

Jean Philibert
Alain Vignes
Yves Bréchet
Pierre Combrade

**L'USINE
NOUVELLE**

MÉTALLURGIE

Du minerai au matériau

2^e édition

DUNOD

Invar élaboré par *Aperam alloys Imphy*, laminé à chaud puis recuit à 1 050 °C. Microstructure reconstruite à partir d'environ 100 000 orientations cristallographiques mesurées par *Orientation Imaging Microscopy*, OIMTM (diffraction des électrons rétrodiffusés dans un microscope à balayage). Les couleurs, définies dans le triangle stéréographique standard (001 = rouge, 011 = vert et 111 = bleu), indiquent l'orientation du plan {hkl} des grains dans le plan DN-DL : DN, direction normale au plan de laminage ; DL, direction de laminage (grande dimension de 2 000 µm).

Cliché de Thierry Baudin. CNRS. Université Paris-Sud. Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay. Laboratoire de Physico-Chimie de l'État Solide.

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>		<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	---	--

Nouvelle Présentation 2013

© Dunod, Paris, 2002

© Masson, Paris, pour l'édition de 1998

ISBN 978-2-10-059754-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Le succès rencontré par cet ouvrage a incité l'éditeur à en publier une nouvelle édition. La Métallurgie, sous tous ses aspects, reste toujours au premier plan de l'actualité en Science des Matériaux. Même l'importance considérable prise par les matériaux fonctionnels : céramiques, semi-conducteurs, films minces, matériaux nanostructurés... n'occulte pas la place éminente de la métallurgie. En effet, la quasi-totalité des aspects traités dans cet ouvrage se retrouve dans les opérations d'élaboration et dans les propriétés en service des composants électroniques et opto-électroniques, des senseurs et actionneurs, etc., parfois dans l'ignorance ou à la surprise de leurs concepteurs. Comme le soulignent récemment deux professeurs de renom du Département de Science des Matériaux du MIT, « les applications fonctionnelles exigent inévitablement de solides connaissances des *concepts traditionnels de la métallurgie* et de la science des matériaux ».

Pour cette nouvelle édition, les auteurs se sont efforcés de corriger les erreurs matérielles qui avaient échappé à leur attention, et de compléter ici ou là l'exposé pour combler quelques omissions ou insister sur des développements récents promis à un bel avenir. Il est apparu particulièrement important d'illustrer ainsi le caractère vivant et évolutif de la discipline : questions ouvertes ou controversées, nouvelles méthodes d'investigation, nouvelles approches de modélisation. L'étudiant doit en effet être sensibilisé au fait que le champ reste ouvert et attend des contributions nouvelles. La modélisation des transformations structurales a connu depuis quelques années des succès remarquables. Aussi avons-nous consacré quelques pages aux principales méthodes de simulation utilisées dans ce domaine. La quatrième partie notamment – Métallurgie mécanique – a bénéficié de plusieurs développements d'importance pratique pour l'ingénieur métallurgiste. La bibliographie a été complétée par des ouvrages parus depuis la première édition, et qui témoignent de la vitalité de la discipline au niveau international. En outre, à la demande de l'éditeur, nous avons ajouté en fin de chaque partie un choix de questions et d'exercices de niveaux de difficulté variés, avec de brèves réponses, les solutions détaillées et des compléments au cours se trouvant sur le site WEB de l'éditeur.

Nous espérons qu'ainsi révisé, cet ouvrage continuera à rendre service à la communauté francophone.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leurs plus sincères remerciements à tous ceux, industriels, enseignants et chercheurs, qui leur ont communiqué des informations et les ont autorisés à reproduire ici leurs documents ainsi qu'à tous les collègues qui ont accepté par des discussions et des relectures de les aider dans la rédaction de cet ouvrage.

Nous tenons à remercier plus particulièrement messieurs P.V. Riboud, J.-M. Steiler et J.-H. Schmitt de l'IRSID, J.-F. Wadier, M. Leroy et J. Courbon du centre de recherches de Voreppe de la S^{té} Péchiney, B. Champin du centre de recherches de la S^{té} Cezus, J.-C. Muratet et P.-H. Galvin de la S^{té} Péchiney-Électrométallurgie, G. Henry, les professeurs F. Gesmundo, R. Pelloux, A. Pineau, D. François, M. Gupta ainsi que les collègues du laboratoire de métallurgie structurale de l'université de Paris-Sud Orsay spécialement L. Priester, M. Aucouturier, R. Penelle, C. Servant, E. Jollès. Nos remerciements vont également à mesdames F. Nicol, B. Dubois, M. Adrien et Y. Potier pour leur travail sur le manuscrit, ainsi qu'à madame M.J. Matejewski pour la réalisation d'une grande partie de l'illustration.

Remerciements pour la seconde édition

Nous tenons à remercier les nombreux collègues qui nous ont fait part de leurs remarques et suggestions, spécialement Thierry Baudin, Olivier Hardouin Duparc, Jacques Cazaux, Mathieu Kandel, Philippe Maugis, Daniel Monceau, Frank Montheillet, Richard Penelle, Claude Perot, André Pineau, Denis Solas, Michel Suéry.

Nous remercions enfin les Éditions Dunod pour l'intérêt qu'elles ont pris à cet ouvrage et pour le soin apporté à cette nouvelle édition.

Les auteurs

Redigé avec le concours du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

Table des matières

AVANT-PROPOS	III
REMERCIEMENTS	V
REMERCIEMENTS POUR LA SECONDE ÉDITION	V

PARTIE 1

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 • LES PROCÉDÉS INDUSTRIELS D'ÉLABORATION DES MÉTAUX ET ALLIAGES	6
1. Introduction	6
2. Élaboration de l'acier (Chapitres I.9. et I.10.)	9
3. Élaboration de l'aluminium (Chapitre I.11.)	11
4. Élaboration du nickel (Chapitre I.12.)	11
5. Élaboration du cuivre (Chapitre I.13.)	14
6. Élaboration du zinc (Chapitre I.14.)	15
7. Élaboration du titane et du zirconium (Chapitre I.15.)	16
8. Les opérations unitaires et les transformations chimiques mises en jeu	18

