

50376  
1977  
120

N° d'ordre : 96

50376  
1977  
120

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

par

Jean-Marie BOURETZ

Licencié ès Sciences

INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES INTERVENANT  
DANS LES EQUILIBRES METAL-LAITIER LORS DE  
L'ELABORATION DES FERRO-MANGANESES CARBURES.



Soutenu le 23 juin 1977 devant la commission d'examen

MM. P. PERROT	}	Président
J. FOCT		Examineurs
H. DRUART		
L. SEPTIER		Membre invité

B.U. LILLE I



DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>lle</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>lle</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M<sup>le</sup> SPIK Geneviève  
M. STANKIEWICZ François  
M. STERBOUL François  
M. TAILLEZ Roger  
M. THERY Pierre  
M. TOP Gérard  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNER Georges  
M<sup>me</sup> ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Sciences Economiques  
Informatique  
Biologie  
Electronique  
Sciences Economiques  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Algèbre

A Monsieur Pierre FERROT  
Maître de Conférences à l'Université  
des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de reconnaissance

A M E S P A R E N T S

A M A F A M I L L E

A M E S A M I S

Témoignage de ma profonde affection

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de chimie minérale appliquée, sous la direction de Monsieur le Professeur P. PERROT qui nous a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Nous le prions de recevoir ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous avons été particulièrement sensible à l'honneur que nous a fait Monsieur le Professeur H. DRUART de la Faculté Polytechnique de Mons en acceptant de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères à Monsieur le Professeur J. FOCT, Directeur de l'I.U.T. de génie mécanique qui a bien voulu participer à ce jury. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

La Société Française d'Electrometallurgie a permis la réalisation de ce travail grâce à l'aide matérielle qu'elle nous a octroyée. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude en la personne de Monsieur F. GRANDJACQUES, Directeur des Recherches qui nous a proposé cette étude, et Monsieur L. SEPTIER, Directeur des essais qui a bien voulu participer au jury.

A Monsieur F. DUBROUS, Directeur du Laboratoire d'Electrothermie de CHEDDE, à Monsieur M. DEMANGE, Ingénieur, qui ont suivi ce travail et nous ont prodigué leurs conseils avisés nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance.

A tous nos camarades du Laboratoire, aux personnes du secrétariat et de l'atelier, nous exprimons nos très cordiaux remerciements.



## INTRODUCTION

Notre travail apporte une contribution aux recherches effectuées dans le laboratoire d'électrothermie de CHEDDE (Haute-Savoie) sur les équilibres métal - laitier intéressant l'élaboration des alliages à base de manganèse.

Le manganèse se caractérise par une affinité pour l'oxygène qui, comparée à celle du fer est élevée. De ce fait, les réducteurs industriels classiques tels que le carbone ou l'oxyde de carbone réagissent difficilement sur l'oxyde de manganèse. La conséquence, bien connue des sidérurgistes se retrouve dans les hauts fourneaux ou dans les convertisseurs : le manganèse se partage à peu près équitablement entre le métal qu'il valorise et le laitier où il est perdu.

Il est cependant possible, lorsque l'on s'intéresse à l'élaboration d'alliages à base de manganèse, de faire appel au silicium, réducteur plus puissant, mais naturellement moins bon marché que le carbone : l'oxyde de manganèse est en effet facilement réductible par silicothermie :



La constante d'équilibre de cette réaction n'est pas infiniment grande et il se retrouve toujours une quantité de manganèse non négligeable dans le laitier. Or le prix de cet élément, la relative rareté de ses minerais rendent de plus en plus pressante une étude approfondie des conditions de la réaction (1).

Le coefficient de partage du manganèse et du silicium entre le métal et le laitier est naturellement fonction entre autres paramètres, de la composition de ce dernier. Les concentrations entrant en jeu sont nombreuses

et le but de toute recherche sur les équilibres métal - laitier est de pouvoir calculer a priori la composition du laitier et les conditions opératoires de manière à faire passer la maximum de manganèse dans le métal tout en contrôlant parfaitement sa teneur en silicium.

Mises à part l'alumine, la silice et la chaux, inévitables, les oxydes qui accompagnent le plus souvent le manganèse dans ses minerais et que l'on retrouve dans les laitiers sont les oxydes de fer, de magnésium et de phosphore. Nous ne considérerons dans notre travail que les laitiers exempts de phosphore et les alliages saturés en carbone. A cet effet, les expériences seront toutes effectuées en creuset de graphite, ce qui nous permettra de considérer l'activité du carbone égale à l'unité :

$$a_C = 1$$

CHAPITRE I PRODUCTION DES FERROMANGANESES CARBURES

- 1.1. Principe d'élaboration
- 1.2. Réduction des oxydes supérieurs
- 1.3. Réduction de MnO
- 1.4. Réduction de la silice
- 1.5. Composition des laitiers

CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

- 2.1. Techniques expérimentales
- 2.2. Produits de départ
- 2.3. Méthodes analytiques

CHAPITRE III ETUDE QUALITATIVE DES LAITIERS  $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO - MnO$ .

- 3.1. Choix des laitiers
- 3.2. Influence des divers constituants
- 3.3. Viscosité des laitiers
- 3.4. Réduction de la silice.

CHAPITRE IV RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 4.1. Choix des essais reproduits
- 4.2. Définition de la constante K'

- 4.3. Relation  $(\% C) = f(\% Si)$
- 4.4. Activité du manganèse
- 4.5. Activité de l'oxyde de manganèse
- 4.6. Influence de la basicité

CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS

- 5.1. Introduction
- 5.2. Présentation du modèle
- 5.3. Application aux laitiers  $SiO_2 - CaO - MnO$
- 5.4. Comparaison avec l'expérience

RESUME ET CONCLUSION

ANNEXES

ANNEXE A

Résultat des analyses

ANNEXE B

Calcul des pressions d'oxygène à l'équilibre  
métal pur - oxyde pur

ANNEXE C

Mesures des pressions d'oxygène à l'équilibre  
métal - laitier

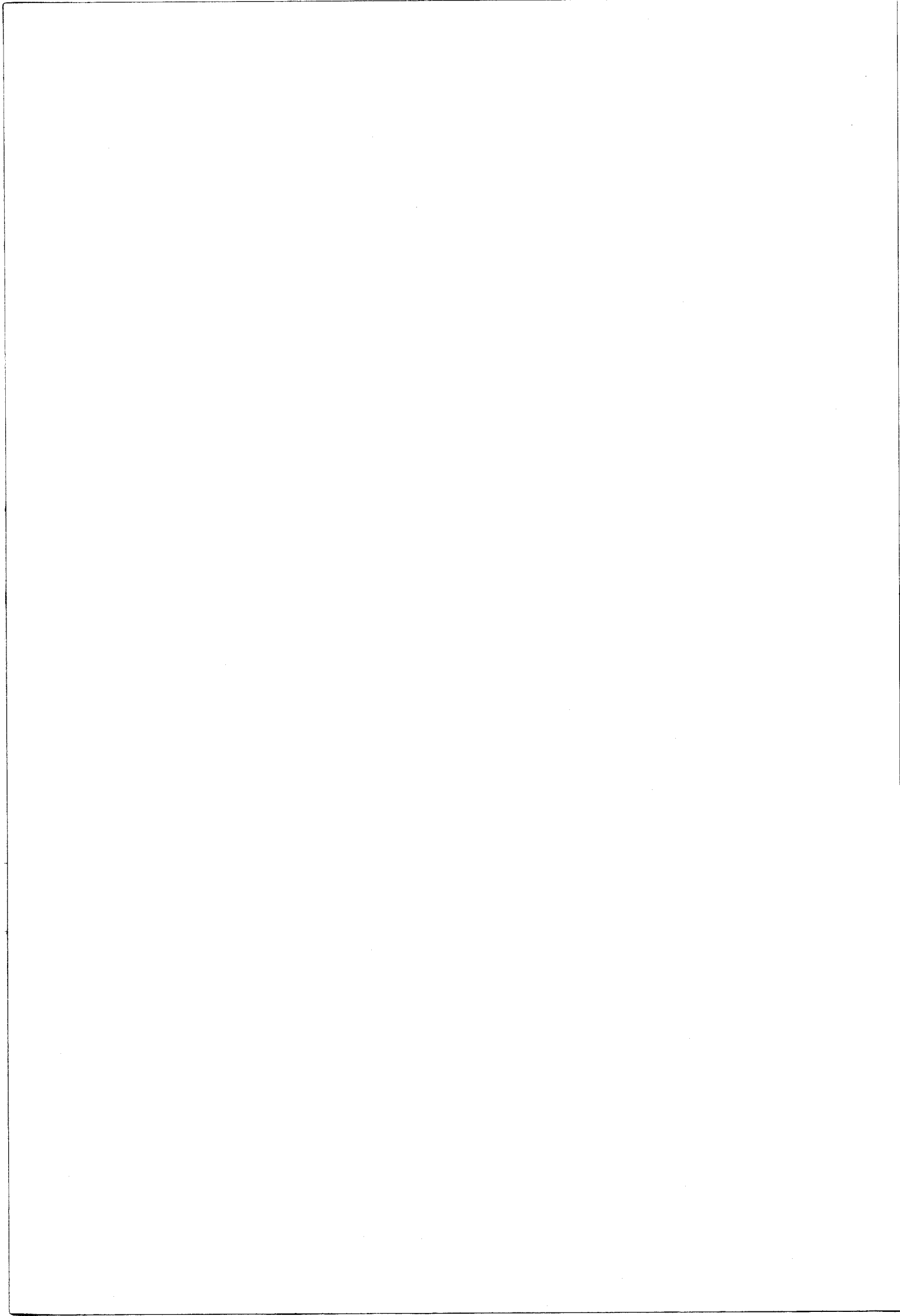
ANNEXE D

Calcul des activités dans un laitier complexe par  
intégration du système de GIBBS-DUHEM.

CHAPITRE I

PRODUCTION DES

FERRO - MANGANESES CARBURES



### 1.1. PRINCIPE D'ELABORATION.

Le ferromanganèse est obtenu dans des fours à arc submergé. La réduction des oxydes de manganèse par le carbone est une opération complexe en raison des différentes combinaisons de ce métal avec l'oxygène et de sa carburation facile.

Les minerais de manganèse contiennent principalement de la manganite ( $Mn_2O_3$ ), de l'haussmonite ( $Mn_3O_4$ ), de la braunite ( $3 Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ ) et de la rhodonite ( $MnSiO_3$ ). Parfois  $MnO_2$  peut se trouver sous forme relativement pure, connu sous le nom de pyrolusite (bioxyde de manganèse).

On part de minerai de manganèse dont la composition pondérale est approximativement la suivante :

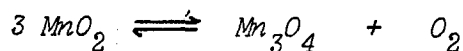
Mn	48 à 50 % (sous forme de MnO)	
$Al_2O_3$	5 à 7 %	
$Fe_2O_3$	3 à 4 %	$\Sigma = 100 \%$
$SiO_2$	3 %	
$P_2O_5$	0,20 %	

Le ferromanganèse carburé se prépare par électrothermie. La réduction des oxydes de manganèse se fait par le carbone à partir de ce minerai, sous laitier à quatre composants principaux : alumine, chaux, silice, magnésie.

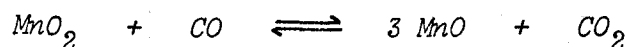
## 1.2. REDUCTION DES OXYDES SUPERIEURS

Plusieurs réactions de réduction peuvent se produire, l'oxyde  $MnO_2$  peut être réduit à l'état inférieur, le terme final de la réduction étant le protoxyde  $MnO$  :

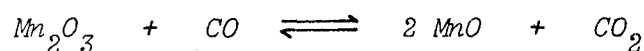
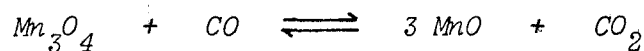
- par simple chauffage au dessus de  $400^\circ C$ , il se dissocie



- sous l'action de l'oxyde de carbone  $CO$ , toujours présent dans un four de réduction, tel celui utilisé dans notre cas, on obtient directement le protoxyde



- les oxydes  $Mn_3O_4$  et  $Mn_2O_3$  sont également réduits en  $MnO$  par l'oxyde de carbone :

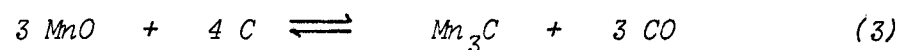
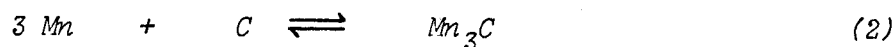


La réduction est toujours très facile, car les pressions d'oxygène mises en jeu sont élevées. Vis-à-vis de la réduction, nous ne ferons pas de différence entre  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  le terme final étant toujours le protoxyde de manganèse  $MnO$ .

## 1.3. REDUCTION DE $MnO$ .

$MnO$  n'est réduit à l'état métallique que par le carbone lui-même ; comme le manganèse à sa température de fusion est très avide de carbone, il se forme directement le carbure  $Mn_3C$ .





Les températures théoriques des réactions (1) et (3) sont 1420°C et 1223°C, correspondant respectivement au point de rencontre de la courbe d'équilibre C - CO avec les courbes d'équilibre Mn/MnO et Mn<sub>3</sub>C/MnO (figure 1), le carbone étant naturellement supposé pur ( $a_C = 1$ ) et l'oxyde de carbone sous 1 atmosphère. La réduction en Mn<sub>3</sub>C est donc relativement plus facile que la réduction en Mn en raison de l'affinité importante du manganèse pour le carbone :

$$\Delta G_2^0 = 3,3 \text{ Kcal/mole (298-1300 K)} \quad (1)$$

ce qui explique pourquoi il est impossible d'obtenir des ferromanganèses à bas carbone sous pression ordinaire lorsque le carbone est le réducteur.

Dans les fours à arc modernes, les réactions ne sont pas aussi simples et ne suivent pas toujours la théorie, car les courbes de la figure 1 ont été tracées en supposant le métal pur et le laitier constitué uniquement d'oxyde de manganèse, ce qui n'est jamais le cas.

En effet le manganèse contenu dans les minerais n'est pas uniquement présent sous forme d'oxyde libre, mais souvent de silicates ou carbonates accompagnés d'une gangue que l'on retrouve en partie dans le laitier.

Le fait que l'oxyde de manganèse soit dilué dans un laitier complexe a pour effet d'abaisser son activité et par conséquent de déplacer les courbes d'équilibre MnO/Mn<sub>3</sub>C et MnO/Mn de la figure 1 vers le bas d'où une augmentation des températures à partir desquelles se produisent les réactions (1) et (3).

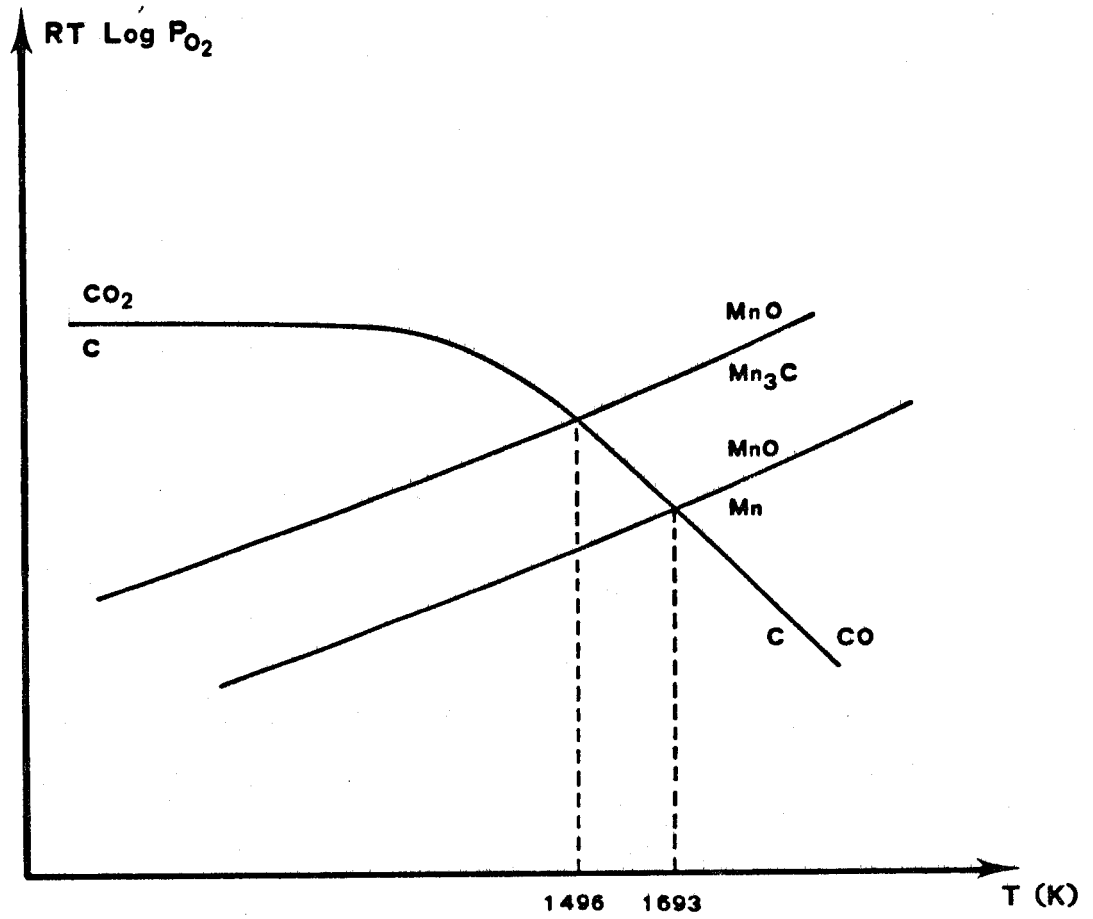


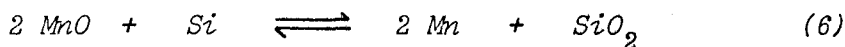
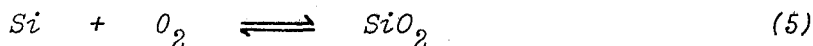
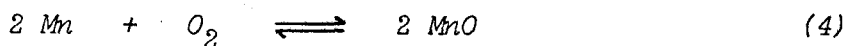
Figure 1. Réduction comparée de  $MnO$  par le carbone suivant que le produit final est le métal pur ou le carbure de manganèse.

1.4. REDUCTION DE LA SILICE.

Le carbone, qui est un réducteur d'autant plus puissant que la température est plus élevée est susceptible de réduire la silice que l'on retrouve partiellement sous forme de silicium dans le manganèse. La température théorique de réduction de la silice par le carbone est de 2063 K si tous les éléments sont pris purs ( $a_C = a_{Si} = a_{SiO_2} = 1$  et  $P_{CO} = 1$  atm).

A la température de 1500°C la réduction de la silice n'est que partielle, mais on calcule aisément que dans un manganèse saturé en carbone, sous un laitier constitué de silice pure ( $a_C = a_{SiO_2} = 1$ ) et une pression de CO égale à une atmosphère, l'activité du silicium est donnée par  $a_{Si} = \frac{(P_{O_2})^0}{(P_{O_2})_{C/CO}} = 0,016$  ce qui correspond à une teneur en silicium dans le Mn inférieure à 1,6 %.

En réalité, le laitier n'est pas plus constitué de silice pure que d'oxyde de manganèse pur et à l'équilibre Mn/MnO se superpose l'équilibre Si/SiO<sub>2</sub>, chaque équilibre étant caractérisé par la même pression d'oxygène :



Les équilibres (4) (5) et (6) ne sont pas indépendants et n'imposent de ce fait que 2 relations entre la pression d'oxygène à l'équilibre métal - laitier et les activités :

$$P_{O_2} = \frac{1}{K_4(T)} \cdot \frac{a_{MnO}^2}{a_{Mn}^2} = \frac{1}{K_5(T)} \cdot \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}}$$

Il est donc possible de prévoir la composition du métal et du laitier à l'équilibre, et par conséquent d'agir sur les paramètres du processus

d'élaboration à partir du moment où l'on connaît les relations entre activités et compositions dans le métal et le laitier.

Malheureusement, les activités dépendent non seulement des concentrations, mais également de la nature des différents constituants de la phase considérée. L'évaluation des activités à l'aide de paramètres simples tels que la basicité du laitier constitue l'un des buts de notre recherche.

### 1.5. COMPOSITION DES LAITIERS

On peut distinguer deux sortes de laitiers :

- les laitiers riches en MnO contenant environ 40 % MnO
- les laitiers pauvres correspondant à une teneur en MnO inférieure à 20 %.

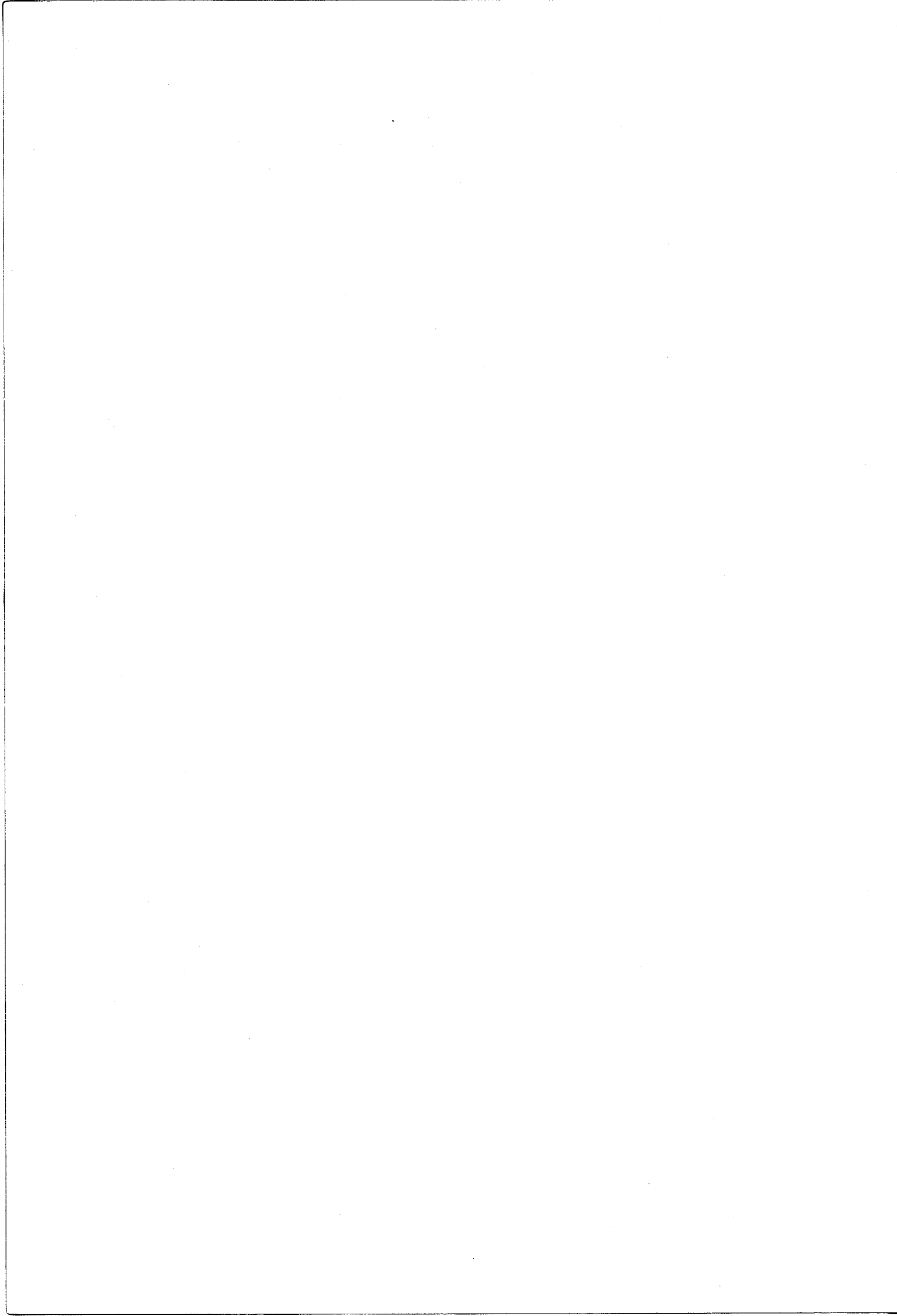
Si X Les techniques de réduction utilisées jusqu'alors, laissent un laitier riche en MnO, ce laitier pouvant être ensuite recyclé dans la fabrication du silicomanganèse. Le problème qui se pose est donc d'examiner les conditions qui permettent de travailler avec un laitier pauvre en MnO.

La première idée qui vient à l'esprit, pour diminuer la teneur en MnO du laitier est d'augmenter la température de réduction. Outre le coût énergétique d'une telle opération et les difficultés technologiques qu'elle entraîne (tenue des réfractaires) elle implique également une augmentation de la teneur en silicium du métal, ce qui n'est pas toujours souhaitable. De plus, la tension de vapeur du manganèse n'est plus négligeable puisqu'elle atteint 0,2 atm. à 1800°C.

Si Une réduction de la teneur en MnO du laitier a pour effet d'augmenter sa concentration en silice et de le rendre plus visqueux. Le fait de choisir un laitier basique pourrait pallier cet inconvénient, mais la température de fusion croît dans le même sens que ces additions de CaO et MgO.

Il s'avère donc nécessaire d'examiner l'influence des divers facteurs sur les équilibres de partage du manganèse, de manière à obtenir un laitier basique, pauvre en MnO et dont la température de fusion soit assez basse.

Pour maîtriser les paramètres conditionnant l'élaboration du ferromanganèse carburé, il faut entreprendre une étude complète de l'équilibre entre le silicium contenu dans le métal (Fe. Mn. C. Si) et le MnO contenu dans une scorie de composition choisie a priori ( $Al_2O_3$ .  $SiO_2$ . CaO. MgO. MnO).

