

Faisons le point

Le rôle de la chimie dans l'évolution récente de la sidérurgie et dans ses tendances actuelles

par Charles Gleitzer

(Maître de Recherches au C.N.R.S., Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S. n° 158, Service de chimie minérale A, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex)



Introduction

Pour un observateur non averti, la sidérurgie semble ne pas être une industrie moderne : héritière de techniques du XIX^e et du début du XX^e siècle, elle paraît continuer simplement à rendre de bons et loyaux services en répondant à la demande de fonte et d'acier. Or s'il est vrai que le principe : haut-fourneau + aciérie ne date pas d'hier, et reste la base encore aujourd'hui, on assiste depuis peu à un foisonnement de nouvelles techniques qui gagnent constamment du terrain : agglomération et bouletage, injection de fuel dans le haut-fourneau, réduction di-

recte, aciérie à l'oxygène, coulée continue..., tandis que les anciennes techniques ne cessent de se perfectionner et tendent simultanément vers le gigantisme.

Le haut-fourneau est un bon exemple de l'accroissement des capacités qui tient à diverses raisons : investissements moindres (par tonne de fonte), productivité accrue, meilleur bilan thermique, production plus homogène. En 1950, un haut-fourneau ne produisait guère de 250 t/j; dix ans plus tard, on mettait à feu aux États-Unis des unités de 2 000 à 2 500 t/j, et en 1970 on atteignait les 10 000 t/j, d'abord au Japon, puis dans les pays occidentaux (par exemple le haut-fourneau n° 4 de Dunkerque avec 14 m de diamètre au creuset et 4 000 m³ de volume utile). Cet accroissement des capacités se retrouve à tous les stades de l'élaboration de l'acier (avec, en parallèle, l'apparition de mini aciéries électriques dans des cas particuliers).

La sidérurgie est donc une industrie de plus en plus lourde, et ce caractère rend les investissements tellement énormes (par unité) que la moindre innovation doit faire ses preuves d'une manière très concluante avant de convaincre les financiers hésitants. Pour imposer un nouveau procédé il faut donc mobiliser toutes les ressources depuis la recherche fondamentale jusqu'à l'engineering. Et naturellement la chimie est largement concernée par cette opération chimique qu'est l'élaboration de la fonte et de l'acier.

Ce texte propose une description sommaire de quelques aspects du rôle que la chimie joue dans l'évolution récente de la sidérurgie et dans ses tendances actuelles. Il ne prétend donc pas rendre compte de tous les progrès réalisés dans ce vaste domaine. Mais il indique dans chaque chapitre les principales modifications intervenues dans ces vingt dernières années, et développe quelques points particuliers considérés comme significatifs de l'apport des recherches fondamentales et appliquées menées à bien par les chimistes.

Agglomération

On sait depuis longtemps que les fines particules de minerai ($\varnothing < 5 \text{ mm}$) sont néfastes dans le haut-fourneau où, sous l'effet de la chaleur, elles se collent et forment une masse imperméable qui peut provoquer une perte considérable de perméabilité.

Or la sidérurgie ne peut se permettre de gaspiller les « fines » : poussières riches en fer recueillies au gueulard du haut-fourneau ou à la sortie du convertisseur, poussières de minerai (celles-ci de plus en plus abondantes, par suite de l'abattage mécanique dans les mines qui entraîne la nécessité d'un concassage). D'où le besoin de les agglomérer. Ceci entraîne par ailleurs un avantage non négligeable : en réglant convenablement les paramètres de l'opération d'agglomération on obtient un produit homogène du point de vue physique, chimique et mécanique ; d'où une marche plus facile de haut-fourneau, première étape vers son automatisations.

On a donc commencé, vers 1950, à procéder à l'opération d'agglomération par diverses méthodes dont la plus courante consiste en un grillage rapide du minerai préalablement broyé et additionné d'un combustible comme, par exemple, du poussier de coke. Ce mélange est répandu sur une grille mobile (procédé Dwight-Lloyd) en une couche de 30 cm d'épaisseur environ et soumis à une brève combustion qui le porte à 1 200-1 300 °C. On obtient un mâchefer poreux, assez léger et friable, qui subit un criblage avant enfournement (les fines sont recyclées).

Moyennant quoi, charger un haut-fourneau en agglomérés permet un abaissement de la mise au mille de coke (elle est passée de 1 000 à 650 en France de 1950 à 1970 et approche 400 à Fos), rend la marche de l'appareil beaucoup plus régulière, facilite donc les contrôles et améliore le rendement (2 hauts-fourneaux chargés en agglomérés produisent autant de fonte que 3 chargés en minerai cru). D'où l'essor considérable de l'agglomération : en France, par exemple, on compte une vingtaine d'installations, dont celle de Rombas, en Lorraine, qui peut produire $3,4 \cdot 10^6$ tonnes d'agglomérés par an (1).

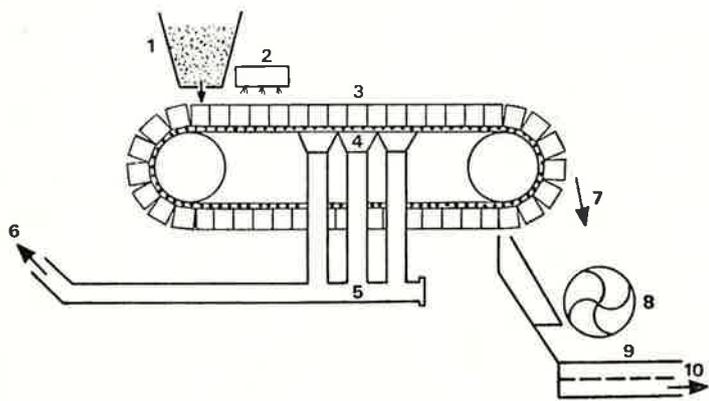


Figure 1.

Schéma d'une installation d'agglomération sur bande Dwight Lloyd (d'après croquis *Actualités Industrielles Lorraines*).

1. Trémie d'alimentation avec mélange de minerai broyé et de fines de charbon. — 2. Brûleur à gaz. — 3. Chariots à fond à grille sur rails. — 4. Boîtes à vent provoquant une aspiration et la propagation de la combustion à travers les chariots. — 5. Collecteur de fumées. — 6. Vers cheminée. — 7. Aggloméré en mâchefer. — 8. Concasseur. — 9. Cribles. — 10. Vers refroidisseur.

Il est clair que les impératifs d'une bonne agglomération sont :
 amélioration de la productivité,
 consommation minimale de combustible,
 obtention d'un produit résistant aux sollicitations mécaniques et facile à réduire au haut-fourneau (en particulier le plus homogène possible).

Le rôle du chimiste était donc ici de jouer sur la composition du lit d'agglomération et sur les paramètres de la combustion. Afin d'apprécier les qualités d'un aggloméré, il lui fallait également mettre au point un test de réductibilité et, pour cela, étudier son comportement à la réduction.

Optimisation du procédé

Très tôt, il est apparu que deux paramètres physicochimiques jouaient un grand rôle : la *pression partielle d'oxygène* (réglée essentiellement par la teneur en combustible) et l'*indice de basicité* (CaO/SiO_2).



(Photo H. Roger-Viollet).

Il y a encore quelques années, la fabrication du fer au Laos s'exécutait d'une façon primitive.

Les indigènes utilisaient comme « hauts-fourneaux » de simples troncs en bambou enoturés de briques réfractaires. Le minerai était déposé entre le cylindre en bambou tressé et la couronne que formaient les briques réfractaires. Ces dernières étaient ensuite recouvertes d'argile. Dans ce four métallurgique, ressemblant à une grande jarre, était versé du charbon de bois (photo) qui était ensuite allumé. Le fer en fusion s'écoulait par des tuyaux placés à la partie inférieure de l'appareil et fabriqués avec des branches de bambou creusé.

Dans ses grandes lignes, en effet, le processus d'agglomération est le suivant (2) :

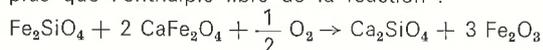
1. Au premier stade, CaO provenant de la dissociation du carbonate consécutive à l'échauffement du lit, attaque les autres oxydes et forme un silicate de calcium contaminé par les oxydes de fer et d'aluminium ; l'enthalpie libre de formation de Ca_2SiO_4 , à partir des oxydes, est en effet de $30 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$.

2. Cette scorie liquide dissout les oxydes de fer qui vont ensuite précipiter pendant le refroidissement, et 2 cas limites se présentent : les phases secondaires qui se forment sont les suivantes, selon que la pression d'oxygène et l'indice de basicité sont :

— élevées : CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_3O_5 et CaFe_4O_7 (par réactions dans l'état solide) ;

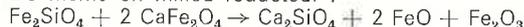
— basses : Fe_2SiO_4 (dans une phase liquide).

En principe ces 2 situations extrêmes s'excluent mutuellement, d'autant plus que l'enthalpie libre de la réaction :



est de -39 Kcal à $1\ 000 \text{ °C}$; cette réaction est donc encore possible, même si l'activité du silicate de fer est abaissée par dissolution dans la phase silicatée (par formation de cristaux mixtes, par exemple avec Ca_2SiO_4) par un facteur qui peut atteindre 10^{-7} (8).

