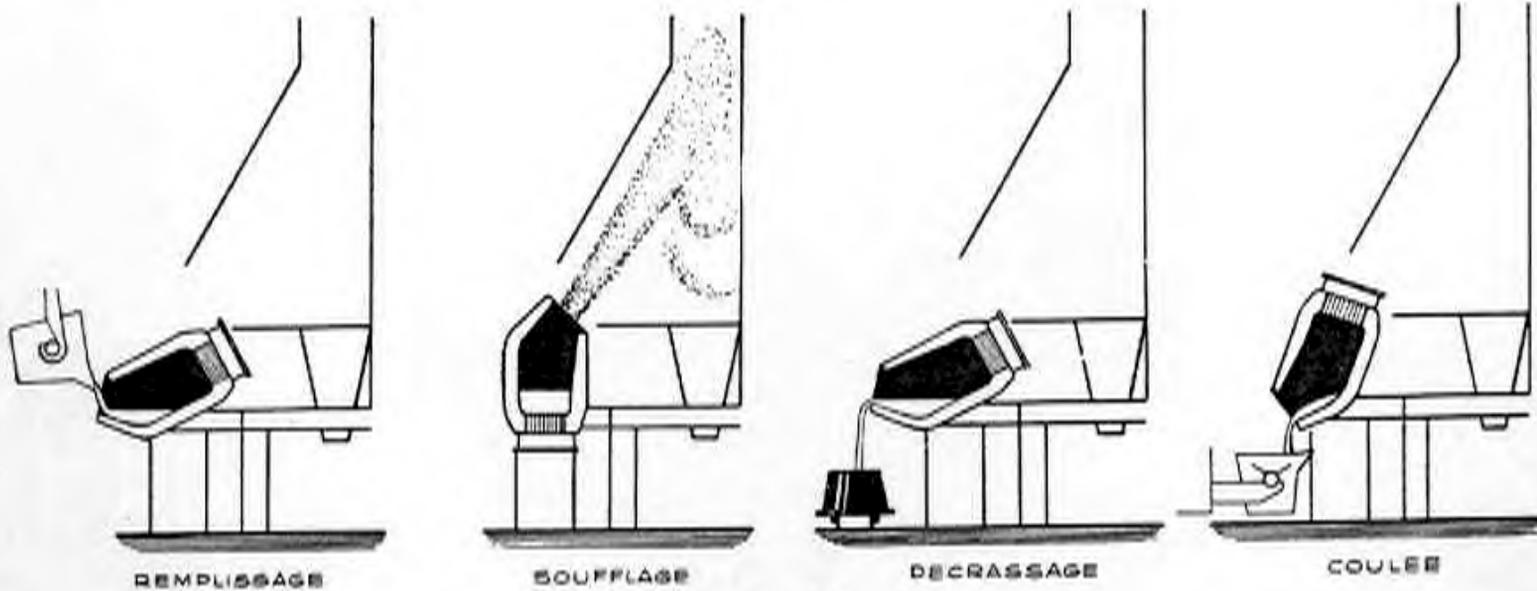


FIG. 5-2

Positions occupées par le convertisseur au cours de l'élaboration.

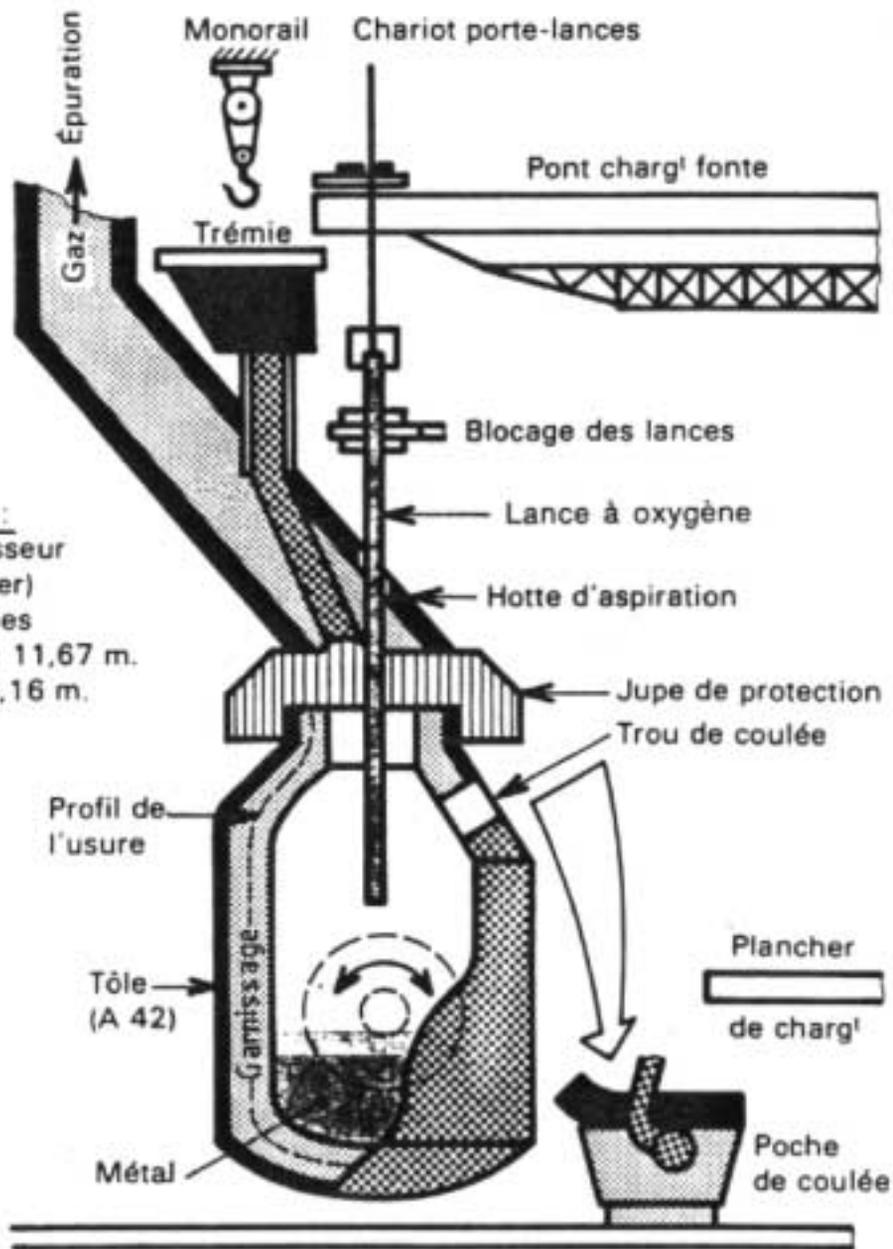
convertisseur Bessemer

coulée de laitier



Convertisseur LD

Exemple :
Convertisseur
(LD Solmer)
280 tonnes
hauteur : 11,67 m.
Ø ext. : 8,16 m.



pour fontes peu phosphoreuses

fonte liquide + ferraille

débit O₂ : 500 à 1000m³/mn



Aciéries électriques

production mondiale d'acier : 700 millions de tonne
production mondiale de minerai de fer : 1000 millions de tonne...