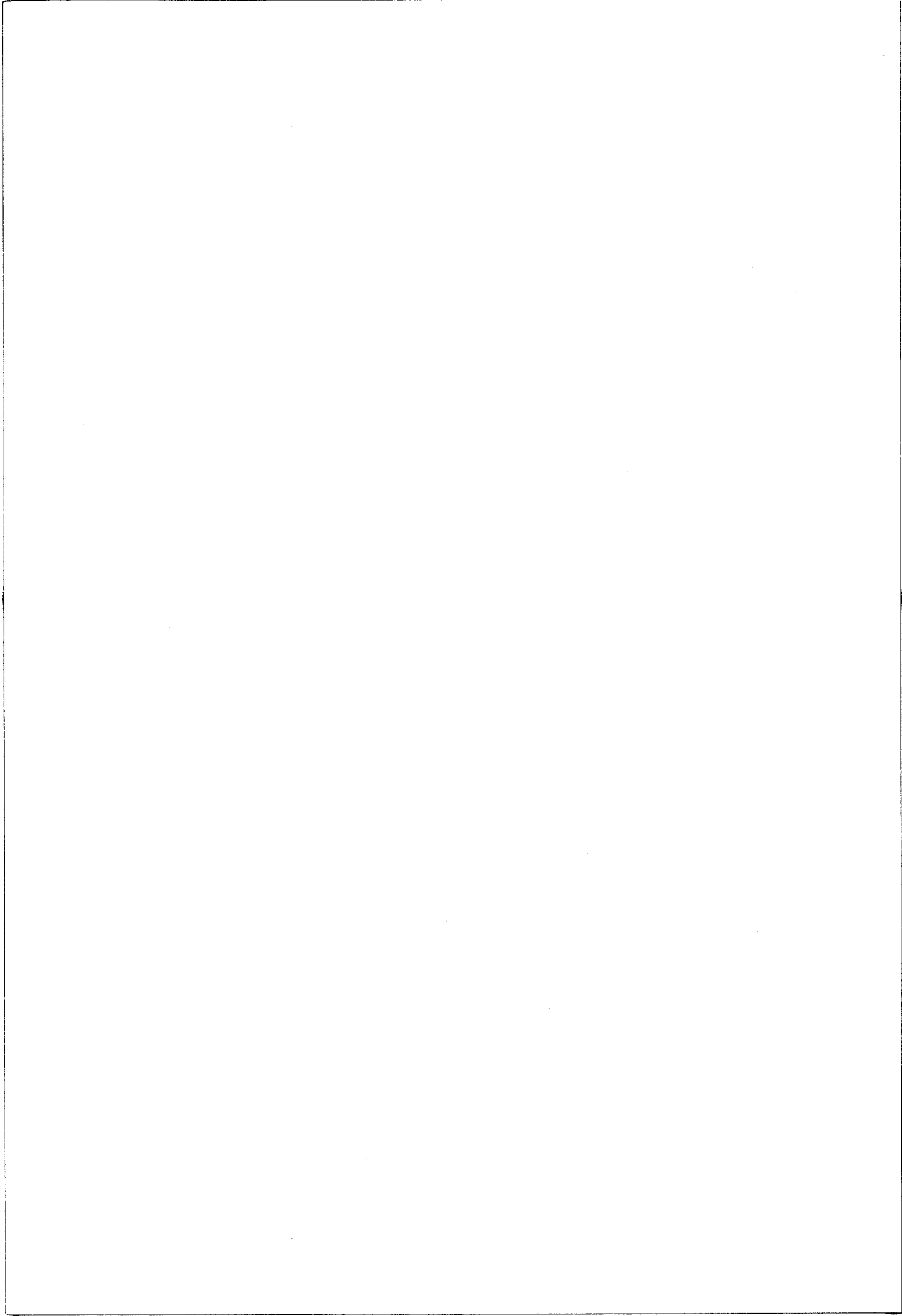


CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES





## 2.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.1.1. Four à induction.

Nos premiers essais ont été effectués sur un four intégral à induction "STEL" alimenté par un générateur HF. La régulation thermique est assurée par un appareil MECI associé à un système P.I.D. LEEDS et NORTHUP.

Le générateur H.F. comporte un transformateur qui fournit la haute tension continue nécessaire au fonctionnement du circuit oscillant haute fréquence. Un étage HF dont le circuit oscillant est constitué de selfs et de capacités montées en parallèle permet d'obtenir un courant de fréquence 450 KHz pour une puissance maximale utilisable de 17 KVA. La self du circuit oscillant est mise en série avec l'inducteur qui constitue l'élément principal du four intégral. Les oscillations sont entretenues par une lampe triode.

Le four intégral a pour intérêt principal de concentrer le flux de chaleur sur le creuset et le produit à fondre qu'il contient.

Le temps de mise en fusion est très court (5 mn pour 100 g de laitier à 1450°C).

Pour pouvoir obtenir des équilibres sur des masses plus importantes de laitier (500, 700, et 800 g), nous avons ensuite utilisé le four à induction 15 KVA du laboratoire d'électrothermie de la SOFREM). Dans ce cas, la mesure de température est faite au pyromètre optique et le maintien à la température désirée se fait en jouant constamment sur la puissance du four, en mesurant la température toutes les 30 secondes. On peut ainsi réguler la température du four à  $\pm 10^\circ\text{C}$  près.

Par cette méthode expérimentale, nous avons pu nous replacer dans les conditions des essais effectués au laboratoire d'électrothermie par

Monsieur DEMANGE (2).

### 2.1.2. Four à résistance

De retour à Lille, nous avons poursuivi nos essais sur des quantités de 500 et 800 g, dans les mêmes creusets en graphite que ceux utilisés dans le four 15 KVA de Chedde.

Nous avons utilisé à cet effet, un four électrique PIEZO-CERAM, tubulaire, vertical du type puits, alimenté par quatre résistances en disiliciure de molybdène (KHANTAL). D'une puissance de 8 KW, cet appareil permet d'obtenir une température maximale de 1800°C.

Ce four reçoit de manière amovible une gaine en carbure de silicium conçue pour abriter un creuset jusqu'à 65 mm de diamètre. De diamètre intérieur 76 mm et de longueur 800 mm, elle permet de réaliser une introduction de gaz.

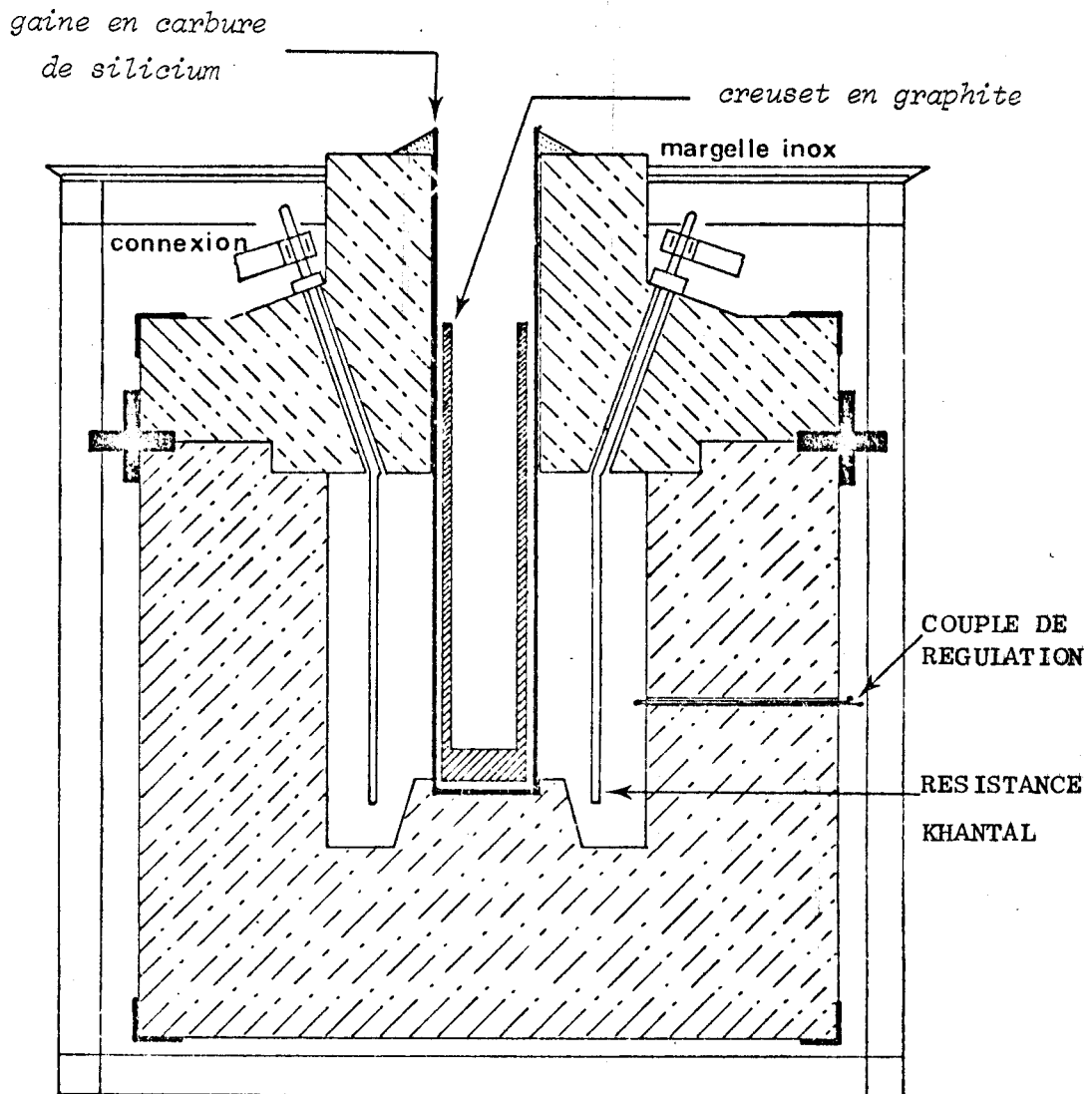
La bonne conductibilité thermique de la gaine en carbure de silicium permet de chauffer de manière uniforme 30 cm de hauteur de creuset. La fusion des produits constituant les laitiers étudiés est donc relativement rapide : 10 mn pour 500 g, 15 mn pour 800 g.

La régulation :

Ce type de régulation est à action proportionnelle par pyromètre à came (CORECI) et potentiomètre suiveur de zéro.

L'ensemble comporte un quadricouple, constitué de quatre éléments Pt - Rh 40/10 branchés en série et dont les soudures chaudes sont placées au voisinage immédiat d'une résistance chauffante de manière à assurer une réponse à faible parcours thermique. Ces 4 couples délivrent une tension de 34,840 mV à 1600°C avec une perte de 39,6  $\mu$ V par degré C.

La température choisie est indiquée par l'intermédiaire d'une alimentation de référence avec potentiomètre à affichage de zéro.



*Four tubulaire puits vertical PIEZO-CERAM.*



Dans ces conditions, la fourchette de température à l'intérieur du tube en carbure de silicium est inférieure à  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  quand la température d'équilibre est atteinte.

### 2.1.3. Mode opératoire

Notre équilibre chimique entre le métal et le laitier devant s'établir en milieu saturé en carbone, nous travaillons en creuset de graphite.

Les constituants du laitier sont chargés progressivement dans le creuset pour éviter l'envol de poussières. La fusion doit se faire en descendant lentement le creuset dans le puits et en surveillant si un éventuel dégagement gazeux de  $\text{CO}_2$  ou d' $\text{H}_2\text{O}$  ne crée pas un effet de cheminée et une remontée des produits dans le creuset.

Lorsque la fusion des produits est obtenue et que le four est réglé à la température cherchée, on homogénéise le mélange fondu à l'aide d'une baguette en graphite.

On introduit alors les morceaux d'alliage Fe Mn C utilisé pour être en équilibre avec la scorie.

Pendant tout le temps de maintien, l'ensemble scorie - métal est agité à l'aide d'une baguette de graphite.

Au bout du temps de mise à l'équilibre imposé, on coule rapidement le mélange dans une lingotière en fonte, légèrement inclinée, de manière à ce que le métal se rassemble sous la forme d'une "médaille".

Après un premier groupe d'essais, le temps de maintien a été fixé à 15 minutes. Au bout de ce temps, l'équilibre est atteint et la reproductibilité est bonne sur un même essai répété.

Afin d'éviter une évolution importante de la composition du laitier lors de la mise en équilibre, nous utilisons un rapport poids de scorie sur poids d'alliage de 10.

## 2.2. PRODUITS DE DEPART

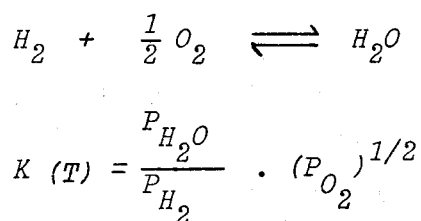
### 2.2.1. Préparation de MnO.

L'étude au four intégral sur des petites quantités de mélange a été faite avec des produits purs. La source de manganèse est le bioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) préalablement réduit en MnO sous atmosphères  $H_2 - H_2O$ .

Principe :

L'échantillon de  $MnO_2$  à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère  $H_2 - H_2O$  de composition constante. Ce mélange gazeux est obtenu en saturant d'eau un courant d'hydrogène.

A chaque mélange  $H_2 - H_2O$  correspond une pression d'oxygène, d'après la réaction :



et

$$\log P_{O_2} = 2 \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2 \log K(T)$$

Les valeurs de  $\log K(T)$  utilisées pour vérifier la réduction des produits ont été obtenues à partir des tables publiées par le National Bureau of Standards (3).

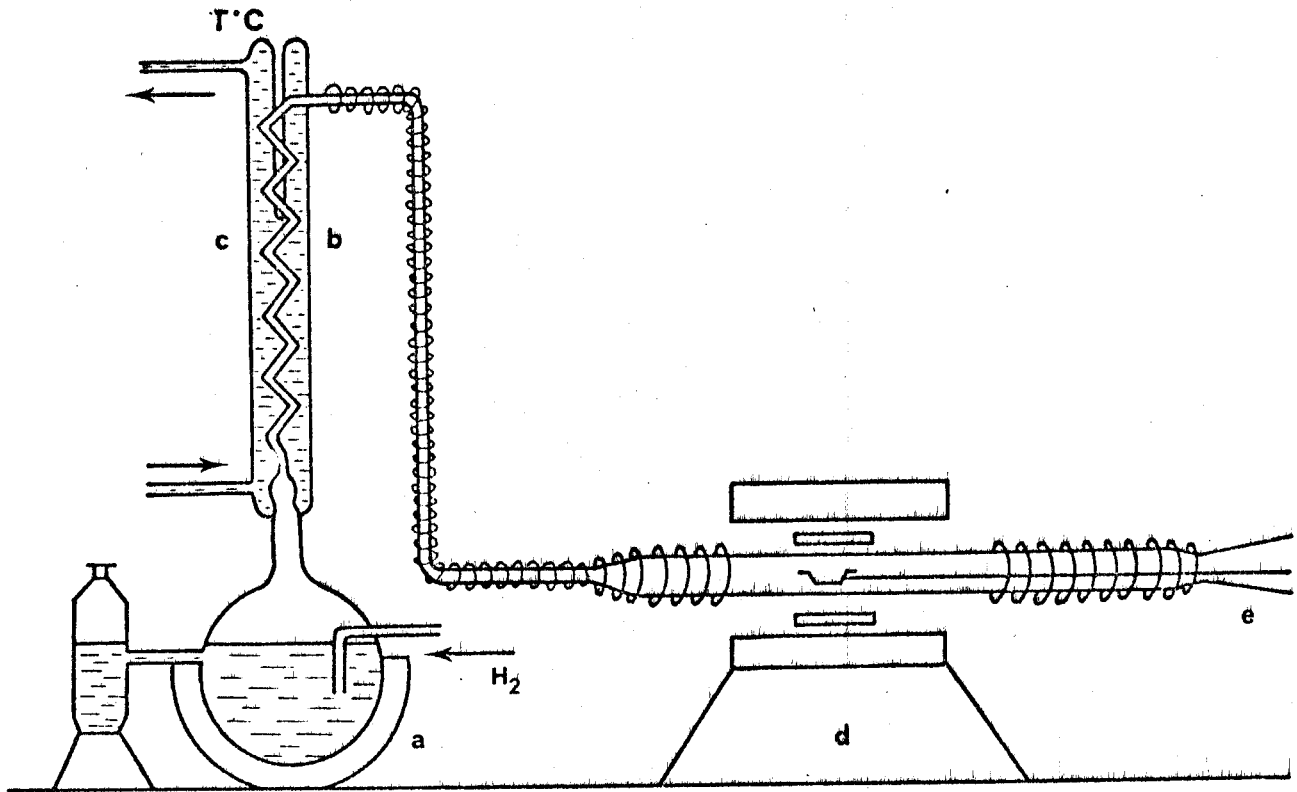


Figure 2 : Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA

- a - ballon d'eau à ébullition (saturateur)
- b - colonne condenseur
- c - circulation d'eau chaude
- d - four A.D.A.M.E.L.
- e - zone de trempe.

T°C	800	900	1000
log K(T)	9,17908	8,13293	7,26670

Le dispositif utilisé est dû à ZAITSEV et BULGAKOVA ( 4 ). L'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau à ébullition qui constitue le saturateur en H<sub>2</sub>O. Le mélange gazeux perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur constitué d'une colonne maintenue à la température choisie, par une circulation d'eau chaude.

Le rapport H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est fonction de la température T du condenseur.

Le mélange H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O obtenu au moyen de ce dispositif circule dans un four A.D.A.M.E.L. qui contient l'échantillon à réduire.

Un cordon chauffant entoure la partie du tube en pythagoras située à l'extérieur du four. Ceci évite la condensation de vapeur d'eau qui entraînerait une modification de l'atmosphère oxydo-réductrice du four.

La trempe des échantillons est effectuée en envoyant sur la partie extérieure du tube un jet d'air comprimé, refroidi par passage dans un serpentin de cuivre plongé dans l'azote liquide.

Pendant la trempe, il est nécessaire d'envoyer un contre courant d'azote afin d'éviter toute oxydation parasite avant la sortie du four.

Les oxydes utilisés pour la composition des laitiers sont des produits purs. La chaux a cependant été calcinée à 1000°C pendant 4 heures, avant d'être pesée et incorporée au mélange.

### 2.2.2. Matières premières utilisées

Dans les essais effectués à Chedde et dans le four puits à Lille, avec des masses de laitier de 800 g et 500 g, nous avons utilisé des produits industriels.

#### a - Source de manganèse

Nous avons utilisé un manganate de chaux. Il s'agit de manganèse préréduit, sous forme de  $MnO$ , fixé au sein d'un laitier défermé et déphosphuré. Ce produit a la composition suivante :

$MnO$ : 57,7 %	$SiO_2$ : 9,9 %	Divers : 2,2 %
$CaO$ : 26,5 %	$Al_2O_3$ : 3,7 %	Oxygène libre : 0

L'utilisation de ce produit comme laitier de base nous permet d'être certain de partir de  $MnO$  pur fixé avec la chaux.

#### b - Chaux - Silice - Alumine - Magnésie

L'ajustement à la composition des laitiers choisis sur le diagramme ternaire est faite avec de la chaux, de la silice, de l'alumine et de la magnésie.

La chaux est calcinée au four, à  $1000^{\circ}C$  pendant 4 heures. Les quantités nécessaires sont préparées selon les besoins et conservées en desiccateur sous vide, sur  $P_2O_5$  pour éviter toute "recarbonatation" éventuelle. La chaux ainsi obtenue titre 99 % de  $CaO$ .

La silice est extraite de sable de Fontainebleau séché et lavé aux acides. Il titre 99,5 % de  $SiO_2$  ; 0,2 % d' $Al_2O_3$ , 0,1 % de  $CaO$  et 0,2 % de matières volatiles.



L'alumine est de type BAYER ; elle titre 99,4 % d' $Al_2O_3$  ;  
0,1 % de  $SiO_2$  ; 0,5 % de matières volatiles et  $Na_2O$ .

La magnésie de la SOFREM titre 99,8 % de  $MgO$  ; 0,1 % d' $Al_2O_3$  et  
0,1 % de  $SiO_2$ .

### c - Alliage utilisé

60/ Nous avons toujours utilisé le même alliage de base qui était mis  
à l'équilibre avec les différents laitiers. Il s'agit d'un ferro-manganèse  
carbure renforcé en silicium. Son analyse est la suivante :

Mn = 71,0 %	C = 5,8 %	Divers = 1,6 % (P, S, Cu, Pb)
Fe = 18,1 %	Si = 3,5 %	

## 2.3. METHODES ANALYTIQUES

Les analyses chimiques doivent permettre :

- le dosage du manganèse de l'alliage
- le dosage du silicium de l'alliage
- le dosage du carbone de l'alliage
- le dosage des oxydes  $SiO_2$  et  $MnO$  du laitier.

### 2.3.1. Echantillonnage

Le métal :

Tout le métal obtenu après coulée est concassé et broyé afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 160  $\mu m$  (tamis 100).

Le laitier :

On choisit les morceaux de laitier qui n'étaient pas en contact avec la "médaillon" de métal dans la lingotière. Après avoir vérifié que ces

échantillons ne contiennent pas de gouttes de métal isolées, ils sont concassés et broyés afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 100 µm (tamis 100). Les échantillons choisis sont entièrement broyés pour obtenir une poudre homogène.

### 2.3.2. Dosage du silicium dans l'alliage

Une prise d'essai est attaquée par un mélange acide chlorhydrique, nitrique et perchlorique, jusqu'à précipitation du bioxyde de manganèse à chaud.

Une seconde attaque est effectuée avec un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène. Le précipité de silice obtenu est lavé, calciné à 1100°C et pesé.

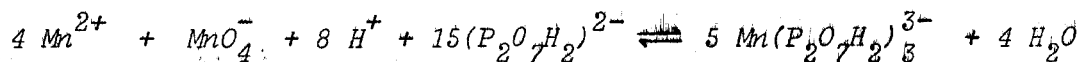
Une dernière attaque par de l'acide fluorhydrique nous donne le poids d'impureté qui aurait pu rester dans le précipité. Par différence on obtient la silice pure. Ce dosage conduit à des teneurs en silicium à ± 0,03 % près, pour des teneurs entre 0,1 et 2 %.

Certaines valeurs ont été vérifiées par analyse en spectromètre à étincelles. Des écarts très faibles, de l'ordre de 0,02 % ont été signalés.

### 2.3.3. Dosage du manganèse dans l'alliage (norme NF 10-202)

Une prise d'essai est attaquée par un mélange d'acide chlorhydrique jusqu'à précipitation du bioxyde de manganèse.

On effectue ensuite un dosage potentiométrique du manganèse par le permanganate de potassium en milieu pyrophosphorique à pH contrôlé (6,5), suivant la réaction :

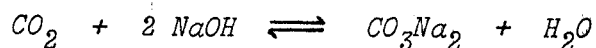


On obtient des teneurs en manganèse à 0,20 % près pour des teneurs allant de 70 à 90 %.

#### 2.3.4. Dosage du carbone dans l'alliage (norme NF A 06 201)

Une prise d'essai de l'alliage de 0,1 g, à la granulométrie < 160 µm (tamis 100), est mélangée avec un mélange fondant de 3 g de fer et 3 g d'étain exempt de carbone.

On effectue une combustion de ce mélange à 1300°C dans un courant d'oxygène de 3 litres/mn sous  $P_{O_2} = 1$  bar. L'absorption du gaz carbonique de la combustion se fait par de la soude en poudre



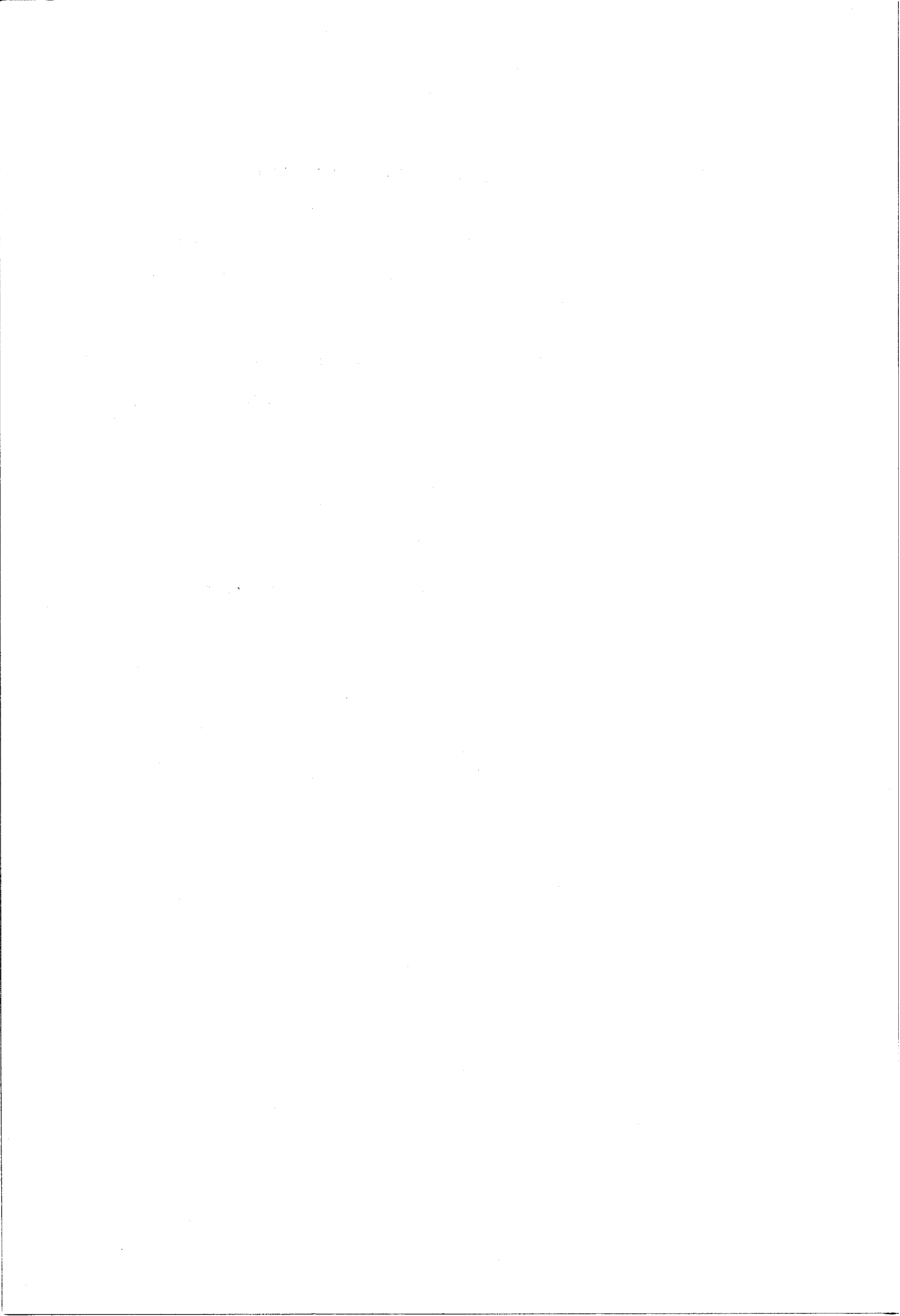
On mesure la prise de poids de l'absorbeur.

On obtient ainsi des analyses de carbone entre 2 et 10 % de carbone avec une précision de  $\pm 0,06$  %.

#### 2.3.5. Dosage des oxydes MnO et SiO<sub>2</sub> dans le laitier

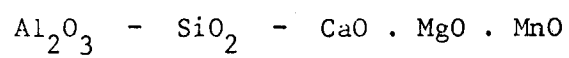
Ces dosages ont été effectués par fluorescence X.