De même en milieu réducteur :



entraînant le diagramme de la figure 2, compatible avec les considérations ci-dessus, qui donne une vue d'ensemble des phases pré-

sentes dans un aggloméré en fonction des paramètres : indice de basicité et pression d'oxygène (il faut naturellement y ajouter les oxydes de fer libres, présents essentiellement sous forme de magnétite et d'hématite provenant de la réoxydation au cours du refroidissement) (3).

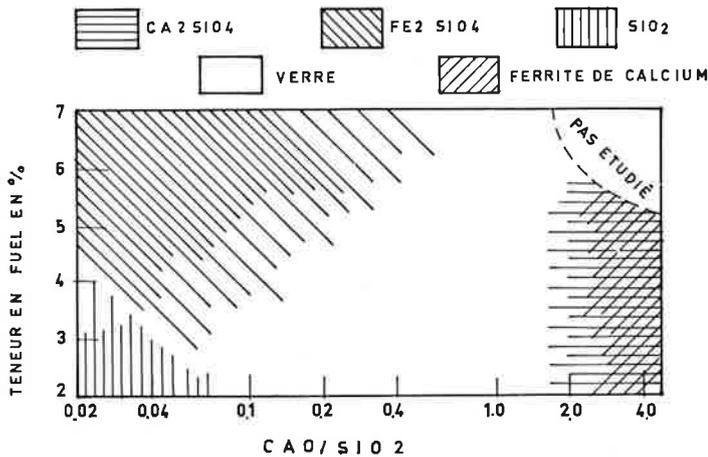


Figure 2. Analyse de phases d'un aggloméré, selon Nyquist.

Malgré les hétérogénéités et les situations hors équilibre inévitables dans un procédé industriel, ce diagramme permet de guider la recherche des meilleures conditions d'agglomération, compte tenu de la composition minéralogique du minerai (dans le cas du minerai lorrain par exemple il y a lieu de considérer un paramètre particulier, appelé S.C.A. : sidérose-chlorite-argile, qui totalise les concentrations de ces 3 minéraux) (4).

Réduction de l'aggloméré

Le mécanisme de réduction a été étudié par des méthodes très diverses (5 à 7). La microscopie optique et la microsonde indiquent clairement que c'est le gaz qui pénètre vers l'oxyde à travers la couche de métal, tandis que la diffusion dans l'état solide est relativement lente vers 1 000 °C (température de la zone de réserve du haut-fourneau), fig. 3 (6).

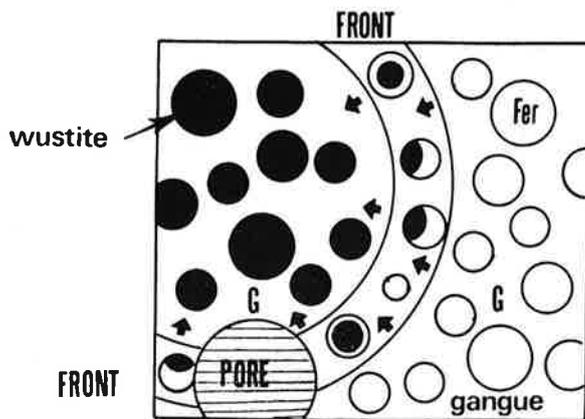


Figure 3. Micrographie optique du front de réduction dans une plage de magnétite. Le front wüstite/magnétite n'est pas discernable. T = 950 °C, selon Le Corre.

Le haut-fourneau

Malgré l'ancienneté du sujet, la réduction des oxydes de fer a fait l'objet d'un grand nombre de nouvelles études, dans lesquelles sont naturellement mises en œuvre :

- de nouveaux moyens expérimentaux [par exemple la microscopie électronique à balayage (5) ou la spectrométrie Mössbauer (6)],
- de nouvelles méthodes : modèles mathématiques (8), génie chimique (44)...

Divers auteurs ont montré (et en particulier Le Corre récemment par spectrométrie Mössbauer), la présence de 2 fronts de réduction Fe/FeO et FeO/Fe₃O₄ séparés par une couche de wüstite; chaque front est étroit, de l'ordre de grandeur des cristaux eux-mêmes (6). Gaballah a explicité les différences de comportement entre la réduction de l'hématite et celle d'un aggloméré de minerai lorrain (5).

D'une manière générale, la réduction peut être considérée comme la succession de 2 étapes : diffusion du gaz à travers la couche des produits réduits (diffusion poreuse), et réaction chimique à l'interface interne de cette couche. C'est naturellement l'étape la plus lente qui gouverne le processus global.

La vitesse de diffusion est donnée par l'équation de Seth et Ross :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{3 D^p (C_i^0 - C_i)}{r_0 d_0 (1 - R)^{1/3} - 1}$$

R = degré de réduction,

D^p = coefficient de diffusion du gaz dans les pores,

C_i⁰ = concentration en gaz réducteur *i* dans la phase gazeuse,

C_i^{*} = concentration à l'équilibre métal-oxyde,

d₀ = teneur en oxygène du minerai,

tandis que la vitesse de réaction est donnée par l'équation de Jander :

$$= \frac{3k}{r_0 d_0} (1 - R)^{2/3}$$

k = constante de vitesse,

r₀ = rayon initial de la particule,

et l'on passe d'un régime à l'autre pour un degré de réduction critique R* déterminé en admettant, avec Pluschkell (15), qu'à ce moment la moitié de la pression disponible est consommée dans le gradient de pression à travers la couche poreuse; les équations ci-dessus conduisent alors à :

$$(1 - R^*)^{1/3} - (1 - R^*)^{2/3} = \frac{D^p}{RTkr_0} = \theta$$

qui se traduit par le graphique de la figure 4, dont la signification physique est simple : pour les faibles valeurs de R, la couche poreuse est mince, la diffusion est rapide, on est en régime chimique; ensuite les choses s'inversent progressivement; mais quand il ne reste plus qu'un petit noyau d'oxyde, la réaction chimique ralentit et le régime terminal est obligatoirement chimique.

Il est à peine nécessaire de dire que ceci est cependant une vue simplifiée des choses.

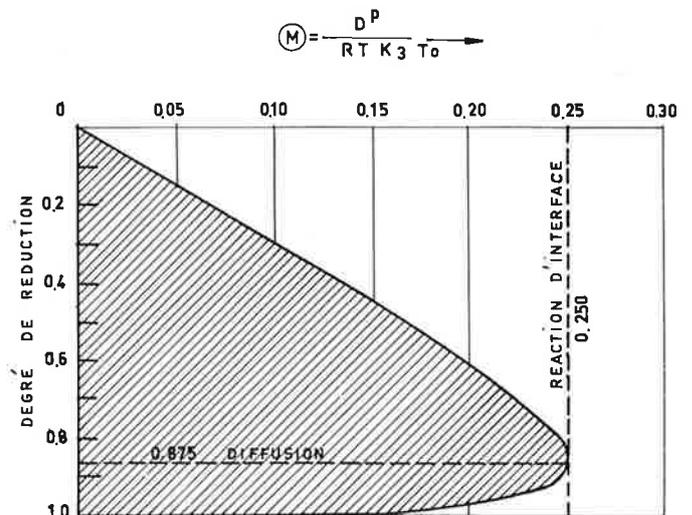


Figure 4.

Régime de réduction en fonction des grandeurs physico-chimiques, selon Pluschkell.

Et ainsi progressivement la part d'empirisme dans le fonctionnement du haut-fourneau va en décroissant.

Injection de combustible auxiliaire

En dehors de sa taille et de sa charge, le haut-fourneau a connu récemment diverses modifications, en particulier l'injection de combus-

tibles auxiliaires par les tuyères dans le but d'économiser le précieux coke sidérurgique.

Bien que l'idée soit ancienne, c'est seulement à partir de 1950 que des essais systématiques ont été entrepris, par exemple à Pompey près de Nancy.

Ces combustibles sont très variés : charbon pulvérisé, gaz naturel, gaz de cokerie, et surtout fuel. Ce sont donc fréquemment des hydrocarbures avec cette conséquence fondamentale du point de vue scientifique et technique : l'accroissement notable de la teneur en hydrogène du gaz des étalages qui passe ainsi de 2 à 5 % avec 60 kg de fuel/tonne de fonte ; des teneurs de 8 à 10 % sont courantes actuellement.

Cependant il apparaît que la proportion de coke remplaçable plafonne aux environs de 10 à 15 % et si l'on pousse l'injection au-delà de cette valeur critique, il y a dégradation des résultats (9).

Bien entendu, cela peut se comprendre en partie par le fait que le coke est un réducteur puissant et un bon support mécanique de la charge, et pas seulement une source de chaleur ; mais il y a d'autres raisons moins évidentes.

D'une part, la combustion du fuel se fait mal ; l'utilisation d'une tuyère spéciale à onde de choc (mise au point à l'I.R.S.I.D.) devrait permettre d'atteindre 150 à 200 kg de fuel/tonne de fonte (39) ; on peut également suroxygéner le vent pour éviter un abaissement trop important de la température de flamme.

D'autre part, les études de laboratoire de Gaballah et coll. (7) ont montré que, dans la réduction des oxydes de fer par des mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ de composition variable, le degré de carburation du fer passe par un maximum pour un titre en hydrogène de l'ordre de 10 % (fig. 5).