40% de l'acier est récupéré (ferraille) grâce aux aciéries électriques

- fusion par arc électrique
- électrodes de graphite
- 100 à 200 volts
- 50.000 ampères par électrode
- capacité 5 à 250 tonnes



Principales étapes :

-phase 1 : oxydation

Si, Mn, C et P éliminés dans le laitier

-phase 2 : décrassage (alimentation coupée)

élimination du laitier

-phase 3 : réduction

*ajoute de Fe-Si et CaO pour former
un laitier désoxydant*

élaboration sous vide (plus coûteuse) : réduction du taux d'O, N, H

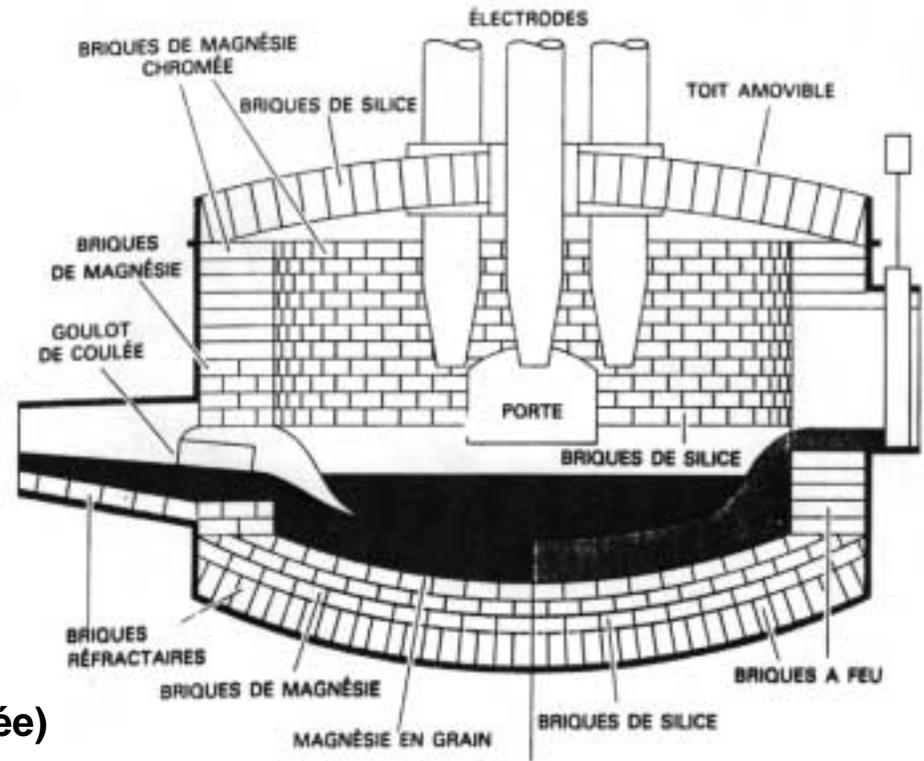
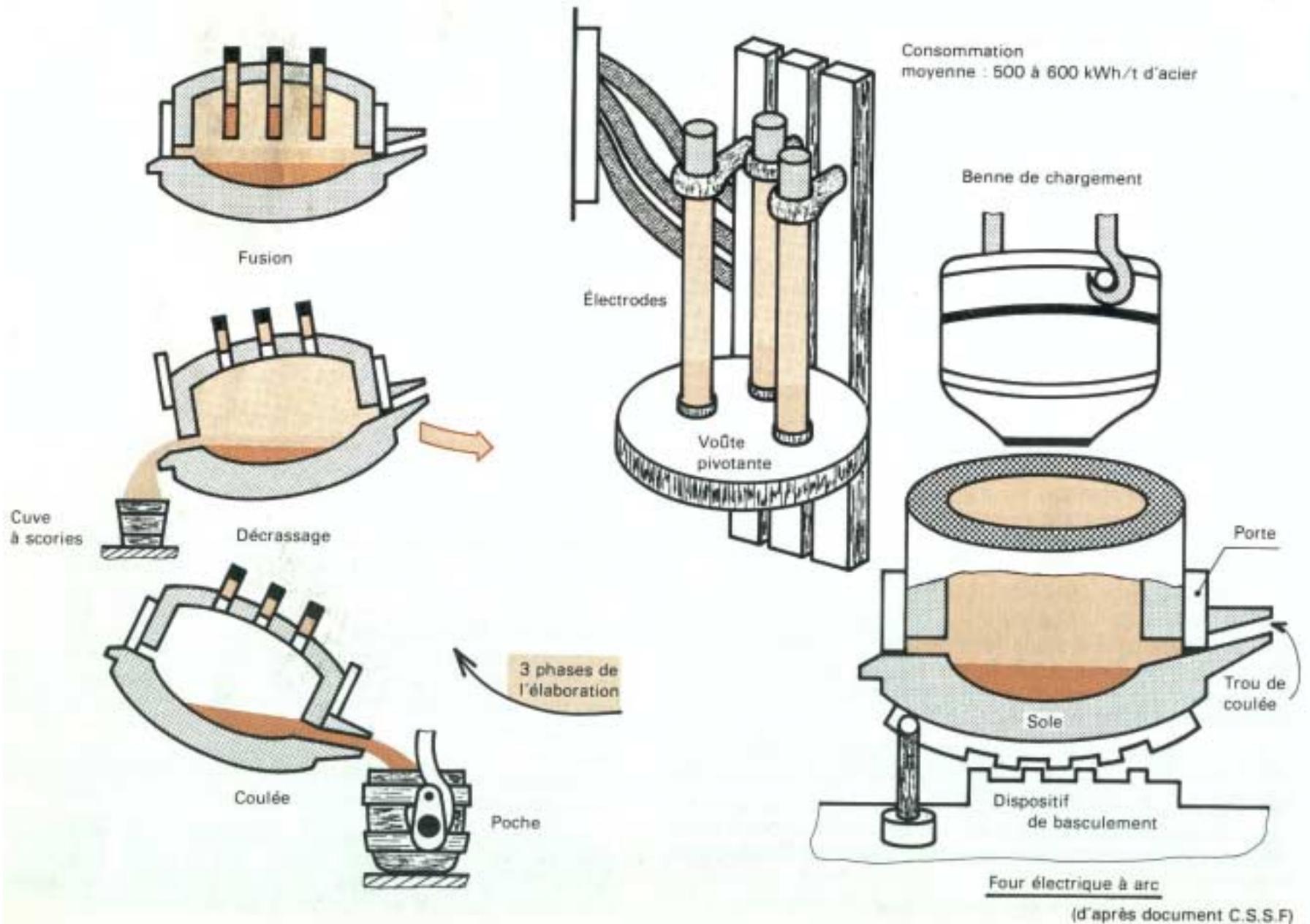