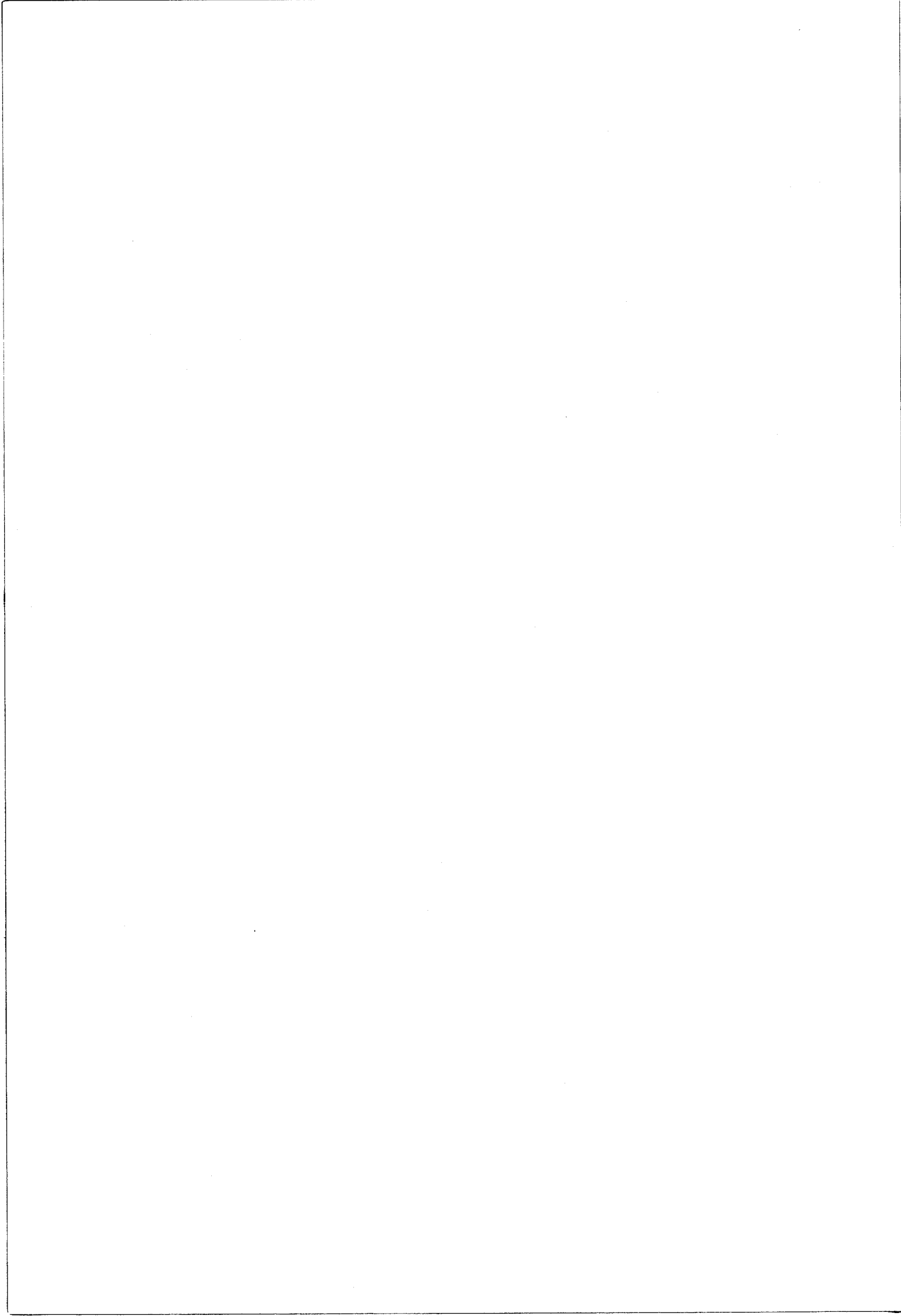
Après préparation de pastilles de laitier par refusion et analyses, on obtient des teneurs avec une précision d'environ 0,10 %.



CHAPITRE III

ETUDE QUALITATIVE DES LAITIERS





### 3.1. CHOIX DES LAITIERS

#### 3.1.1. Composition

Les laitiers étudiés sont ceux qui se forment lors de la production de ferro-manganèse ; ils appartiennent au système  $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - CaO - MnO$ .

Les laitiers types lors d'une production industrielle au four à arc ont la composition suivante (laitiers pauvres et riches en manganèse) :

31,8 à 33,7 % de  $SiO_2$                       40,28 à 2,48 % de CaO

9,98 à 8,24 % de  $Al_2O_3$                       16,68 à 53,6 % de MnO

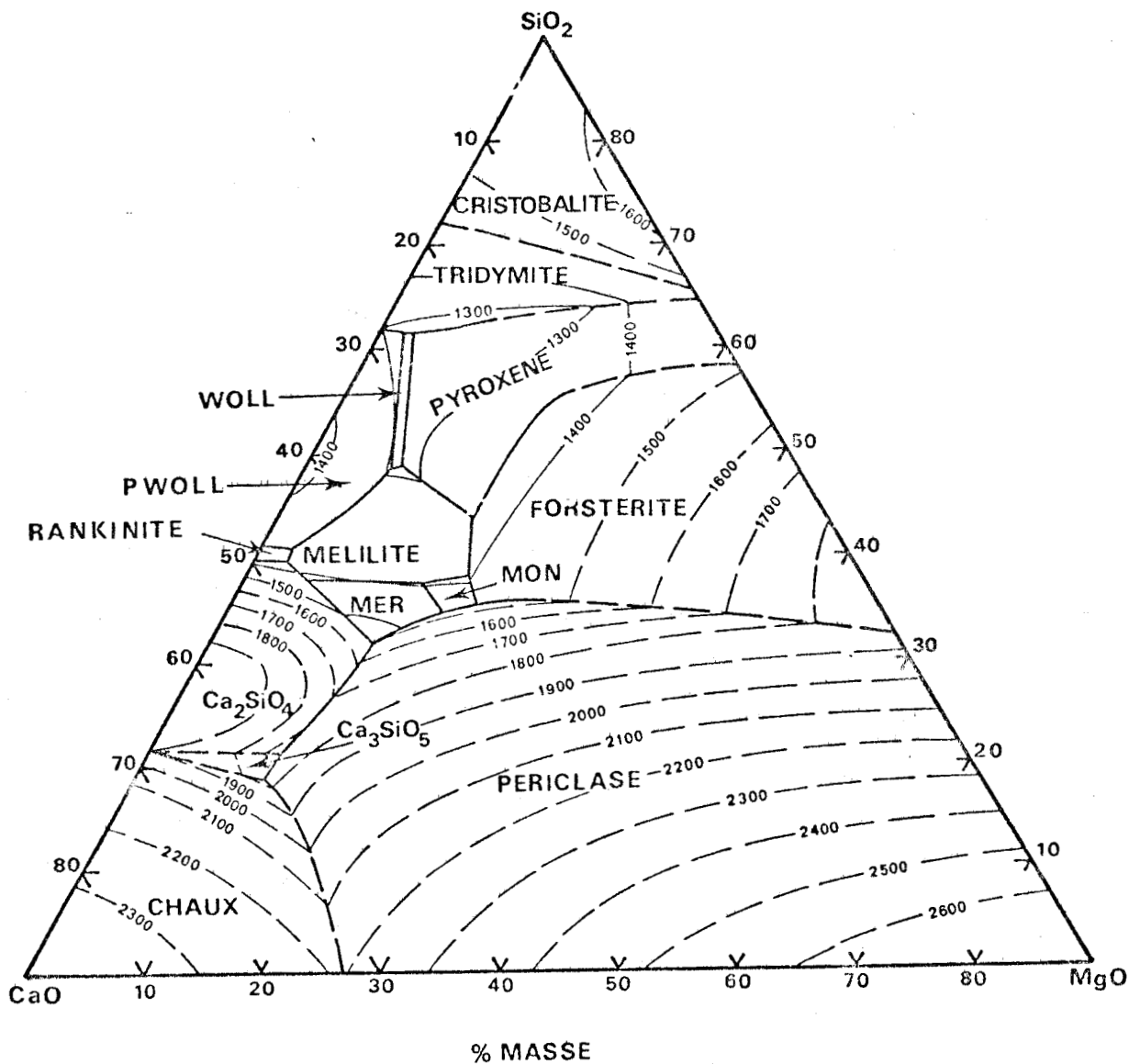
1,26 à 1,25 % de MgO

La composition du laitier destiné au départ à être mis en équilibre avec l'alliage a été fixée comme suit :

Un laitier de base ( $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO$ ) auquel était ajouté l'oxyde de manganèse, les teneurs en MnO étant successivement fixées à 10 %, 16,67 % et 20 % de la masse du laitier.

Dans le choix du laitier de base, nous nous sommes limités aux laitiers contenant 20 % et 25 % en masse d'alumine ; la concentration des autres constituants a été choisie de manière à se placer sur les isothermes 1450°C et 1500°C du diagramme quaternaire. Les figures 5 et 6 représentent, d'après OSBORN, DE VRIES et KRANER ( 5 ) les coupes à 20 %  $Al_2O_3$  et 25 %  $Al_2O_3$  du diagramme  $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO - MgO$ .

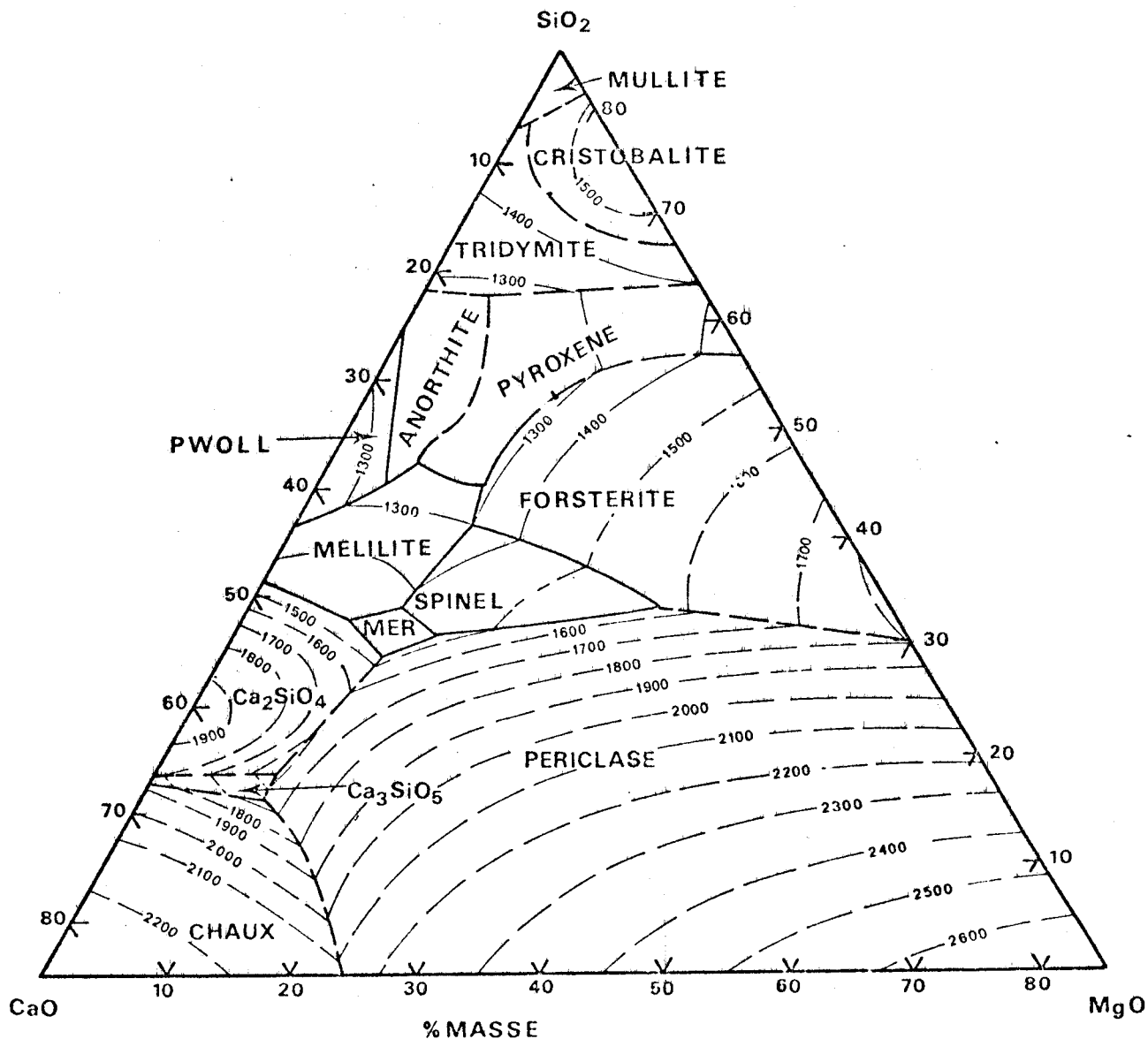
L'addition de MnO au laitier de base ainsi défini ayant pour effet de faire baisser sa température de fusion, tous les laitiers choisis étaient entièrement liquides aux températures de travail (1450 et 1500°C).



Points expérimentaux choisis pour notre étude.

Figure 3 : Relations entre phases dans le plan à 10 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  du système  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  d'après OSBORN, DE VRIES, GEE et KRANER.

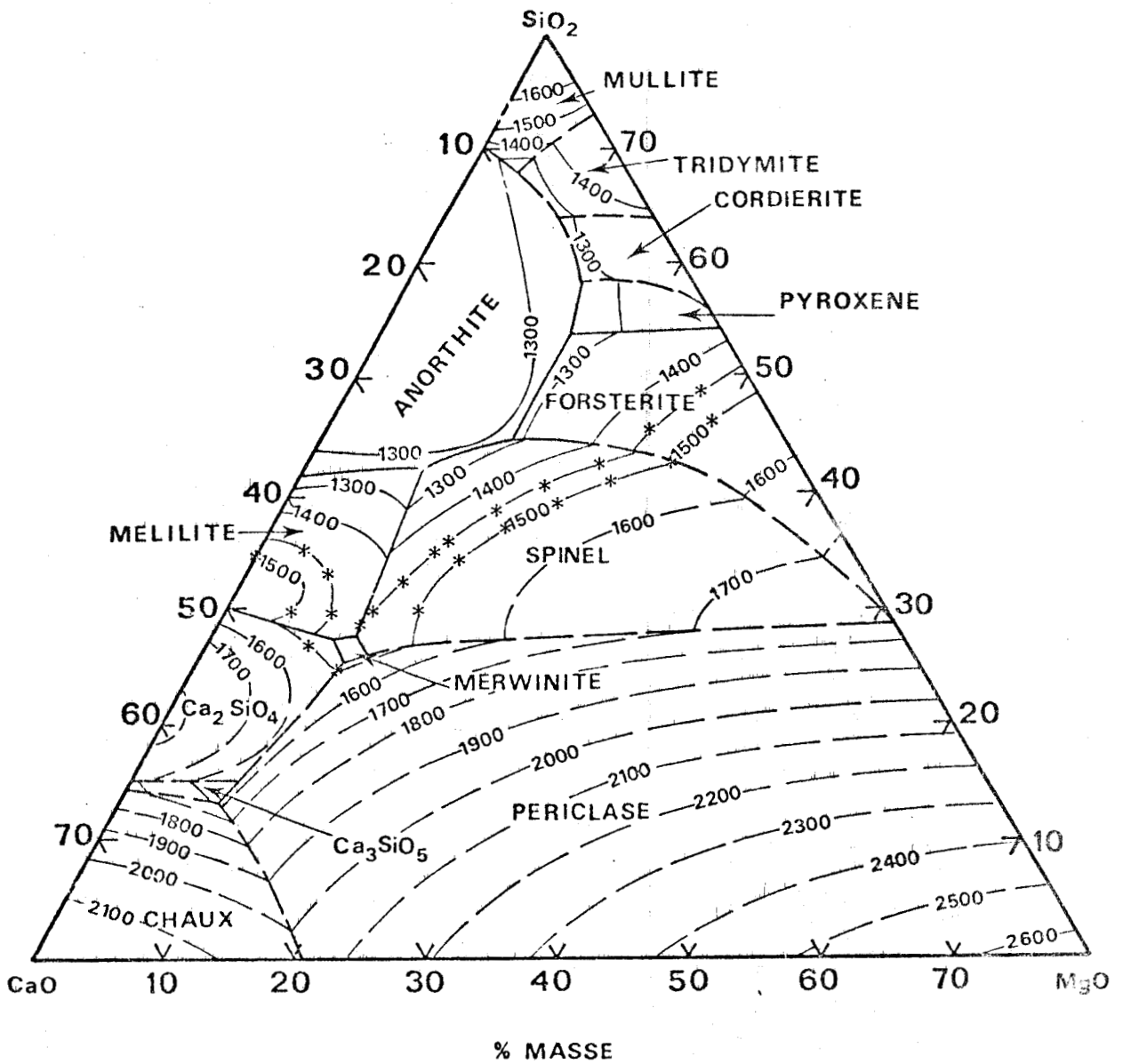




Points expérimentaux choisis pour notre étude.

Figure 4 : Relations entre phases dans le plan à 15 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du système CaO . MgO . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . SiO<sub>2</sub> . d'après OSBORN, DE VRIES, GEE et KRANER.

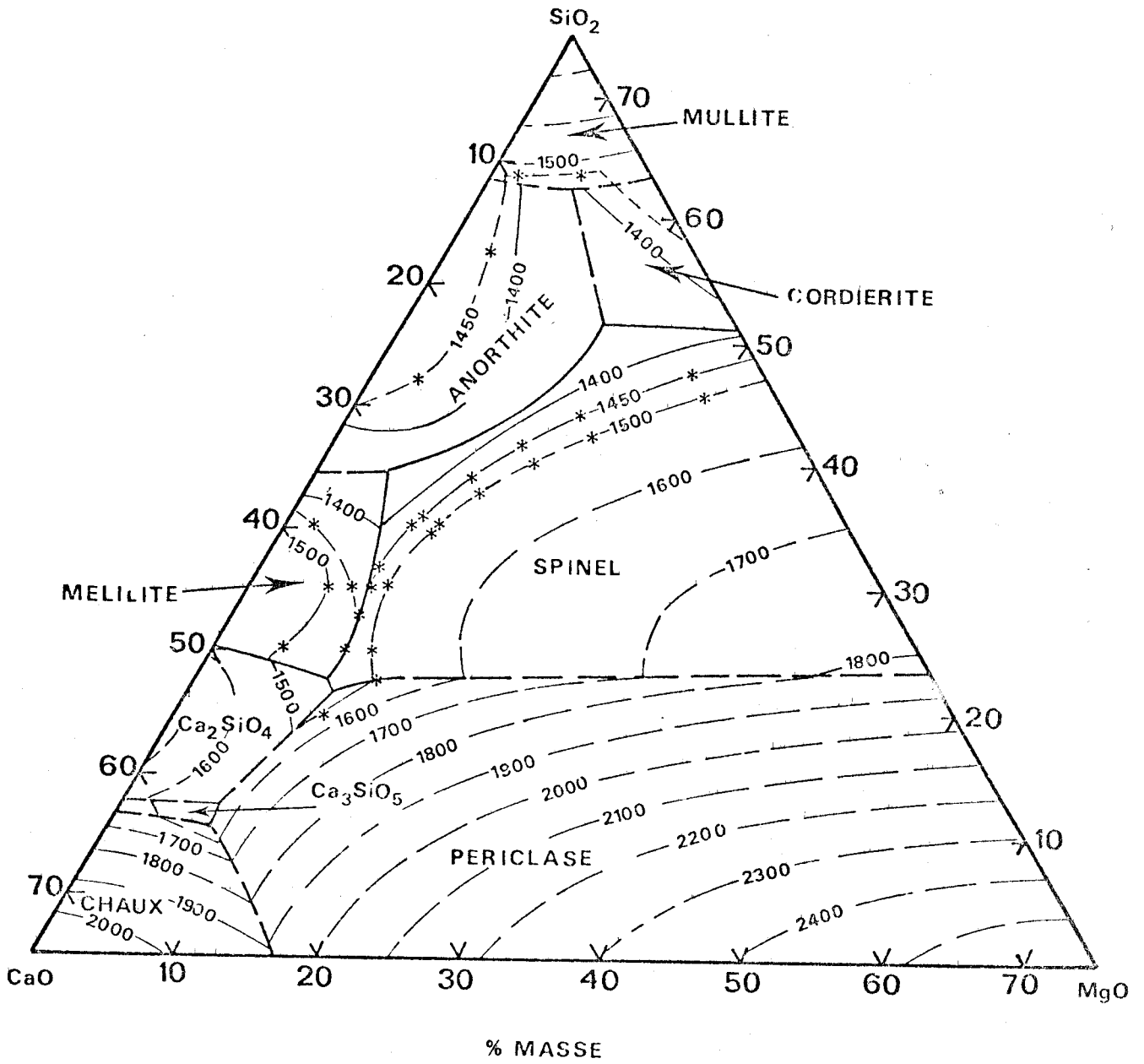




\* Points expérimentaux choisis pour notre étude.

Figure 5 : Relations entre phases dans le plan à  $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$  du système  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  d'après OSBORN, DE VRIER, GEE et KRANER.

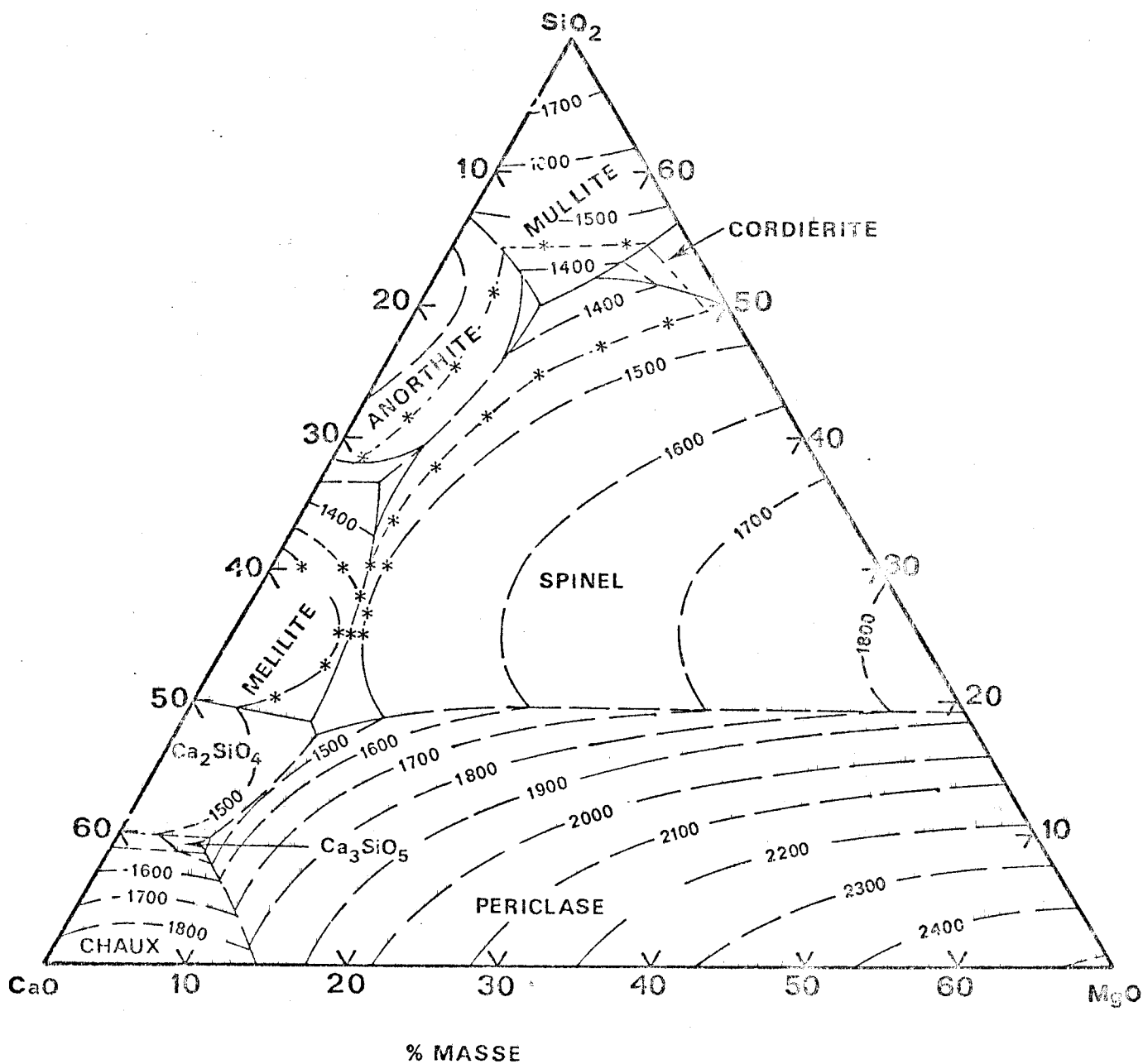




\* Points expérimentaux choisis pour notre étude.

Figure 6 : Relations entre phases dans le plan à 25 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  du système  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  d'après OSBORN, DE VRIER, GEE et KRANER.





\* Points expérimentaux choisis pour notre étude.

Figure 7 : Relations entre phases dans le plan à 30 % d' $Al_2O_3$  du système  $CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  d'après OSBORN, DE VRIES, GEE et KRANER.



3.1.2. Indice de basicité

Nous définissons la basicité des laitiers étudiés, par le rapport en poids des oxydes basiques sur les oxydes acides.

La formule la plus simple fut proposée par BLUM (1901) :

$$i.B. = \frac{\% (CaO) + \% (MgO)}{\% (SiO_2)}$$

On trouve d'autres expressions d'indice de basicité :

$$\frac{\% (CaO) + \% (MgO)}{\% (SiO_2) + 0,6 \% (Al_2O_3)} \left[ \frac{\% (CaO) + \% (MgO)}{\% (SiO_2)} - 1,19 \right]$$

CHOU YUAN-HSI  
(1956)

$$\frac{\% (CaO) + 0,7 \% (MgO)}{0,94 \% (SiO_2) + 0,18 \% (Al_2O_3)}$$

M.R. KALYANRAM  
T.A. Mc FARLANE  
and H. BELL (1960)

$$\frac{\% (CaO) + \alpha \% (MgO) + 2,0 \% (MnO)}{\% (SiO_2) + 0,6 \% (Al_2O_3)} \left[ \frac{\% (CaO) + \alpha \% (MgO)}{\% (SiO_2)} - 1,19 \right]$$

I.S. KULIKOV  
(1962)

$$\text{où } \alpha = \frac{1,84 \% (SiO_2) - 0,9 \% (CaO)}{\% (SiO_2) + 0,9 \% (MgO)}$$

La pratique montre que les expressions compliquées, plus satisfaisantes pour l'esprit, donnent des résultats relativement voisins. Nous retiendrons donc l'expression la plus simple, couramment employée :

$$i.B. = \frac{\% (CaO) + \% (MgO)}{\% (SiO_2)}$$

### 3.2. INFLUENCE DES DIVERS CONSTITUANTS

#### 3.2.1. Rôle de MnO

L'addition d'oxyde de manganèse dans les laitiers fait baisser leur température de fusion et diminue donc leur viscosité à la température de 1450°C. Nous verrons que les laitiers contenant 10 % MnO présentent, vers 1450°C, une viscosité élevée, et de ce fait donnent une cinétique de réduction lente.