CHAPITRE 2 • LES OPÉRATIONS UNITAIRES	21
1. Opérations de séparation « solide/solide » et « solide/fluide »	22
2. Opérations de séparation des constituants d'une phase fluide	24
3. Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en pyroméallurgie	26
4. Les opérations unitaires chimiques et les réacteurs en hydroméallurgie	38
CHAPITRE 3 • THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS PYROMÉTALLURGIQUES (I) : TRANSFORMATION DE PARTICULES SOLIDES	40
1. Données thermodynamiques sur les réactions de formation des oxydes, sulfures, chlorures	40
2. Réduction des oxydes	46
3. Grillage des sulfures	54
4. Chloruration des oxydes	57
CHAPITRE 4 • THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS PYROMÉTALLURGIQUES (II) : TRANSFORMATIONS EN PHASE LIQUIDE	60
1. Réactions de réduction d'oxydes à l'état liquide et d'affinage de métal ou de matte liquide	60
2. Les réactions de réduction d'oxydes par carbothermie	64
3. Réactions de conversion	64
4. Réactions métal-laitier et matte-laitier	72
5. Réactions de désoxydation	78
6. Thermodynamique des solutions liquides métalliques	79
7. Thermodynamique des mattes	83
8. Thermodynamique des laitiers	84
9. Application : Calcul du taux de désulfuration de l'acier	88
10. Application : décarburation de la fonte	89
11. Réactions de dégazage	90
CHAPITRE 5 • THERMODYNAMIQUE DES TRANSFORMATIONS HYDROMÉTALLURGIQUES	97
1. Les réactions de l'hydroméallurgie	98
2. Bases thermodynamiques	102
CHAPITRE 6 • CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS (I) DE PARTICULES SOLIDES	107
1. Cinétique des transformations de particules solides	108
2. Cinétique des opérations de précipitation	122
CHAPITRE 7 • CINÉTIQUE DES TRANSFORMATIONS (II) : TRAITEMENT DU MÉTAL LIQUIDE	124
1. Cinétique des réactions d'oxydation directe	124
2. Cinétique des réactions métal-laitier	127
3. Cinétique des opérations de dégazage	130

CHAPITRE 8 • BASES THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES DES OPÉRATIONS ÉLECTROMÉTALLURGIQUES	133
1. Introduction - loi de Faraday	133
2. Bases fondamentales des procédés électrométallurgiques	136
3. Électrolyse en solution aqueuse	142
4. L'électroraffinage	146
5. L'électrolyse ignée ou en sels fondus	148
CHAPITRE 9 • LE HAUT FOURNEAU : L'ÉLABORATION DE LA FONTE	150
1. Les filières d'élaboration du métal primaire	150
2. Description du haut-fourneau et de son fonctionnement	152
3. Les phénomènes mis en jeu et les processus élémentaires	156
4. Modélisation et conduite du haut-fourneau	163
CHAPITRE 10 • L'ÉLABORATION DE L'ACIER À PARTIR DE FONTE	172
1. Les étapes de l'affinage et les modes de conversion	172
2. Réactions chimiques mises en jeu	175
3. Cinétique de la décarburation	182
4. Calcul des enfournements	183
5. Les opérations de « métallurgie secondaire »	186
CHAPITRE 11 • L'ÉLABORATION DE L'ALUMINIUM	187
1. Extraction de l'alumine de la bauxite par le procédé Bayer	187
2. Électrolyse de l'alumine	190
3. Métallurgie secondaire/traitement du métal liquide	202
CHAPITRE 12 • L'ÉLABORATION DU NICKEL	204
1. Pyrométallurgie des minerais sulfurés	206
2. Pyrométallurgie des minerais oxydés	208
3. Pyrométallurgie de la matte de nickel	210
4. Électrolyse de la matte de nickel	211
5. Hydro-électrométallurgie de la matte de nickel avec purification par extraction par solvants	212
6. Hydrométallurgie des minerais sulfurés	213
7. Pyrométallurgie de mattes riches en nickel. Procédé nickel-carbonyle	215
CHAPITRE 13 • L'ÉLABORATION DU CUIVRE	218
1. Traitement des minerais sulfurés	219
2. Traitement des minerais oxydés	224

CHAPITRE 14 • L'ÉLABORATION DU ZINC	225
1. Pyrométallurgie	225
2. Hydro-électrométallurgie	229
CHAPITRE 15 • ÉLABORATION DU TITANE ET DU ZIRCONIUM	233
1. Présentation générale	233
2. Analyse des opérations unitaires	234
3. Métallurgie secondaire	239
CHAPITRE 16 • L'ÉLABORATION DU MAGNÉSIIUM	240
1. Le procédé électrolytique	241
2. Pyrométallurgie de la magnésie	243

PARTIE 2

MÉTALLURGIE PHYSIQUE

CHAPITRE 1 • COHÉSION, STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	251
1. La liaison chimique dans les solides	251
2. Propriétés liées à la liaison chimique	258
3. Organisation atomique et cristallinité	264
4. Structure électronique des métaux	274
5. Propriétés magnétiques	282
CHAPITRE 2 • STRUCTURES CRISTALLINES	290
1. Généralités	290
2. Structure cristalline des corps simples	291
3. Les solutions solides	298
4. Les solutions solides ordonnées	314
5. Les composés intermédiaires	320
CHAPITRE 3 • ÉQUILIBRES THERMODYNAMIQUES ET DIAGRAMMES DE PHASE	332
1. Introduction	332
2. Conditions de l'équilibre	333
3. Détermination des diagrammes de phase	341

4. Modèles thermodynamiques	344
5. Applications à quelques équilibres	347
6. Détermination expérimentale des grandeurs thermodynamiques	353
7. Modèles statistiques	354
CHAPITRE 4 • LES DÉFAUTS PONCTUELS	363
1. Introduction	363
2. Les défauts atomiques ponctuels	364
3. Création de défauts ponctuels	370
4. Étude expérimentale des défauts ponctuels	370
5. Irradiation	376
6. Atomes étrangers	386
7. Défauts ponctuels dans les composés	389
CHAPITRE 5 • LA DIFFUSION	392
1. Introduction	392
2. Sauts atomiques et coefficient de diffusion	394
3. Mécanismes élémentaires de la diffusion	399
4. Autodiffusion par lacunes	402
5. Diffusion dans les alliages et interdiffusion	404
6. Les équations de la diffusion et leurs solutions	412
7. Courts-circuits de diffusion	418
8. Diffusion forcée	422
9. Le frittage	425
10. Annexe : Quelques ordres de grandeur	430
CHAPITRE 6 • DISLOCATIONS ET DÉFAUTS D'EMPILEMENT	432
1. Défauts linéaires : les dislocations	432
2. Défauts plans : défauts d'empilement et dislocations imparfaites	469
3. Rôle chimique des dislocations et des défauts d'empilement	479
CHAPITRE 7 • SURFACES ET INTERFACES	482
Introduction	482
1. Première partie : les surfaces	482
2. Deuxième partie : interfaces solide/solide, joints de grains	490

