

Chapitre 3 : Bases physico-chimiques d'élaboration de l'acier

3.1 Les réactions d’oxydation et de réduction

3.1.1 Différents procédés électrométallurgiques d’élaboration

La production de ferro-alliages peut être effectuée à l'aide de cinq procédés principaux d'élaboration :

- La réduction des minerais par le carbone dans un four électrique, c'est la **carbothermie**, procédé le plus ancien mais qui reste le plus utilisé ;



- La réduction des oxydes ou des minerais par un métal, c'est la **métallothermie** ; cette réduction peut demander un apport de calories électriques;



- La combinaison de la carbothermie et de la silicothérmie que nous appellerons **silico-carbothermie** ;
- Les procédés de **synthèse** qui consistent en une refusion simultanée ou successive des différents constituants du ferroalliage dans un four, en général électrique;
- **L'affinage** des ferro-alliages qui consiste, à partir d'un ferroalliage existant, à améliorer sa qualité par traitement, à l'aide de produits adaptés, dans un four ou dans une poche.

3.1.2 Oxydation du carbone

3.1.2.1 Définition générale

La carbothermie est un procédé métallurgique consistant à réduire un oxyde métallique à l'aide du carbone (souvent sous forme de coke, charbon ou graphite).

Le carbone agit comme agent réducteur, transformant les oxydes métalliques en métaux ou en alliages par une série de réactions chimiques à haute température.

C'est le procédé le plus ancien d'obtention des métaux, et il reste le plus utilisé industriellement pour la production des ferroalliages (Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Ni, etc.) et du fer de base.

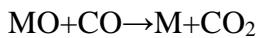
3.1.2.2 *Principe chimique de la réduction carbothermique*

Les réactions principales sont des réductions d’oxydes métalliques par le carbone solide ou par le monoxyde de carbone (CO) formé in situ.

Les réactions types sont :

➤ Réduction directe par le carbone : $MO + C \rightarrow M + CO$

➤ Réduction indirecte par le monoxyde de carbone :



puis



Ces réactions sont endothermiques, c'est-à-dire qu'elles nécessitent un apport d'énergie thermique important, fourni par un four électrique à arc.

La carbothermie nécessite des températures élevées (souvent entre 1200 °C et 2000 °C), car la réduction par le carbone n'est thermodynamiquement possible que lorsque l'énergie libre de Gibbs de la réaction devient négative ($\Delta G < 0$). Pour déterminer ces conditions, on utilise le diagramme d'Ellingham.

3.1.2.3 *Réaction du Boudouard*

La réaction du Boudouard est une réaction d'équilibre importante dans la production du fer :

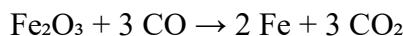


➤ Explication :

À basse température (inférieure à 700 °C), la réaction se déplace vers la gauche : le CO_2 domine. À haute température (au-delà de 900 °C), elle se déplace vers la droite : le monoxyde de carbone (CO) devient le gaz principal.

➤ Lien avec la production du fer :

Dans le haut-fourneau, cette réaction permet de générer le CO, qui est le principal agent réducteur des oxydes de fer :



Ainsi, la réaction du Boudouard assure le maintien d'une atmosphère réductrice et le renouvellement du CO nécessaire pour transformer les oxydes de fer en fer métallique.

La réaction du Boudouard ($CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$) joue également un rôle important en électrométallurgie, surtout dans les procédés de carbothermie en four électrique.

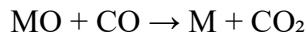
➤ Lien avec l'électrométallurgie :

En électrométallurgie, on chauffe les oxydes métalliques (comme FeO , MnO , SiO_2) à très haute température dans un four électrique à arc contenant du carbone (coke, charbon ou

graphite). À ces températures (souvent > 1200 °C), la réaction du Boudouard se déplace vers la droite, produisant du monoxyde de carbone (CO) :



Ce gaz CO devient alors le réducteur actif qui enlève l’oxygène des oxydes métalliques :