L'écart de température entre le point de fusion de ces laitiers et la température de mise à l'équilibre est trop faible pour obtenir une réduction complète du MnO.

#### 3.2.2. Rôle de la silice

Une augmentation de la teneur en silice a pour effet, principalement pour les laitiers riches en MnO (20 % et plus) de faire baisser la température de fusion. Par contre une forte teneur en silice dans le laitier implique également une forte teneur en silicium dans l'alliage, une acidité, et enfin une viscosité du laitier accrue.

Nous sommes donc limités, dans les additions de silice, aux teneurs de 25 % si l'on veut conserver des indices de basicité voisins de 1,6.

#### 3.2.3. Rôle de l'alumine

L'alumine a une influence importante sur l'activité du MnO. La présence d'alumine augmente l'activité du MnO dans le laitier mais la température de fusion croît rapidement. Une teneur comprise entre 15 et 25 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de garder des températures de fusion suffisamment faibles et des indices de basicité voisins de 1,6.

### 3.2.4. Rôle des oxydes basiques CaO et MgO

Ils augmentent la basicité du laitier. Un indice de basicité élevé est en effet nécessaire non seulement pour obtenir un silicium bas dans l'alliage ainsi qu'il vient d'être vu, mais également pour épuiser MnO de la scorie. En effet, CaO et MgO étant plus basiques que MnO s'uniront de préférence à l'acide SiO<sub>2</sub> dans le laitier, augmentant de ce fait l'activité de MnO.

Le rapport MgO/CaO influe sur la température de fusion. Les fusions les plus basses s'observent lorsque ce rapport est compris entre 0,2 et 0,3 l'addition de chaux abaissant davantage la fusion que celle de la magnésie.

### 3.3. VISCOSITE DES LAITIERS

Il a été souvent démontré ( 6 ) que la silice joue un rôle prépondérant dans la viscosité des laitiers. En effet, la silice dans un laitier se présente sous forme d'ions silicatés dont le degré de polymérisation est fonction de paramètres tels que la teneur en silice et la nature des autres oxydes présents dans le laitier. De longues chaînes de silicates, ramifiées ou non, impliquent une viscosité élevée. De façon générale la longueur moyenne des chaînes croît avec la teneur en silice.

Pour une teneur en silice donnée, MnO se révèle l'oxyde le plus efficace pour diminuer la viscosité du laitier ; MnO augmente par ailleurs sa conductibilité électrique, tandis que MgO n'a pas d'influence notable.

Pour les faibles teneurs en MnO, la viscosité augmente avec la teneur en MgO, passe par un maximum, puis diminue. Au contraire, aux fortes teneurs en MnO, la viscosité passe par un minimum lorsque la concentration de MgO augmente.

Le remplacement de MgO par CaO diminue légèrement la viscosité.

Les laitiers à faible viscosité permettent d'obtenir de bonnes conditions de réduction lors de l'élaboration des ferromanganèses carburés au four à arc ou au four à induction : la diffusion rapide des éléments entre le métal et le laitier est favorisée et la cinétique de la réduction accélérée.

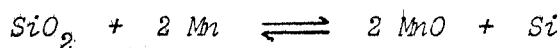
### 3.4. RÉDUCTION DE LA SILICE

La réaction de réduction de la silice est l'une des plus importantes dans la production des ferro-alliages.

Dans la production du ferromanganèse il est tout à fait naturel qu'on s'efforce de favoriser la formation de l'élément de base, à savoir le manganèse. Or l'une des sources importantes de perte de manganèse est constituée par les laitiers "décrassés", avec lesquels on perd, en cas de fusion de minerais riches, jusqu'à 10 % de manganèse, et dans le cas de minerais pauvres jusqu'à 25 à 30 %.

C'est pourquoi, les métallurgistes s'efforcent de réduire au minimum la teneur en manganèse du laitier décrassé. Cependant le développement de la réaction de réduction de la silice impose ici aussi des limites déterminées.

La teneur en silicium du métal est en effet d'autant plus élevée que la concentration de manganèse dans le laitier est plus faible, comme on le montre aisément en considérant l'équilibre de distribution du manganèse et du silicium entre métal et laitier :



$$K = \frac{a_{\text{Si}}}{a_{\text{Mn}}^2} \cdot \frac{a_{\text{MnO}}^2}{a_{\text{SiO}_2}}$$



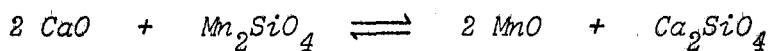
L'activité du manganèse dans le métal et celle de la silice dans le laitier peuvent être considérées comme constantes compte tenu des teneurs relativement élevées. Le produit  $a_{Si} \cdot a_{MnO}^2$  doit donc rester constant, ce qui implique, conformément à l'expérience, que la teneur en silicium du métal varie en sens inverse de la teneur en manganèse du laitier.

Or la teneur en silicium du ferromanganèse ne doit en général pas excéder 2 % ; pour la désoxygénation de l'acier effervescent en poche, le ferromanganèse doit avoir une teneur encore plus faible en silicium (< 1 % Si).

Nous avons vu qu'il est possible de favoriser le passage du manganèse dans le métal en augmentant la température, mais de ce fait, on favorise également le passage du silicium dans le métal.

Il est par conséquent plus judicieux d'essayer de jouer sur les activités en utilisant le fait que les produits d'activités et non les produits de concentration doivent rester constants. Le passage du manganèse dans le métal sera favorisé si l'on cherche à augmenter le coefficient d'activité de l'oxyde de manganèse dans le laitier : imposer une concentration de silicium dans le métal revient à imposer l'activité de MnO dans le laitier ; or, la teneur en MnO résiduel correspondant à une activité donnée sera d'autant plus faible que le coefficient d'activité sera plus élevé.

Une méthode commode pour obtenir un tel résultat consiste à augmenter la teneur en CaO du laitier ; en effet, la chaux, plus basique que l'oxyde de manganèse, se combinera préférentiellement avec la silice. L'équilibre au sein du laitier peut être schématisé par la réaction :



Le bénéfice de l'opération est double :

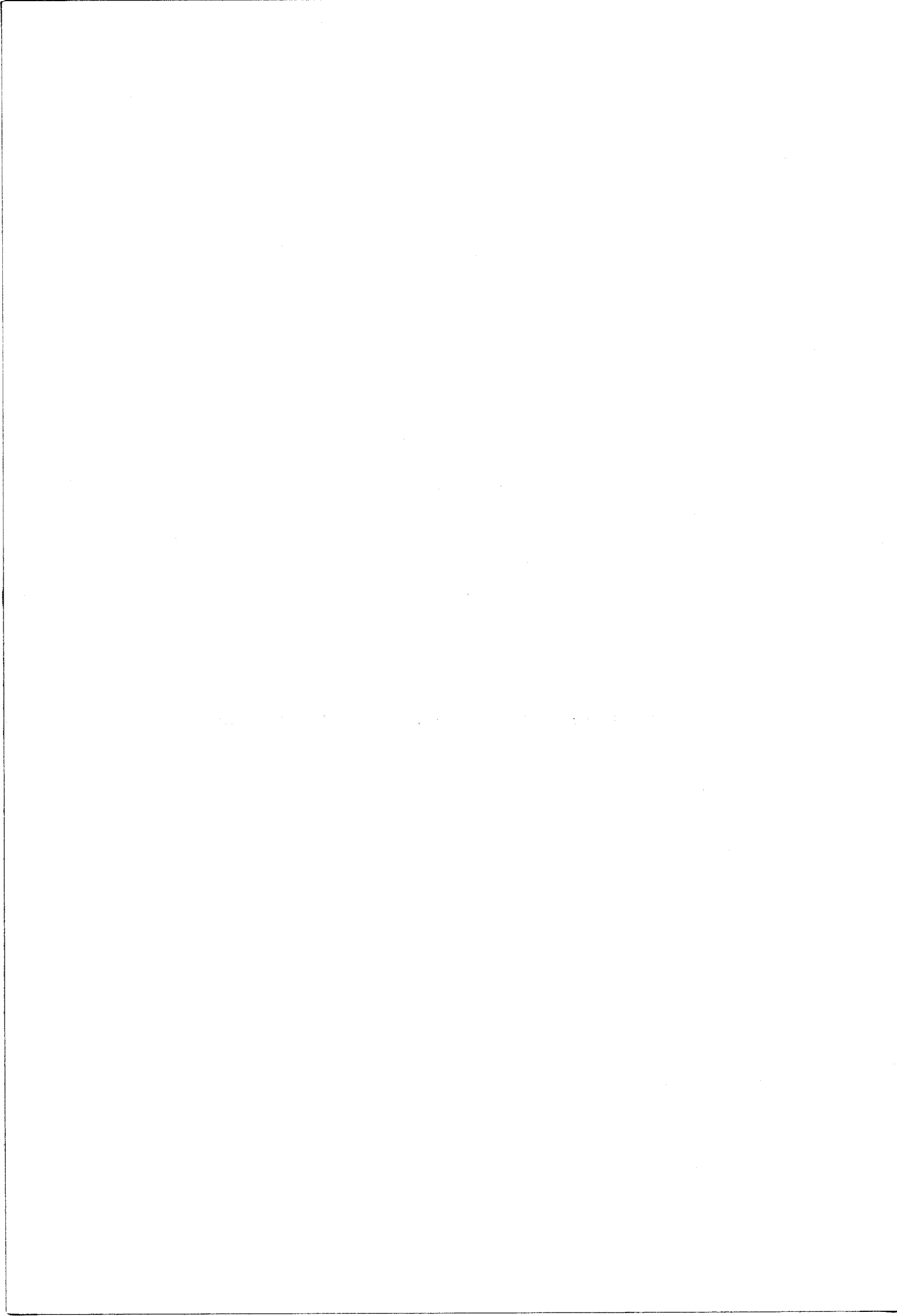
- d'une part cette réaction favorise la formation d'oxyde de manganèse "libre" dans le laitier et de ce fait augmente son activité.

- d'autre part la silice se retrouve combinée à l'oxyde de calcium qui présente avec elle une affinité beaucoup plus grande que l'oxyde de manganèse. L'activité de la silice dans le laitier se trouve donc diminuée d'où une réductibilité plus faible, donc un passage du silicium dans le métal plus difficile.

L'oxyde de magnésium a un effet analogue, mais moins prononcé en raison de l'affinité de  $MgO$  pour la silice plus faible que celle de la chaux.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX



#### 4.1. CHOIX DES ESSAIS REPRODUITS

Au cours de cette étude, nous avons examiné 290 équilibres métal-laitier. Seuls ont été retenus les essais les plus significatifs compte tenu des buts que nous poursuivions. Les résultats ont été regroupés en sept tableaux (annexe A).

##### Tableau 1 : Equilibres 1 à 27.

Les laitiers sont constitués de :  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot CaO \cdot MgO \cdot MnO$  avec les concentrations suivantes :

10 . 20 . et 30 %  $Al_2O_3$

10 . 13 . 15 . 20 %  $MnO$

i.B de 0,9 à 2,8.

La température est fixée à 1500°C pendant 15 minutes, temps au bout duquel l'équilibre est atteint. Ces résultats nous permettront d'examiner l'influence de  $Al_2O_3$  et  $MnO$  sur l'activité de  $MnO$ .

##### Tableau 2 : Equilibres 62 à 80 ; 82 à 87.

Les laitiers de départ sont constitués de :  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot CaO \cdot MgO \cdot MnO$  avec les concentrations suivantes :

$MnO$  : 16,67 %

$Al_2O_3$  : 16,67 % pour 62 à 80  
20 % pour 82 à 87.

La température est fixée à 1450°C pendant 15 minutes.

Tableaux 3 et 4 : essais 234 à 256.

Les prises de départ sont identiques à celles des essais 62 à 87, en ajustant le taux de MnO à 20 %.

Les conditions expérimentales restent les mêmes.

Tableaux 5 et 6 : Essais 260 à 290 .

C'est une série de mélanges sans MgO, constitués de 25 % d' $Al_2O_3$ , de  $SiO_2$ , de CaO et suivant la gamme :

12 . 15 . 18 . 21 . 24 . 27 % de MnO.

Les conditions expérimentales sont toujours mises à l'équilibre à 1450°C pendant 15 minutes.

Tableau n° 7 : Essais 129 à 156.

Mélanges à 16,6 20,9 et 25 % d' $Al_2O_3$ .

Dans ces 3 subdivisions, nous reprenons les mêmes indices de basicité : 1,67 ; 1,5 ; 1,33 ; 1,29 ; 1,14 .

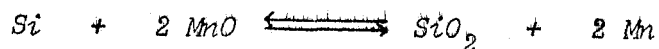
La teneur en MnO de départ étant de 16,67 % dans tous les cas, le seul facteur qui varie reste l'indice de basicité :

$$i.B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$$

On peut remarquer à la première lecture des résultats que l'activité du MnO dans le laitier varie peu lorsque l'on travaille à indice de basicité constant.

4.2. DEFINITION DE LA CONSTANCE K'

De tous les équilibres qui interviennent entre le métal et le laitier lors de la réduction de MnO, le plus important est le suivant :



La "constante" K' qui apparaît dans la dernière colonne des tableaux II à VII est définie par :

$$K' = [\text{Si}] \cdot (\text{Mn})^2$$

[Si] : titre en silicium de l'alliage

(Mn) : titre en oxyde de manganèse de la scorie.

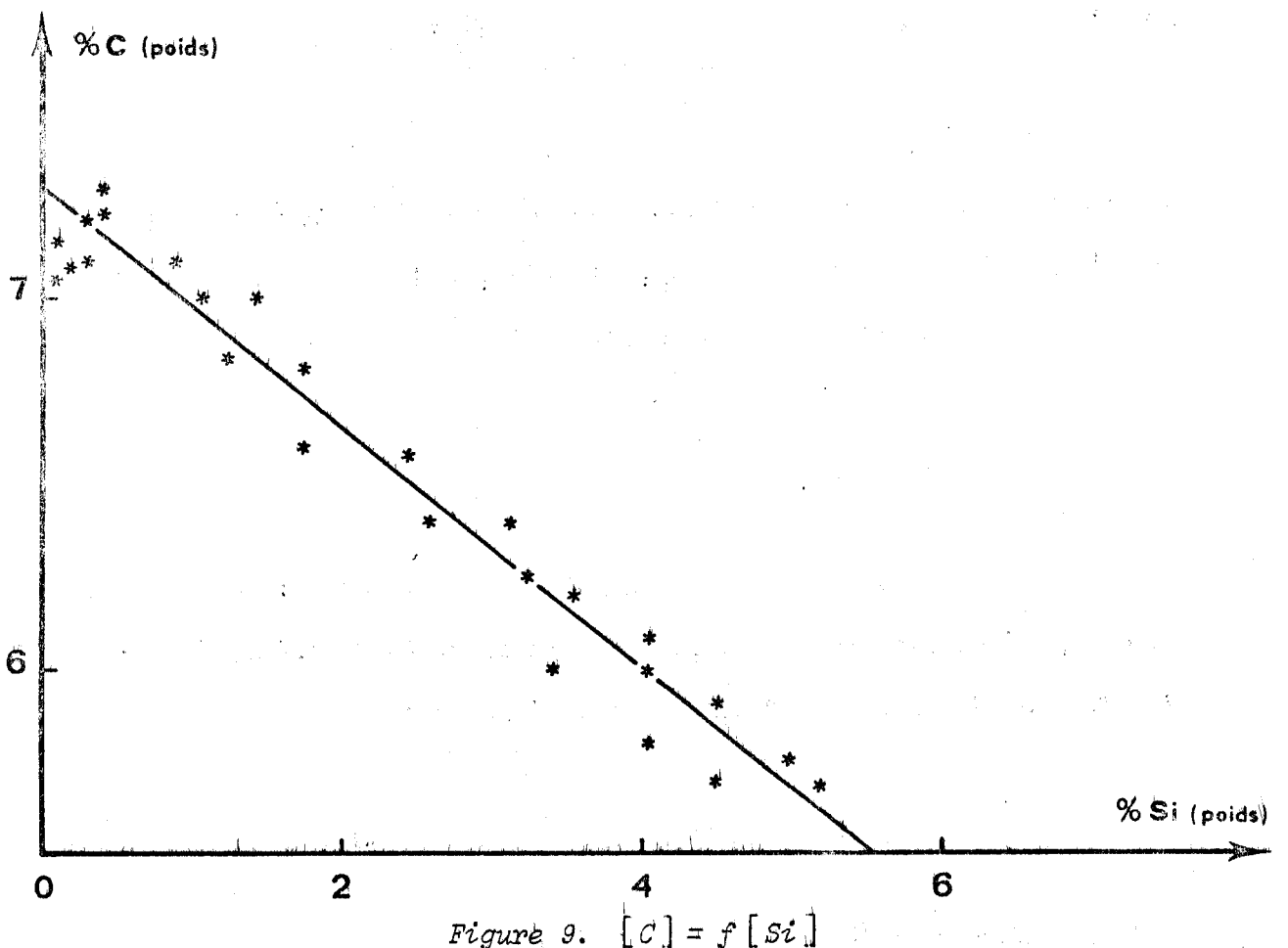
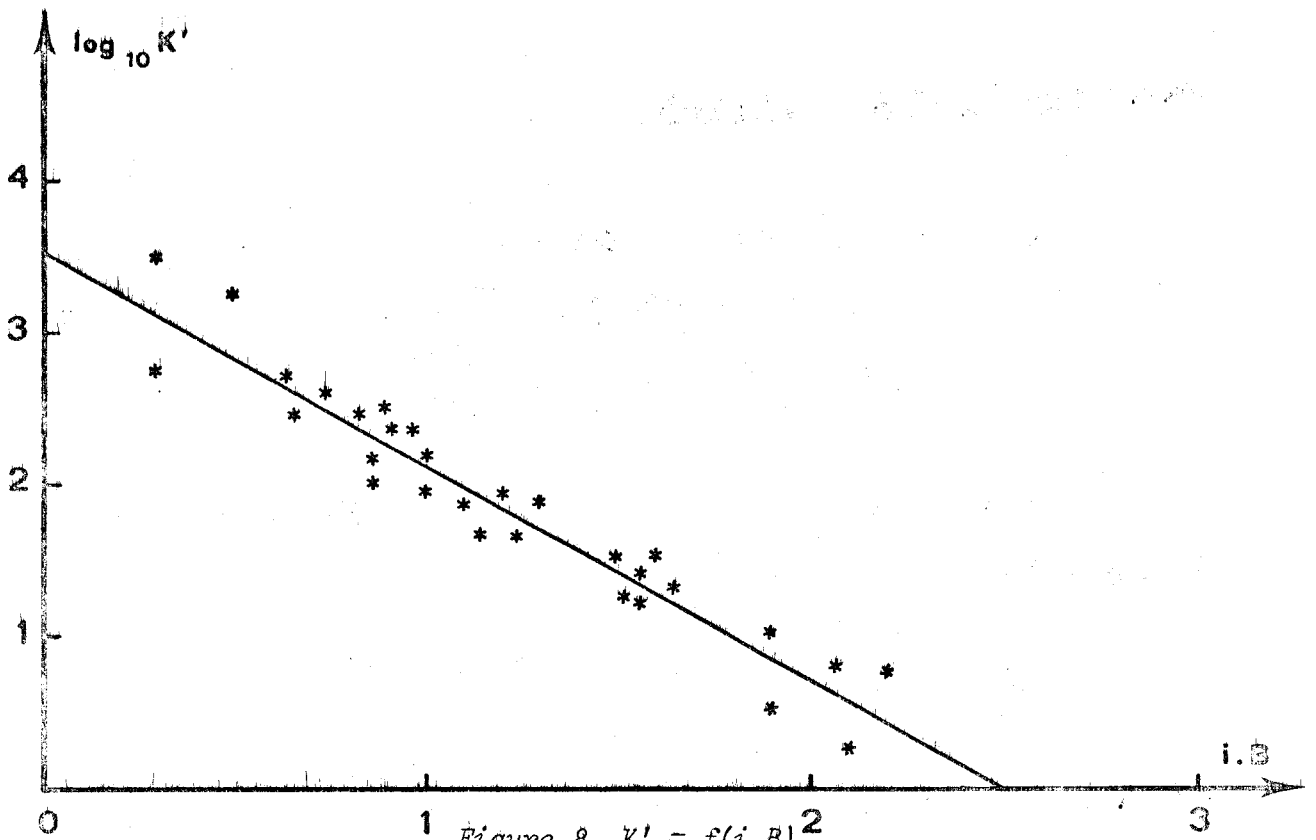
Si l'on suppose que les activités du manganèse dans l'alliage et de la silice dans le laitier varient peu suivant les différents essais, ce qui est vérifié en première approximation, les variations de K' sont directement liées aux variations du produit

$$\gamma_{\text{Si}} \cdot \gamma_{\text{MnO}}^2$$

Les résultats expérimentaux permettent de déceler une corrélation entre  $\log K'$  et l'indice de basicité du laitier. La relation, établie d'après les résultats de 98 essais peut s'écrire :

$$\log_{10} K' = 3,524 - 1,423 \text{ (i.B)} \quad (\text{figure 8})$$

avec un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,81$ .





#### 4.3. RELATION % [C] = f(% [Si]) DANS L'ALLIAGE.

Les expériences étant conduites en creuset de graphite, il est nécessaire de vérifier que les alliages obtenus sont saturés en carbone. Les résultats obtenus montrent que la teneur en carbone (% en poids) varie linéairement en fonction de la teneur en silicium (% en poids) dans l'alliage. Expérimentalement, on obtient une droite d'équation :

$$\% [C] = 7,291 - 0,327 \% [Si] \quad (\text{figure 9})$$

avec un coefficient de corrélation  $r^2 = 0,84$ .

Cette relation traduit bien la saturation en carbone des alliages. Tant que la teneur en silicium reste inférieure à 8 % en mole (% en poids), la solubilité du carbone décroît de façon linéaire en fonction de la teneur en silicium. La figure 10, présente, d'après GEE et ROSENQUIST ( 7 ), TURKDOGAN et HANCOCK ( 8 ) la solubilité respective du carbone dans les alliages Fe - Si et dans les alliages Mn - Si. Le remplacement de 20 % Mn par du fer ne change pratiquement pas la solubilité du carbone dans l'alliage.

#### 4.4. ACTIVITE DU MANGANESE.

L'analyse métallurgique nous fournit la concentration du manganèse dans l'alliage ; nous avons assimilé, dans les tableaux, activité du manganèse et concentration. Cela implique naturellement que nous prenions comme état standard pour le manganèse, le manganèse liquide pur saturé en carbone. Un tel choix quoique peu courant, non seulement ne présente pas de difficultés mais se révèle particulièrement logique du fait que nous travaillons en creuset de graphite.

Solubilité du carbone dans les alliages Fe - Si et Mn - Si.

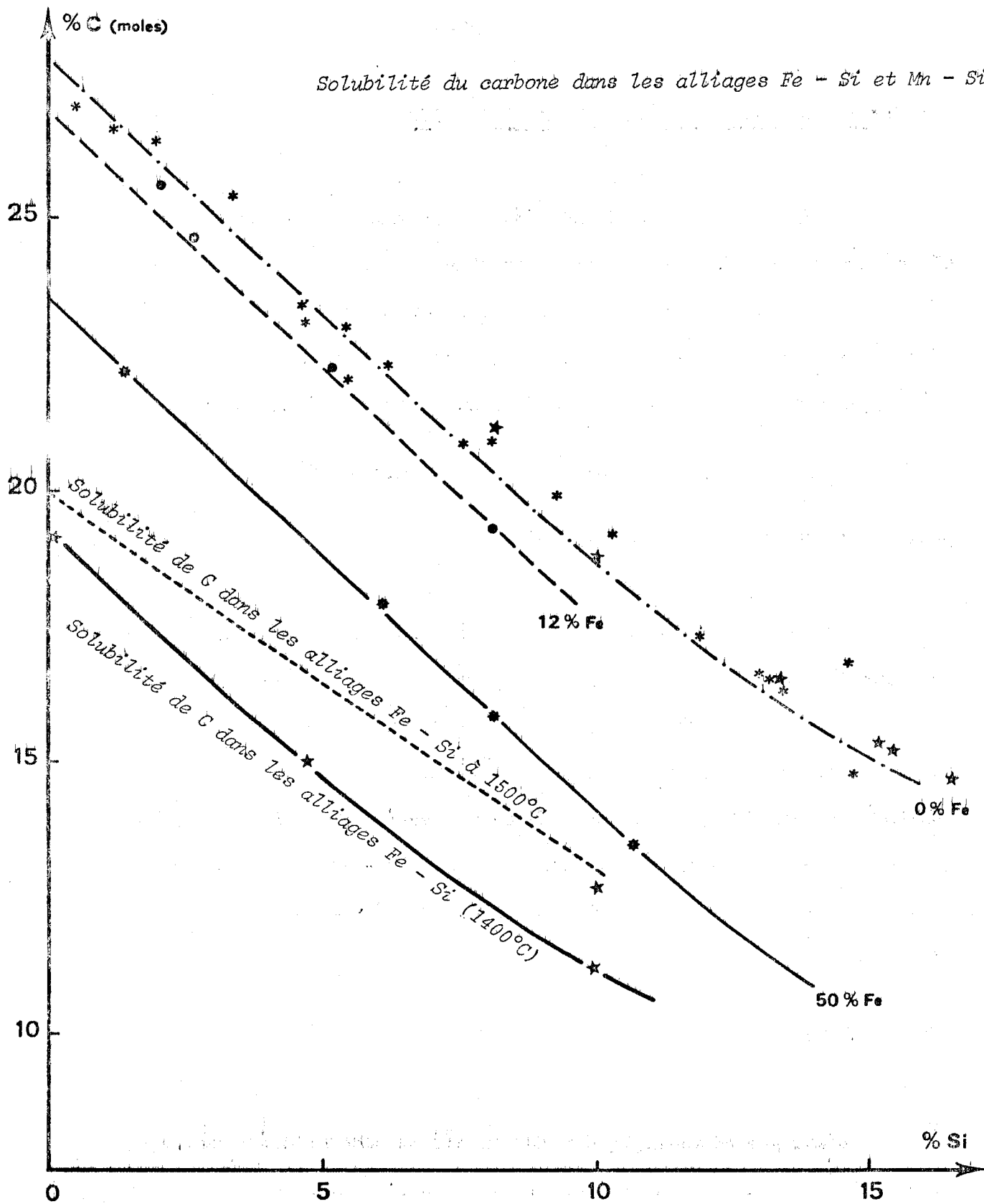


Figure 10. Composition du métal dans les conditions suivantes :

gaz	: CO sous 1 atm	● 1350°C
métal	: Mn - Si saturé en C	* 1400°C
laitier	: Mn - MnO	★ 1450°C

d'après TURKDOGAN (E.T.) et HANCOCK (R.A.) (8)

1700 K d'après R. GEE et T. ROSENQUIST (1427°C).



L'activité du manganèse dans les alliages Mn - Si - C a été déterminée à 1700 K par GEE et ROSENQUIST (7). Leurs résultats, représentés sur la fig. 10bis, montrent que, par rapport au métal liquide pur, l'activité de Mn dans le métal saturé en carbone est de 0,46. Cela implique naturellement que sur le diagramme  $RT \log P_{O_2}$  vs  $T$  la courbe d'équilibre MnO/Mn (C) se trouve déplacée de  $- 2 RT \log (0,46)$  au dessus de la courbe d'équilibre Mn/MnO. La pression d'oxygène correspondant à ces divers équilibres est reportée dans l'annexe B.