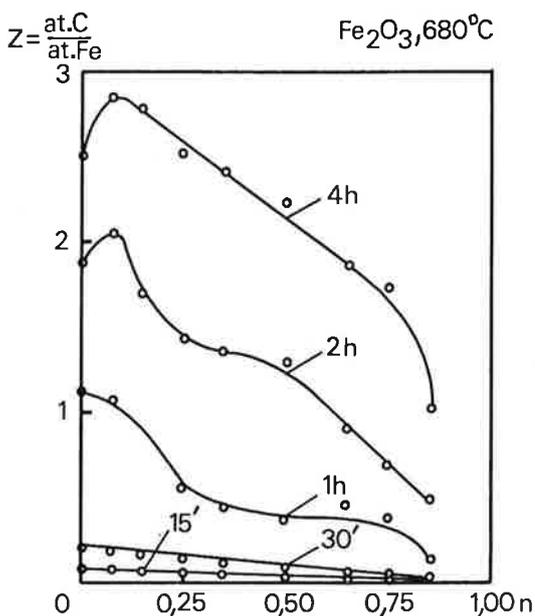


Figure 5. Degré de carburation du fer en fonction du titre en hydrogène du gaz réducteur, selon Gaballah.

Or ce carbone diffuse à travers la couche de fer qui entoure chaque grain d'oxyde partiellement réduit. Il arrive ainsi jusqu'à l'interface métal-oxyde et réagit en formant des poches d'oxydes de carbone qui font éclater la couche de métal rendue ainsi poreuse. Ce mécanisme simple, anciennement considéré par Wüster comme une hypothèse, est aujourd'hui confirmé directement par les études au microscope électronique à balayage : voir la photo de la figure 6 tirée de (5) montrant clairement l'éclatement de la couche de fer.

Ceci étant démontré, il n'en reste pas moins que l'opportunité des combustibles auxiliaires est avant tout une affaire de prix respectifs des différentes sources de calories.

Le gonflement catastrophique

Une autre question qui était récemment à l'ordre du jour dans le haut-fourneau est celle du « gonflement catastrophique » de certains minerais, particulièrement des boulettes (minerai moulu, conditionné sous une forme approximativement sphérique et cuit modérément). L'expression traduit bien entendu le caractère néfaste de ce gonflement qui s'oppose à l'écoulement des gaz et freine considérablement la marche du haut-fourneau.

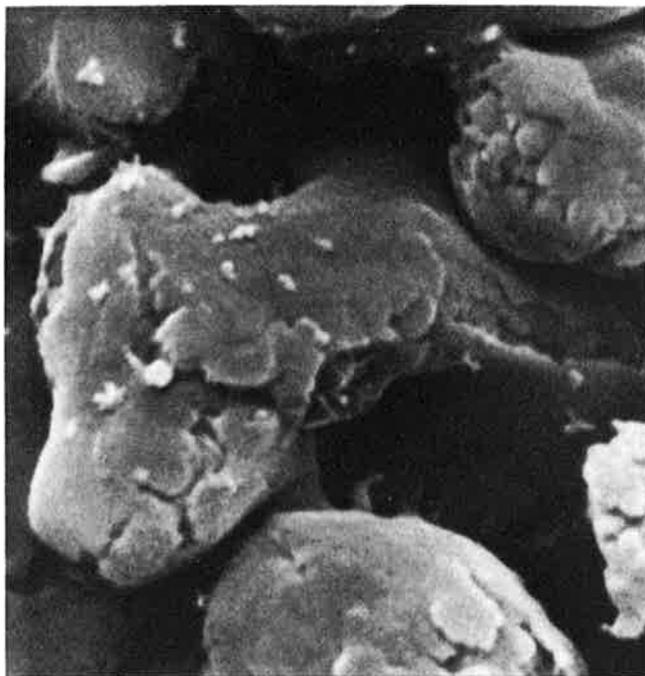


Figure 6. Éclatement de la couche de fer dans la réduction de la wüstite par CO , selon Gaballah (grossissement $\times 27\ 000$).

Les recherches montrent que ce phénomène provient en partie de la croissance des cristaux de fer sous forme de trichites (whiskers) c'est-à-dire de monocristaux aciculaires, et que les paramètres suivants interviennent :

- finesse du grain d'oxyde,
- présence d'oxydes alcalins ou de chaux,
- conditions de réduction.

Ce problème intéresse donc à la fois la chimie du solide et la cristallogénèse. Il n'est pas complètement compris actuellement mais, un modèle a été proposé par Nicolle et Rist en 1974 qui a le mérite d'être en accord avec l'influence de divers paramètres expérimentaux (10).

Ces auteurs partent de la théorie de Wagner selon laquelle la réduction de la wüstite produit une accumulation de fer en sur-saturation dans le réseau (sa migration étant réglée par la diffusion des lacunes) suivie d'une précipitation du fer déclenchée par l'apparition du premier germe.

- Les mécanismes élémentaires de la réduction sont donc :
- l'enlèvement de l'oxygène par le gaz à la surface (I),
 - le transport du fer dans la wüstite (II).

En régime limité par l'étape I (régime chimique) il se forme un trichite cylindrique unique à partir de la réserve de fer accumulée en sur-saturation ; voir la figure 7 tirée de (5).

En régime limité par l'étape II (régime de diffusion) il se forme de nombreuses plaquettes qui se rejoignent en une couche.

En régime mixte, il se forme des excroissances à base plus ou moins élargie et en nombre variable. Dans ce cas, le bilan du fer (pour une particule sphérique et une réaction chimique du 1^{er} ordre) s'écrit en égalant la quantité produite par la réaction chimique à celle qui diffuse dans le gradient de concentration :

$$D \left(\frac{\partial z}{\partial r} \right)_{r_0, t_c} = k(z^* - z_c) \text{ avec :}$$

- D : coefficient de diffusion du fer dans la wüstite,
- z : rapport Fe/O en excès de l'équilibre wüstite-fer,
- z_c : valeur critique de ce rapport au site du 1^{er} germe,
- z^* : sa valeur d'équilibre avec le gaz,
- k : constante de vitesse de la réaction chimique,
- r_0 : rayon de la particule,
- t_c : instant d'apparition du 1^{er} germe,

d'où l'on tire le paramètre suivant comme critère de l'aptitude à la formation de trichites :

$$p = \frac{D}{kr_0} \frac{z_c}{z^* - z_c}$$

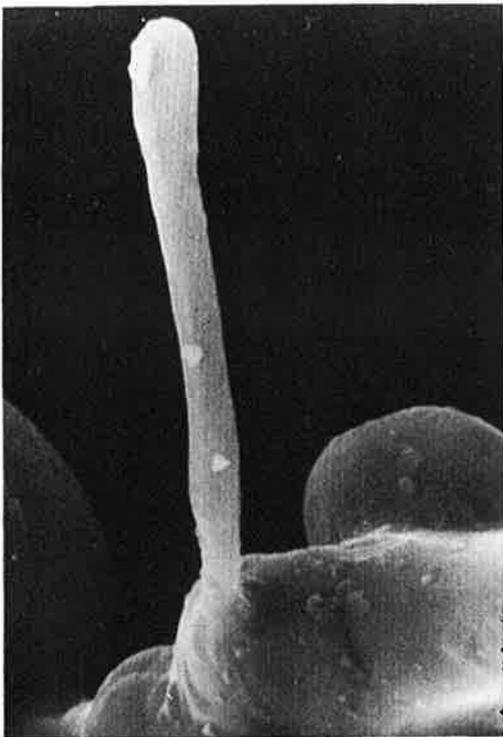


Figure 7.
Trichite de fer dans la réduction de la wüstite par l'hydrogène à 950 °C, selon Gaballah (grossissement $\times 4\ 600$).

qui montre que les trichites sont favorisés par les différentes grandeurs expérimentales d'une manière conforme au tableau ci-dessous :

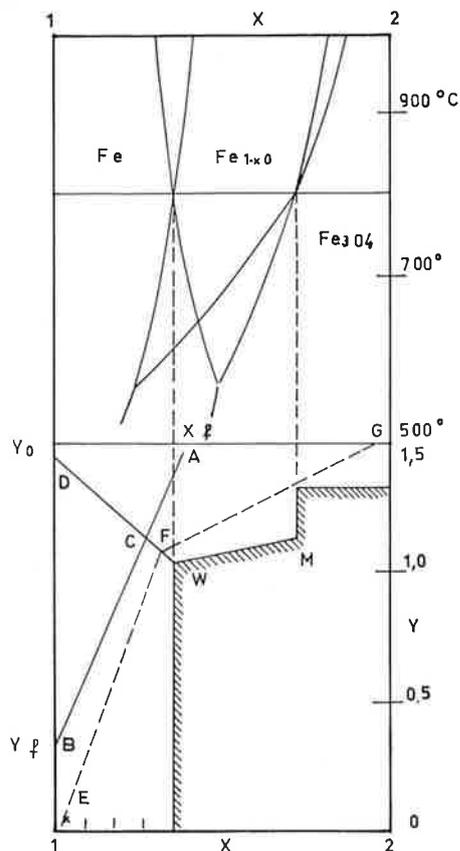


Figure 8.
Diagramme d'échange d'oxygène à 812 °C.