PARTIE 3**TRANSFORMATIONS STRUCTURALES**

CHAPITRE 1 • INTRODUCTION AUX CHANGEMENTS DE PHASE	511
1. Introduction	511
2. Aspects thermodynamiques	513
3. Aspects cristallographiques	519
4. Aspects morphologiques	522
5. Aspects cinétiques	525
6. Théorie classique de la germination	529
7. Classification des transformations structurales	536
8. Méthodes expérimentales d'étude des cinétiques	540
ANNEXE Conditions aux interfaces	545
CHAPITRE 2 • LA SOLIDIFICATION DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES	549
1. Introduction	549
2. Étude expérimentale des diagrammes de phase solide/liquide	549
3. Interprétation thermodynamique	560
4. Cinétique de la solidification	563
5. Coulée des métaux	580
6. Solidification et soudage	582
CHAPITRE 3 • TRANSFORMATIONS POLYMORPHIQUES ET TRANSFORMATIONS ORDRE-DÉSORDRE	594
1. Transformations allotropiques des corps purs	594
2. Influence des éléments d'addition sur les transformations allotropiques	596
3. Influence de l'hydrogène	604
4. Transformations polymorphiques des composés	607
5. Transformations ordre-désordre	609
CHAPITRE 4 • LA PRÉCIPITATION DANS LES SOLUTIONS SOLIDES MÉTALLIQUES	615
1. Étude générale des phénomènes de précipitation	615
2. Cristallographie et morphologie des précipités	627
3. Réactions discontinues ou cellulaires	633
4. Localisation des précipités	642

5. Dissolution des précipités	646
6. Formation de bulles gazeuses et de cavités	647
7. Relations d'orientation dans les alliages Fe-C	651
CHAPITRE 5 • TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUES ET BAINITIQUES	652
1. La martensite des aciers	653
2. Généralité des transformations martensitiques	656
3. La transformation allotropique du cobalt	660
4. Aciers et alliages ferreux	661
5. Cristallographie de la transformation	664
6. Thermodynamique de la transformation	667
7. Mémoire mécanique, alliages à mémoire de forme	673
8. Germination de la martensite	675
9. Les transformations bainitiques	676
CHAPITRE 6 • RESTAURATION ET RECRISTALLISATION	681
1. Introduction	681
2. La restauration	683
3. La recristallisation	692
4. Croissance des grains	701
5. Croissance anormale (ou exagérée)	704
6. Effet d'une dispersion de particules	705
7. Textures de recristallisation	708
8. Restauration et recristallisation dynamiques	711
9. Méthodes de simulation de la recristallisation	712
CHAPITRE 7 • LES TRAITEMENTS THERMIQUES DES ALLIAGES INDUSTRIELS	714
1. Diagrammes de transformations	714
2. Les catégories de traitements thermiques	718
3. Traitements thermiques des aciers	724
4. Superalliages	732
5. Traitements thermiques des alliages légers	733
6. Traitements thermiques des alliages de titane	737
7. Traitements de surface	740

PARTIE 4**MÉTALLURGIE MÉCANIQUE**

CHAPITRE 1 • GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉFORMATION PLASTIQUE	747
1. Les courbes de déformation	747
2. Description phénoménologique de la plasticité	752
3. De l'éprouvette à la pièce : les sollicitations multiaxiales	755
4. Classification des mécanismes de déformation	759
CHAPITRE 2 • DÉFORMATION À FROID ET MÉCANISMES DE DURCISSEMENT	761
1. Les mécanismes de déformation	761
2. La limite d'élasticité des métaux et alliages	777
3. L'écroutissage des métaux et alliages	789
4. Les instabilités plastiques	795
CHAPITRE 3 • DÉFORMATION À CHAUD	799
1. Les mécanismes spécifiques de la déformation à chaud	799
2. L'essai de fluage	802
3. Modélisation des lois de déformation à chaud	805
4. Superplasticité	807
5. Conclusions	808
CHAPITRE 4 • APPLICATIONS DE LA PLASTICITÉ	809
1. La mise en forme des alliages à l'état solide	809
2. Quelques situations industrielles	824
3. Conclusions	835
CHAPITRE 5 • ENDOMMAGEMENT ET RUPTURE : GÉNÉRALITÉS	836
1. Endommagement et rupture, effets des paramètres de sollicitation	836
2. Stabilité d'un défaut préexistant : notions de mécanique de la rupture	838
3. Endommagement généralisé : notions de mécanique de l'endommagement	842
4. Essais mécaniques spécifiques, nouvelles méthodes de caractérisation	844
CHAPITRE 6 • MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT EN SOLLICITATION MONOTONE	847
1. Introduction	847
2. Mécanismes élémentaires de la rupture	851

3. Exemples de modélisation des micromécanismes de la rupture	866
4. Approche locale de la rupture	876
5. Conclusions	877
CHAPITRE 7 • MÉCANISMES D'ENDOMMAGEMENT EN FATIGUE	879
1. Spécificité de la sollicitation en fatigue	879
2. Propagation des fissures en fatigue	888
3. Durée de vie des pièces non préfissurées	891
4. Complexité du problème de la fatigue des métaux et alliages	893
CHAPITRE 8 • ÉTUDE DE QUELQUES CAS DE RUPTURE PAR ENDOMMAGEMENT	895
1. Introduction	895
2. Transition ductile/fragile	896
3. Rupture amorcée par des défauts internes	899
4. Rupture brutale amorcée par fatigue	900
5. Les remèdes	902
6. Vers une méthodologie de l'analyse d'avarie	905

PARTIE 5

LA CORROSION

A. LA CORROSION AQUEUSE DES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES

CHAPITRE 1 • GÉNÉRALITÉS	913
1. Les différentes formes de corrosion	914
2. Les milieux corrosifs	919
3. Les matériaux	920
CHAPITRE 2 • LA NATURE ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION	922
1. Généralités	922
2. Réactions électrochimiques et corrosion métallique	928
3. Équilibres chimiques et électrochimiques	929
4. Cinétique des réactions électrochimiques	939
5. Électrodes simples et électrodes mixtes	945

CHAPITRE 3 • CORROSION DES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES – POTENTIEL ET COURANT DE CORROSION – COUPLAGE GALVANIQUE	948
1. Corrosion et réactions de réduction – potentiel de corrosion - diagramme d'Evans	948
2. Réactions cathodiques	952
3. Couplage galvanique	954
CHAPITRE 4 • CORROSION UNIFORME DISSOLUTION ACTIVE ET PASSIVITÉ	964
1. Dissolution active	964
2. La passivité	966
CHAPITRE 5 • CORROSION LOCALISÉE	974
1. Origines des phénomènes de corrosion localisée. Hétérogénéités locales et piles de corrosion	974
2. Corrosion localisée en milieux chlorurés neutres : corrosion par piquûre et corrosion caverneuse	977
3. Corrosion galvanique	988
4. Corrosion intergranulaire	992
CHAPITRE 6 • LA CORROSION ATMOSPHERIQUE	997
1. Le milieu corrosif	997
2. Morphologie de la corrosion atmosphérique	1000
3. Cinétique de la corrosion atmosphérique	1000
4. La corrosion atmosphérique des aciers non alliés	1001
CHAPITRE 7 • LA LUTTE CONTRE LA CORROSION AQUEUSE	1004
1. Les choix technico-économiques	1005
2. Les méthodes de lutte contre la corrosion	1005
CHAPITRE 8 • L'OXYDATION À CHAUD DES MÉTAUX	1014
1. Introduction	1014
2. Un modèle simple de l'oxydation d'un métal pur	1015
3. Diffusion ambipolaire et théorie de Wagner	1021
4. Oxydation des alliages	1025
5. Contraintes internes et dégradation des pellicules d'oxydes	1030
6. Méthodes d'étude de l'oxydation	1034
7. Atmosphères d'oxydation	1034
8. Protection contre l'oxydation	1035