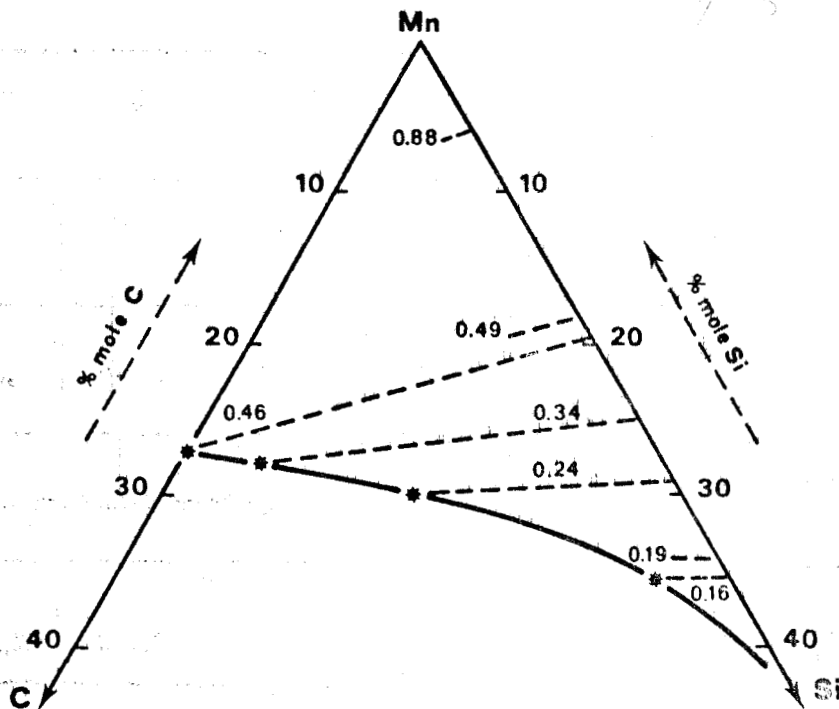


Figure 10 bis . D'après GEE (R.) et ROSENQUIST (T.)

Saturation en C à 1700 K (1427°C)

Courbes iso  $a_{Mn}$

Par ailleurs l'activité du manganèse dans les alliages fer - manganèse liquide peut être calculée. Les données de HULTGREN (9) montrent en effet que ces alliages s'écartent peu de l'idéalité (figure 11).

Compte tenu du faible écart à l'idéalité présenté par ces alliages et du fait que l'influence d'additions de carbone et de silicium n'est pas connue, nous avons supposé que le manganèse saturé en carbone dans les mélanges fondus Mn (C) + Fe - Si suivait la loi de RAULT. Il semble en effet illusoire d'imaginer que les mélanges Mn (C) - Fe, même pauvres en Si puissent se comporter de la même manière que les mélanges Mn - Fe.

$x_{Mn}$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\Delta H_{Mn}$	490	360	250	160	90	40
$\Delta S_{Mn} = -R \text{ Log } x_{Mn}$	2,378	1,810	1,369	1,009	0,704	0,441
$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S$	-3607,029	-2758,069	-2108,728	-1578,301	-1123,738	-719,341
$a_{Mn} = \exp \left( \frac{\Delta G_{Mn}}{RT} \right)$	0,346	0,445	0,538	0,629	0,719	0,809

Calcul de l'activité du manganèse dans les alliages Fe - Mn à T = 1723 K.

(D'après les données de HULTGREN (9) )

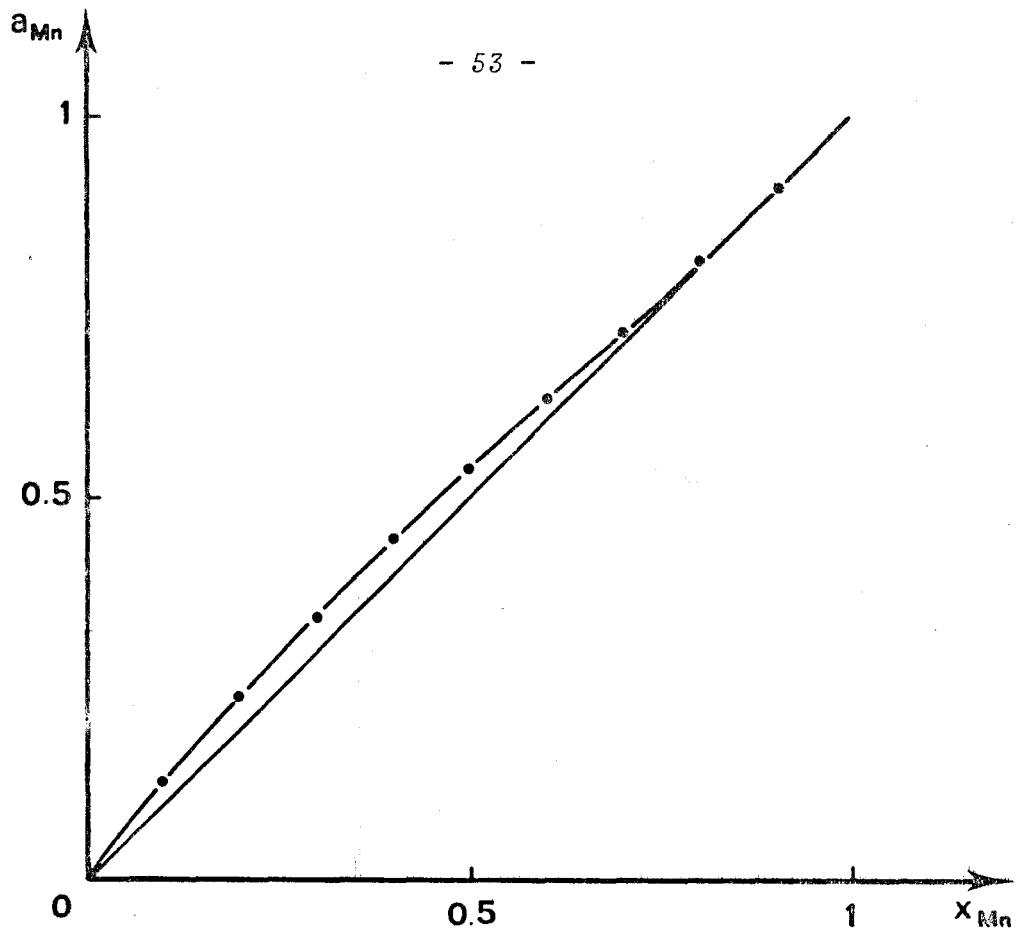


Figure 11. Relation activité composition dans les alliages Fe - Mn à 1450°C.

4.5. CALCUL DE L'ACTIVITE DE MnO.

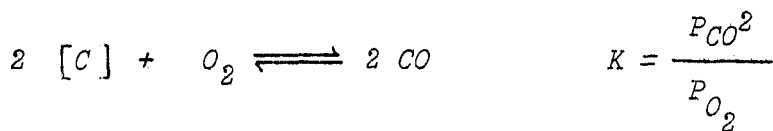
Nous considérons dans cette étude des alliages saturés en carbone. Les expériences de mise à l'équilibre sont toutes effectuées en creuset de graphite, ce qui nous permet de considérer l'activité du carbone égale à l'unité :

$$a_C = 1$$

Nous pouvons donc choisir comme première hypothèse, que la pression d'oxyde de carbone à l'équilibre est d'une atmosphère :

$$P_{CO} = 1 \text{ atm.}$$

La pression d'oxygène est imposée par l'équilibre :



à 1723 K

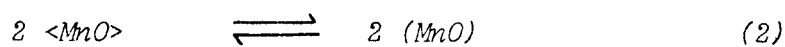
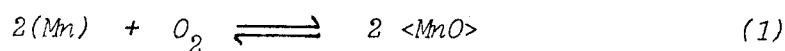
$$\Delta G = - 53400 - 41,90 T = - RT \text{ Log } K$$

$$P_{O_2} = 1,167 \cdot 10^{-16} \text{ Atm.}$$

Le bien fondé de cette hypothèse a par ailleurs été vérifié par la mesure directe de la pression d'oxygène à l'équilibre métal - laitier au moyen d'une pile à électrolyte solide. Les pressions d'oxygène mesurées sont en parfait accord avec celles calculées à partir de l'équilibre C - CO et des hypothèses  $a_C = 1$   $P_{CO} = 1 \text{ atm.}$

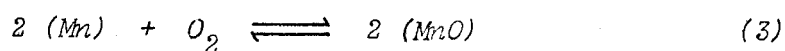
La méthode de mesure de la pression d'oxygène et les résultats obtenus sont développés en annexe C.

Pour calculer  $a_{MnO}$ , l'état standard pour MnO étant l'oxyde de manganèse liquide pur, il faut connaître la pression d'oxygène à l'équilibre. (Mn)/(MnO). A cet effet, on considère :



$$\Delta G_1 = - 190800 + 39,4 T$$

$$\Delta G_2 = 26000 - 12,10 T$$



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = - 164800 + 27,3 T$$

$$\Delta G_3 = R.T. \text{ Log } P_{O_2} \left( \frac{a_{Mn}}{a_{MnO}} \right)^2$$

$$P_{O_2} = 10^{-\frac{\Delta G}{RT}} \cdot \left( \frac{a_{MnO}}{a_{Mn}} \right)^2$$

à 1723 K :

$$P_{O_2} = 10^{-14,94} \left( \frac{a_{MnO}}{a_{Mn}} \right)^2$$

et

$$a_{MnO} = 0,319 a_{Mn}$$

#### 4.6. INFLUENCE DE LA BASICITE

Un examen qualitatif des résultats obtenus fait apparaître une diminution de la teneur en silicium dans l'alliage et une augmentation de celle de manganèse lorsque le rapport  $\frac{CaO + MgO}{SiO_2} = i.B$  varie de 1 à 1,8.

Ce résultat est normal puisqu'une augmentation de la basicité du laitier se traduit par une augmentation du coefficient d'activité de MnO, donc de son activité. Le manganèse doit donc passer dans l'alliage pour que le rapport  $a_{Mn}/a_{MnO}$  puisse rester constant. De même, une augmentation de la basicité signifie une diminution de la teneur en silice ; il est donc nécessaire que la teneur en silicium dans l'alliage diminue également pour que le rapport  $a_{Si}/a_{SiO_2}$  puisse rester constant.

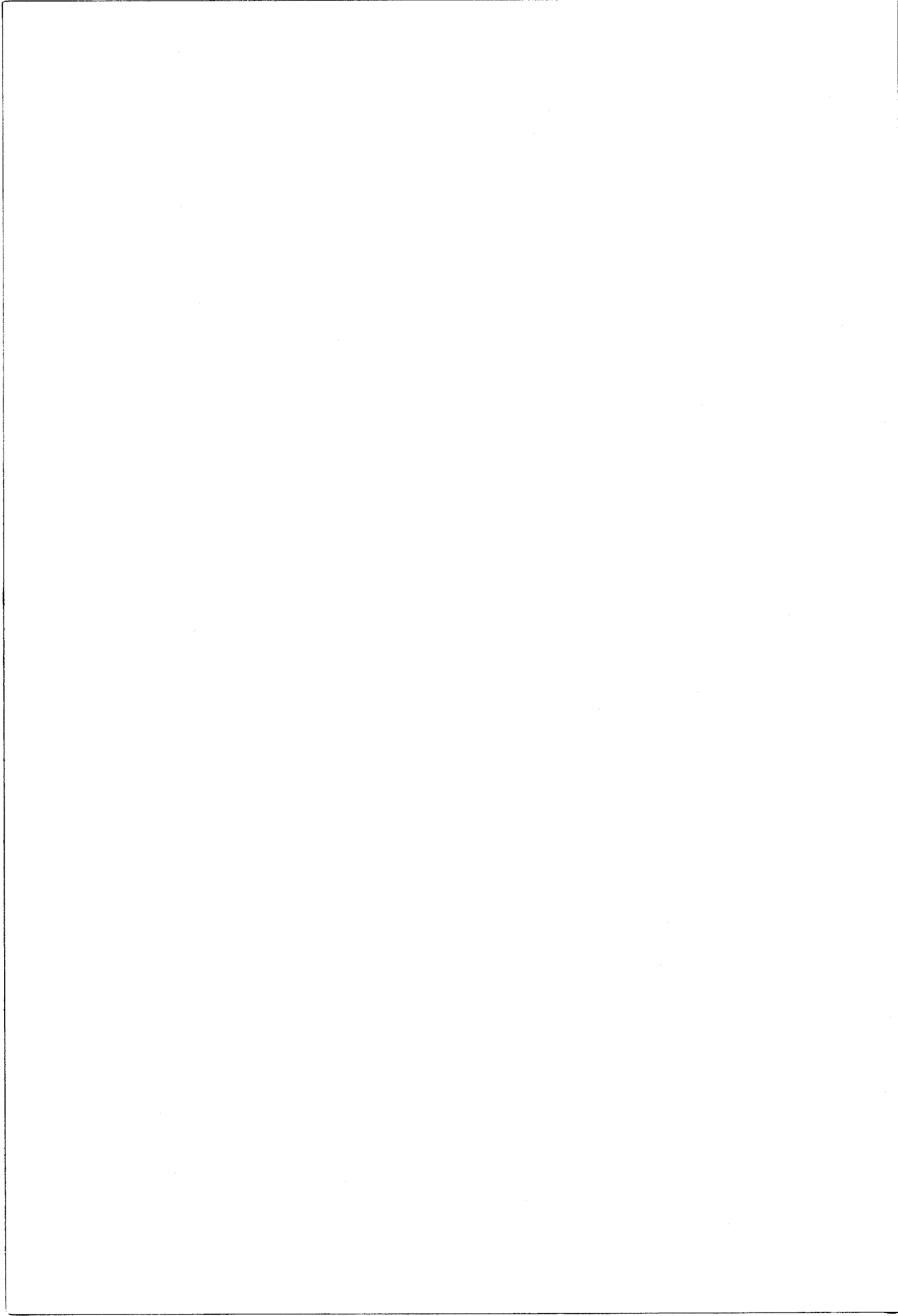
Un remplacement partiel de CaO par MgO dans le laitier entraîne une augmentation insignifiante de la teneur en silicium dans le métal et du MnO dans le laitier. Ce résultat s'explique par le fait que le remplacement modifie simultanément deux facteurs qui jouent en sens inverse. D'une part MgO est moins basique que CaO ; par contre, le fait de remplacer 56 g de CaO par 56 g de MgO revient à remplacer 1 mole de CaO par 1,4 mole de MgO. Il est donc justifié d'avoir utilisé dans notre cas particulier l'expression la plus simple de l'indice de basicité et de ne pas avoir introduit de coefficient correctif qui tiendrait compte de la basicité différente des constituants du laitier.

Lorsque la basicité passe de 0,8 à 1,7 la teneur en MnO dans le laitier diminue de 20 % à 15 % environ, conformément à ce qui vient d'être vu. Mais, pour les basicités plus élevées, on observe à nouveau une augmentation de la teneur en manganèse du laitier. Ceci peut s'expliquer par une plus grande viscosité du laitier due, non pas à la présence de chaînes silicatées, mais aux températures de fusion plus élevées, donc plus proches de la température de travail. La présence d'un tel minimum a déjà été signalée (10) ; elle traduit le fait qu'aux basicités élevées, les réductions sont plus limitées par des considérations thermodynamiques. Dans ces domaines de basicité élevée, le remplacement de la chaux par la magnésie diminue la viscosité et de ce fait favorise l'extraction du manganèse à partir du lit de fusion.



CHAPITRE V

INTERPRETATION DES RESULTATS



### 5.1. INTRODUCTION

*Les résultats précédents sont particulièrement intéressants s'ils peuvent être généralisés de manière à permettre la prévision d'équilibres dans des conditions différentes de celles dans lesquelles nous nous sommes placés.*

*Une généralisation de nos résultats nécessite l'élaboration d'un modèle. Le modèle idéal doit être d'un maniement commode et utilisable dans un large domaine, mais ces deux qualités ne sont guère compatibles. Un modèle simple ne représente souvent qu'une schématisation grossière de la réalité physique et, de ce fait, n'est applicable que dans un domaine relativement restreint.*

*Or un modèle quel qu'il soit demande par son utilisation des moyens de calculs d'autant plus lourds qu'il s'applique à des laitiers plus complexes. Dans le cas de laitiers industriels, toujours complexes en raison du nombre important de constituants qui rentrent en jeu, il n'est guère question de choisir des descriptions trop fidèles qui se révéleraient inexploitable.*

*Ces considérations nous ont amenés à présenter un modèle relativement simple, qui constitue naturellement une première approximation, bien meilleure que l'hypothèse de l'idéalité des solutions. La loi de RAOULT se trouve en effet vérifiée dans tout le domaine de composition pour les alliages fer - manganèse, mais son application aux laitiers se révèle tout à fait inacceptable ne serait-ce que parce que les interactions entre oxydes acides et basiques dans le laitier, prépondérantes, ne sauraient être négligées.*

## 5.2. PRESENTATION DU MODELE

Le modèle proposé est basé sur la conception de basicité d'un laitier et de la notion de silice libre.

Les systèmes  $\text{SiO}_2 - \text{MeO}$  forment à l'état solide plusieurs silicates dont les orthosilicates  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  particulièrement stables. L'enthalpie de formation des orthosilicates est d'autant plus grande en valeur absolue que l'oxyde est plus basique ; c'est ainsi qu'elle est de - 30 kcal/mole  $\text{CaO}$ , de - 15 kcal/mole  $\text{MgO}$  et de - 10 kcal/mole  $\text{MnO}$ , ces valeurs traduisant l'affinité de la base  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  ou  $\text{MnO}$  pour l'acide  $\text{SiO}_2$ .

Le modèle proposé considère que ces interactions se retrouvent à l'état liquide entre  $\text{SiO}_2$  et les oxydes les plus basiques  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  et suppose l'existence, dans le laitier, d'entités  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ou  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

Supposons par exemple un laitier ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MnO}$ . La silice et la chaux réagissent totalement pour former l'orthosilicate  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Lorsque le rapport molaire  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 2$ , ce qui est généralement le cas des laitiers que nous avons examinés, ce dernier sera considéré comme étant constitué des phases  $\text{MnO}$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et de la silice en excès que l'on peut définir comme étant la "silice libre". La teneur en silice libre du laitier peut être calculée simplement par :

$$(\% \text{SiO}_2)_{\text{libre}} = (n_{\text{SiO}_2} - \frac{1}{2} n_{\text{CaO}}) \cdot 60$$

$n_{\text{SiO}_2}$  : nombre de moles de silice pour 100 g de laitier

$n_{\text{CaO}}$  : nombre de moles de chaux pour 100 g de laitier.

Naturellement, si, dans le laitier  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} > 2$ , il sera considéré comme constitué des éléments  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Le modèle, tel qu'il vient d'être décrit consiste donc à assimiler l'activité de  $\text{MnO}$  à sa concentration dans un laitier  $\text{MnO} - \text{SiO}_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et celle de la silice à la concentration de silice libre dans le même laitier. Cette description simple permet de rendre service puisque l'expérience montre que la corrélation entre la teneur en silicium du métal et la concentration en "silice libre" dans le laitier est beaucoup plus étroite que la corrélation entre la teneur en silicium et la teneur en silice totale du laitier.

Il est néanmoins possible d'améliorer sans difficultés le modèle. En effet, tel qu'il vient d'être présenté ce modèle ne tient pas compte de la basicité de  $\text{MnO}$  et revient à considérer la solution liquide silice - oxyde de manganèse comme idéale. Or  $\text{MnO}$  est un oxyde moins basique que la magnésie, mais plus basique que l'oxyde ferreux et il présente, dans les laitiers à base de silice, un écart négatif important à l'idéalité, écart dû aux interactions attractives entre l'acide  $\text{SiO}_2$  et la base  $\text{MnO}$ .

Il est possible de prendre en considération ces interactions, puisque l'activité de  $\text{MnO}$  dans la silice est connue (11) (12) (13). Les résultats obtenus à  $1500^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure 12; l'activité de la silice a été calculée par intégration de l'équation de GIBBS-DUHEM, la silice liquide pure étant prise comme état de référence.

L'activité de  $\text{MnO}$  dans le modèle a donc été calculée en supposant tout d'abord que la silice réagissait sur les oxydes les plus basiques  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  pour donner les silicates  $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ . La silice libre restant ne réagit que partiellement sur  $\text{MnO}$  et on calcule l'activité qu'aurait le  $\text{MnO}$  dans un laitier hypothétique constitué uniquement de la silice libre et du

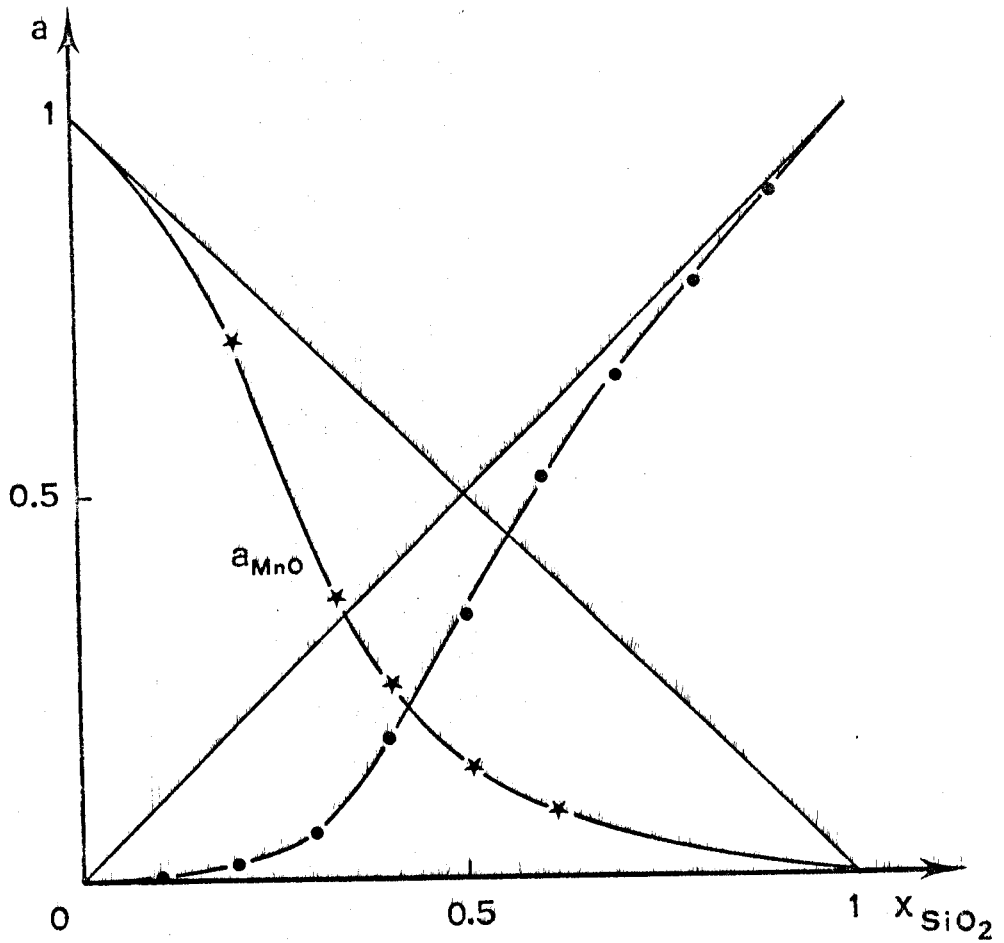


Figure 12

Relation activité composition dans les laitiers MnO - SiO<sub>2</sub> à 1600°C



MnO. L'activité réelle du MnO est ensuite calculée en considérant les autres constituants du laitier :  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ... comme des diluants.

Un tel modèle appliqué aux laitiers caractérisés par  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$  se simplifie, car il revient à assimiler l'activité de MnO à sa fraction molaire dans un laitier constitué de MnO,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sans silice libre. Le modèle implique naturellement l'idéalité des solutions liquides MnO - CaO. Quoique les mesures expérimentales fassent défaut, cette hypothèse est justifiée par le fait que les solutions solides MnO - CaO ne présentent qu'un écart très faible à l'idéalité.

### 5.8. APPLICATION AUX LAITIERS $\text{SiO}_2$ - CaO - MnO

La figure 12 présente donc les courbes iso-activité de l'oxyde de manganèse calculées à partir du modèle précédent, pour un laitier CaO - MnO -  $\text{SiO}_2$  en prenant comme état de référence ( $a = 1$ ) l'oxyde de manganèse liquide pur.

Il est malheureusement difficile de comparer le modèle avec les résultats expérimentaux, car ceux-ci ne sont que très partiels. En effet, la température de 1500°C est inférieure à la température de fusion de MnO et de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; les points accessibles à l'expérience, situés dans le domaine liquide, correspondent à des rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  inférieurs à l'unité.

Néanmoins, ABRAHAM, DAVIES et RICHARDSON (14) ont mesuré, dans le domaine liquide du mélange ternaire  $\text{SiO}_2$  - CaO - MnO l'activité de l'oxyde de manganèse en prenant comme référence MnO solide. La figure 14 représente le résultat de ces auteurs recalculé en prenant comme référence l'oxyde de manganèse liquide.