Paramètres expérimentaux	r_0	k	D	$\frac{D}{kr_0}$	z_c	z^*	p	Tendance aux trichites observée
Remplacement de CO par H ₂		↔		↔	↗		↔	↔
Pression de soufre		↔		↔	↗		↔	↔
Cations de gros diamètre	↗		↗	↔			↔	↔
Rayon de la particule	↗		↗	↔			↔	↔
Degré d'oxydation du gaz				?		↘	?	↔
Raréfaction du gaz		↗	↗	?		↘	?	↔
Température								↘ 1 000 °C

Le modèle de Nicolle et Rist est donc satisfaisant; cependant, il ne considère pas le mécanisme de la germination. Or il faut s'y arrêter pour comprendre le fait suivant : pour un dopage donné en gros cation, il ne se forme pas de trichite si le minerai a subi un traitement thermique susceptible d'homogénéiser la répartition des impuretés (11); par exemple, des teneurs en sodium de quelques % peuvent impunément (c'est-à-dire sans conduire à un gonflement) être introduites dans la wüstite dans un traitement de 24 h à 1 000 °C donc dans des conditions de bonne homogénéisation (12). Ceci revient à dire que les germes se forment dans des régions fortement perturbées de la surface par une accumulation d'impuretés, et que le nombre de germes dépend de la quantité de ces zones propices. Il est d'ailleurs possible que ces zones correspondent à des émergences de dislocations qui comportent des domaines en extension susceptibles de piéger les gros cations (atmosphère de Cottrell). Quelle que soit l'interprétation exacte, ceci explique en tout cas les difficultés rencontrées dans le récent procédé suédois de durcissement à froid des boulettes où le minerai est lié par un ciment (qui apporte de surcroît des quantités notables de chaux). En France le problème du gonflement est considéré aujourd'hui comme pratiquement résolu, grâce à un choix convenable des paramètres de la réduction qui tient compte des résultats ci-dessus.

La réduction directe

Comme son nom ne l'indique pas, c'est un procédé en 2 temps : — le minerai est réduit à l'état d'« éponge de fer », donc à température assez basse pour éviter la fusion (« pré-réduction »),

— ce fer est ensuite traité dans une cornue à l'oxygène, un four Martin, ou un four électrique. Non seulement on peut se passer ainsi du précieux coke sidérurgique, mais des combustibles de toute nature peuvent servir, notamment : — poussier de coke, lignite (*), — hydrocarbures convertis en CO + H₂ (en particulier dans des pays comme le Mexique et le Vénézuéla). Ces facilités, jointes à des considérations sur les sources d'énergie futures (électricité, hydrogène), faisaient dire en 1962 à la revue « Iron Age » que « la réduction directe était partie à l'assaut du haut-fourneau » (1). Cette prévision tarde pour le moins à se réaliser, néanmoins de nombreux essais à l'échelle pilote et même industrielle ont eu lieu. Les plus intéressants sont naturellement ceux où le minerai et les gaz circulent à contre-courant dans un four vertical (comme dans la partie supérieure du haut-fourneau, là où la réduction est dite « indirecte » car elle passe par l'intermédiaire des gaz). Par exemple dans le procédé Purofer, mis en marche à l'échelle industrielle (500 t/jour) en 1970 à Oberhauser (R.F.A.), le minerai est traité à 900-1 000 °C par un gaz riche en hydrogène (40 % H₂ + 20 % CO + 40 % N₂) provenant de la conversion du méthane. Or pour apprécier la valeur de telles méthodes, il faut naturellement considérer la qualité des échanges chimiques et thermiques. Rist et

(*) Voir L'actualité chimique, avril 1975, Rubrique : Nouvelles des Communautés Européennes.

Bonnivar ont élaboré dans ce but en 1966 un diagramme qui facilite la compréhension de la réduction et du bilan thermique (13).

La figure 8 représente ce diagramme pour une réduction à contre-courant à 812 °C (point d'équivalence thermodynamique CO — H₂) en correspondance avec le diagramme de Chaudron; on porte le degré d'oxydation du solide $\gamma \left(= \frac{O}{Fe} \right)$ en fonction de celui du gaz x

$\left(= 1 + \frac{CO_2 + H_2O}{CO + CO_2 + H_2 + H_2O} \right)$; on désigne par :

x_0 et y_0 , x_f et y_f leurs valeurs initiales et finales,

n_G et n_{Fe} les débits de gaz et d'oxydes en moles/mn,

μ la consommation spécifique de CO + H₂ en moles/mole de fer, le bilan d'oxygène dans une tranche élémentaire de la cuve s'écrit :

$$n_{Fe} dy = n_G dx$$

d'où

$$dy = \frac{n_G}{n_{Fe}} dx = \mu dx \text{ en régime permanent } \mu \text{ est constant.}$$

d'où

$$y_0 - y_f = \mu (x_f - x_0).$$

L'aciérie

L'affinage à l'oxygène et les procédés en continu constituent ici les principales mutations, réalisées ou potentielles de ces dernières années. Il faut également envisager les « autres routes vers l'acier » susceptibles de s'affirmer prochainement.

Dans les années 50, s'est imposé le *soufflage à l'oxygène* des convertisseurs (et d'une manière générale l'introduction d'oxygène dans toutes les opérations d'affinage). Déjà envisagé par Bessemer, ce principe n'a vu le jour industriellement que lorsque le prix de l'oxygène a baissé largement. Les avantages attendus de ce procédé sont les suivants (40) :

- élimination plus complète de l'azote : pour certaines applications (aciers aptes au formage à froid, aciers de construction de bonne résistance...), il faut en effet une teneur en azote inférieure à 0,01 %,
- réactions plus rapides,
- gain de calories (l'azote de l'air est chauffé inutilement),
- contrôle plus facile des fumées (volume de gaz plus faible),
- laitier hors équilibre (on peut ainsi par exemple déphosphorer sans décarburer complètement).

Mais la grande réactivité de l'oxygène aux températures élevées, vis-à-vis des tuyères et des réfractaires, a conduit au soufflage par le haut du convertisseur grâce à une lance refroidie par où l'oxygène est envoyé avec la chaux. Ce sont les procédés L.D., O.L.P., Kaldo... aujourd'hui largement répandus.

Cependant, on tend depuis quelques années à revenir au soufflage par le fond, les procédés ci-dessus présentant quelques inconvénients :

- les pertes en fer dans les scories sont plus élevées (du fait que le laitier est au contact de l'oxygène),
- le volume du laitier ayant donc augmenté, l'affinage est plus difficile à maîtriser; on impose donc des teneurs plus faibles en Mn et Si dans la fonte,
- il faut dans certains cas opérer avec deux laitiers.

On cherche donc à développer le *soufflage par le fond à l'oxygène pur* en maîtrisant l'attaque des tuyères par une injection de fuel (qui les protège de l'oxydation) ou par d'autres additifs. Les avantages de ces nouveaux procédés sont :

- brassage efficace mais calme (→ moins de projections et meilleur remplissage de la cornue),
- meilleur rendement thermique,
- fumées rousses plus faibles (de même que les rejets de chaux),
- déphosphoration poussée : P < 0,04 % avec 14 % de fer dans la scorie, mais en consentant cette fois une décarburation totale.

Plusieurs convertisseurs de 30 à 60 t ont démarré en Lorraine avec ces procédés depuis 1973, cependant que des variantes pour les inox par exemple ont également atteint le stade industriel (36, 37).

Simultanément, on voit se développer l'*affinage en poche sous vide* pour les aciers spéciaux (inox, réfractaires...). Car en fait il n'est pas tellement rationnel de faire dans le même four la fusion des ferrailles, le préaffinage et l'affinage poussé, surtout s'il s'agit d'un four électrique qui, au cours de ces diverses opérations, est très loin d'utiliser constamment toute la puissance installée. La solution technologique moderne consiste donc à transférer l'acier, préaffiné classiquement au four à arc, dans un « four-poche » servant à la fois de chauffage (électrique) pour la poursuite du travail métallurgique, de récipient pour le traitement sous vide et de poche de coulée (le brassage est magnétique); le vide permet naturellement une décarburation et une désoxygénation poussées.

Des installations industrielles sont maintenant en service avec divers procédés basés sur ces principes (36, 45).

Cette équation définit la « droite opératoire » AB :

— AC correspond (en gros) à la « zone de préparation » où le minerai est chauffé et réduit en wüstite,

— CB représente la « zone d'élaboration » : réduction en fer,

— dans le cas du haut-fourneau, cette droite se prolonge au-delà de B par un domaine traduisant la réduction directe par le carbone,

— le rendement de l'opération : oxygène réellement échangé/oxygène théoriquement échangeable, est donné par le rapport DC/DW (si la réduction est idéale la droite passe par W; le domaine hachuré est donc interdit à la droite opératoire).

Ce diagramme est aujourd'hui très largement utilisé, y compris bien sûr pour le haut-fourneau. Dans la réduction directe, la droite opératoire est en 2 tronçons; EF : oxydation du gaz par le minerai, FG : oxydation du gaz recyclé.

Dans le cas du procédé Purofer, le taux d'utilisation du gaz peut atteindre environ 45 % en produisant une éponge de fer renfermant 85 à 90 % de métal et présentant non seulement un bas taux de carbone : 0,55 %, mais également des teneurs en soufre et en azote bien plus faibles que dans le procédé classique : S : 0,004 %; N : 0,003 % (14). C'est pourquoi la mise au point d'une installation plus importante (1 000 t/j) était décidée et achevée en 1973.