schéma du convertisseur



Acierie électrique : les différentes phases

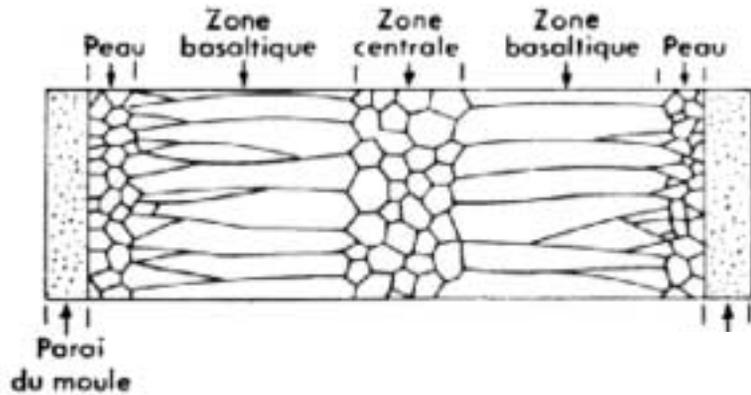


coulée d'acier

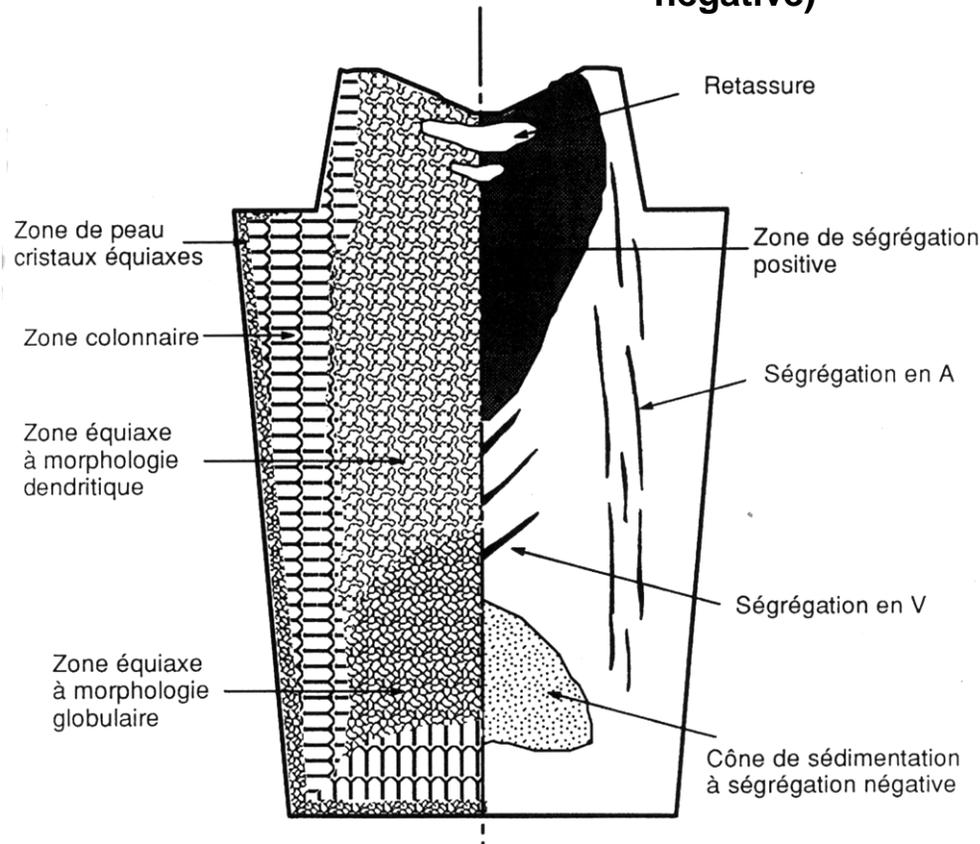


*décrassage d'une aciérie
électrique*

La coulée en lingot



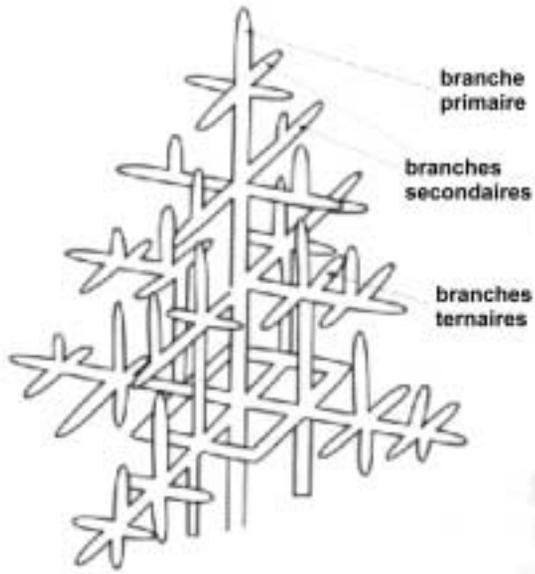
la plus grande densité de la phase solide entraîne les premières phases solides vers le fond, accentuant la teneur en éléments d'additions en haut de lingot (ségrégation positive) et la diminuant vers le bas (ségrégation négative)