CALCUL THEORIQUE DE  $a_{MnO}$  DANS UN LAITIER  $MnO + CaO - SiO_2$

POUR DIVERS RAPPORTS  $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 3$

(cas du modèle simple)

a)  $\frac{CaO}{SiO_2} = 0,5$

MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	0
% mol CaO	33,33	30	26,67	23,33	20	16,67	13,33	10	6,67	3,33	0
SiO <sub>2</sub>	66,67	60	53,33	46,67	40	33,33	26,67	20	13,33	6,67	0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	16,67	15	13,33	11,67	10	8,33	6,67	5	3,33	1,67	0
Σ SiO <sub>2</sub>	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Mn/Mn+Si	0	0,18	0,33	0,46	0,57	0,67	0,75	0,82	0,89	0,95	1
" $a_{MnO}$ "	0	0,03	0,06	0,12	0,21	0,33	0,50	0,75	0,87	0,94	1
$a_{MnO}$	0	0,02	0,05	0,10	0,18	0,30	0,55	0,71	0,84	0,92	1

b)  $\frac{CaO}{SiO_2} = 1$

MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
% mol. CaO	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
SiO <sub>2</sub>	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
Σ SiO <sub>2</sub>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Mn/Mn+Si	0	0,31	0,5	0,63	0,73	0,80	0,86	0,90	0,94	0,97	1
" $a_{MnO}$ "	0	0,06	0,14	0,29	0,54	0,70	0,81	0,88	0,93	0,97	1
$a_{MnO}$	0	0,03	0,09	0,11	0,42	0,58	0,71	0,80	0,88	0,94	1



c)  $\frac{CaO}{SiO_2} = 1,5$

MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
% mol. CaO	60	54	48	42	36	30	24	18	12	6	0
SiO <sub>2</sub>	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	30	27	24	21	18	15	12	9	6	3	0
Σ SiO <sub>2</sub>	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Mn/Mn+Si	0	0,53	0,71	0,81	0,87	0,91	0,94	0,96	0,98	0,99	1
"a <sub>MnO</sub> "	0	0,17	0,47	0,78	0,88	0,90	0,93	0,96	0,98	0,99	1
a <sub>MnO</sub>	0	0,07	0,25	0,47	0,60	0,71	0,78	0,85	0,91	0,96	1

d)  $\frac{CaO}{SiO_2} = 2$

MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
% mol. CaO	66,67	60	53,33	46,67	40	33,33	26,67	20	13,33	6,67	0
SiO <sub>2</sub>	33,33	30	26,67	23,33	20	16,67	13,33	10	6,67	3,33	0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	33,33	30	26,67	23,33	20	16,67	13,33	10	6,67	3,33	0
Σ SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Mn/Mn+Si	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
"a <sub>MnO</sub> "	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
a <sub>MnO</sub>	1	0,25	0,43	0,56	0,67	0,75	0,82	0,88	0,92	0,96	1

e)  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 3$

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
%mol. CaO	75	67,5	60	52,5	45	37,5	30	22,5	15	7,5	0
SiO <sub>2</sub>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
Σ CaO	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5	5	2,5	0
MnO	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
a <sub>MnO</sub>	0	0,18	0,33	0,46	0,57	0,67	0,75	0,82	0,89	0,95	1

Ces résultats sont reportés sur la figure 13.



L'accord entre le modèle et l'expérience peut être considéré comme très satisfaisant : les coïncidences observées sont les suivantes :

$a = 0,03$  du modèle et  $a = 0,05$  de l'expérience

$a = 0,09$  du modèle et  $a = 0,10$  de l'expérience

$a = 0,18$  du modèle et  $a = 0,20$  de l'expérience

$a = 0,30$  du modèle et  $a = 0,40$  de l'expérience

il faut cependant remarquer, dans ce dernier cas que les courbes  $a = 0,30$  et  $a = 0,40$  sont, aussi bien dans le modèle que dans l'expérience extrêmement voisines.

Le modèle présente la particularité de fournir des courbes iso-activité de MnO possédant un extremum très marqué sur la ligne  $\text{MnO} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . L'extrapolation des courbes expérimentales semble laisser supposer un comportement identique. Nous pouvons d'ailleurs remarquer que le même phénomène a été observé dans les laitiers  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$  qui sont mieux connus (15).

#### 5.4. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Les laitiers avec lesquels nous avons travaillé diffèrent des précédents en ce sens qu'ils sont beaucoup plus basiques puisque, représentés sur le diagramme ternaire précédent, ils se situeraient tous du côté pauvre en MnO par rapport à l'isotherme  $1500^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, leur structure est plus compliquée car, outre la présence de magnésie éventuellement assimilable à la chaux, ils comportent de l'alumine. Il est alors possible de se demander si l'alumine doit être considérée comme présente sous forme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{AlO}_{1,5}$  en raison par exemple d'une dissociation en ions  $\text{AlO}_2^-$  et  $\text{AlO}^+$ .

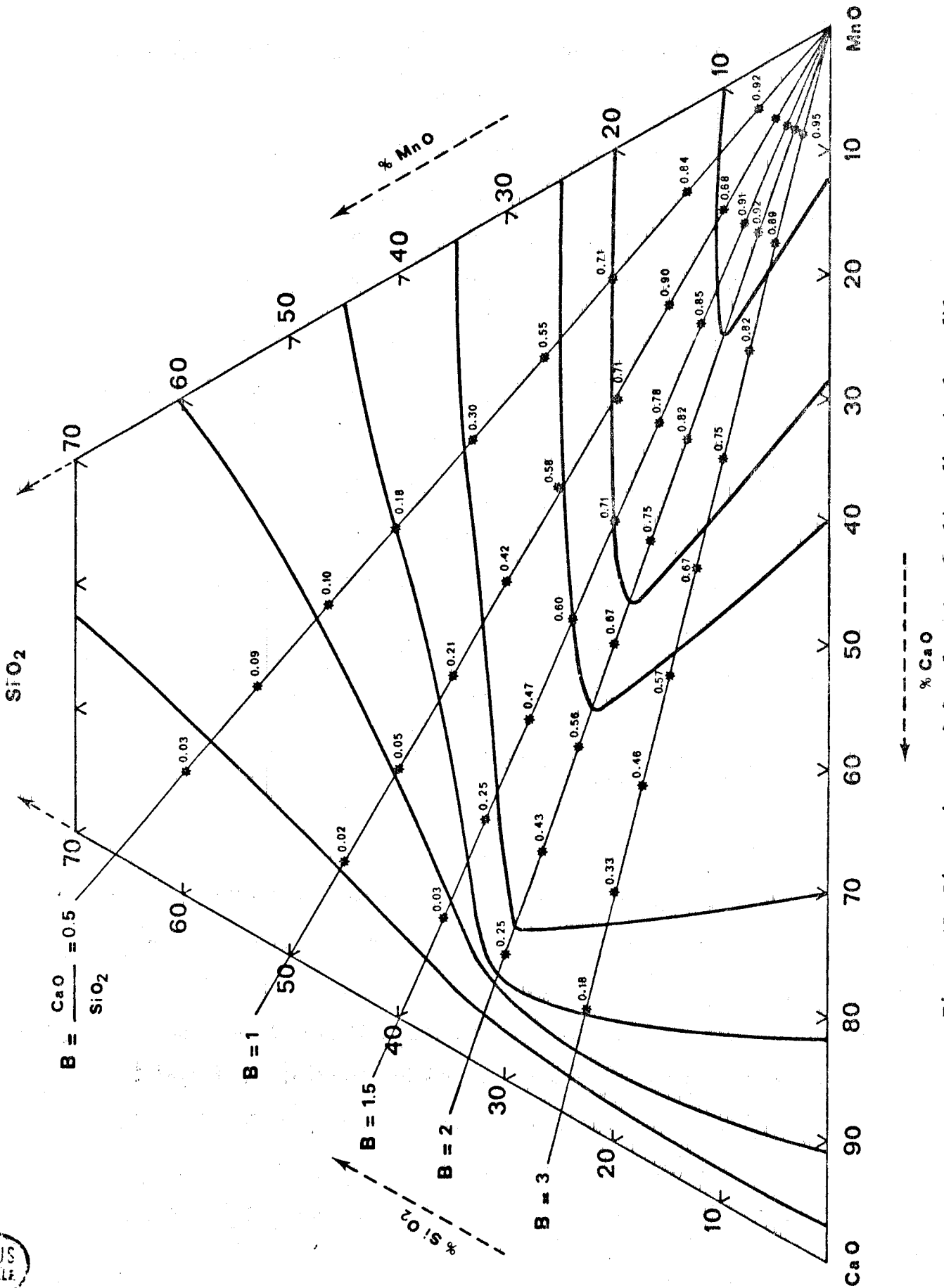


Figure 13. Lignes iso activité de MnO calculées d'après le modèle.

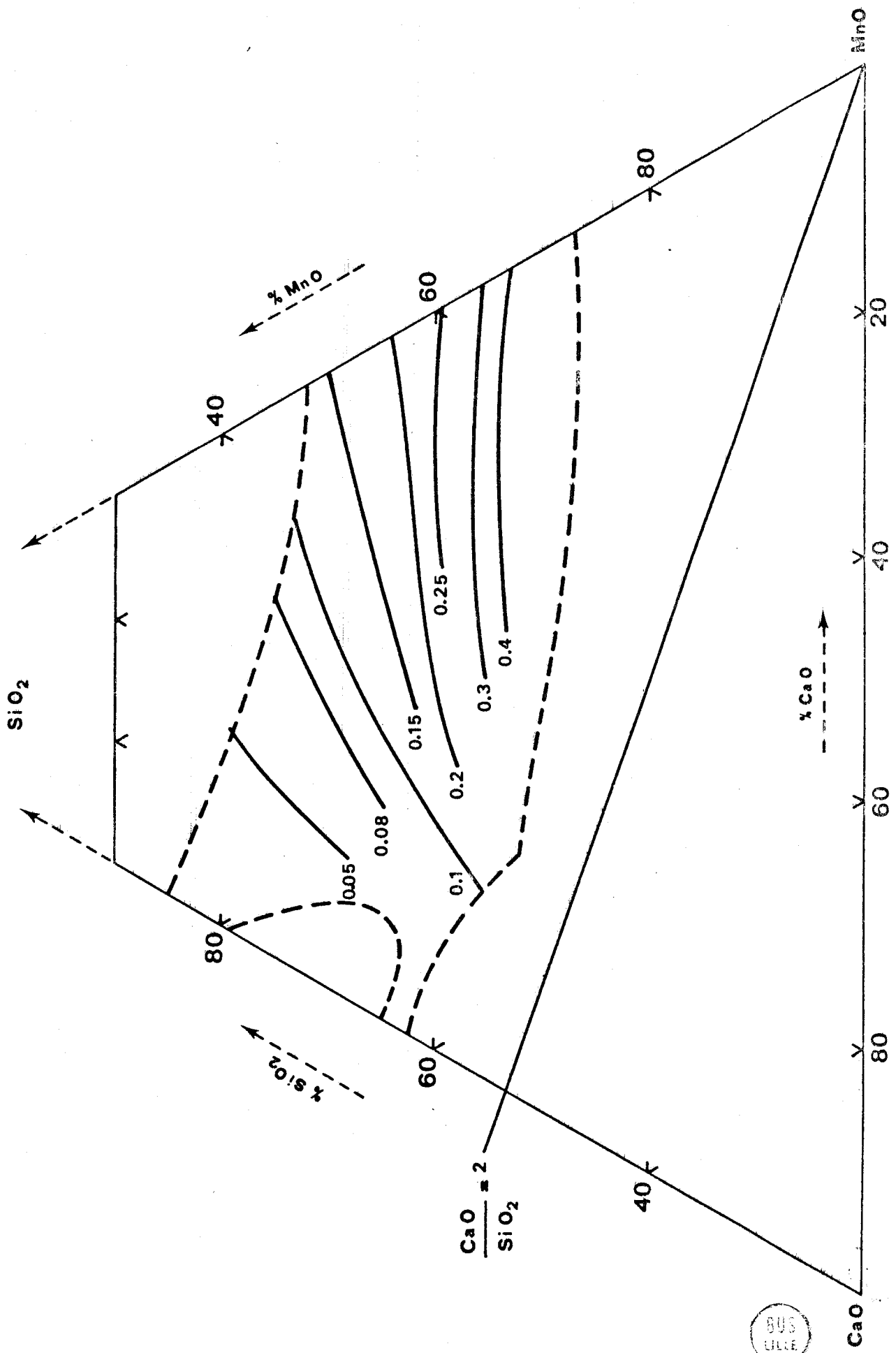


Figure 14. Lignes iso activité de MnO à 1500°C d'après ABRAHAM, DAVIES et RICHARDSON.

Le modèle permet de rendre compte qualitativement de certains phénomènes observés comme le sens de variation de la teneur en MnO du laitier en fonction de l'indice de basicité : cette teneur diminue lorsque l'indice de basicité augmente, passe par un minimum aux environs de  $i.B = 1,8$  ce qui correspond à la formation du silicate mixte  $(Ca,Mg)_2SiO_4$  puis augmente si l'indice de basicité continue à croître, cette augmentation devenant particulièrement nette lorsque  $i.B > 2$ .

Quantitativement, il apparaît cependant que le modèle est moins bon, ce qui s'explique, car sa trop grande simplicité ne permet pas de prendre en considération tous les facteurs tels que la grande diversité des ions complexes susceptibles de se former dans les silicates fondus.

La figure 15 permet de se rendre compte de l'écart entre nos résultats expérimentaux et les prévisions de notre modèle.

Sur la figure 15 nous avons représenté la composition des laitiers caractérisés par une teneur en alumine égale à  $(10 \pm 1)$  % en moles. Tous les laitiers se caractérisent par une activité du manganèse égale à  $0,18 \pm 0,01$ . Nous avons également tracé les courbes  $a_{MnO} = 0,18$  calculées de deux manières différentes à partir du modèle

- d'une part en supposant que l'alumine se présente sous forme de  $Al_2O_3$  dans le laitier (courbe en traits pleins)

- d'autre part en supposant qu'elle se présente sous forme de  $AlO_{1,5}$  (courbes en traits pointillés).

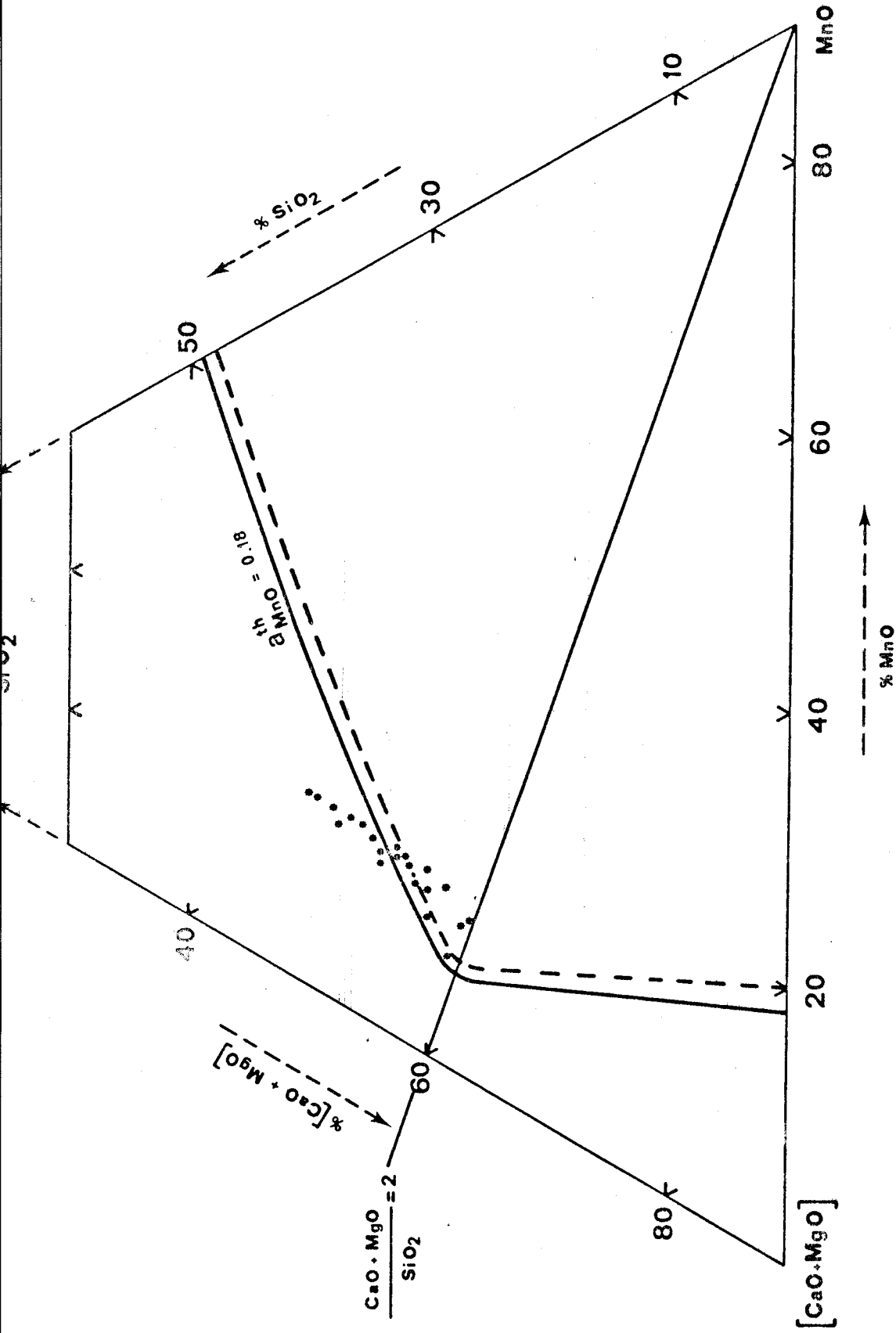


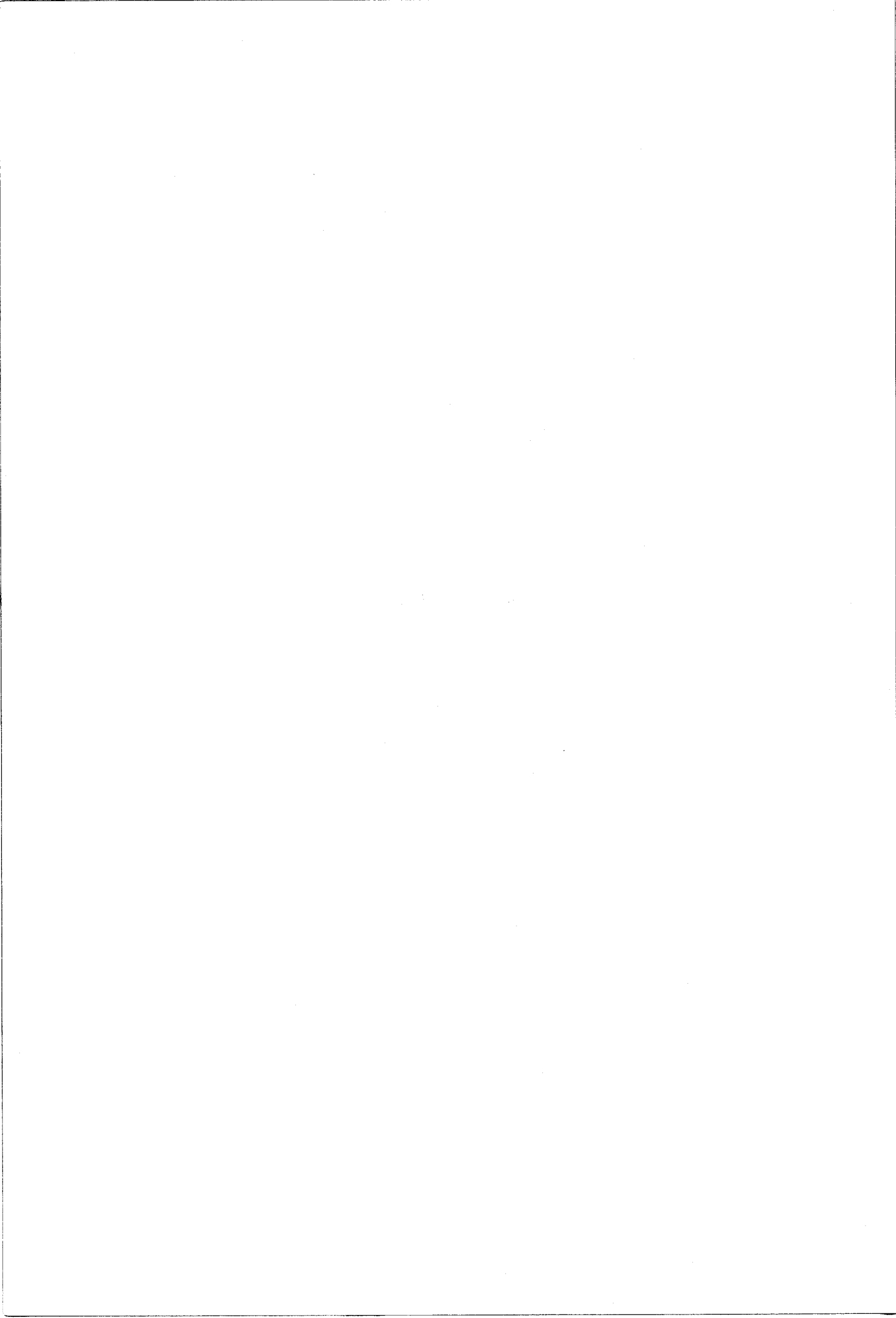
Figure 15. Composition des latices n° 62 à 87. caractérisés par  $a_{\text{MnO}} = 0,18 \pm 0,01$  et  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,10 \pm 0,01$ . La courbe en traits pleins correspond à une activité calculée de 0,18 suivant le modèle  $\text{SiO}_2 - (\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4 - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ; la courbe en traits pointillés correspond à la même activité calculée d'après le modèle  $\text{SiO}_2 - (\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4 - \text{MnO} - \text{AlO}_{1,5}$ .







RESUME ET CONCLUSION



Les équilibres métal - laitier intervenant lors de l'élaboration des ferromanganèses carburés ont été examinés, le métal étant un alliage Fe - Mn - Si saturé en carbone et le laitier constitué essentiellement de CaO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO - MnO. Le but lointain à atteindre est de pouvoir calculer a priori la composition du laitier de manière à faire passer la quantité maximale de manganèse dans l'alliage et à obtenir une teneur en silicium parfaitement contrôlée.

Ce problème peut théoriquement être résolu connaissant les activités des différents éléments présents dans le métal et dans le laitier. Malheureusement, ces dernières sont difficiles à atteindre de façon précise, principalement dans les mélanges à plusieurs constituants, car l'activité d'un élément dépend non seulement de sa concentration, mais également de la nature des autres éléments présents ; elle traduit en effet les interactions souvent complexes des différentes espèces présentes. Comme seules les données relatives aux systèmes binaires et à quelques systèmes ternaires très classiques sont connues, il était impensable de tenir compte de toutes les interactions possibles. Nous nous sommes donc limités, dans un premier temps à l'examen de l'influence d'un seul paramètre : l'indice de basicité du laitier.

Cette grandeur est en effet aisément accessible et de plus, elle a une influence importante sur la distribution entre métal et laitier des éléments intéressants : manganèse et silicium. La définition adoptée :

$$i.B = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \text{ (rapport pondéral)}$$

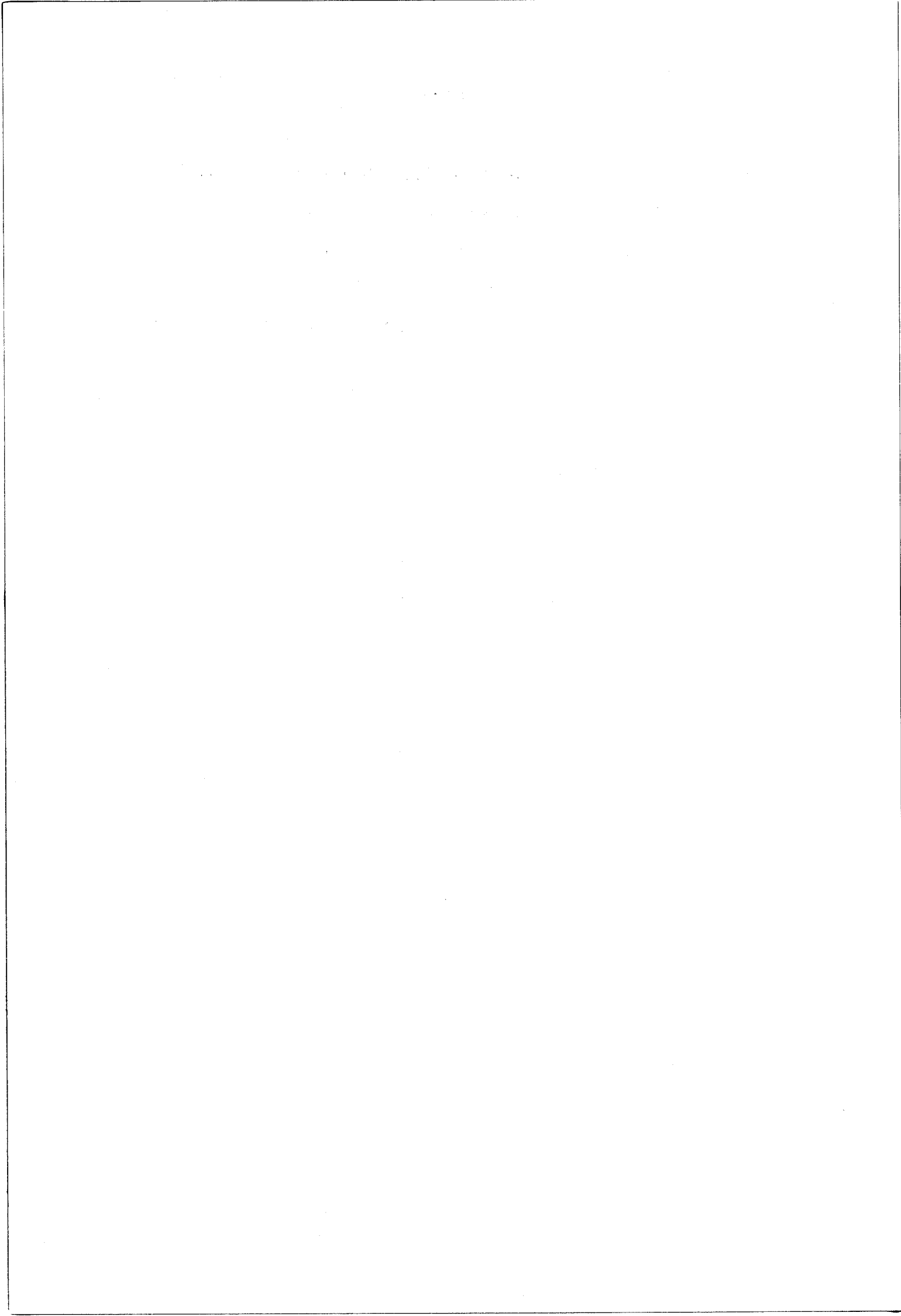
est la plus simple de celles proposées dans la littérature : elle s'est révélée parfaitement satisfaisante.