La mesure électrochimique de l'activité de l'oxygène

Il n'est pas question de décrire, même sommairement, les différents aspects de l'affinage à l'oxygène qui connaît, en particulier selon la nature de la fonte, pas mal de variantes. Un aspect général évident est l'accélération de l'opération par rapport aux méthodes classiques. Et ceci entraîne la nécessité d'un contrôle rapide et sûr de l'activité de l'oxygène dissous dans le bain.

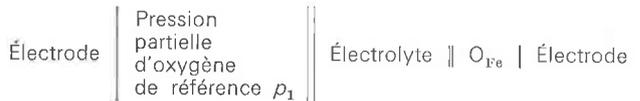
Les méthodes habituelles consistaient à prélever un échantillon (avec les aléas de la représentativité) et à doser sa teneur en oxygène par l'un des 2 procédés suivants :

- fusion réductrice, dans un creuset de graphite porté à 2 000 °C, et dosage de l'oxyde de carbone produit,
- activation neutronique ($^{16}O \rightarrow ^{16}N$).

Mais dans chaque cas le délai minimum est de l'ordre de 3 minutes, donc une fraction importante de la durée d'affinage; de plus ces méthodes sont globales : elles ne séparent pas l'oxygène dissous de l'oxygène combiné.

Il fallait donc mettre au point une mesure directe (in situ) et quasi-instantanée de l'activité de l'oxygène.

Des recherches simultanées, effectuées dans divers pays, ont abouti à des réalisations industrielles basées sur la propriété qu'ont certains oxydes d'être, à haute température, des électrolytes solides conducteurs des ions O²⁻. La chaîne électrochimique est la suivante :



Soient :

a_0 l'activité de l'oxygène,

ΔG° l'enthalpie libre standard de dissolution de l'oxygène dans le fer liquide,

E la f.é.m. de la pile,

La loi de Nernst conduit alors à :

$$E = \frac{RT}{4} \left(\ln p_1 - \frac{2 \Delta G^\circ}{RT} - 2 \ln a_0 \right)$$

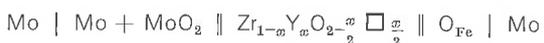
p_1 étant connue, la mesure de E donne l'activité a_0 ; on passe ensuite au besoin à la teneur en oxygène $[0\%]_{Fe}$ en utilisant les coefficients d'interaction e_i^0 des différents constituants du bain, par :

$$\log [0\%]_{Fe} = \log a_0 - \sum e_i^0 [\% i]_{Fe}$$

Néanmoins, les valeurs des e_i^0 sont parfois mal connues.

Les réalisations industrielles basées sur ce principe font pratiquement toutes appel à la zircone substituée au calcium ou à l'yttrium comme électrolyte solide : $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x} \square_x$ (les lacunes d'oxygène facilitant la diffusion des ions O²⁻).

Dans la sonde mise au point par Olette et coll. à l'I.R.S.I.D. (38), la chaîne électrochimique est la suivante :



qui conduit à :

$$\log a_0 = 3,884 - \frac{7\,724 + 10,08 E}{T} \quad (E \text{ en mV, } a_0 \text{ en poids } \%)$$

d'où on calcule qu'en mesurant E à ± 2 mV et T à ± 5 °C (la canne comprend un thermocouple), l'incertitude sur a_0 est de l'ordre de 6 %. Avec une telle sonde, dont l'immersion dans le bain d'acier prend environ 20 secondes, la mesure de l'activité de l'oxygène prend 8 à 10 secondes seulement. C'est pourquoi cette méthode est maintenant appliquée dans des installations métallurgiques variées et à divers stades de l'élaboration, en particulier dans la désoxydation car :

- dans les aciers effervescents il faut trouver un compromis entre les teneurs en carbone et en oxygène pour avoir des zones d'effervescence satisfaisantes,
- dans les aciers semi-calmés il faut éviter la surdésoxydation source de porosité et de retassures, et aussi la sousdésoxydation source de défauts de surface (15).

Enfin, une conséquence du meilleur contrôle de l'oxygène est une précision accrue sur les fourchettes en éléments oxydables : Al, Si, Mn...

L'aciérie continue

Son intérêt, en partie évident, réside dans les points suivants :

- mesure et contrôle plus faciles des réactions,
- réduction des investissements : en particulier plus de machineries pour chargement, basculement (voire rotation dans le convertisseur Kaldo), et déchargement de cornues de plusieurs dizaines de tonnes de capacité (on atteint couramment 100 t),
- productivité accrue,
- uniformité de l'acier produit.

C'est pourquoi diverses réalisations sont apparues dans les grands pays producteurs d'acier :

- en Angleterre : un filet de fonte liquide est attaqué par un jet d'oxygène sous pression (procédé Bisra),
- aux États-Unis : la fonte circule dans un conduit horizontal sous des lances à oxygène (procédé Bethlehem),
- au Japon : principe assez voisin mais avec 3 réacteurs en série (procédé N.R.I.M.),
- de même en U.R.S.S. et en Australie (procédé Misis et Worcra).

La France est relativement bien placée dans cet effort multinational car l'I.R.S.I.D. a développé de bonne heure un procédé original sous la conduite de Vayssière, Trentini et Berthet (16). Il peut être décrit sommairement comme suit (*) :

- l'affinage a lieu dans un réacteur alimenté en fonte par le bas ; un jet vertical d'oxygène chargé de chaux est dirigé sur la fonte avec assez de force pour provoquer la formation d'une émulsion complexe : métal + laitier + gaz. Cette phase, sous l'effet de la montée des bulles de gaz, atteint un trop-plein qui l'écoule dans un décanteur (fig. 9),
- là se dépose le métal soutiré par un siphon, cependant que le laitier s'écoule par un orifice qui peut servir aussi à un décrassage éventuel. L'acier ainsi obtenu est désoxydé dans une poche appelée

« nuanceur » car elle permet d'ajuster la composition finale par les additions habituelles.

Pendant plusieurs années, une installation semi-industrielle a fonctionné à Hagondange (Moselle) à la cadence de 500 t/j. Ses principales caractéristiques sont les suivantes (17) :

- faibles fluctuations de composition de l'acier : en 8 jours, l'écart-type de la teneur en carbone est de 0,014 % pour une teneur visée de 0,06 % (pour cela l'opérateur joue sur la température et le débit d'oxygène),
- la déphosphoration d'une fonte à 1,8 % de phosphore est possible ($\rightarrow < 0,02$ % dans l'acier) avec 19 % de fer dans la scorie) grâce aux échanges rapides dans l'émulsion métal-laitier ; de même la désulfuration se traduit par un coefficient de partage

$$\alpha = \frac{(S)_{\text{laitier}}}{[S]_{\text{m\u00e9tal}}}$$

meilleur que dans les procédés classiques,

- le revêtement du réacteur (en magnésie) tient relativement bien, car il ne subit pas de choc thermique et baigne dans une scorie de composition constante,
- l'émulsion diminue les pertes en poussières et fumées rousses améliorant ainsi le rendement métallique,
- le bilan thermique est meilleur que dans l'affinage discontinu,
- on peut parfaitement ajouter des ferrailles (18) ou des minerais pré-réduits,

ce type de four est naturellement adapté à la coulée continue.

Néanmoins, malgré ses performances maintenant bien démontrées, l'avenir du procédé I.R.S.I.D. dépend de bien des facteurs, en particulier économiques et financiers, et se heurte à l'inertie inhérente à l'industrie lourde (19).

De même l'aciérie électrique continue est en voie de réalisation, avec également un procédé I.R.S.I.D. en cours de mise au point (20) et conçu avec 2 étages en série :

le 1^{er} pour la fusion de ferrailles et de minerais pré-réduits,

le 2^e pour l'affinage proprement dit.

Aux avantages précédents, s'ajoute ici celui d'une consommation électrique sans à coups évitant en particulier les instabilités des arcs électriques.

Autres routes vers l'acier

On sait bien que la sidérurgie conventionnelle utilise un procédé fondamentalement irrationnel puisque du minerai à l'acier on opère par surréduction et suroxydation.

Eketorp a schématisé récemment ce phénomène comme le montre la figure 10 en représentant les niveaux du potentiel d'oxygène dans la succession des opérations. Dans la figure suivante, il a porté dans le diagramme composition-température le trajet conventionnel ABCD (21).