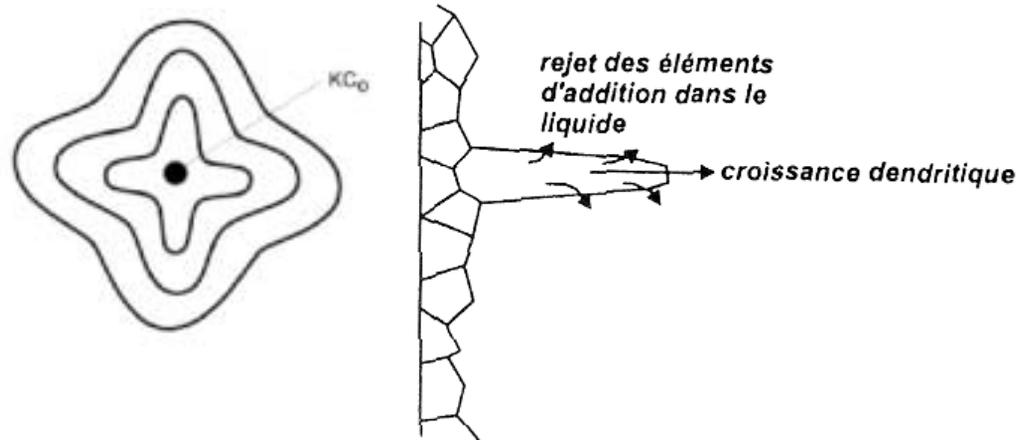
microstructure

ségrégations

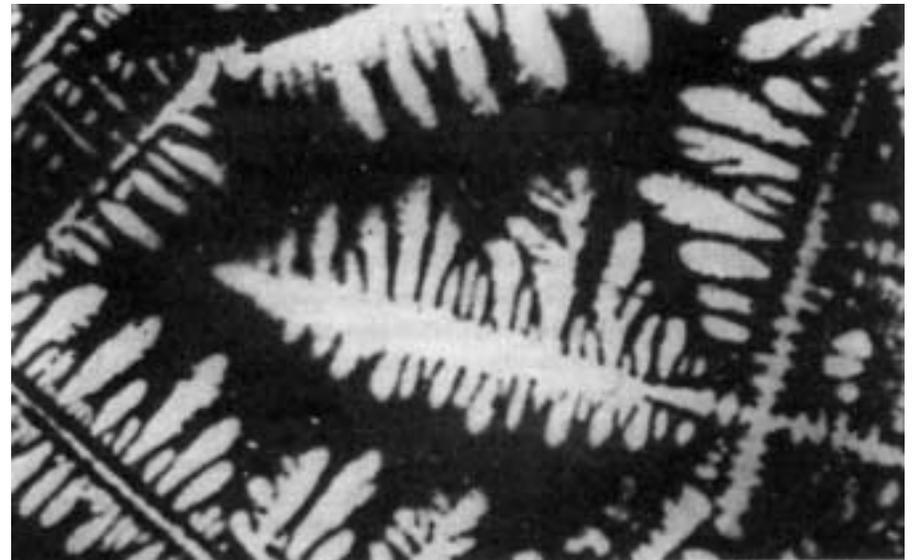
ségrégation dans une dendrite

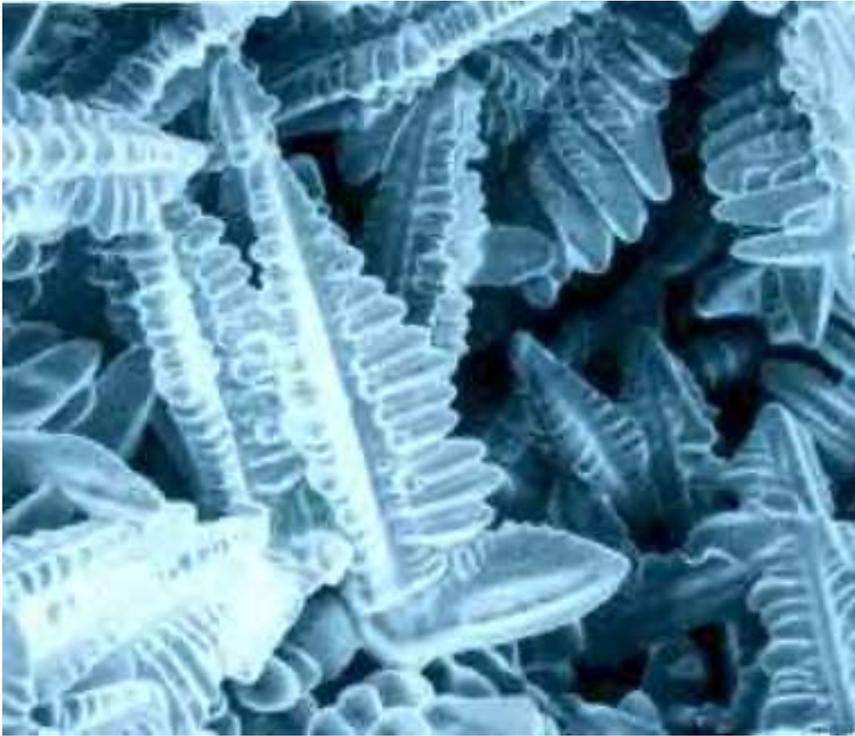


dendrite de solidification



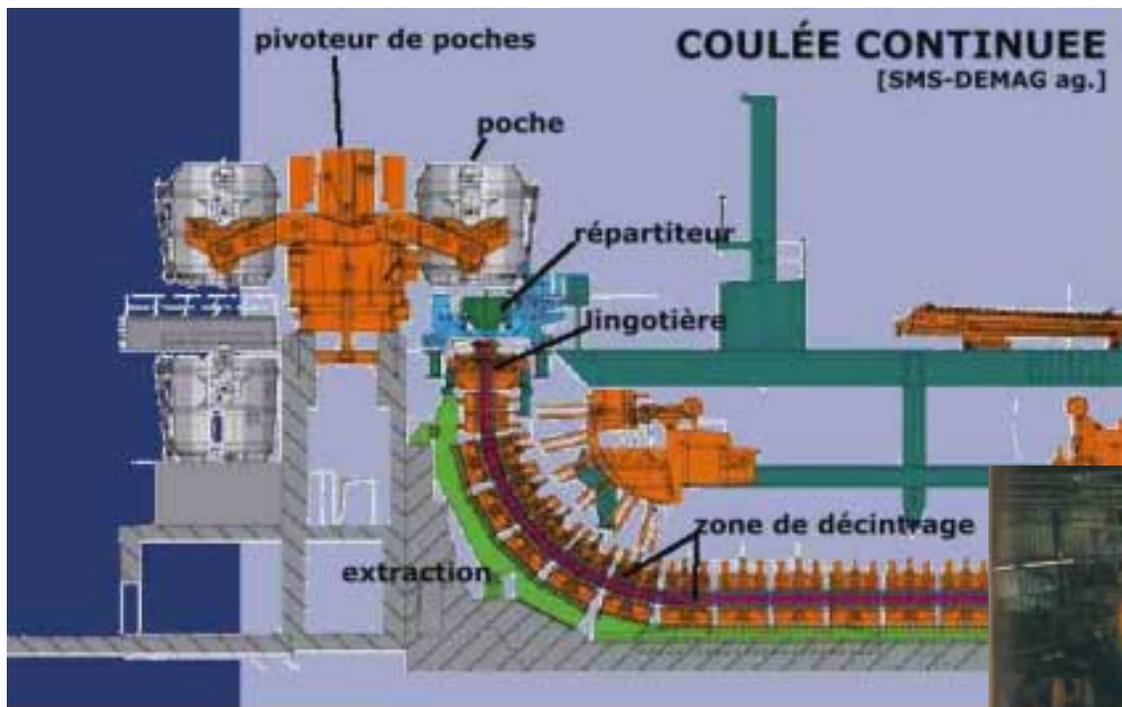
dendrite de solidification dans de l'aluminium