L'indice de basicité influe directement sur certains paramètres physiques du laitier tels que sa viscosité ou sa température de fusion ainsi que sur les coefficients de partage entre métal et laitier. Une augmentation de l'indice de basicité de 1 à 1,8 entraîne une diminution de la teneur en silicium dans l'alliage et une augmentation de celle du manganèse. Au delà de cette valeur, on observe à nouveau une augmentation de la teneur en manganèse du laitier. De ces résultats, il ressort que les scories dont les indices de basicité sont voisins de 1,6 à 1,8 fournissent le meilleur compromis entre une activité de MnO élevée, donc une faible teneur de MnO dans le laitier pour un alliage de composition donnée, et un bas silicium dans l'alliage.

Les pressions d'oxygène à l'équilibre métal - laitier ont été déterminées par mesures de forces électromotrices. Elles sont en pratique imposées par l'équilibre carbone - oxyde de carbone. Ce résultat confirme l'hypothèse généralement admise qu'une pression d'oxyde de carbone égale à une atmosphère s'établit à l'interface métal - laitier pendant la mise en équilibre.

Nous avons enfin développé un modèle simple de laitier, d'une utilisation assez générale, qui, dans le cas simple des laitiers ternaires  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MnO}$  donne des résultats en parfait accord avec l'expérience, mais qui, appliqué aux laitiers plus complexes donne des résultats acceptables compte tenu du fait que dans ces laitiers, tous les paramètres ne sont pas pris en considération par le modèle. Il suppose, dans le laitier liquide, la formation d'espèces  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ; il tient également compte des interactions entre la silice restante (silice libre) et l'oxyde de manganèse.

Nos essais ont été effectués en laboratoire, sur des quantités relativement faibles (500 à 800 g) et dans d'excellentes conditions de régulation ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). La transposition de ces résultats à l'échelle industrielle demande naturellement des précautions, néanmoins les résultats acquis recourent bien ceux obtenus à plus grande échelle et peuvent servir de prévision.



ANNEXE A

RESULTATS DES ANALYSES.





N°	laitier de base composé sans MnO % masse						activité de MnO à 1500°C avec x % MnO initial				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	T <sub>F</sub>	i.B.	x = 10	x = 13	x = 15	x = 20	
1	10	47	43	0	1400	0,915	0,053	0,081	0,100	0,156	
2	10	47	35	8	1300	0,915	0,047	0,073	0,091	0,140	
3	10	40	41	9	1370	1,250	0,120	0,171	0,209	0,287	
4	10	35	45	10	1495	1,571	0,154	0,219	0,266	0,374	
5	10	47	28,5	14,5	1350	0,915	0,052	0,075	0,094	0,138	
6	10	40	33	17	1380	1,250	0,086	0,129	0,167	0,262	
7	10	47	21,5	21,5	1405	0,915	0,045	0,069	0,083	0,126	
8	10	40	25	25	1460	1,250	0,096	0,136	0,161	0,230	
9	20	42	38	0	1300	0,905	0,067	0,093	0,109	0,157	
10	20	35,5	44,5	0	1480	1,254	0,096	0,134	0,159	0,224	
11	20	42	31	7	1290	0,905	0,063	0,098	0,124	0,187	
12	20	35,5	36,5	8	1410	1,254	0,112	0,157	0,183	0,252	
13	20	30	41	9	1460	1,667	0,138	0,189	0,224	0,311	
14	20	26	44	10	1480	2,077	0,179	0,252	0,297	0,429	
15	20	42	25	13	1320	0,905	0,059	0,083	0,100	0,150	
16	20	35,5	29,5	15	1480	1,254	0,085	0,116	0,140	0,195	
17	20	30	33	17	1500	1,667	0,122	0,179	0,220	0,335	
18	20	42	19	19	1420	0,905	0,049	0,073	0,089	0,132	
19	30	36,5	33,5	0	1420	0,918	0,075	0,103	0,124	0,181	
20	30	31	39	0	1500	1,258	0,096	0,140	0,165	0,232	
21	30	26	44	0	1540	1,692	0,122	0,169	0,207	0,280	
22	30	36,5	27,5	6	1410	0,918	0,065	0,094	0,116	0,167	viscosité plus élevée
23	30	31	32	7	1470	1,258	0,112	0,157	0,189	0,268	
24	30	26	36	8	1500	1,692	0,128	0,179	0,217	0,275	
25	30	23	39	8	1470	2,043	0,150	0,207	0,246	0,344	T <sub>fusion</sub> plus élevée
26	30	18	42,5	9,5	1480	2,889	0,165	0,258	0,309	0,433	
27	30	36,5	22	11,5	1510	0,918	0,061	0,087	0,100	0,142	

TABLEAU 1



TABLEAU 2.

N°	composition du laitier au départ						laitier à l'équilibre			métal à l'équilibre			% molaire lait. équi.			% molaire métal équilibre			log <sub>10</sub> K'
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	i. B	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	MnO	Si	C	Mn	aMnO	
62	16,67	37,5	8,33	20,83	16,67	35,1	16,5	0,830	5,20	5,8	67,9	0,356	0,141	0,082	0,214	0,547	0,174	0,174	2,929
63	16,67	35,42	12,5	18,75	16,67	33,8	15,9	0,922	4,10	5,7	69,9	0,344	0,137	0,065	0,212	0,566	0,180	0,180	2,794
64	16,67	33,75	16,67	16,25	16,67	38,1	15,3	0,861	3,55	6,2	70,5	0,377	0,128	0,056	0,227	0,563	0,179	0,179	2,698
65	16,67	31,67	20,83	14,17	16,67	31,4	14,8	1,113	2,15	6,8	71,9	0,324	0,129	0,033	0,246	0,568	0,181	0,181	2,451
66	16,67	30	25	11,67	16,67	30,2	15,1	1,214	1,96	6,7	70,1	0,314	0,133	0,031	0,248	0,565	0,180	0,180	2,429
67	16,67	27,08	29,17	10,42	16,67	29,2	13,7	1,356	1,12	7,2	73,6	0,300	0,119	0,017	0,258	0,574	0,183	0,183	2,101
68	16,67	24,17	33,33	9,17	16,67	25,5	13,3	1,665	0,14	7,7	74,5	0,266	0,117	0,002	0,273	0,576	0,183	0,183	1,172
69	16,67	27,92	33,33	5,42	16,67	30,3	13,4	1,276	0,98	7,1	73,6	0,321	0,120	0,015	0,255	0,578	0,184	0,184	2,024
71	16,67	35,42	8,33	22,92	16,67	33,5	13,9	0,931	4,72	6,0	71,9	0,342	0,120	0,072	0,215	0,562	0,179	0,179	2,738
72	16,67	34,17	12,5	20	16,67	33,5	14,4	0,970	4,06	6,1	71,0	0,340	0,123	0,063	0,221	0,562	0,179	0,179	2,703
73	16,67	32,50	16,67	17,5	16,67	31,4	15,1	1,088	3,17	6,5	69,9	0,321	0,131	0,050	0,238	0,558	0,178	0,178	2,637
74	16,67	30,83	20,83	15	16,67	32,1	14,9	1,115	2,41	6,6	72,3	0,327	0,128	0,037	0,239	0,571	0,182	0,182	2,506
75	16,67	28,33	25	13,33	16,67	29,2	12,0	1,312	1,51	7,1	74,3	0,303	0,105	0,023	0,252	0,575	0,183	0,183	2,116
76	16,67	25,00	29,17	12,5	16,67	26,3	13,6	1,586	0,38	7,3	74,7	0,270	0,118	0,006	0,261	0,582	0,185	0,185	1,625
78	16,67	22,92	37,50	6,25	16,67	25,7	8,60	1,700	0,42	7,5	76,9	0,279	0,079	0,006	0,262	0,585	0,186	0,186	1,270
79	16,67	25	37,50	4,17	16,67	26,8	14,5	1,547	0,30	7,1	74,5	0,285	0,130	0,005	0,256	0,587	0,187	0,187	1,578
80	16,67	29,17	37,50	0	16,67	29,8	14,3	1,257	0,90	7,3	73,4	0,325	0,132	0,014	0,261	0,574	0,183	0,183	2,043



TABLEAU 3.

N°	composition du laitier au départ					laitier à l'équilibre			métal à l'équilibre				% molaire lait. équi.				% molaire métal équilibre				log 10 K'	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	i. B	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	Si	C	Mn calMn	calMnO	log 10 K'				
82	20,83	38,33	8,33	15,83	16,67	36,1	15,60	0,668	6,56	5,3	68,2	0,395	0,144	0,103	0,195	0,547	0,174	2,981				
83	20,83	36,67	12,5	13,33	16,67	36	15,0	0,714	6,30	5,6	69,1	0,393	0,139	0,100	0,207	0,556	0,177	2,930				
84	20,83	35	16,67	10,83	16,67	34,0	14,6	0,806	5,74	5,8	70,0	0,378	0,137	0,089	0,209	0,550	0,175	2,866				
85	20,83	32,5	20,83	9,17	16,67	32,0	14,5	0,892	4,3	6	70	0,362	0,139	0,068	0,222	0,566	0,180	2,734				
86	20,83	30	25	7,50	16,67	29,5	14,1	1,064	4,0	6,1	70,8	0,335	0,135	0,063	0,226	0,572	0,182	2,679				
87	20,83	26,67	29,17	6,67	16,67	26,5	14,2	1,340	1,6	6,9	71,4	0,298	0,135	0,025	0,254	0,574	0,183	2,287				
252	20	31,2	12	12,8	20	31,8	19,4	0,780	3,8	5,7	69,7	0,352	0,182	0,006	0,214	0,563	0,179	2,934				
253	20	33,6	16	10,4	20	30,5	19,4	0,866	3,2	5,7	70,7	0,342	0,184	0,051	0,215	0,574	0,183	2,859				
254	20	31,2	20	8,8	20	28,7	19	1,003	2,6	6	71,0	0,319	0,179	0,041	0,225	0,574	0,183	2,751				
255	20	28,8	24	7,2	20	27,3	18,3	1,143	2,0	6,2	71,7	0,305	0,173	0,032	0,233	0,579	0,185	2,604				
256	20	25,6	28	6,4	20	24,6	18,2	1,398	0,62	6,6	71,4	0,272	0,170	0,013	0,247	0,576	0,185	2,212				



TABLEAU 4.

N°	composition du laitier au départ				laitier à l'équilibre			métal à l'équilibre			% molaire à l'équilibre			% molaire métal à l'équilibre		log <sub>10</sub> K'		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	i. B	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	Si	C		Mn	atMnO
234	16	34	12	18	20	31,1	21,1	0,965	3,3	5,6	69,7	0,324	0,186	0,053	0,209	0,567	0,181	2,945
235	16	32,4	16	15,6	20	39,8	19,6	0,794	2,8	5,9	71,9	0,377	0,157	0,045	0,219	0,582	0,186	2,810
236	16	30,4	20	13,6	20	29,5	18,8	1,139	1,5	6,4	72,9	0,308	0,166	0,024	0,236	0,588	0,187	2,503
237	16	28,8	24	11,2	20	28,4	18,2	1,239	1,1	6,5	73,6	0,299	0,162	0,017	0,240	0,593	0,189	2,340
238	16	26	28	10,0	20	25,5	17	1,490	0,21	7	74,6	0,272	0,153	0,003	0,257	0,597	0,190	1,561
239	16	23,2	32	8,8	20	23,6	17	1,729	0,10	7,1	75,4	0,253	0,154	0,002	0,301	0,602	0,192	1,239
240	16	26,8	32	5,2	20	26,2	17,8	1,420	0,18	6,9	74,7	0,286	0,164	0,003	0,254	0,600	0,191	1,534
242	16	32,8	12	19,2	20	30,5	19,6	1,023	2,8	5,9	71,8	0,318	0,173	0,045	0,219	0,581	0,185	2,810
243	16	31,2	16	16,8	20	39,1	19,3	0,839	2,4	6,1	72,5	0,371	0,155	0,038	0,226	0,585	0,186	2,730
244	16	29,6	20	14,4	20	27,9	18,8	1,233	1,3	6,5	73,6	0,294	0,168	0,021	0,240	0,593	0,189	2,440
245	16	27,2	24	12,8	20	26,9	18,3	1,368	0,39	6,9	74,5	0,289	0,166	0,006	0,253	0,597	0,190	1,894
246	16	24	28	12,0	20	23,4	17,8	1,709	0,14	7,1	74,6	0,247	0,159	0,002	0,260	0,596	0,190	1,425
247	16	20,8	32	11,2	20	20,30	17,5	2,044	0,10	7	75,4	0,214	0,156	0,002	0,257	0,604	0,193	1,264
248	16	22	36	6,0	20	22,0	17,2	1,909	0,10	7,1	74,9	0,238	0,159	0,002	0,260	0,598	0,191	1,249
249	16	24	36	4,0	20	23,6	17,1	1,695	0,10	7	75,0	0,260	0,159	0,002	0,257	0,601	0,192	1,244
250	16	28	36	0	20	27,4	15,6	1,314	0,36	6,9	74,0	0,311	0,150	0,006	0,254	0,593	0,189	1,721



TABLEAU 5.

N°	composition du laitier au départ				laitier à l'équilibre			métal équilibre			% molaire lait.équi.				% molaire métal équilibre			log <sub>10</sub> K'
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	i.B.	SiO <sub>2</sub>	MnO	i.B.	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	Si	C	Mn	aMnO	
260	25	37	25	12	0,55	34,9	12,7	0,708	5,6	5,3	68,8	0,405	0,124	0,091	0,200	0,566	0,180	2,734
261	25	33	30	12	0,81	32,0	12,0	0,906	3,4	6,0	71,4	0,367	0,116	0,054	0,224	0,580	0,185	2,468
262	25	27	35	12	1,17	26,5	10,7	1,249	1,3	6,8	73,5	0,310	0,106	0,02	0,250	0,590	0,188	1,951
263	25	22	40	12	1,71	22,4	9,7	1,665	0,28	7,2	74,6	0,264	0,097	0,004	0,263	0,594	0,189	1,199
264	25	17	45	12	2,63	17,8	9,2	2,360	0,10	7,4	75,2	0,209	0,091	0,002	0,268	0,593	0,189	0,706
265	25	34	25	15	0,57	33,4	14,4	0,754	3,9	5,7	70,8	0,384	0,140	0,063	0,214	0,580	0,185	2,686
266	25	29	30	15	0,87	29,6	13,6	0,986	1,7	6,5	73,4	0,342	0,133	0,027	0,240	0,592	0,189	2,276
267	25	24	35	15	1,30	25,2	12,5	1,365	0,29	7,1	75,4	0,289	0,121	0,005	0,258	0,599	0,191	1,434
268	25	19	40	15	2,01	20,9	11,5	1,890	0,06	7,4	75,9	0,238	0,111	0,001	0,266	0,596	0,190	0,678
269	25	14	45	15	3,35	15,5	11,4	2,832	0,05	7,2	76,6	0,179	0,111	0,001	0,260	0,603	0,192	0,591
270	25	36	20	18	0,555	34,4	18,4	0,593	4,5	6,0	70,0	0,40	0,18	0,071	0,222	0,566	0,180	2,961
271	25	31	25	18	0,806	30,8	16,9	0,831	2,7	6,3	73,0	0,35	0,16	0,043	0,232	0,586	0,187	2,665
272	25	26	30	18	1,154	26,5	15,9	1,140	0,68	7,0	75,0	0,30	0,15	0,011	0,255	0,596	0,190	2,014
273	25	21	35	18	1,667	22,5	16,0	1,533	0,19	7,3	76,0	0,26	0,15	0,003	0,263	0,597	0,190	1,465
274	25	16	40	18	2,500	17,9	14,1	2,22	0,04	7	76,4	0,205	0,136	0,001	0,257	0,603	0,192	0,679



TABLEAU 6.

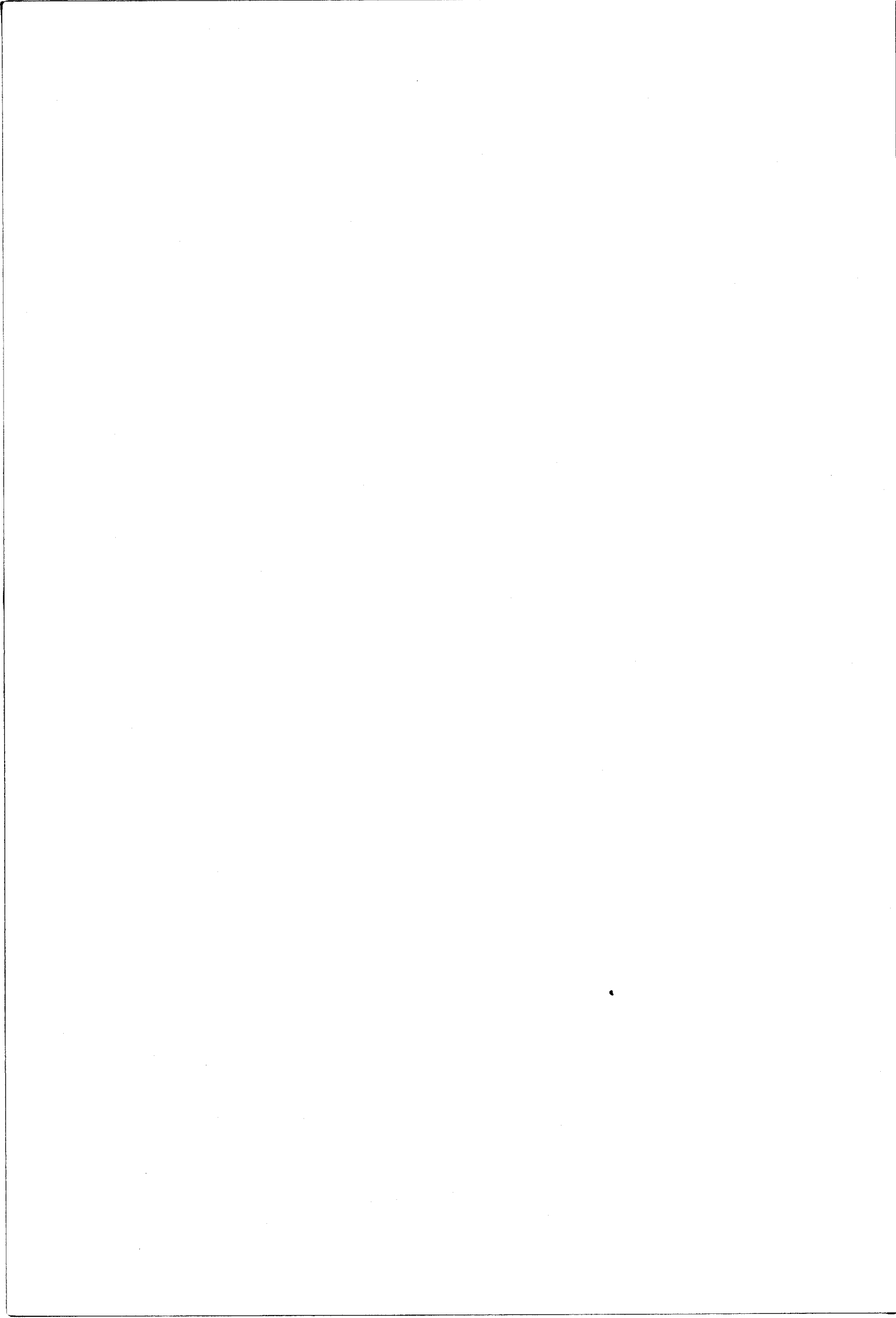
N°	composition du laitier au départ				laitier à l'équilibre			métal à l'équilibre			% molaire lait, équi.			% molaire métal équilibre			$\log_{10} K'$			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	i. B	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	Si	C	Mn	Si	C	Mn	aMnO	log <sub>10</sub> K'
275	25	33	20	21	31,0	20,1	0,645	3,3	6,1	71,5	0,373	0,204	0,053	0,227	0,580	0,185	2,903			
276	25	28	25	21	27,0	18,7	0,937	1,0	7,1	73,5	0,321	0,188	0,016	0,259	0,586	0,187	2,322			
277	25	23	30	21	23,4	18,0	1,282	0,31	7,1	74,9	0,274	0,178	0,005	0,259	0,597	0,190	1,780			
278	25	18	35	21	18,7	16,6	1,834	0,1	7,2	75,8	0,223	0,167	0,002	0,261	0,600	0,191	1,218			
279	25	30	20	24	28,9	21,8	0,716	1,9	6,5	73,6	0,347	0,221	0,003	0,239	0,591	0,188	2,733			
280	25	25	25	24	24,1	21,3	1,037	0,43	7,1	74,7	0,291	0,217	0,007	0,259	0,595	0,190	2,068			
281	25	20	30	24	20,3	20,19	1,478	0,10	7,3	75,6	0,242	0,203	0,002	0,264	0,597	0,190	1,388			
282	25	27	20	27	26,7	23,6	0,783	0,87	7,0	74,9	0,321	0,240	0,014	0,254	0,594	0,189	2,463			
283	25	22	25	27	22,5	22,29	1,182	0,18	7,3	75,9	0,267	0,223	0,003	0,263	0,597	0,190	1,730			
284	25	17	30	27	17,2	22,69	1,756	0,10	7,3	76,3	0,207	0,231	0,002	0,263	0,599	0,191	1,490			
285	17	30	42	11	29,9	9,6	1,21	0,85	6,9	75,33	0,323	0,088	0,013	0,253	0,601	0,191	1,672			
286	25	27	38	10	31,1	9,2	1,07	1,83	6,7	72,77	0,332	0,083	0,029	0,245	0,580	0,185	1,968			
287	31	25	35	9	27,7	8,8	1,14	2,19	6,4	73,5	0,307	0,083	0,034	0,235	0,589	0,188	2,008			
288	17	32	29	22	31,5	19,8	0,87	1,04	7,0	71,76	0,355	0,189	0,016	0,255	0,571	0,182	2,389			
289	25	29	26	20	27,7	18,2	0,92	1,66	6,6	72,04	0,325	0,181	0,026	0,242	0,577	0,184	2,518			
290	31	26	24	18	27,4	17,3	0,89	1,83	6,8	71,35	0,320	0,171	0,029	0,248	0,546	0,174	2,517			



N°	composition du laitier au départ					laitier à l'équilibre			métal à l'équilibre			% molaire lait.équil.		% molaire métal équilibre			log <sub>10</sub> K'	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	i.B	Si	C	Mn	SiO <sub>2</sub>	MnO	Si	C	$\frac{Mn}{Al}$		AlMnO
129	16,67	25	37,5	4,17	16,67	26,80	14,5	1,670	0,30	7,10	74,5	0,285	0,130	0,005	0,256	0,587	0,187	1,578
130	16,67	25	35	6,67	16,67	26,61	11,8	1,670	0,19	7,22	79,26	0,286	0,107	0,003	0,263	0,630	0,201	1,201
131	16,67	25	32,5	9,17	16,67	26,61	12	1,667	0,19	7,30	79,12	0,282	0,108	0,003	0,265	0,627	0,200	1,216
132	16,67	25	29,17	12,5	16,67	26,30	13,6	1,667	0,38	7,22	74,71	0,270	0,118	0,006	0,261	0,582	0,185	1,625
133	16,67	29,17	37,5	0	16,67	29,8	14,3	1,286	0,30	7,3	73,4	0,325	0,132	0,014	0,261	0,574	0,183	2,043
134	16,67	29,17	34,17	3,33	16,67	30,23	13	1,286	0,45	7,12	78,34	0,328	0,119	0,007	0,260	0,623	0,198	1,659
135	16,67	29,17	29,17	8,33	16,67	30,30	13,1	1,286	0,42	7,13	78,27	0,321	0,117	0,007	0,260	0,623	0,198	1,636
136	16,67	29,17	25,83	11,67	16,67	30,25	13	1,286	0,44	7,12	78,33	0,317	0,115	0,007	0,260	0,623	0,198	1,650
137	16,67	29,17	24,17	13,33	16,67	30,32	13,2	1,286	0,41	7,13	79,19	0,314	0,115	0,006	0,260	0,630	0,201	1,633
141	20,83	25	32,5	5	16,67	26,49	12,2	1,500	0,25	7,2	78,95	0,292	0,114	0,004	0,262	0,628	0,200	1,349
142	20,83	25	31,25	6,25	16,67	26,51	12,3	1,500	0,24	7,2	78,87	0,289	0,114	0,004	0,262	0,627	0,200	1,338
143	20,83	25	30	7,50	16,67	26,46	12,1	1,500	0,26	7,18	79,02	0,290	0,112	0,004	0,262	0,628	0,200	1,358
144	20,83	25	29,17	8,33	16,67	26,53	12,9	1,500	0,23	7,21	78,40	0,285	0,117	0,004	0,263	0,623	0,198	1,361
145	20,83	29,17	33,33	0	16,67	20,94	13,5	1,143	0,90	7,00	77,94	0,261	0,142	0,014	0,255	0,620	0,198	1,993
146	20,83	29,17	31,25	2,08	16,67	21,08	13,8	1,143	0,83	7,00	77,71	0,259	0,143	0,013	0,255	0,618	0,197	1,977
147	20,83	29,17	27,92	5,52	16,67	21,15	14,0	1,143	0,80	7,1	77,56	0,255	0,143	0,012	0,258	0,616	0,196	1,974
148	20,83	29,17	25,83	7,50	16,67	21,04	13,6	1,143	0,85	7,00	77,86	0,253	0,138	0,013	0,255	0,620	0,198	1,975
149	20,83	29,17	24,17	9,17	16,67	20,98	13,5	1,143	0,88	6,99	77,94	0,250	0,136	0,014	0,255	0,620	0,198	1,984
153	25	25	26,67	6,67	16,67	26,34	13,2	1,333	0,32	7,17	78,17	0,292	0,124	0,005	0,261	0,622	0,198	1,525
154	25	25	27,50	5,83	16,67	26,17	12,6	1,333	0,40	7,14	78,64	0,293	0,119	0,006	0,260	0,625	0,199	1,581
155	25	25	29,17	4,17	16,67	26,32	12,7	1,333	0,37	7,15	78,56	0,296	0,121	0,006	0,261	0,625	0,199	1,554
156	25	25	31,25	2,08	16,67	26,27	12,9	1,333	0,35	7,16	78,40	0,298	0,124	0,005	0,261	0,623	0,198	1,543

TABLEAU 7.







A N N E X E B

PRESSIONS D'OXYGENE A L'EQUILIBRE METAL PUR - OXYDE PUR.

Ces pressions d'oxygène ont été calculées d'après les données de BARIN et KNACKE. L'état standard est le liquide pur dans le cas de Mn, MnO, Si et SiO<sub>2</sub>. Pour MnO et SiO<sub>2</sub> qui fondent à une température supérieure à 1900 K, cet état est naturellement métastable.