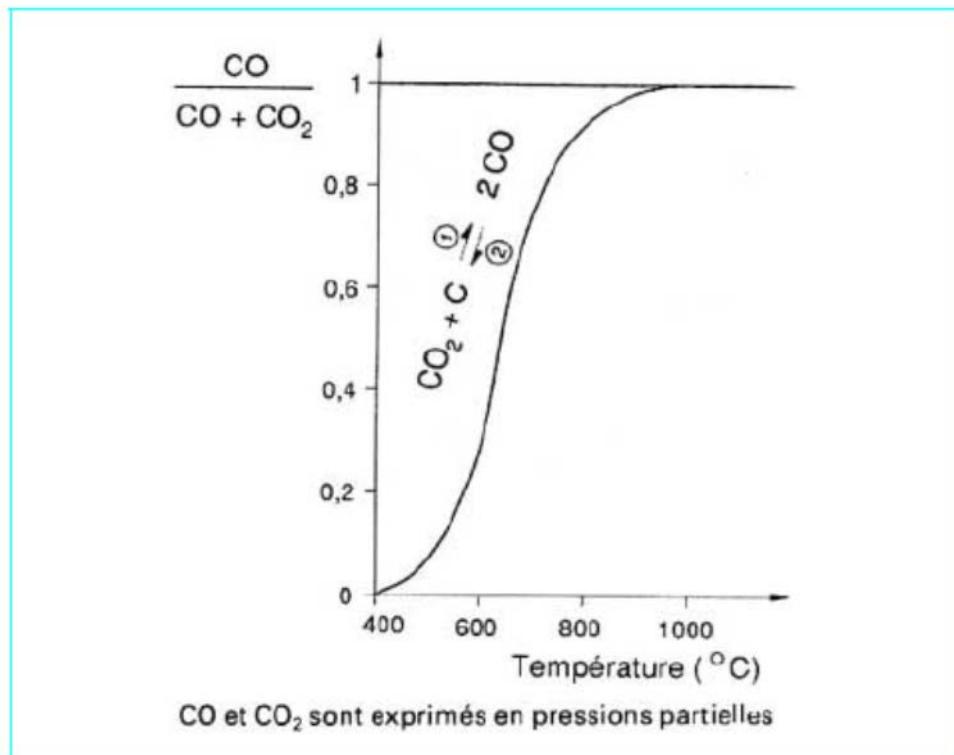


Puis, le CO_2 formé est à nouveau transformé en CO par la réaction du Boudouard, ce qui crée un cycle réducteur continu.

En résumé :

La réaction du Boudouard est essentielle en électrométallurgie car elle :

- Maintient une atmosphère réductrice dans le four,
- Régénère le CO nécessaire à la réduction des oxydes,
- Permet une meilleure efficacité thermodynamique du procédé carbothermique.

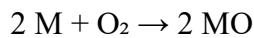


Courbe de Boudouart

3.1.2.4 Utilisation du diagramme d’Ellingham

Le diagramme d’Ellingham représente la variation de l’énergie libre standard ΔG° de formation des oxydes métalliques en fonction de la température.

Chaque métal est associé à une droite (ou ligne) correspondant à la réaction :

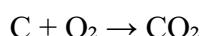


Plus la droite est basse, plus l’oxyde est stable thermodynamiquement.

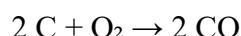
Ainsi, le diagramme permet de comparer la stabilité des oxydes et de savoir quel réducteur peut les réduire à une température donnée.

Sur le diagramme, on trouve également les droites correspondant à la réaction du carbone :