dendrites de solidification

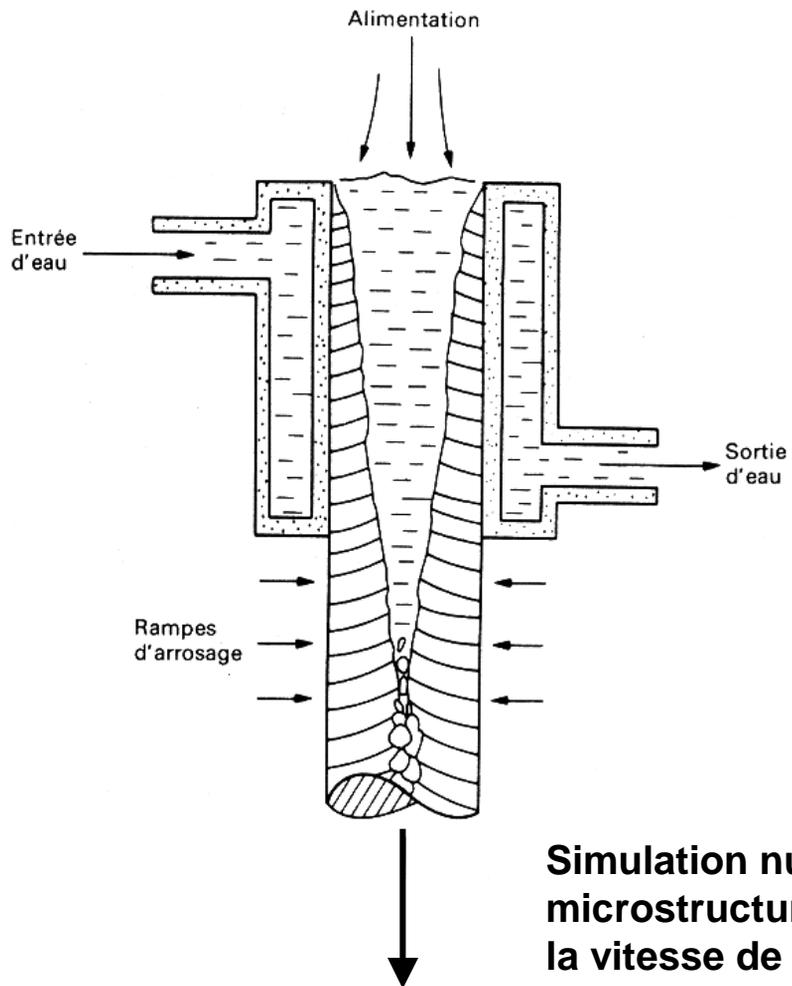




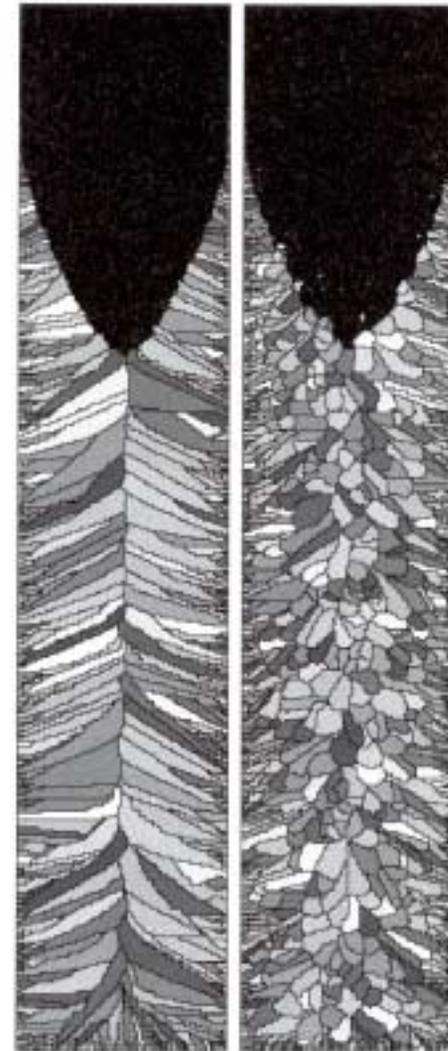
La coulée continue



Microstructure du lingot en coulée continue



Simulation numérique de la microstructure en fonction de la vitesse de tirage

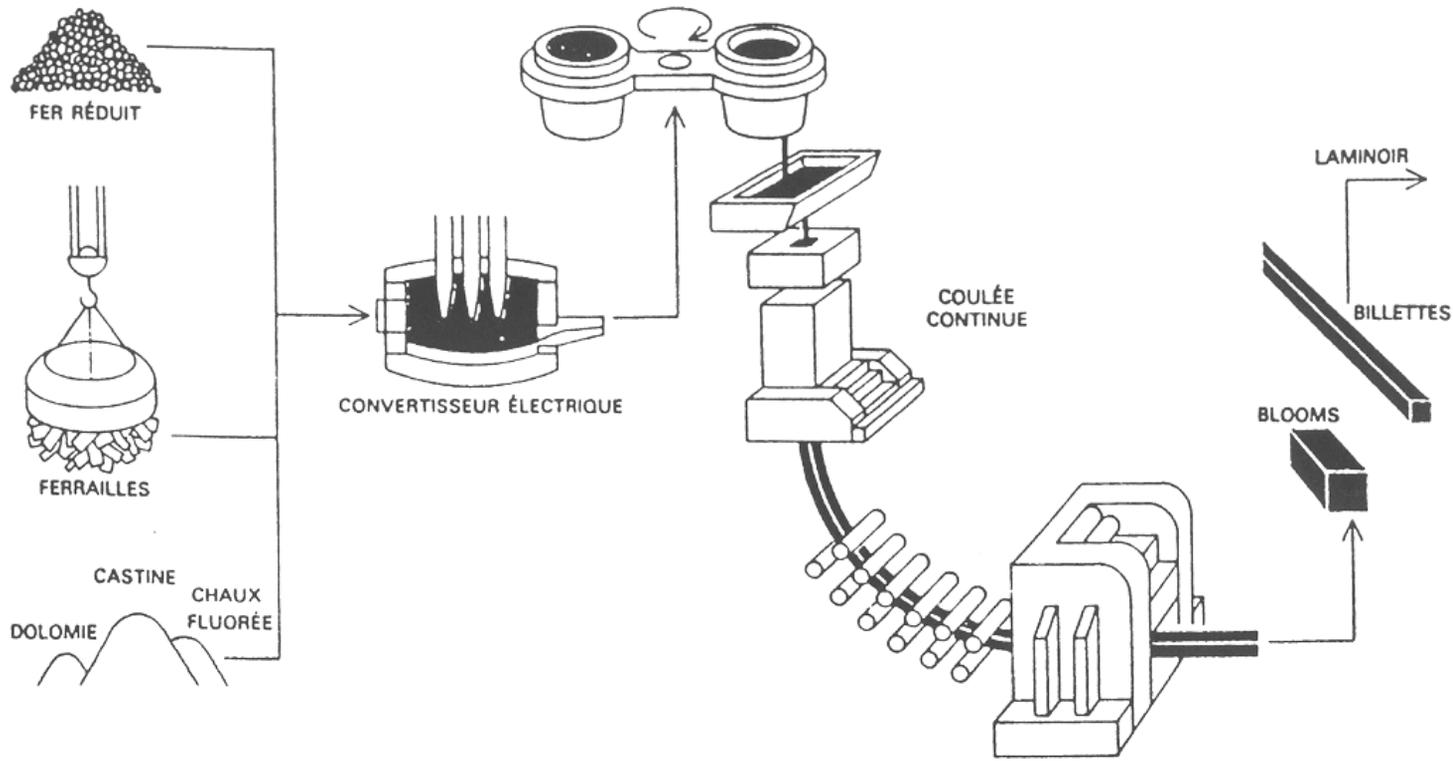


a)

b)

1 mm/s

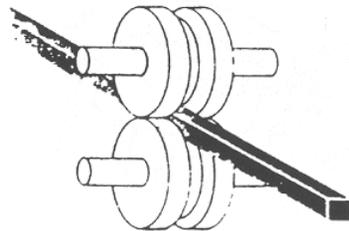
5 mm/s



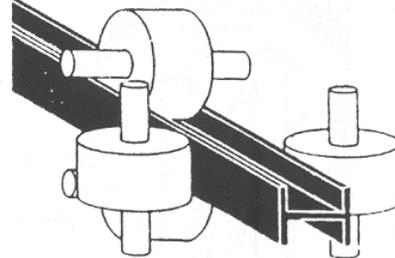
1. L'EXPLOITATION D'UNE MINI-ACIÉRIE n'est pas pénalisée par les étapes préalables de fabrication du fer d'une usine sidérurgique conventionnelle ; la matière première est du métal de récupération, du fondant et (parfois) du fer directement réduit. La ferraille est fondue dans un four électrique, versée dans des poches de coulée et transférée à une machine de coulée continue. L'acier en émerge sous forme

de billettes ou de blooms continus, tronçonnés aux longueurs désirées et envoyés au laminoir où ne sont en général élaborés que quelques produits, parmi lesquels du fil machine, des tiges et des profilés légers pour la construction. Depuis environ dix ans, quelques mini-acières ont élargi leur gamme de produits pour y inclure des articles tels que les tubes, les fers plats, les rubans et les tôles.