B. LA FISSURATION DES MATÉRIAUX EN MILIEU CORROSIF

CHAPITRE 9 • CORROSION SOUS CONTRAINTE	1039
1. Caractéristiques de la corrosion sous contrainte	1041
2. Mécanismes de corrosion sous contrainte	1052
3. Étude expérimentale des phénomènes de corrosion sous contrainte	1056
CHAPITRE 10 • FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE	1058
1. Dommages créés par l'hydrogène dans les matériaux	1058
2. Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène	1059
3. Cas des aciers martensitiques et ferritiques	1060
CHAPITRE 11 • FATIGUE-CORROSION	1062
1. Amorçage des fissures de fatigue-corrosion	1063
2. Propagation des fissures en fatigue-corrosion	1063
ANNEXE 1 • RAPPELS DE NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES CARACTÉRISTIQUES DES RÉACTIONS CHIMIQUES	1069
1. Grandeurs caractéristiques d'un système et d'une réaction	1070
2. Bases thermodynamiques	1075
3. Bases cinétiques	1083
ANNEXE 2 • RAPPELS D'ÉLASTICITÉ	1089
1. Tenseurs	1089
2. États plans de contrainte et de déformation	1094
BIBLIOGRAPHIE	1097
1. Ouvrages généraux de science des matériaux	1097
2. Ouvrages généraux de métallurgie	1098
3. Thermodynamique	1098
4. Métallurgie extractive	1099
5. Physique des solides	1099
6. Métallurgie physique	1100
7. Métallurgie mécanique	1101
8. Métaux	1102

9.	Procédes de mise en œuvre des métaux	1102
10.	Corrosion	1103
11.	Autres matériaux	1103
12.	Matériaux pour l'électronique	1104
13.	Méthodes de caractérisation	1104
14.	Modélisation et simulations numériques	1105
15.	Histoire	1105
16.	Ouvrages de référence	1105
17.	Collections	1106
	INDEX	1109

PARTIE 1

MÉTALLURGIE EXTRACTIVE

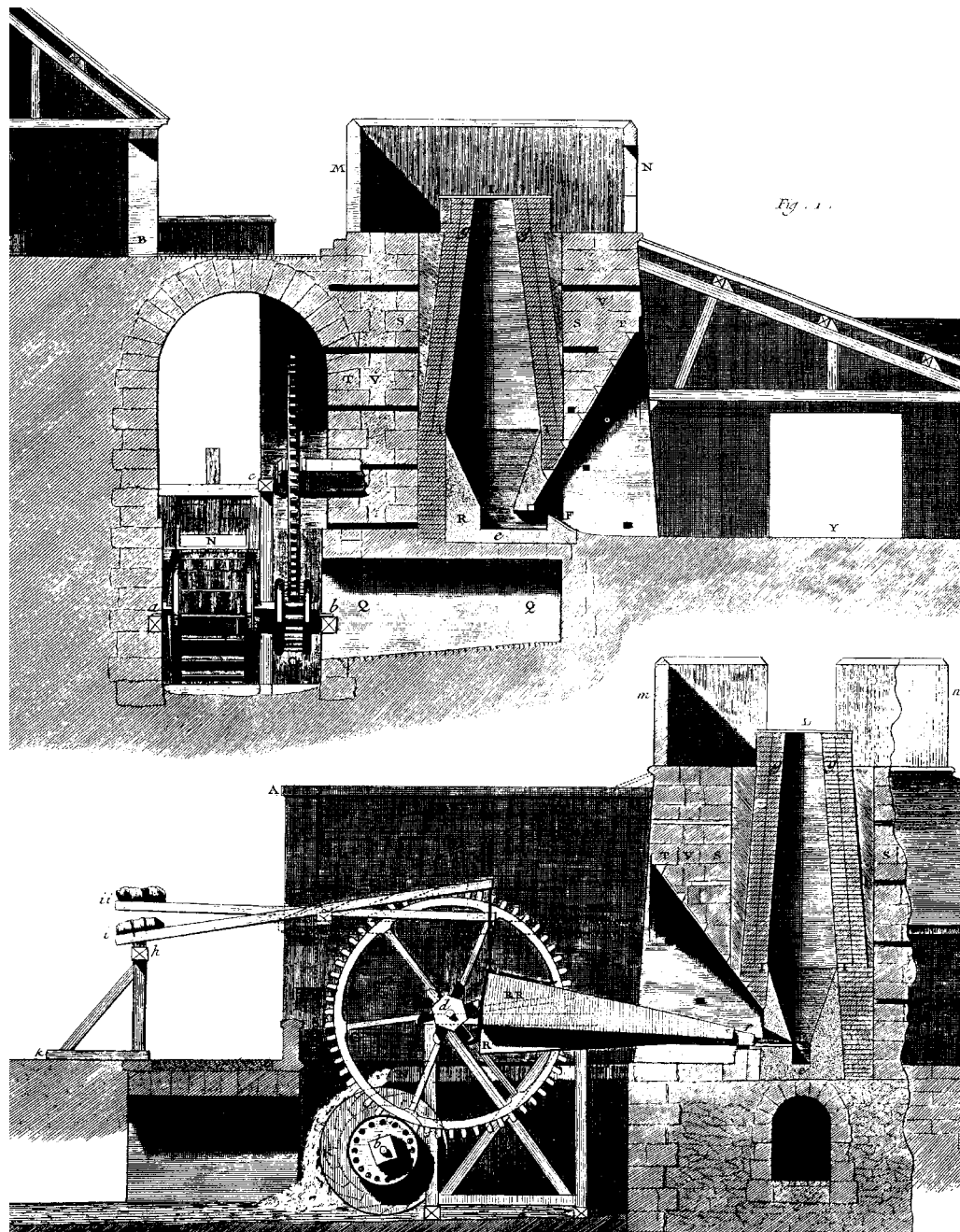


Figure I.1. Coupe d'un haut-fourneau (Encyclopédie Diderot et d'Alembert).
Les soufflets sont en avant du plan de coupe, en face du contre-vent.