Tableau  $(Si) + O_2 \rightleftharpoons (SiO_2)$

T, K	1723	1773	1823	1873
$\Delta G^\circ$	- 144 488	- 142 178	- 139 871	- 137 567
$P_{O_2}$	$4,711 \cdot 10^{-19}$	$2,983 \cdot 10^{-18}$	$1,706 \cdot 10^{-17}$	$8,879 \cdot 10^{-17}$

Tableau  $2(Mn) + O_2 \rightleftharpoons 2(MnO)$

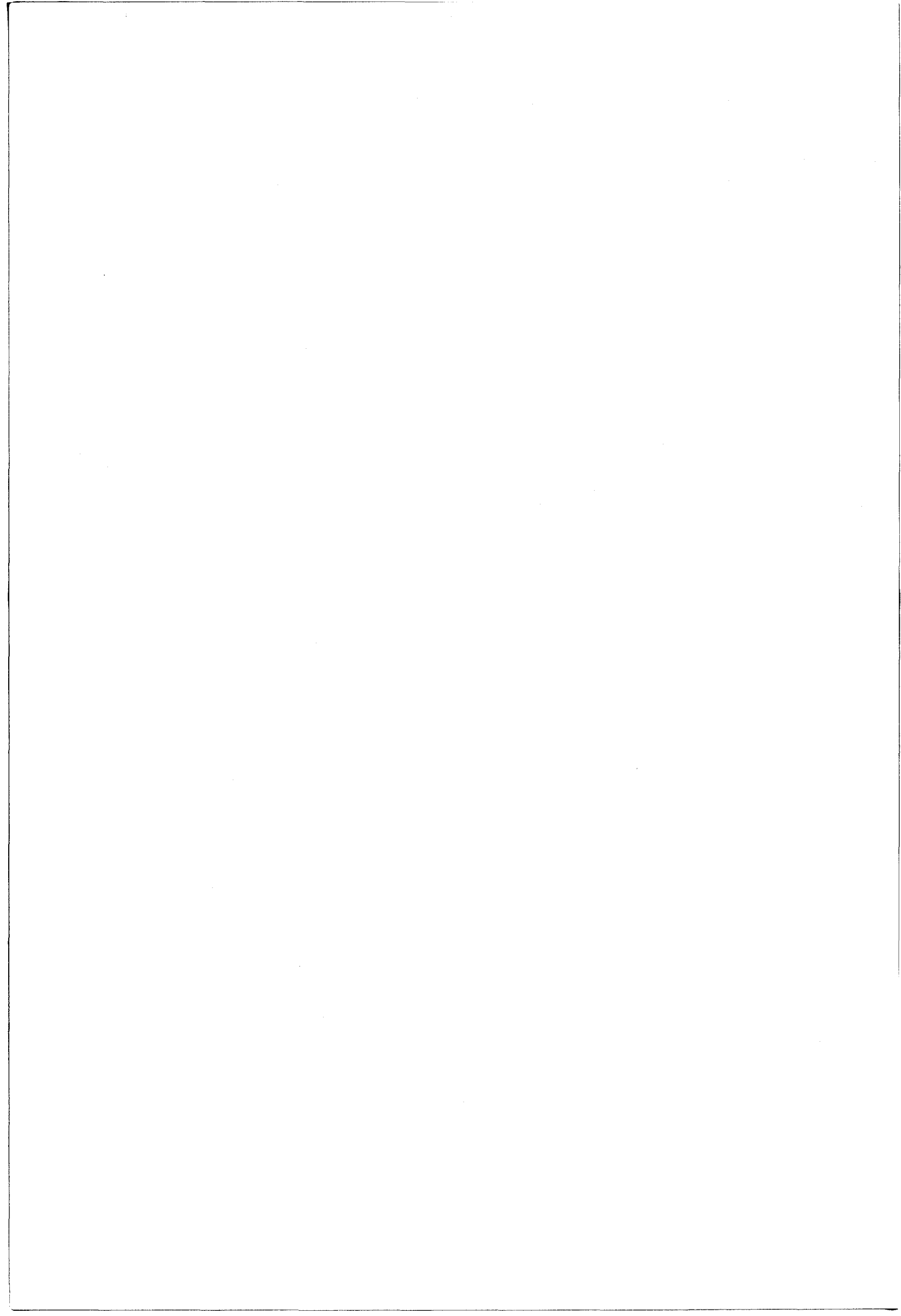
T, K	1723	1773	1823	1873
$\Delta G^\circ$	- 117 749	- 116 254	- 114 762	- 113 273
$P_{O_2}$	$1,161 \cdot 10^{-15}$	$4,679 \cdot 10^{-15}$	$1,746 \cdot 10^{-14}$	$6,068 \cdot 10^{-14}$

Tableau  $2(Mn)_{sat C} + O_2 \rightleftharpoons 2(MnO)$

T, K	1723	1773	1823	1873
$\Delta G^\circ$	- 112 431	- 110 782	- 109 136	- 107 492
$P_{O_2}$	$5,486 \cdot 10^{-15}$	$2,211 \cdot 10^{-14}$	$8,251 \cdot 10^{-14}$	$2,868 \cdot 10^{-13}$

Tableau  $2 C + O_2 \rightleftharpoons 2 CO$

T, K	1723	1773	1823	1873
$\Delta G^\circ$	- 125 597	- 127 613	- 129 629	- 131 639
$P_{O_2}$	$1,173 \cdot 10^{-16}$	$1,862 \cdot 10^{-16}$	$2,882 \cdot 10^{-16}$	$4,366 \cdot 10^{-16}$



A N N E X E C

MESURE DES PRESSIONS D'OXYGENE A L'EQUILIBRE METAL - LAITIER

Les pressions d'oxygène ont été obtenues à partir de la force électromotrice d'une pile à électrolyte solide.

1. RAPPELS THEORIQUES

La force électromotrice  $E$  d'une pile réversible à l'intérieur de laquelle s'effectue une réaction est directement reliée à l'enthalpie libre de cette réaction.

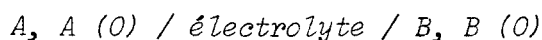
$$\Delta G^{\circ} = - n \mathcal{F} E^{\circ}$$

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu

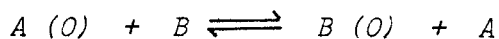
$\mathcal{F}$  : constante de Faraday

$$\mathcal{F} = 23\,085 \text{ si } \Delta G^{\circ} \text{ est en calories et } E^{\circ} \text{ en volt.}$$

Les piles utilisées, du type "à concentration" d'oxygène, peuvent être représentées par la chaîne :



$A(O)$  et  $B(O)$  représentent les oxydes des métaux  $A$  et  $B$ . Dans chaque compartiment règne une pression d'oxygène. Soient respectivement  $(P_{O_2})_A$  et  $(P_{O_2})_B$  ces pressions d'oxygène. Si, par exemple  $(P_{O_2})_A > (P_{O_2})_B$  la pile est le siège de la réaction :



avec

$$\Delta G^{\circ} = - RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_A}{(P_{O_2})_B}$$

Si l'une des deux pressions d'oxygène est prise comme référence, la mesure de la f.e.m. de la pile permet d'atteindre la deuxième.

## 2. L'ELEMENT DE MESURE

Le matériel utilisé est "l'oxytip" de la Société MECI. L'oxytip est un élément consommable qui permet la mesure ou la détermination simultanée de la température et de la pression de l'oxygène d'un bain de métal.

### Description

L'élément de mesure comporte :

- un embout : un corps en céramique qui supporte les éléments de mesure :

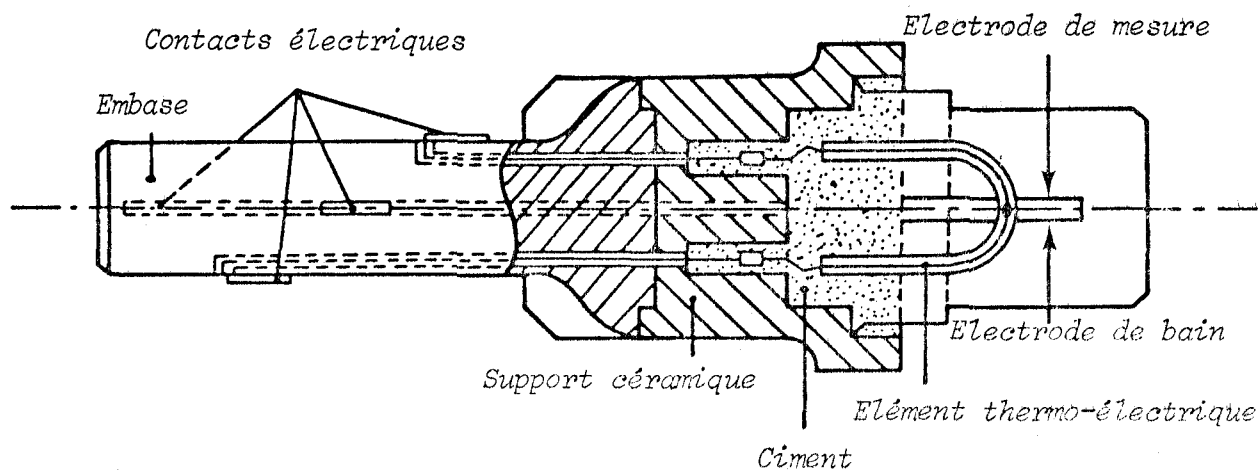
- le couple thermo-électrique haute température (Pt Rh 30 % et Pt - Rh 6 %)

- la pile proprement dite, constituée d'un doigt de gant en zircone stabilisée à la chaux qui forme la membrane perméable aux ions  $O^{\bar{}}$  séparant deux milieux : à l'intérieur, un mélange Mo -  $MoO_2$  qui fournit la pression d'oxygène de référence, à l'extérieur le laitier. Les électrodes de prise de potentiel sont en molybdène. Ce métal présente en effet l'avantage d'être pratiquement insoluble dans les alliages fondus.

- le bain métallique ferme le circuit.

L'"oxytip" peut donc être représenté par la chaîne :

$Mo, MoO_2$  / zircone stabilisée / métal, laitier



### 3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures ont été effectuées sur les laitiers 68 et 78, dans le four 45 KVA de CHEDDE. Nous avons opéré dans les mêmes conditions qu'au laboratoire. Les mélanges avaient les compositions suivantes en poids :

	Manganite de chaux	$Al_2O_3$	$SiO_2$	CaO	MgO	Poids total
68	2646 g	740,9	418,4	1107,7	259,6	5172,6
78	2646 g	740,9	480,9	899	405,6	5172,4

Le manganite de chaux utilisé comme laitier de base a la composition en poids suivante :

31,5 % MnO      29 % CaO      3,5 %  $Al_2O_3$   
27,5 %  $SiO_2$       2 % MgO      6,5 % Divers

Les mélanges 68 et 78 sont fondus jusqu'à dépasser de 10°C la température de l'essai. On incorpore ensuite 3 kg d'alliage Fe - Mn - C qui titre :

79,3 % Mn  
5,6 % C  
3 % Si  
12,1 % Fe

La mise à l'équilibre dure 20 minutes ; les mesures de pression d'oxygène et de température se font alors simultanément. Les lectures des

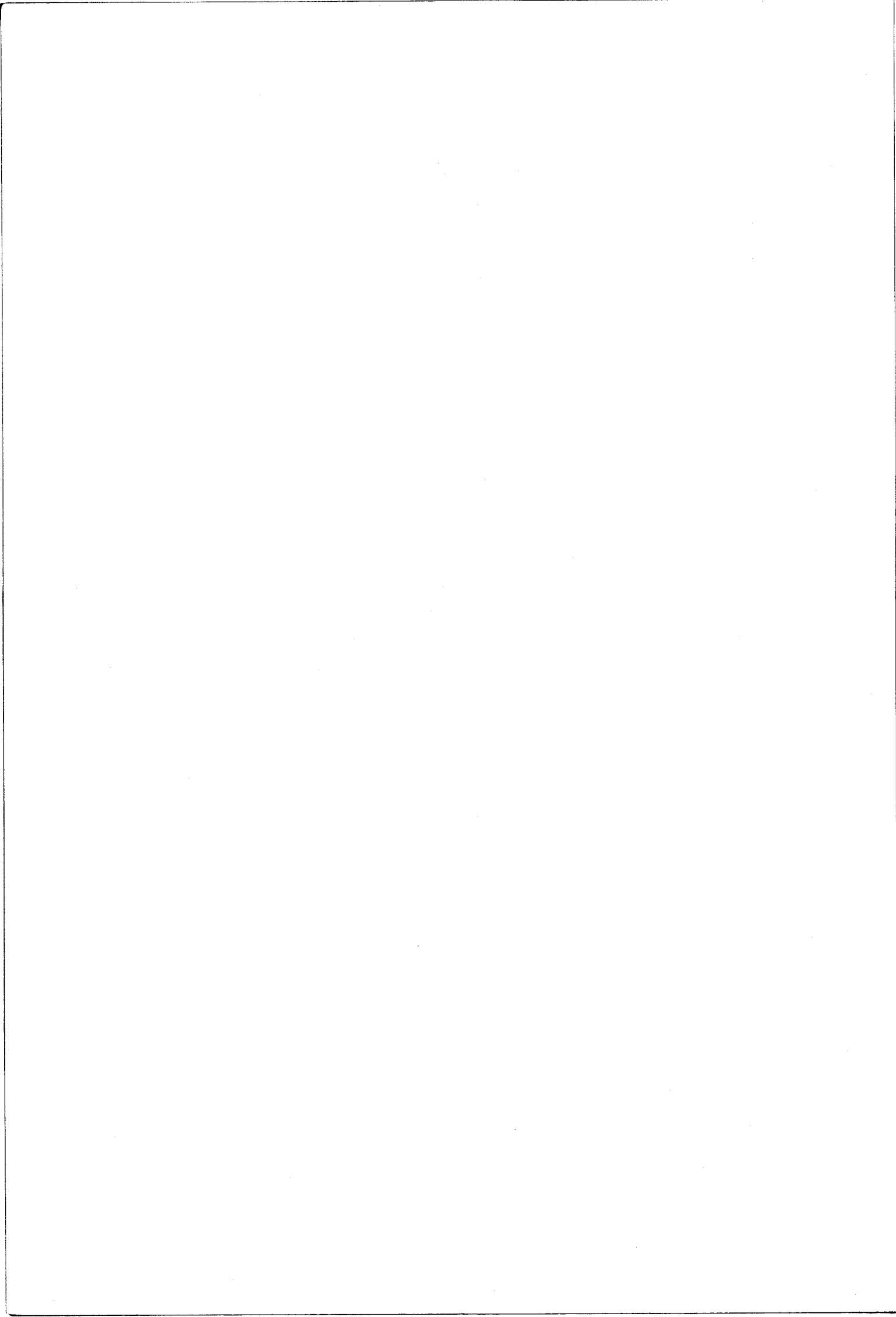
f.e.m. se font sur 2 millivoltmètres. L'induction est coupée et l'oxytip est plongé dans le bain, jusqu'au fond du creuset, de manière à ce que les éléments de mesure soient en contact avec l'alliage.

10 secondes suffisent pour obtenir 99 % de la mesure de f.e.m.  
la durée de la mesure a été fixée à 15 secondes.

4. TABLEAU DES MESURES DE PRESSION D'OXYGENE

$T(^{\circ}C)$	$T K$	$E_{volts}$	$P_{O_2}$ mesurée	$P_{O_2}$ calculée	$P_{CO}^{calc.}$
1450	1723	0,62	$0,828 \cdot 10^{-16}$	$1,167 \cdot 10^{-16}$	0,85
1470	1743	0,63	$1,208 \cdot 10^{-16}$	$1,396 \cdot 10^{-16}$	0,93
1520	1793	0,67	$2,005 \cdot 10^{-16}$	$2,146 \cdot 10^{-16}$	0,97
1560	1833	0,72	$1,864 \cdot 10^{-16}$	$2,977 \cdot 10^{-16}$	0,90
1600	1873	0,74	$3,656 \cdot 10^{-16}$	$4,071 \cdot 10^{-16}$	0,95

Ces résultats montrent que les pressions d'oxygène mesurées sont en bon accord avec celles calculées à partir de l'équilibre C/CO en supposant l'activité du carbone égale à l'unité et la pression de CO développée à l'interface métal - laitier égale à 1 atm. La dernière colonne de ce tableau montre en effet que  $P_{CO}$  peut être prise, avec une excellente approximation égale à 1 atm.





A N N E X E D

CALCUL DES ACTIVITES DANS UN LAITIER COMPLEXE

PAR INTEGRATION DU SYSTEME DE GIBBS-DUHEM

On considère l'équilibre de réduction



$$K(T) = \frac{(a_{\text{MnO}})^2 \cdot a_{\text{Si}}}{(a_{\text{Mn}}^2) \cdot a_{\text{SiO}_2}} < 1$$

Le système de GIBBS-DUHEM peut alors s'écrire :

$$x_{\text{Mn}} \cdot d \text{ Log } a_{\text{Mn}} + x_{\text{Si}} \cdot d \text{ Log } a_{\text{Si}} = 0$$

$$x_{\text{SiO}_2} \cdot d \text{ Log } a_{\text{SiO}_2} + x_{\text{MnO}} \cdot d \text{ Log } a_{\text{MnO}} = 0$$

et

$$d \text{ Log } (a_{\text{MnO}}) = f |d \text{ Log } (a_{\text{SiO}_2})|$$

$$a = \gamma \cdot x$$

On suppose la solution idéale (Mn . Si) :

$$(1) \quad \frac{(\gamma_{\text{MnO}})^2 \cdot (x_{\text{MnO}})^2 \cdot x_{\text{Si}}}{\gamma_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{SiO}_2} (x_{\text{Mn}})^2} = K(T) = \text{Cte}$$

$$(2) \quad x_{\text{MnO}} + x_{\text{SiO}_2} = 1$$

$$(3) \quad x_{\text{Mn}} + x_{\text{Si}} = 1$$

$$(4) \quad x_{MnO} \cdot d \text{Log } (\gamma_{MnO}) + x_{SiO_2} \cdot d \text{Log } \gamma_{SiO_2} = 0$$

$$(5) \quad x_{MnO} = f(x_{Mn})$$

L'équation (1) devient :

$$(6) \quad 2 d \text{Log } \gamma_{MnO} + 2 d \text{Log } x_{MnO} + d \text{Log } x_{Si} = \\ d \text{Log } \gamma_{SiO_2} + d \text{Log } x_{SiO_2} + 2 d \text{Log } x_{Mn}$$

En utilisant la relation (4) :

$$x_{MnO} \cdot d \text{Log } \gamma_{MnO} + x_{SiO_2} d \text{Log } \gamma_{SiO_2} = 0 \quad (4)$$

il vient :

$$d \text{Log } \gamma_{SiO_2} = - \frac{x_{MnO}}{x_{SiO_2}} d \text{Log } \gamma_{MnO}$$

et (6) peut s'écrire :

$$2 d \text{Log } \gamma_{MnO} + 2 d \text{Log } x_{MnO} + d \text{Log } x_{Si} =$$

$$- 2 \left( \frac{x_{MnO}}{x_{SiO_2}} \right) d \text{Log } \gamma_{MnO} + d \text{Log } x_{SiO_2} + 2 d \text{Log } x_{Mn} = 0$$

$$2 \left( 1 + \frac{x_{MnO}}{x_{SiO_2}} \right) \cdot d \text{Log } \gamma_{MnO} = - 2 \frac{d x_{MnO}}{x_{MnO}} - \frac{d x_{Si}}{x_{Si}} + \frac{2 d x_{Mn}}{x_{Mn}} + \frac{d x_{SiO_2}}{x_{SiO_2}}$$

$$2\left(1 + \frac{x_{MnO}}{x_{SiO_2}}\right) d \text{Log } \gamma_{MnO} = \left| -\frac{2}{x_{MnO}} - \frac{1}{1-x_{MnO}} \right| d x_{MnO} + \left| \frac{2}{x_{Mn}} + \frac{1}{1-x_{Mn}} \right| d x_{Mn}$$

$$2\left(1 + \frac{x_{MnO}}{x_{SiO_2}}\right) d \text{Log } \gamma_{MnO} = \left| \frac{2-x_{Mn}}{x_{Mn}(1-x_{Mn})} \right| d x_{Mn} - \left| \frac{2-x_{MnO}}{x_{MnO}(1-x_{MnO})} \right| d x_{MnO}$$

Connaissant la relation  $x_{Mn} = f(x_{MnO})$

on en déduit le coefficient d'activité de MnO.

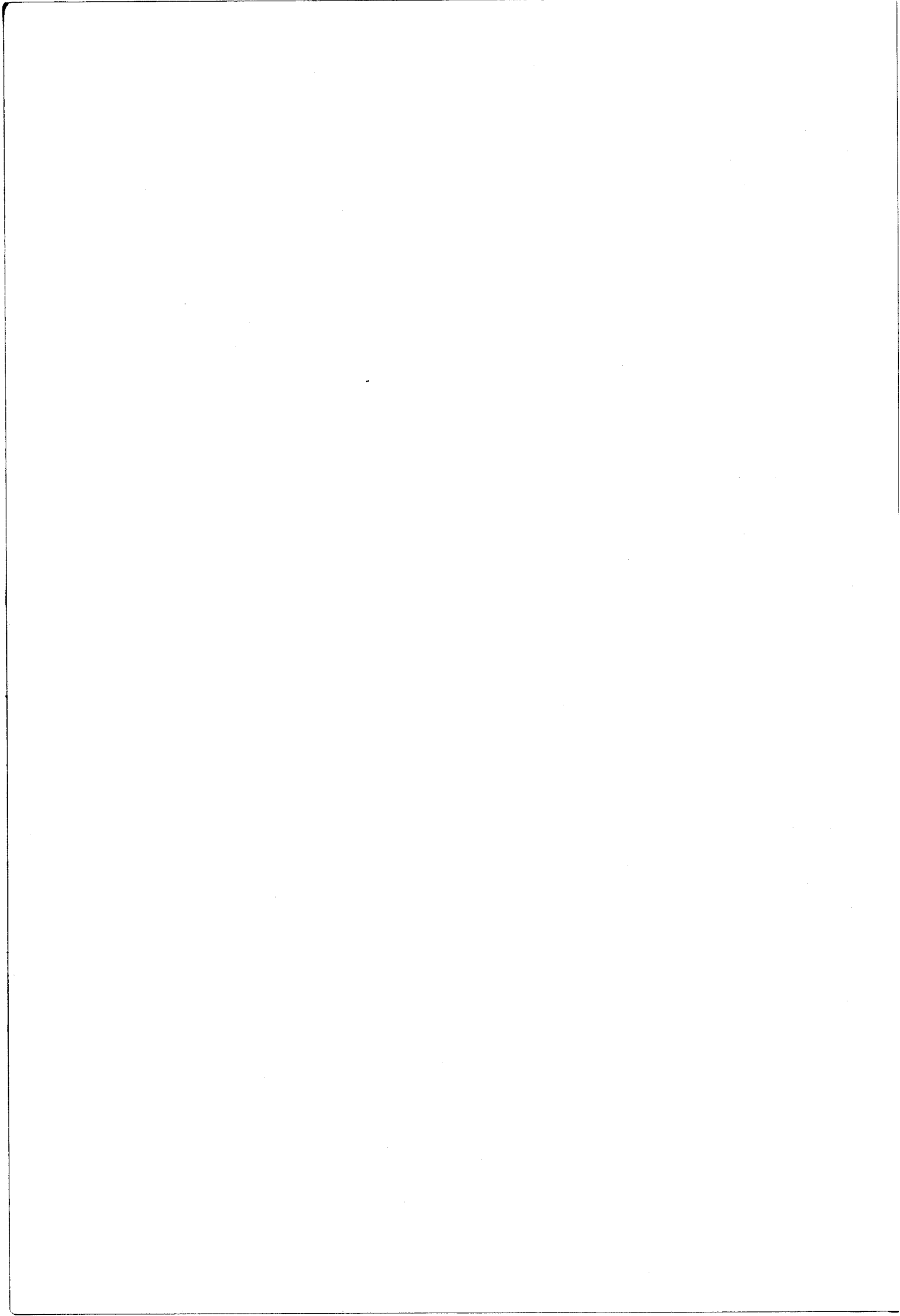
$$d \text{Log } \gamma_{MnO} = \phi(x_{MnO}) \cdot d x_{MnO}$$



De la même manière on peut utiliser la relation (4) en écrivant :

$$d \text{Log } \gamma_{MnO} = -\frac{x_{SiO_2}}{x_{MnO}} d \text{Log } \gamma_{SiO_2}$$

et orienter la suite du calcul vers la détermination de  $\gamma_{SiO_2}$



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.F. ANCEY-MORET, Y. DENIEL, IRSID, Juin 1970, *Rev. Métallurgie*, 70, n° 4, 1973.
- 2 - M. DEMANGE, J. FLAVEN, *Rapports internes, Laboratoire d'électrothermie de Chedde*, 1975-1976.
- 3 - D.D. WAGMAN et coll., *NBS Technical note*, 270-3, 1968.
- 4 - O.S. ZAITSEV et J.J. BULGAKOVA, *Zh. Fiz. Khim*, 39, 245, 1965.
- 5 - E.F. OSBORN, R.C. DEVRIES, K.H. GEE et H.M. KRAMER, *Trans. AIME*, 200, 38-39, 1954.
- 6 - L.C. WOOLLACOTT, D.D. HOWAT et P.R. JOCHENS, *National Institute for Metallurgy, Johannesburg*, 1970.
- 7 - R. GEE et T. ROSENQUIST, *Scand. J. Metallurgy*, 5, 57-62, 1975.
- 8 - E.T. TURKDOGAN et R.A. HANCOCK, *Trans. I.M.M.*, 67, 573-600, 1957-1958.
- 9 - HULTGREN, DESAI, HAWKINS, GLEISER, KELLEY, *Select Values of the thermodynamic properties of Binary Alloys*, American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1973.
- 10 - N.V. TOLSTOUGOUZOV, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zavod, T. chem. Metall.*, 56-62, 1966.
- 11 - C.R. MASSON, *J. Iron Steel Inst.*, 210 (2), 89-96, 1972.
- 12 - A.K. LAHIRI, *Trans. Farad. Soc.*, 67, (10), 2952-60, 1971.
- 13 - O.A. ESIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 48, (8), 2105-7, 1974.  
(trad. Russ. J. Phys. Chem. p. 1247-8).

14 - K.P. ABRAHAM, M.W. DAVIES et F.D. RICHARDSON, *Journal of the iron and Steel Institute*, 82-89, sept 1960.

15 - N. MEYSSON, A. RIST, *Rev. met. (Paris)*, 1966, (2), 115-27, 1969.