Oxydation du carbone en CO_2



Oxydation partielle du carbone en CO



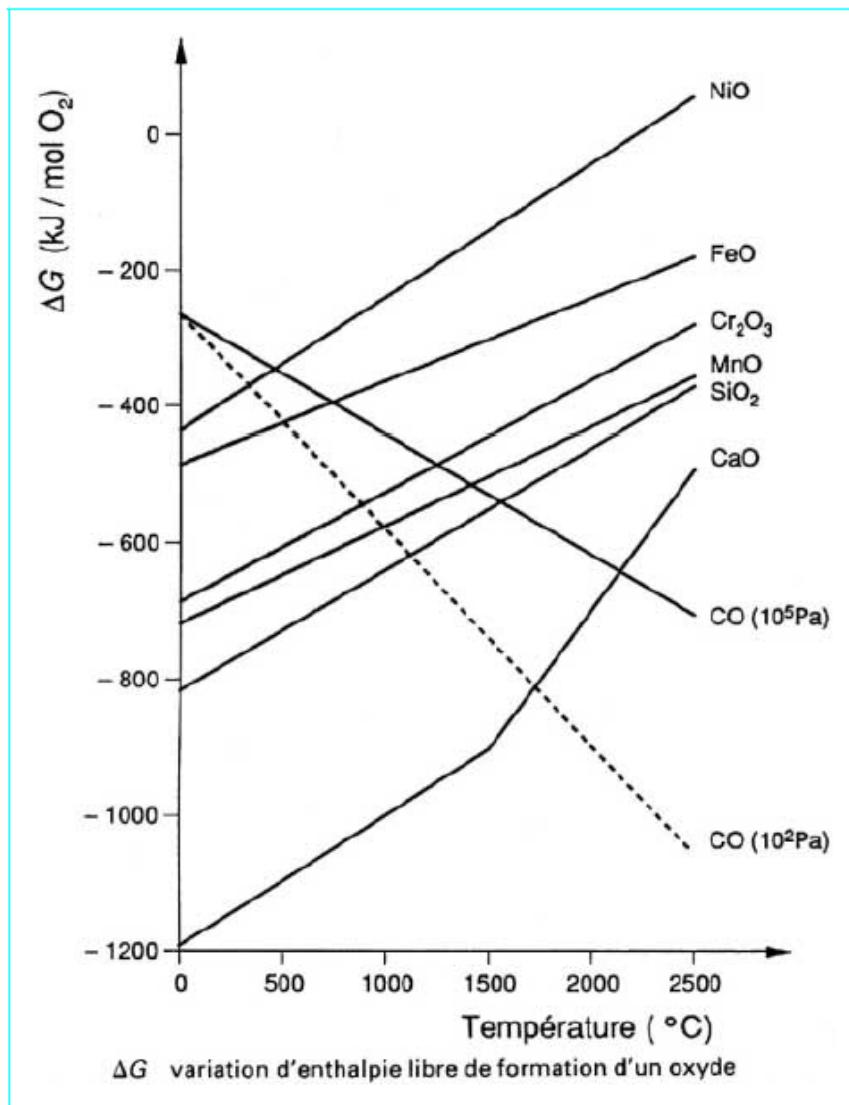
Le croisement entre la droite d’un oxyde métallique et la droite du couple (C/CO ou CO/ CO_2) indique la température minimale à partir de laquelle le carbone peut réduire cet oxyde.

Exemples d’interprétation :

Le fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) peut être réduit par le CO dès environ 700–1000 °C.

Le manganèse (MnO) ou le chrome (Cr_2O_3) exigent des températures plus élevées (> 1400 °C) car leurs oxydes sont plus stables.

L’aluminium et le silicium forment des oxydes extrêmement stables : leur réduction par le carbone est impossible thermodynamiquement, sauf dans des conditions très particulières (forte activité du carbone, atmosphère contrôlée).



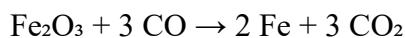
Carbothermie des oxydes : diagramme d'Ellingham

3.1.2.5 Application à l’élaboration de l’acier

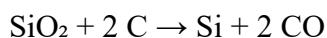
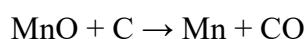
Étapes générales

Dans l’industrie, la carbothermie intervient à plusieurs niveaux :

Réduction du minéral de fer (Fe₂O₃ ou Fe₃O₄) par le carbone du coke dans le haut-fourneau :



Élaboration de ferroalliages (ferromanganèse, ferrosilicium, etc.) dans les fours électriques à arc, selon des réactions du type :



Ces réactions sont guidées par la thermodynamique (diagramme d'Ellingham) et nécessitent un contrôle précis de la température et de l’atmosphère réductrice.

3.1.2.6 Avantages et limites de la carbothermie

Avantages	Inconvénients
Procédé simple et robuste	Températures très élevées nécessaires
Utilisation de réducteurs bon marché (coke, charbon)	Émissions de CO ₂ importantes
Applicable à de nombreux oxydes métalliques	Difficulté à réduire les oxydes très stables (Al ₂ O ₃ , SiO ₂)

3.1.2.7 Conclusion

La carbothermie demeure un procédé essentiel dans la sidérurgie moderne, notamment pour la production du fer et des ferroalliages.

Le diagramme d’Ellingham joue un rôle fondamental pour comprendre et prévoir les conditions thermodynamiques nécessaires à la réduction des oxydes métalliques.

Cependant, dans un contexte de transition énergétique et de réduction des émissions de CO₂, les recherches se tournent vers de nouvelles voies de réduction, comme la réduction directe par l’hydrogène (procédé H-DRI), plus respectueuse de l’environnement.

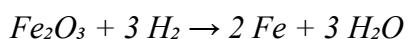
Le H-DRI (Hydrogen Direct Reduction of Iron) signifie réduction directe du fer par l’hydrogène.

Remarque pour H-DRI:

Principe de base :

Au lieu d’utiliser le carbone ou le monoxyde de carbone comme réducteur (comme dans la carbothermie), on emploie le gaz hydrogène (H₂) pour réduire les oxydes de fer en fer métallique.