Et dans ce diagramme d'autres possibilités théoriques apparaissent : trajet AED : le segment AE est la fusion de l'oxyde ; une addition ménagée de carbone permet d'atteindre le segment FG où coexistent

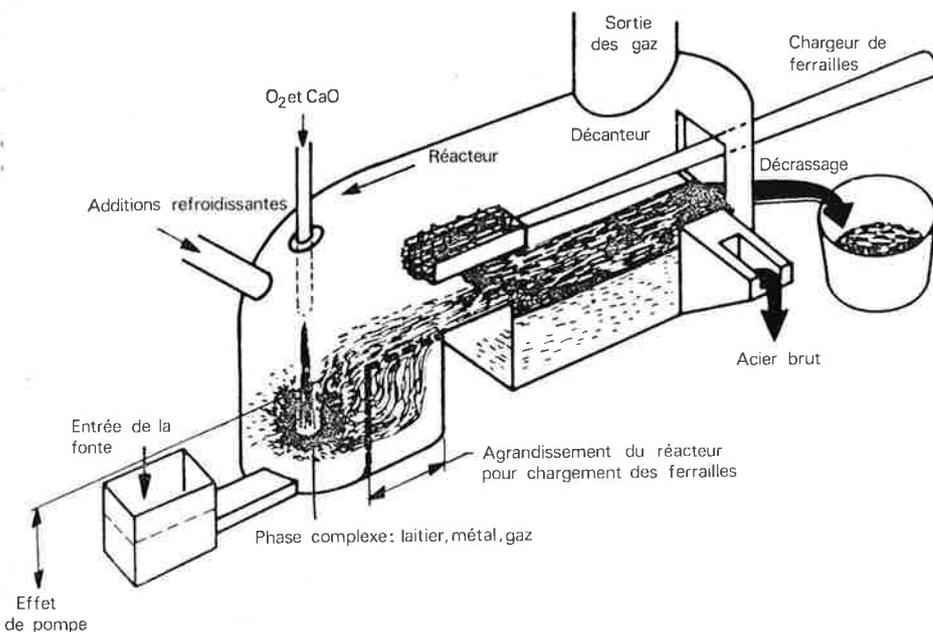


Figure 9.
Principe de l'affinage continu.

(*) Il existe un film en couleurs, disponible à l'I.R.S.I.D.

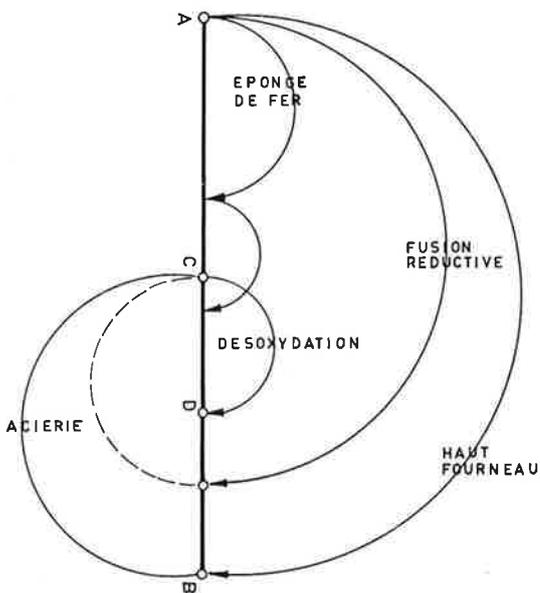


Figure 10. Niveau du potentiel d'oxygène du minerai à l'acier, selon Eketorp.

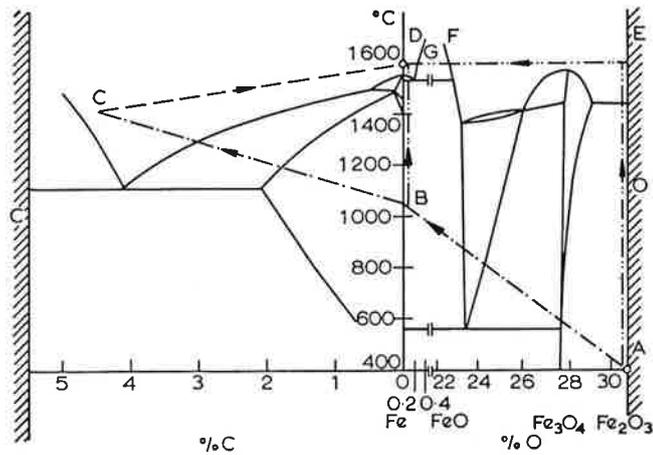


Figure 11. Méthodes de réduction dans les diagrammes Fe-O et Fe-C, selon Eketorp.

2 liquides: en soutirant le plus dense on obtient du fer à 0,25 % d'oxygène (point G); la désoxydation finale conduirait au point D (et un léger excès de carbone à la nuance d'acier désirée). Néan-

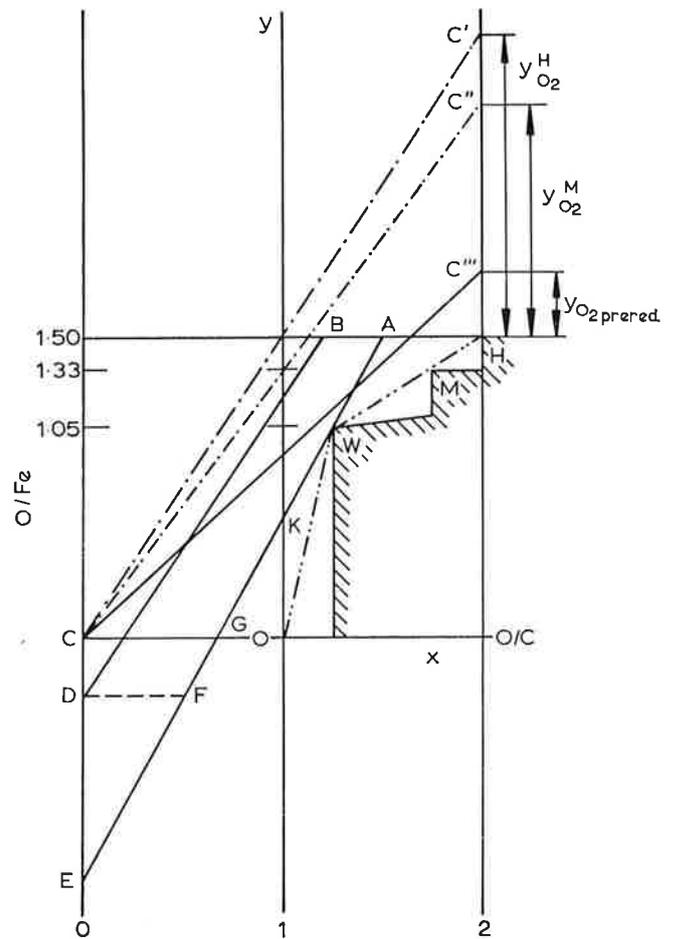


Figure 13. Diagramme d'échange d'oxygène.

moins la manipulation d'oxyde de fer liquide pose un problème de réfractaire qui n'est pas résolu, trajet ABD: il se différencie du précédent par une plus grande participation de la réduction dans l'état solide, et s'apparente à la réduction directe.

Et pour frappante qu'elle soit, cette figure ne montre pourtant pas que l'incursion dans le diagramme Fe-C, dans le procédé conventionnel, amène la réduction d'oxydes non ferreux conduisant à des éléments indésirables, par exemple le phosphore.

La figure 12 représente une proposition d'Eketorp pour une usine sidérurgique propre et continue (21); ses différents modules sont les suivants:

—fusion réductrice: le minerai est soufflé dans le bain liquide avec

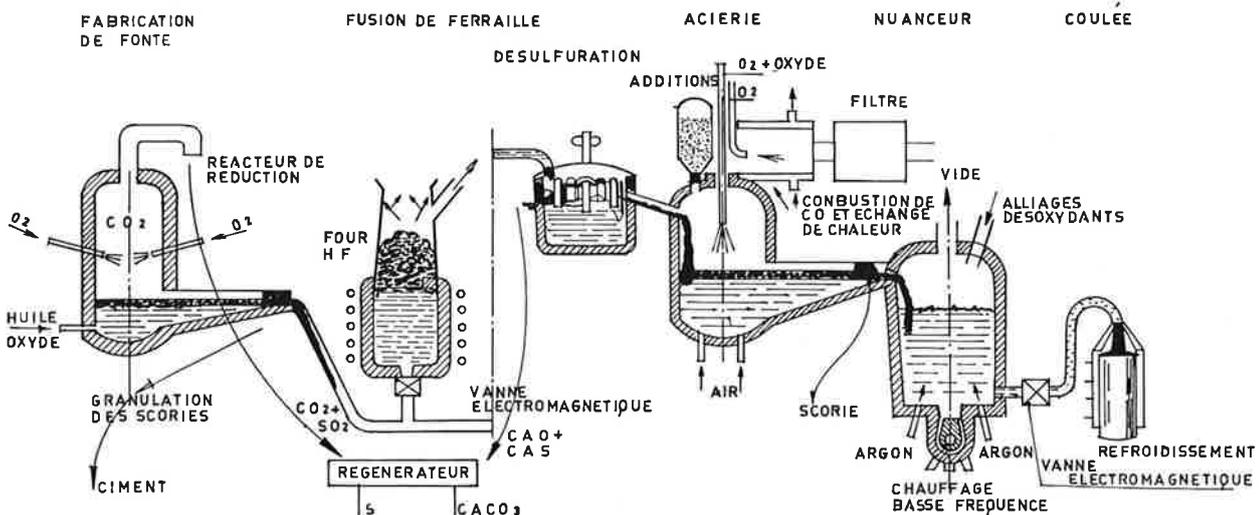


Figure 12. Proposition d'Eketorp pour une sidérurgie propre et continue

un réducteur solide ou liquide. Contrairement au cas du haut-fourneau, il n'y a pratiquement pas de réduction indirecte, l'oxyde de carbone dégagé est oxydé dans la phase gazeuse produisant des calories. La ligne opératoire du diagramme d'échange d'oxygène est ainsi plus avantageuse : la figure 13 compare différents cas :

- haut-fourneau : EA,
- réduction directe : OH,
- bas fourneau électrique : DB,
- fusion réductrice : CC', CC'' ou CC''' selon qu'on part d'hématite, de magnétite ou de minerai pré-réduit (les quantités d'oxygène nécessaires pour la combustion sont respectivement $Y_{O_2}^{H_2}$, $Y_{O_2}^{M_2}$, $Y_{O_2}^{prered}$).