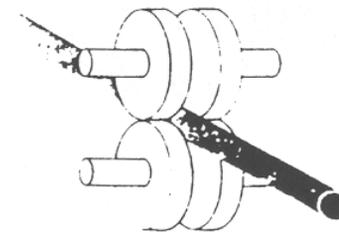
BARRES



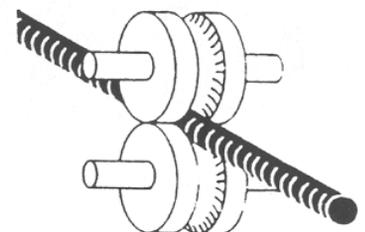
PROFILÉS



TIGES



RONDS À BÉTON

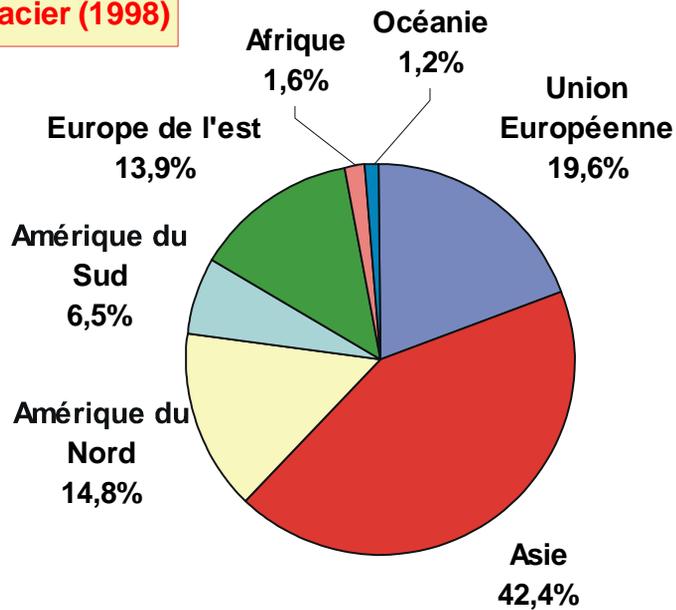


Laminoir et train à fil

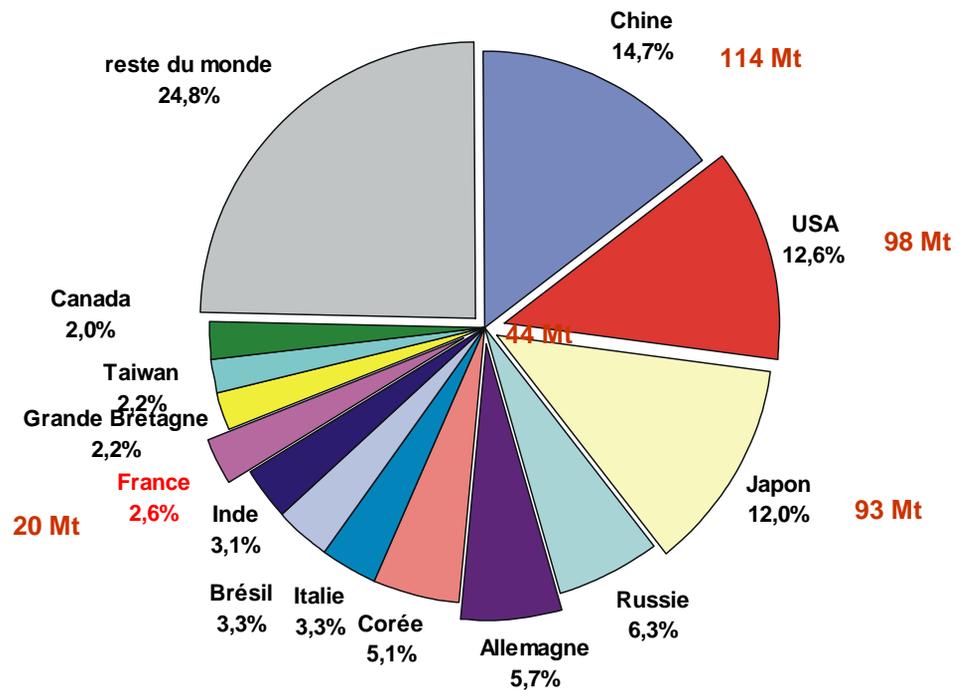


Production d'Acier dans le monde (1998)

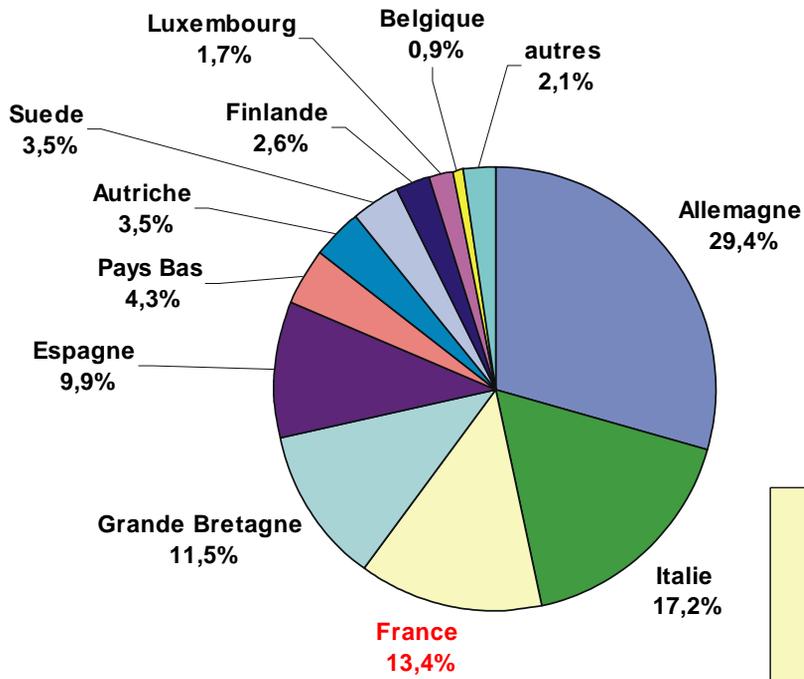
Production d'acier (1998)