Introduction

La métallurgie extractive est l'« art d'extraire les métaux de la terre et de les purifier » (Larousse). « C'est la manifestation préhistorique la plus avancée de la maîtrise des ressources naturelles ». Elle remonte au quatrième millénaire avant notre ère pour la métallurgie extractive du cuivre et au premier millénaire pour la métallurgie extractive du fer¹.

La métallurgie extractive consiste à transformer les minerais pour obtenir le ou les métaux recherchés. Les minerais sont des mélanges d'oxydes (parfois de sulfures), dont certains constituent « la gangue ». La scorification des constituants du minerai et la réduction des constituants dont le métal est recherché sont les deux opérations de base de la métallurgie extractive.

La métallurgie extractive constitue donc une des industries de base de transformation de la matière (à côté de la chimie, de la cimenterie, etc.). Les productions mondiales de « métal primaire » en millions de tonnes, en 2000, étaient de :

Acier	Aluminium	Cuivre	Zinc	Nickel	Magnésium	Titane
835	24	16	8,9	1,1	0,30	0,10

Ces industries ont connu de très forts taux de croissance, en particulier dans les années 1950 à 1973, puis un nouveau cycle de croissance de 1983 à 1990 (Figure I.0.1.). La production d'acier est passée de 200 à 750 millions de tonnes entre 1950 et 1995². La production d'aluminium a été multipliée par un facteur 14. Ces très forts taux de croissance, dus à une demande très forte, ont été rendus possibles par suite

1. *Métallurgie préhistorique* – J.-P. Mohen-Masson, 1990.

2. Par comparaison de 1970 à 1990, la production mondiale de matières plastiques a plus que triplé. De 28 millions de tonnes/an en 1970, elle est passée à environ 88 millions de tonnes/an en 1990.

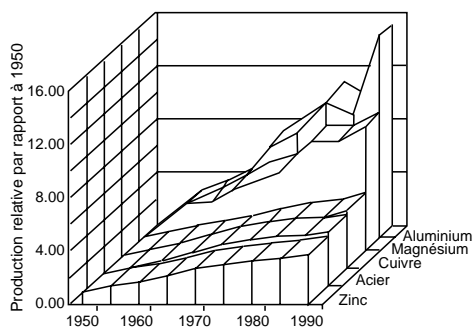


Figure I.0.1. Taux de croissance de la production mondiale des principaux métaux (ordonnée : production relative par rapport à l'année 1950).

de percées technologiques majeures dans les procédés de production : l'aciérie à l'oxygène pour la production d'acier, la réduction de la consommation d'énergie électrique nécessaire pour produire une tonne d'aluminium de 18 000 à 13 000 kWh ; la coulée continue de l'acier, de l'aluminium, etc. L'innovation technologique a donc été et elle restera toujours le facteur clé pour rester compétitif dans ces industries.

Cette compétitivité repose sur la maîtrise technologique industrielle. Celle-ci exige des unités de production de grande capacité unitaire (économies d'échelle)¹ devant fonctionner en continu et en fournissant des produits dont la qualité doit satisfaire à des exigences de plus en plus sévères.

Donnons ici des exemples de la capacité de production et des coûts de production d'unités modernes :

Une usine sidérurgique moderne produit 5 millions de tonnes d'acier par an (la consommation française ne requiert plus que trois ou quatre grands complexes sidérurgiques.). Alors que le nombre de hauts-fourneaux en France était de 250 en 1870, il était tombé à 68 en 1974 et à 10 en 1996².

Une usine moderne d'aluminium produit 200 000 tonnes par an. Il en est de même pour le zinc.

Les deux principaux postes du coût de production des métaux sont : les investissements et l'énergie nécessaire à la réduction des minerais. Pour une usine sidérurgique classique, d'une capacité de production de 5 millions de tonnes d'acier par an, sous forme de bobines laminées à chaud, l'investissement est de l'ordre de 4 à 5 milliards

1. Les « mini-usines » de production d'acier sont compétitives car elles utilisent comme matière première des ferrailles et ne fabriquent qu'un type de produit. De même, les usines de production d'aciers spéciaux, comme celles d'alliages spéciaux, ont des capacités de production faibles. Elles utilisent également comme matière première des ferrailles et des métaux.

2. « Dans l'usine intégrée de plusieurs millions de tonnes de capacité de production annuelle, chaque outil de la filière semble avoir atteint les limites en taille compatible avec la physique des processus qu'il met en œuvre et avec la logique économique de son fonctionnement. De telles unités manquent de souplesse et de réactivité afin de fabriquer plus aisément les petits lots commandés par les clients. D'où des efforts de recherche et de développement de filières de fabrication courtes. » (*Le livre de l'acier*, « Technique et documentation », Lavoisier, 1994).

d'euros, soit un investissement de 1 000 euros par tonne d'acier produite par an. Une unité de production d'aluminium de 200 000 tonnes représente un investissement de 1 milliard d'euros. La consommation énergétique varie très fortement avec la nature du métal, d'un facteur 8 à 10 entre l'acier (21 GJ/tonne de métal à partir de minerai) et le titane (≈ 160 GJ/tonne). Les deux postes : investissement et énergie entraînent des coûts de production pouvant varier d'un facteur 25 entre l'acier et le titane (Figure I.0.2).

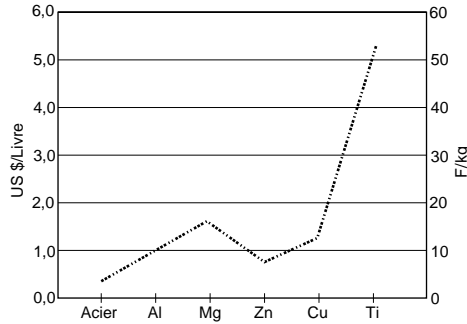


Figure I.0.2. Comparaison des prix des différents métaux (en \$/livre ou en F/kg).

Quant à la qualité des produits atteinte, elle s'exprime par des teneurs en impuretés très faibles et par des fourchettes de composition pour les éléments d'alliage très faibles. Des nuances d'acier à teneur en carbone inférieure à 25 ppm peuvent facilement être obtenues, de façon répétitive, sur des coulées unitaires de 300 tonnes d'acier liquide. On peut de même garantir, en pratique industrielle courante, des teneurs en soufre et en phosphore inférieures à 20 ppm, voir 10 ppm. Les teneurs en impuretés présentes dans l'aluminium liquide après électrolyse et traitements d'affinage, sont de $\text{Li} < 3$ ppm ; $\text{Na} < 1$ ppm ; $\text{H} < 1/10$ ppm. La dimension des inclusions (particules d'oxydes) tolérables dans une tôle mince d'aluminium est de quelques dizaines de microns. Une inclusion de diamètre $50 \mu\text{m}$ peut provoquer le rejet d'une boîte de boisson (d'épaisseur $150 \mu\text{m}$). Le zinc obtenu par électrolyse contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant le plomb au niveau de 30 ppm. Les teneurs admissibles en impuretés pour le tréfilage de fils fins de cuivre se comptent en ppm : $\text{Ni} < 1$ ppm ; $\text{Pb} < 1$ ppm ; $\text{Ag} < 9$ ppm ; $\text{As} < 2$ ppm ; $\text{Sb} < 0,1$ ppm ; $\text{Bi} < 0,5$ ppm ; $\text{Se} < 0,2$ ppm ; $\text{Fe} < 3$ ppm ; $\text{S} < 3$ ppm.