— addition de ferraille fondue dans un four haute-fréquence fermé par une vanne électromagnétique qui permet de réguler le débit.

Les problèmes à l'ordre du jour

Il s'agit naturellement de la pollution et de l'énergie ; il faut évoquer aussi le renchérissement des matières premières qui pourrait, concernant le minerai, bouleverser bien des points de la situation actuelle : revaloriser les minerais nationaux (lorrain en particulier), donner le feu vert aux procédés d'enrichissement de minerais pauvres mis au point dans les années 50 et relégués dans l'oubli par suite de l'offensive des minerais exotiques (par exemple grillage réducteur suivi d'un triage magnétique).

La pollution

En sidérurgie elle concerne principalement les émissions de poussières et d'effluents gazeux, essentiellement (avec, entre parenthèses, les origines par ordre d'importance) :

- CO (agglomération, haut-fourneau, cokerie),
- SO₂, SO₃ (agglomération ou bouletage, cokerie, haut-fourneau),
- NO₂, NO (haut-fourneau, agglomération, cokerie),
- HF (bouletage, agglomération, aciérie),

avec parfois des aspects spectaculaires (fumées rouges). Ceci a conduit la profession à créer, en France :

- une commission spéciale de l'Association Technique de la Sidérurgie,
 - un laboratoire d'Études et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique (L.E.C.E.S.),
- et dans tous les domaines un effort est entrepris, stimulé par de nouvelles réglementations.

Citons simplement ici quelques réalisations :

- le haut-fourneau n° 4 de Dunkerque a subi en 1973 les aménagements suivants (22) :

dépoussiérage de la préparation et du chargement, captage et évacuation des fumées dans les halles de coulée, décompression du sas dans l'épuration secondaire, évacuation des poussières de gaz par transporteur spécial, granulation étanche du laitier, notons cependant que tous les hauts-fourneaux ne se prêtent pas aisément à un tel assainissement (mais un haut-fourneau est en principe étanche et ne pollue l'atmosphère que par ses périphériques (granulation du laitier, coulée de fonte) ou par suite d'accidents),

- le captage de gaz de convertisseur est rendu possible par un procédé I.R.S.I.D.-C.A.F.L. qui permet un dépoussiérage poussé des gaz ; il est appliqué en France à une douzaine de convertisseurs (23),

- les émissions de fluor sont limitées en agglomération par un indice de basicité élevé, le fluor restant alors fixé sous forme de CaF₂ non toxique (l'idéal serait cependant un dépoussiérage humide qui retiendrait HF) ; en aciérie on tend à remplacer le spath fluor par des fondants non fluorés (24),

- il est clair que les procédés continus se prêteront mieux à des dispositifs anti-pollution car ils marchent sans à-coups.

Cependant des recherches fondamentales sont encore largement nécessaires, ne serait-ce que pour mettre au point les appareils et les méthodes de détection d'effluents gazeux qu'il s'agit de mesurer dans la gamme des v.p.b. (volumes par milliard).

C'est ainsi que, pour informer ses commettants, le L.E.C.E.S. a entrepris une étude du matériel concernant SO₂ considéré comme un traceur de la pollution sidérurgique. Or pour cela il faut disposer d'un équipement délivrant un gaz d'étalonnage en continu et à très faible teneur en polluant. Dans ce but le L.E.C.E.S. a mis en œuvre la récente technologie américaine des tubes de perméation (25) qui constitue actuellement la meilleure méthode dans ce domaine, et dont l'aspect général et fondamental mérite une brève description.

Comme le montre la figure 14, c'est un appareil d'une rare simplicité, constitué d'un récipient cylindrique renfermant le gaz liquéfié et muni d'une membrane en téflon à travers laquelle le gaz diffuse.

- à ce stade, le métal contient environ 3-4 % C ; il est désulfuré par CaO jusqu'à S ≤ 0,005 % ; ce soufre est récupéré dans un générateur sous l'action de CO₂ + SO₂ provenant du premier réacteur,
- affinage avec lance à oxygène verticale et agitation par soufflage d'air par le fond (seul C est à éliminer, il n'y a ni Si ni P),
- désoxydation sous argon,
- coulée continue.

Il faut noter que dans cette chaîne complète, seuls les 3 premiers modules n'ont pas fait leurs preuves industriellement. Il ne s'agit donc ni d'une utopie, ni d'un projet définitif. En particulier il y aurait lieu de prévoir, entre les différents modules, des dispositifs tampons, susceptibles de stocker le produit semi-fini ; sinon en cas d'incident (technique ou social) en un point quelconque de la chaîne, tout ce qui est en aval doit s'arrêter (43).

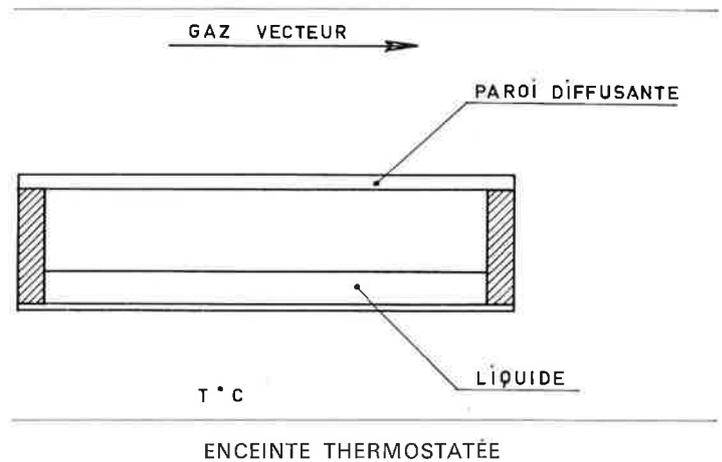


Figure 14.
Tube de perméation.

Il est évident que le débit du tube est donné par :

$$q = DSs \frac{p_1 - p_2}{e}$$

avec

- D : constante de diffusion,
- S : solubilité du gaz dans la membrane,
- s : surface de la membrane,
- e : épaisseur de la membrane,
- p_1, p_2 : pression partielle du gaz à l'intérieur et à l'extérieur,

Lucero a montré qu'en régime stationnaire une expression plus complète est donnée par (26) :

$$q = \frac{2\pi L P^0 e^{-E/RT} (p_i - p_e)}{\ln r_i/r_e}$$

avec

- L : longueur du tube,
- P^0 : coefficient de perméabilité de la paroi diffusante,
- E : énergie d'activation de la perméabilité,
- p_i, p_e : pression partielle (interne, externe) du gaz,
- r_i, r_e : rayons du tube (interne, externe),
- p_i étant également une fonction exponentielle de la température (loi de Clapeyron). Cette expression explicite les paramètres expérimentaux, et montre que :

la vitesse de perméation est une fonction linéaire de la pression externe (elle-même liée à l'écoulement du gaz vecteur et à son débit masse),

il faut thermostatier l'appareil, à cause des variations de la perméabilité et de la pression interne du gaz,

enfin on peut ainsi calculer le temps nécessaire pour atteindre un nouvel équilibre après une perturbation (25).

Le L.E.C.E.S. a mis en œuvre de tels tubes pour SO₂, H₂S, NH₃, HF, CH₃SH, NO₂. Certains montages portatifs permettent le calibrage des analyseurs sur sites sidérurgiques (mais en fait utilisables partout où se produisent des combustions industrielles). Par la suite les autres polluants seront pris en compte.

Enfin, en ce qui concerne la pollution de l'eau, la sidérurgie, du fait qu'elle met en jeu des températures élevées, nécessite de grandes quantités d'eau (200 tonnes d'eau par tonne d'acier) (41) ; et de la

cokerie au laminoir on enregistre diverses sources de pollution (42). La solution radicale est donc l'utilisation maximale d'eau en circuit fermé, comme cela s'était d'ailleurs déjà imposé dans les régions manquant d'eau douce.

L'énergie

C'est un point sensible pour la sidérurgie : après E.D.F. c'est en effet l'industrie qui consomme le plus d'énergie (du coke à l'électricité en passant par les dérivés du pétrole, le gaz naturel...).

Astier et coll. ont fait récemment le point de cette question pour la France (27). Ils notent que depuis longtemps les efforts ont porté sur une diminution de la consommation spécifique (c'est-à-dire par tonne d'acier) on constate une évolution régulière qui la fait passer de :

6 700 th/tonne d'acier lingot. (non laminé) en 1955 à 5 600 th/tonne d'acier lingot en 1973 (7 150 pour l'acier laminé).

La répartition entre les principaux postes étant la suivante :

50 % pour le haut-fourneau,

17 % pour l'agglomération,

20 % pour le laminage (davantage si on tient compte des chutes).

D'où l'intérêt de la recherche de la diminution des mises au mille :
coke/tonne de fonte,
acier liquide/acier laminé.

Conclusion

Ce bref tour d'horizon de la sidérurgie moderne ne prétend pas avoir recensé tous les aspects concernant le chimiste ; l'auteur y a naturellement développé quelques-uns des points qui lui sont les plus familiers.