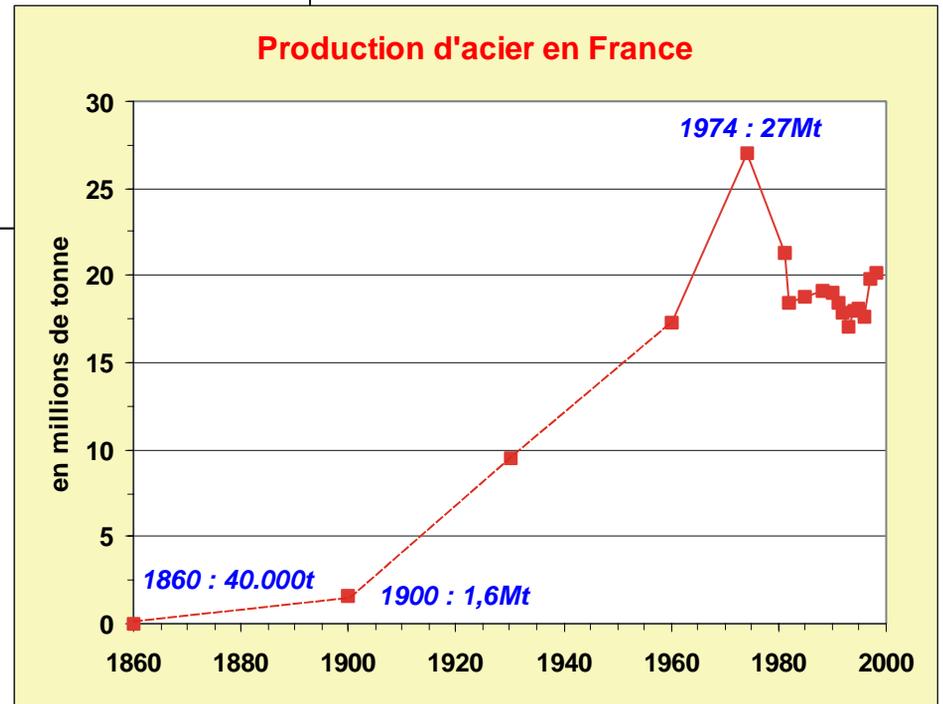
Production mondiale d'acier (1998)
(776 millions de tonnes)



**Production d'acier dans l'Union Européenne
(total 1998 : 150 Mt)**



Evolution de la production française d'acier, de 1960 à 1998



Elaboration de l'aluminium

principal minerai : la bauxite

{	35-60% Al_2O_3
	20-30% Fe_2O_3
	SiO_2 TiO_2 H_2O

*l'alumine est un oxyde très difficile à réduire
l'aluminium était un métal rare et cher...*

1886 : découverte par Héroult (France) et Hall (USA) du procédé électrolytique

le minerai est concassé et broyé

solution de soude : $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$

235 à 250°C 35 à 40 mn



précipitation de l'aluminate au refroidissement



puis calcination



→ alumine anhydre

La fabrication de l'alu en 5 étapes

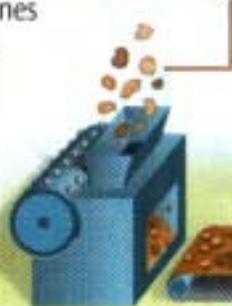
1. Extraction de la bauxite.

La bauxite est le minerai le plus couramment utilisé pour obtenir de l'aluminium. Ce nom vient des Baux de Provence où fut découvert ce minerai. Il en faut environ 4 tonnes pour obtenir 1 tonne d'aluminium. Les gisements de bauxite, souvent à ciel ouvert, se trouvent sous les tropiques pour la plupart.



BAUXITE

La bauxite contient de 40 à 60 % d'oxyde d'aluminium hydraté, mélangé à de la silice et de l'oxyde de fer.



BROYAGE

2. Elaboration de l'alumine : le procédé chimique Bayer.

Après avoir été broyée, la bauxite est mélangée à de la soude à haute température et sous pression. On obtient un liquide qui, une fois épuré et calciné, donne l'alumine (poudre blanche), produit intermédiaire.



FILTRAGE

La production mondiale annuelle d'alumine avoisine les 50 millions de tonnes.



FOUR ROTATIF



ALUMINE

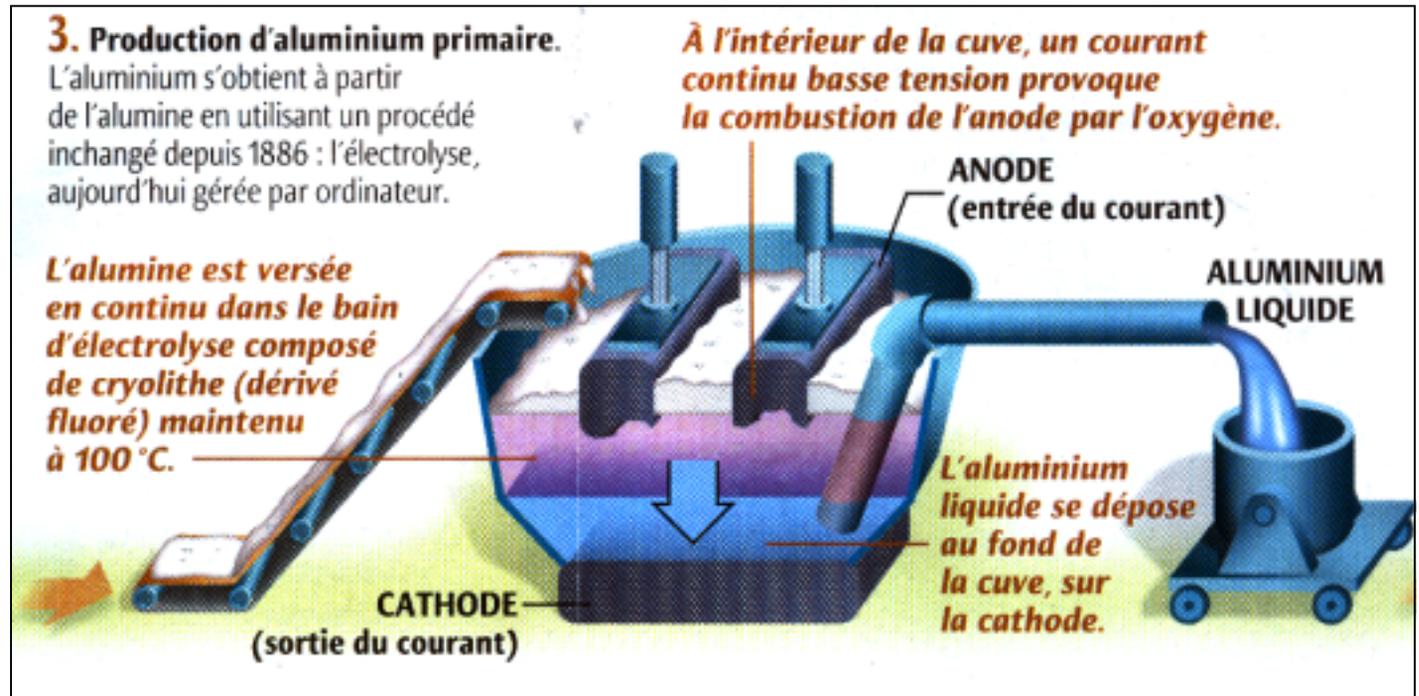
2ème opération : réduire l'alumine pour obtenir le métal

réduction directe impossible

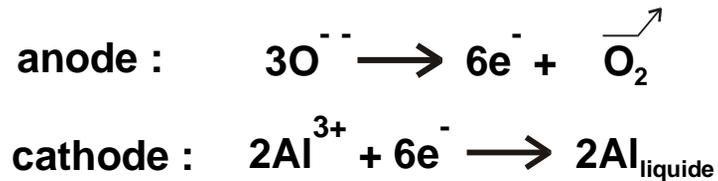
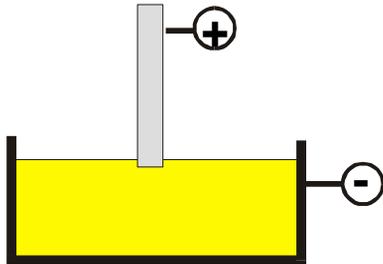
→ *réduction cathodique par électrolyse*

point de fusion de l'alumine : 2040°C

→ *eutectique (T_{fusion} 935°C pour 18,5% alumine)*



4 volts - 150 000 ampères



4. Coulée de l'aluminium liquide.

L'aluminium liquide est siphonné au fur et à mesure. Transporté sur un chariot vers la fonderie, il est déversé dans un four. C'est à ce moment que d'autres métaux peuvent être ajoutés lorsqu'il s'agit de produire des alliages.