L'importance de la technologie, science de la production (dans son sens étymologique) explique l'importance de cette première partie consacrée aux procédés industriels d'élaboration et de transformation des métaux et alliages.

Chapitre 1

Les procédés industriels d'élaboration des métaux et alliages

1. INTRODUCTION

La fabrication de « demi-produits métalliques », c'est-à-dire de tôles, de plaques, de barres, de fils, de profilés divers, de tubes, de pièces de forge ou de fonderie, relève de l'industrie sidérurgique (pour l'acier) et métallurgique (pour les autres métaux). Cette fabrication comporte une succession *d'opérations de transformation, d'extraction ou de séparation des constituants de minerais ou de produits intermédiaires* (ces trois types d'opérations seront présentés plus loin), que l'on divise généralement en quatre étapes (bien qu'il n'y ait pas toujours une frontière très nette entre ces étapes (Encadré I.1.1. et Planche I.1.1. relative à la fabrication de l'acier) :

- 1) la métallurgie « primaire » ou « extractive » ou « de première transformation » (*winning*) part du minerai pour aboutir au métal en général liquide, quelquefois sous forme d'éponge (solide poreux) ou de poudre, qui constitueront la base des aciers et alliages. Cette étape comporte des opérations d'extraction ou de séparation des constituants du minerai plus ou moins importantes et nombreuses selon que l'on part de minerais riches (Fe ; Al ; Ti) ou pauvres (Cu ; Zn ; Ni) ;
- 2) la métallurgie « secondaire » (*refining*) consiste en un « traitement du métal liquide », obtenu soit directement dans la première étape, soit par refusion de métaux recyclés avant coulée. Elle comporte plusieurs opérations successives ou combinées : l'affinage (purification), c'est-à-dire l'élimination des éléments nocifs restant dans le métal liquide, la mise à la nuance (addition des éléments constitutifs de l'alliage), la coulée, et la solidification (soit sous forme de lingots, soit directement sous forme de produits solides plats ou longs par coulée continue, soit sous forme de pièces de fonderie, soit même sous forme de poudre) ;

- 3) la mise en forme, constituée par des transformations thermomécaniques, donnant à la fois la forme, la structure métallurgique et donc une partie de leurs propriétés finales aux demi-produits ;
- 4) ces demi-produits pourront subir ensuite de nouvelles transformations de mise en forme, de traitements thermiques ou de traitements de surface, par les industries fabriquant des biens intermédiaires (l'industrie mécanique par exemple) ou des produits finis.

Seules les deux premières étapes sont traitées dans cette première partie. Les opérations de coulée et de traitements thermiques sont traitées dans la troisième partie (Chapitres III.2. et 7.) et de mise en forme dans la quatrième partie (Chapitre IV.4.).

ENCADRÉ I.1.1. 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.

La métallurgie extractive et la métallurgie secondaire mettent en œuvre des opérations de transformation, par réaction chimique, des constituants du minerai ou de solutions liquides ou de phases gazeuses intermédiaires, en des composés plus ou moins facilement séparables les uns des autres, soit par des opérations d'extraction, soit par des opérations de séparation.

On classe ces opérations en trois familles :

- 1) la pyrométallurgie : opérations effectuées à haute température ;
- 2) l'hydrométallurgie : opérations effectuées en milieu aqueux et à des températures relativement basses ;
- 3) l'électrométallurgie : opérations mettant en œuvre des électrolyses soit en milieu aqueux, donc à basse température, soit en sels fondus, donc à haute température.

La transformation, depuis le minerai jusqu'au métal liquide, peut mettre en œuvre successivement des opérations relevant de ces trois familles.

Les deux premières familles d'opérations englobent de nombreuses « opérations unitaires » (élémentaires). On entend par « opération unitaire »¹ une opération où est réalisée une seule transformation chimique ou l'extraction d'un constituant d'une solution par une seconde phase (liquide ou gazeuse) ou la séparation physique de constituants d'un mélange (distillation d'un mélange liquide) ou d'une suspension (par exemple la filtration).