Il aurait fallu par exemple donner un aperçu des deux rubriques suivantes touchant particulièrement à la chimie : les réfractaires et les méthodes d'analyse.

L'importance des réfractaires est telle que souvent « ils décident de la validité d'un procédé » (21), en ce sens qu'ils jouent sur le coût, la température maximale, le transfert de chaleur et les inclusions.

Aussi des solutions radicales ont été envisagées pour limiter cette contrainte :

réacteur tournant à une vitesse telle que le métal est centrifugé vers la paroi ainsi isolée de la scorie,
chemises métalliques refroidies sur lesquelles la scorie vient se solidifier formant un « auto-creuset » (les pertes thermiques ne seraient pas excessives).

Et en attendant la mise au point (problématique) de nouveaux réfractaires de qualité exceptionnelle, on améliore constamment les matériaux traditionnels. Par exemple, dans le haut-fourneau, une qualité essentielle d'un réfractaire de haut niveau est sa résistance à l'action des alcalins (29) : le laitier alcalin présent dans le briquetage des étalages peut contenir couramment 55 % de K_2O et 10 % de Na_2O (30) ; c'est dire que les alcalins sont présents et agressifs aussi bien pour les silico-alumineux (31) que pour les briques de carbone (formation de combinaisons graphite-alcalins). Ces réfractaires sont encore soumis à (30) :

l'action des laitiers primaires,

celle du fer liquide en cours de carburation,

Bibliographie

- (1) M. Wittmann et C. Thouvenot, La mutation de la sidérurgie, Masson, 1972.
- (2) N. Ponghis et V. Leroy, Circulaires d'informations techniques du C.D.S., 1972, p. 583.
- (3) O. Nyquist, *Jernkont. Ann.*, 1962, 146, 82.
- (4) C. Barry et A. Didier, Circulaires d'informations techniques du C.D.S., 1973, p. 417.
- (5) I. Gaballah, Thèse, Nancy, 1970.
- (6) C. Le Corre, Thèse, Nancy, 1973.
- (7) I. Gaballah, F. Jeannot et C. Gleitzer, *Mem. Sci. Rev. Met.*, 1972, 69, 513.
- (8) L. Von Bogdandy et H. J. Engell, The reduction of iron ores, Springer Verlag, 1971.
- (9) P. Dancoisne et J. Michard, Congrès Int. Charleroi « Coke en sidérurgie », 1966, p. 425.
- (10) R. Nicolle et A. Rist, 15^e Séminaire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique I.R.S.I.D., Maizières-les-Metz, 1974.

Il a été question de la première au paragraphe 2, quant à la seconde elle sera très améliorée par la coulée continue (moins de chutes et pas de réchauffage).

En considérant, par ailleurs, les différentes filières d'élaboration de l'acier liquide, Astier et coll. retiennent 3 possibilités (entre parenthèses sont donnés les rendements par rapport à l'énergie théoriquement nécessaire pour préparer une tonne de fer liquide, à 1 600 °C, à partir de Fe_2O_3 , compte tenu des apports usuels de ferraille).

1. Usine moderne de conception classique, avec minerai riche : 3 400 th/t (50 %).

2. Idem avec minerai pauvre : 4 700 th/t (38 %).

3. Préréduction de minerai riche + four électrique : 4 500 th/t (40 %).

La filière 3 n'est donc pas avantageuse, mais il faut remarquer que :

— ce procédé récent est encore largement perfectible,

— il s'accorde d'hydrocarbures abondants dans certains pays,

— il sera bien adapté à l'énergie d'origine nucléaire.

A ce sujet, il faut préciser que si l'énergie nucléaire fournit de l'électricité et de l'hydrogène, la filière classique s'y prêterait également :

— il faudrait développer l'injection d'hydrogène dans le haut-fourneau (au niveau du bas de cuve et non seulement aux tuyères),

— en chargeant le haut-fourneau avec des minerais préréduits à l'hydrogène,

— tandis que les fours et laminoirs pourraient facilement être alimentés intégralement à partir d'hydrogène et d'électricité (28).

l'érosion mécanique,

l'action moins définie d'éléments comme le zinc,

la décomposition de CO au cœur des maçonneries.

Pour ce dernier point, on connaît depuis longtemps le rôle catalytique du fer, mais Poirson a montré en 1967 que, moyennant certains traitements thermiques, les composés ferreux contenus dans les briques alumineuses ne conduisent pas toujours à du fer actif car il est en partie sous forme d'îlots très fins ($\varnothing < 150 \text{ \AA}$) noyés dans la matrice d'alumine (32). D'où l'intérêt des matériaux à très haute teneur en alumine (33).

Quant à l'analyse chimique, elle a progressé à tous les stades de la chaîne : minerai et aggloméré (34), fonte et acier (35), mettant en œuvre tout l'arsenal des méthodes physicochimiques modernes, comme par exemple la spectrométrie Mössbauer (6). Il en va de même pour l'analyse des phases constituant les minerais, les agglomérés... ; là aussi la spectrométrie Mössbauer a été développée avec succès (6).

Même incomplet, cet exposé suffit donc à montrer l'ampleur de la mutation de la sidérurgie au cours de ces dernières années, et le rôle joué par la chimie. Mais il découvre également les nombreux problèmes qui restent à résoudre et le champ passionnant d'activité qui est ouvert à la recherche fondamentale et appliquée.

L'auteur remercie MM. A. Berthet et C. Offroy, Ingénieurs à l'I.R.S.I.D., M. I. Gaballah, Attaché de recherches au C.N.R.S., et M. F. Klein, Ingénieur au L.E.C.E.S., pour leurs commentaires et leurs conseils amicaux.

(11) H. Von Ende et K. Grebe, Circulaires d'informations techniques du C.D.S., 1971, p. 2563.

(12) M. El Balkhi, I. Gaballah et C. Gleitzer, Travaux en cours,

(13) A. Rist et G. Bonnard, *Revue Métallurgie*, mars 1966, p. 197.

(14) H. D. Pantke et U. Pohl, *Stahl und Eisen*, 1973, 93, 184.

(15) W. Pluschkell, non publié, cité par L. von Bogdandy et H. Engell, Ref. 8.

(16) P. Vayssière et coll., Circulaires d'informations techniques du C.D.S., 1968, p. 2511.

A. Berthet et coll., *J. Iron and Steel Inst.*, 1969, 207, 790.

(17) A. Berthet, P. Vayssière et B. Trentini, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1972, p. 2601.

(18) A. Berthet et coll., Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1973, p. 2395.

(19) L. Coche et B. Trentini, *Iron and Steel*, 1972, p. 408.

(20) J. Antoine, J. Astier et C. Roederer, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1975, p. 669.

- (21) S. Eketorp, *Iron and Steel Conf.*, Londres, 1971.
- (22) A. Cauchy, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1975, p. 25.
- (23) P. Cesselin et coll., Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1974, p. 1459.
- A. Maubon, *Iron and Steel Engineer*, 1973, 50, 87.
- (24) M. Bojic, G. Jecko, F. Klein et J. Raguin, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1975, p. 439.
- J. K. Stone, *L.D. Process Newsletter*, 1972, 60, 1.
- (25) P. Geny, F. Klein et J. Raguin, Circulaires d'information techniques, 1973, p. 2457.
- (26) D. P. Lucero, *Anal. Chem.*, 1971, 43, 1744.
- (27) J. Astier, H. Della Casa et P. Emery, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1975, p. 101.
- J. Astier et J. Michard, *Revue Française de l'Énergie*, avril 1968, n° 200.
- (28) J. Astier, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1975, p. 369.
- (29) L. Halm, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1973, p. 741.
- (30) G. König et coll., Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1971, p. 1089.
- (31) A. Bon, Travaux non publiés.
- (32) G. Poirson, *Thèse*, Nancy, 1967.
- (33) J. M. Bauer, Circulaires d'information techniques, 1975, p. 3.
- (34) G. Jecko, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1970, p. 2479 et 1972, p. 143.
- (35) G. Jecko et coll., Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1970, p. 545.
- P. de Gelis, Circulaires d'information techniques du C.D.S., 1970, p. 1825.
- (36) M. Cadart et coll., Alloy Steel Producers Assoc. India, Congrès de Bengalor, 1974.
- (37) K. Brotzmann, *Teknik und Forschung*, 1968, 41, 718.
- (38) C. Gatellier, K. TorrSELL, M. Olette, N. Meysson, M. Chastant, A. Rist et P. Vicens, *Revue de Métallurgie*, 1969, 66, 673.
- (39) D. Borgnat, H. Della Casa, M. Schneider et C. Staib, Journées Internationales de Sidérurgie, Dusseldorf, 1974.
- (40) Basic Oxygen Furnace Steelmaking, vol. 1, Ed. Iron and Steel Soc. of A.I.M.E., New York, 1974.
- (41) H. Darnell, *Metals and Materials*, Janvier 1974.
- (42) J. L. Harrison, *Steel Times*, Septembre 1974, p. 557.
- (43) P. Vayssières, Communication personnelle.
- (44) A. Rist et G. Bonnivard, *Revue Métallurgie*, 1963, 60, 23; 1966, 63, 197.
- G. R. Saint Pierre, *The Physical chemistry of steelmaking*, Wiley, New York, 1958.
- (45) A. Eggenhofer et coll., *Berg und Hüttenmännische Monatshefte* 1974, 119, 338.