Les plaques de laminage servent à la fabrication des tôles pour les avions ou les automobiles.

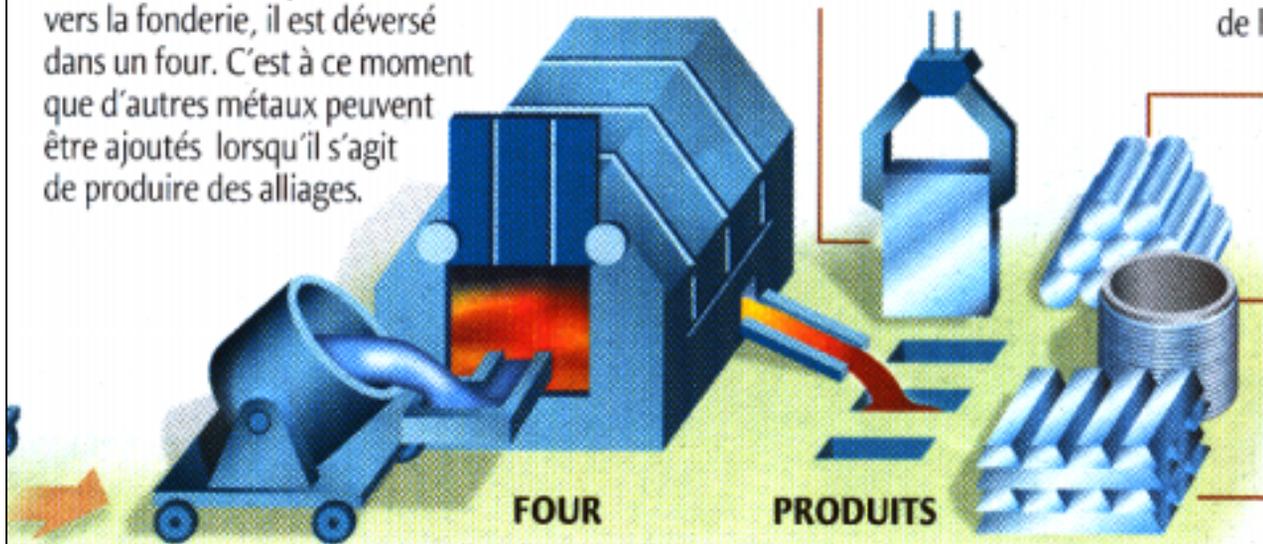
5. Obtention des produits.

L'aluminium sort de la fonderie sous des formes diverses, en fonction de la destination des produits.

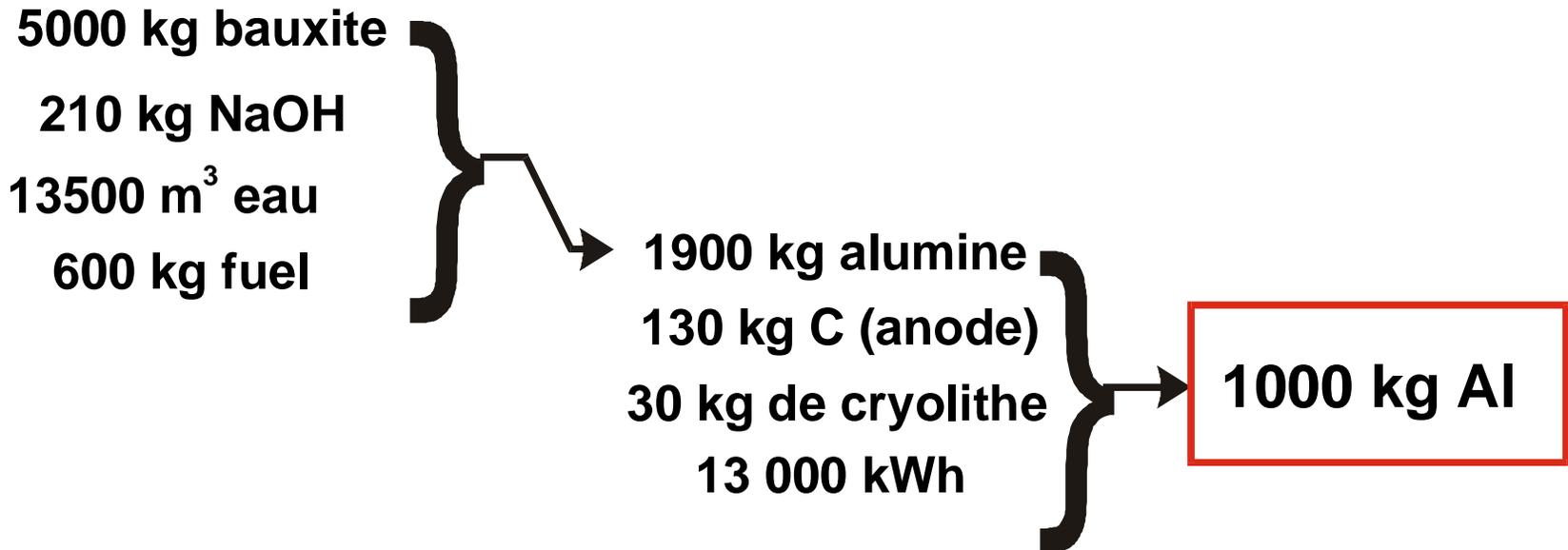
Les billettes cylindriques forment les armatures routières et ferroviaires.

Le fil est dédié aux câbles de distribution d'énergie, aux grillages...

Les lingots s'utilisent pour les pièces de fonderie, comme les blocs moteurs par exemple.



bilan



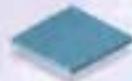
production mondiale d'Al₂O₃ : 37 millions de tonnes (1993)(92% sert pour Al)
réserve mondiale : 36 milliards de tonnes
production mondiale d'Al : 18 millions de tonnes (1990)

Aluminium : production et réserves

La consommation et la production d'aluminium varient en fonction du niveau de vie et des habitudes propres à chaque pays. On peut constater que les réserves de minerais ne se superposent pas de façon systématique avec une activité productrice.



Production d'aluminium primaire dans le monde en millions de tonnes par an



Réserves mondiales de bauxite estimées en millions de tonnes (2000)