1. De la locution américaine « *Unit Operations* ».

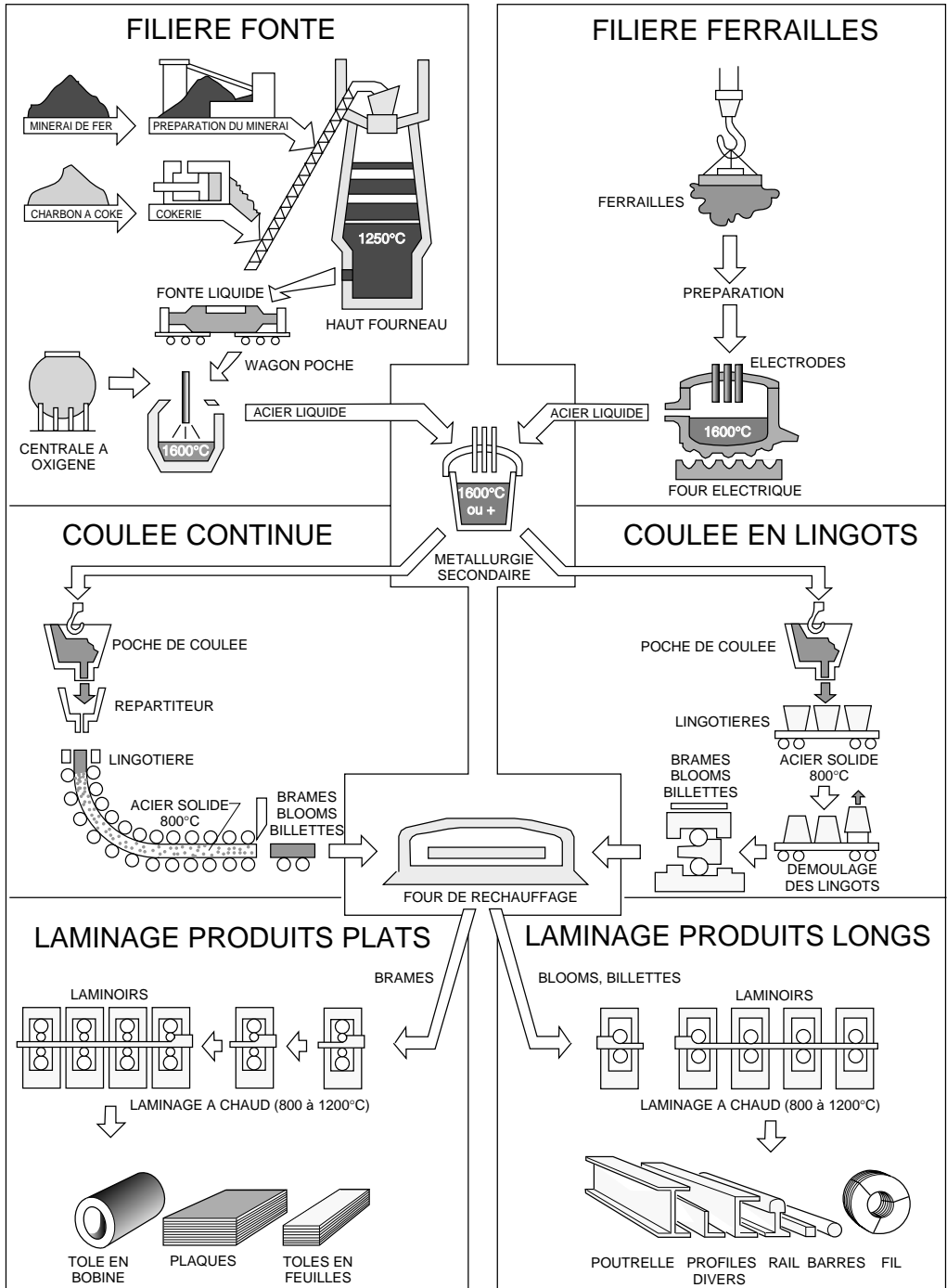


Planche I.1.1. Élaboration et fabrication de demi-produits en acier : Filières-Étapes-Opérations.

Une des grandes caractéristiques de la métallurgie extractive moderne est la réalisation, séparément et successivement, de chaque opération unitaire du procédé, dans des appareils (réacteurs ou échangeurs) spécifiques. Néanmoins, une opération comme la *conversion* de la fonte en acier met en œuvre, dans le même appareil, plusieurs transformations. De même le haut-fourneau dans lequel on réalise la transformation du minerai de fer en fonte.

La métallurgie secondaire est également constituée par un ensemble d'opérations unitaires d'affinage et de mise à la nuance. Un des procédés d'affinage les plus utilisés consiste dans le traitement du métal liquide sous vide qui est une opération d'extraction de gaz dissous dans le métal liquide.

Dans ce chapitre sont présentés brièvement quelques « procédés » d'élaboration (métallurgie primaire et secondaire) des principaux métaux et alliages qui seront étudiés en détail par la suite. On entend par procédé, l'ensemble ou plutôt la succession des opérations (en général unitaires) le constituant.

Les planches suivantes (1 à 7) relatives à la métallurgie primaire et secondaire de l'acier, de l'aluminium, du nickel, du titane et du zirconium présentent les synoptiques (*flowsheets*) des procédés correspondants.

Les opérations unitaires et les caractéristiques de base des transformations correspondantes seront présentées dans le Chapitre I.2. Il s'agit, dans ces présentations, de familiariser le lecteur avec ces opérations unitaires et les appareils dans lesquels elles sont effectuées.

Les bases thermodynamiques (Chapitres I.3., 4. et 5.) et cinétiques (Chapitres I.6. et 7.) de ces transformations font l'objet d'une analyse approfondie. Les opérations d'électrometallurgie, vu leur spécificité, font l'objet d'un chapitre spécial (Chapitre I.8.).

L'étude de quelques grands procédés permettra ensuite d'analyser en profondeur soit le procédé, soit l'opération unitaire « clé » du procédé. Les exemples étant choisis de façon à ce que soient présentés les cas les plus typiques et importants (fonte, acier, aluminium, nickel, cuivre, zinc, titane et zirconium, magnésium) (Chapitres I.9. à I.16.).

L'Annexe 1 rappelle les notions fondamentales sur les caractéristiques des réactions chimiques, exposées plus en détail dans les manuels de base de thermodynamique et cinétique chimique.

2. ÉLABORATION DE L'ACIER (Chapitres I.9. et I.10.)

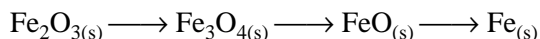
La Planche I.1.1. présente le synoptique du procédé de transformation du minerai de fer jusqu'aux demi-produits (tôles, barres) en acier sortant soit d'une usine sidérurgique « intégrée » telle que les usines de Dunkerque ou Fos en France, (filière fonte) soit d'une usine utilisant comme matière première des ferrailles¹ (filière ferraille). Le « procédé » comporte 2 étapes. Les opérations des deux étapes, relèvent de la pyrometallurgie.

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

1. La sidérurgie est une industrie où le recyclage des déchets, « les ferrailles », est pratiqué à un taux très élevé.

broyage et criblage, subit une agglomération (*sintering*) et prend la consistance d'un machefer fondu, 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 (*cf.* le diagramme d'équilibre fer-carbone, Figure II.3.3.) ;
- 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) (*cf.* Chapitre I.4. § 1. et 4.).

La première étape de « métallurgie primaire » de la filière ferrailles ne comporte qu'une seule opération pour aboutir au métal liquide constituée par la fusion des ferrailles et un certain affinage, comme dans un convertisseur, par soufflage d'oxygène, en présence d'un laitier. Elle est réalisée dans un four électrique.

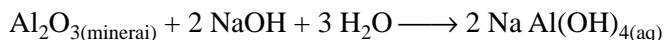
La deuxième étape de « métallurgie secondaire » est appelée « métallurgie en poche » car le métal liquide est transféré dans une nouvelle « poche ». Elle permet de passer du fer liquide presque pur à l'acier ayant la pureté optimale (par élimination d'impuretés (O, H, N, S, etc. subsistant après la conversion) et la composition recherchée, ceci par addition d'éléments d'alliage nécessaires (Mn, Ni, Cr, etc.) (mise à la nuance). Elle est constituée de plusieurs opérations successives dans la même « poche » ou dans des « poches » différentes : la désoxydation, la désulfuration, le dégazage et la mise à la nuance. La désoxydation est une réaction de « précipitation homogène », permettant d'éliminer l'oxygène, dissous dans le métal liquide, par formation d'inclusions d'oxydes plus ou moins facilement séparables par décantation ou flottation. L'élimination poussée du soufre résiduel se fait à nouveau par une réaction « métal-laitier » de transfert du soufre de la phase métallique dans le laitier. L'élimination des impuretés gazeuses (H, O, N) est réalisée soit par dégazage sous vide soit par entraînement par un gaz inerte injecté dans le bain liquide (*cf.* Encadré I.1.2. page 18).

3. ÉLABORATION DE L'ALUMINIUM (Chapitre I.11.)

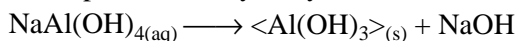
Le procédé industriel de transformation de l'aluminium à partir de la bauxite, minerai principal de l'aluminium, (dont la composition moyenne est 55 % d' Al_2O_3 ; 5 % de SiO_2 ; 15 % de Fe_2O_3 et 25 % de pertes au feu) est constitué de trois étapes principales (Planche I.1.2.).

Première étape, l'extraction de l'alumine (Al_2O_3) de la bauxite, par le procédé Bayer constitué d'opérations d'hydrométallurgie (Figure I.11.1.), qui met en jeu trois opérations unitaires de transformation :

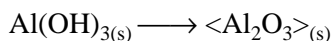
- a) une lixiviation : attaque des particules du minerai par une base, réalisée dans des autoclaves, produisant une dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite :



- b) la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium à partir d'une solution sursaturée d'aluminate avec formation de particules d'hydroxyde, réalisée dans des décomposeurs :



- c) la calcination : décomposition thermique des particules d'hydroxyde avec formation d'alumine, réalisée dans des fours tournants :



et des opérations unitaires classiques de séparation solide-liquide : filtration, décantation permettant de séparer les solides en suspension dans des liquides.

Deuxième étape, l'électrolyse en sels fondus de l'alumine, donnant l'aluminium liquide (cf. Figure I.11.2.).

Troisième étape, l'affinage et la mise à la nuance pour l'obtention d'alliages (Figure I.11.8.). L'affinage comporte : l'extraction d'impuretés métalliques (Na ; Ca ; Li) et non métalliques (H) par dégazage (réalisé par insufflation d'un gaz inerte dans le métal liquide) et l'extraction d'inclusions d'oxydes en suspension dans le métal liquide par flottation puis par filtration avant coulée, en général coulée continue pour obtenir des bandes ou des barres.

4. ÉLABORATION DU NICKEL (Chapitre I.12.)

À la différence de la métallurgie de l'aluminium qui ne met en œuvre qu'un seul procédé de transformation, dans le cas du nickel, des procédés totalement différents sont mis en œuvre, dans les différentes unités industrielles. (cf. Planche I.12.1.). On ne présente ici que deux procédés : un procédé pyro-électrométallurgique et un procédé hydrométallurgique.

4.1. Procédé pyro-électrométallurgique

La première étape de la transformation complète du minerai consiste en l'obtention par pyrométallurgie d'une matte¹ de nickel (sulfure riche en nickel) de composition :

1. Le terme « matte » est un mot allemand désignant une masse compacte. En métallurgie, il désigne une substance riche en sulfures résultant d'une première fusion d'un minerai.

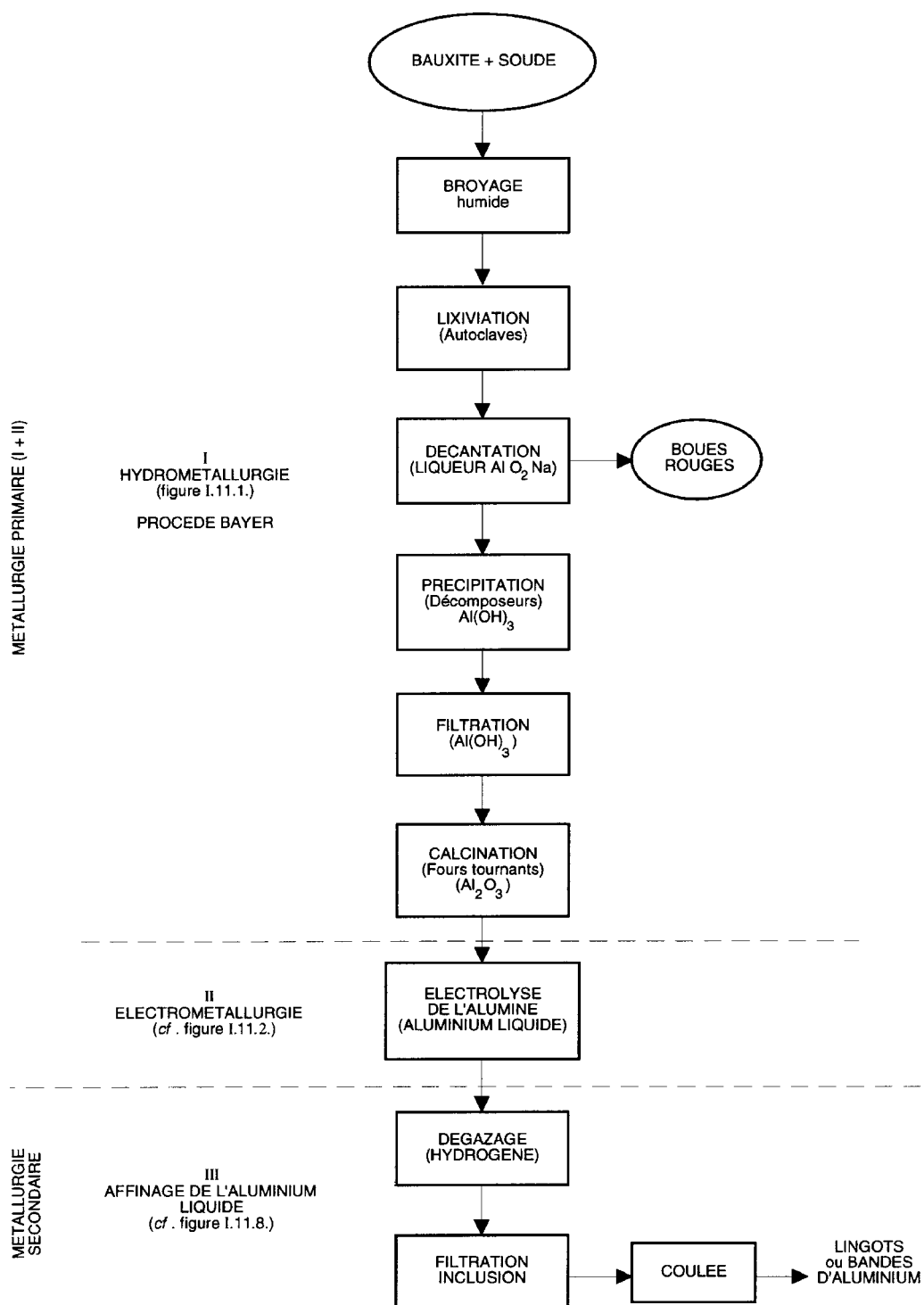


Planche I.1.2. Élaboration de l'aluminium. Étapes et opérations unitaires.