➤ Réaction principale :



Cette réaction se déroule à des températures comprises entre 600 et 1000 °C, inférieures à celles de la réduction carbonée, et ne produit aucun CO₂, mais uniquement de la vapeur d'eau.

➤ Avantages :

Aucune émission de gaz carboné.

Peut devenir neutre en carbone si l’hydrogène est produit par électrolyse de l’eau à partir d’énergies renouvelables.

➤ Inconvénients :

Le coût de production de l’hydrogène vert reste élevé.

Nécessite une adaptation importante des infrastructures industrielles existantes.

➤ Conclusion :

La réduction directe du fer par l’hydrogène (H-DRI) représente une alternative propre et prometteuse aux procédés classiques de production de fer et d’acier, et constitue une étape clé vers une sidérurgie décarbonée.

3.1.3 Oxydation et réduction du silicium

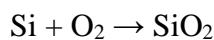
Après la fusion de la charge métallique dans le **four à arc électrique**, l’acier liquide contient encore :

- des **oxydes dissous** (FeO, MnO, SiO₂),
- des **gaz** (O, H, N),
- et parfois un excès de **silicium** provenant des ferrailles ou des ferroalliages.

Dans cette étape, **le silicium** joue un rôle fondamental comme **agent de désoxydation et d'équilibre redox**.

3.1.3.1 Oxydation du silicium dans le four à arc électrique

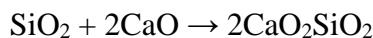
Pendant la fusion, lorsque le four fonctionne avec apport d’oxygène pour accélérer la fusion :



Cette réaction :

- contribue à chauffer le bain (réaction exothermique),
- forme du SiO₂, qui passe dans le laitier,
- et aide à la formation d’un laitier fluide (CaO–SiO₂–FeO).

Le dioxyde de silicium (SiO₂) se combine à la chaux :



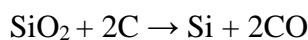
Ce laitier silico-calcique agit comme piège à oxydes métalliques (FeO, MnO), préparant ainsi le bain pour la désoxydation.

3.1.3.2 Réduction du silicium pendant l’affinage secondaire

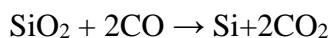
Après la fusion et le soufflage d’oxygène, la phase suivante consiste à réduire les oxydes présents dans le laitier et le métal pour obtenir un acier pur.

Réduction indirecte du SiO₂

Dans les zones réductrices (en fond de four ou pendant le traitement sous vide), le SiO₂ peut être réduit par le carbone du bain :



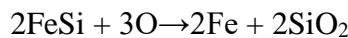
ou par le monoxyde de carbone :



Le silicium ainsi formé **se redissout** dans le métal liquide.

➤ Désoxydation du bain par le silicium

On ajoute souvent du **ferrosilicium (FeSi)** comme désoxydant :



Le silicium capte l’oxygène dissous pour former du SiO_2 , éliminant ainsi l’oxygène libre du bain. Cette étape est cruciale avant l’ajout d’autres éléments d’alliage sensibles (Al, Ti, Nb...).

Le rôle du Si ici est double :

- **Réducteur** : il réduit les oxydes de fer et de manganèse présents dans le laitier,
- **Désoxydant** : il capture l’oxygène dissous du métal

3.1.3.3 Équilibres redox Si / SiO_2 – rôle thermodynamique

Le comportement du silicium dans l’acier liquide dépend du **potentiel d’oxygène** (μO_2).

Le couple : $\text{Si} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ définit une ligne d’équilibre sur le diagramme d’Ellingham.

À haute température (1600–1700 °C), le silicium devient **le désoxydant le plus efficace** après l’aluminium.

➤ Comparaison d’efficacité des désoxydants :

Élément	Réaction	ΔG° (kJ/mol O_2 à 1600 °C)	Efficacité
Al	$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	–1000	Très forte
Si	$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	–650	Élevée
Mn	$\text{Mn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}$	–440	Moyenne
Fe	$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	–250	Faible

Ainsi, dans le four électrique, le silicium est **le principal agent de désoxydation avant**

l’aluminium, car :

- il forme des oxydes stables,
- et permet d’obtenir un acier clair et homogène avant la coulée.

3.1.3.4 Réduction du laitier et interaction métal-laitier

Pendant le traitement secondaire (ladle furnace ou VOD), le silicium du bain peut également **réduire les oxydes contenus dans le laitier** :



Cette réaction a un effet bénéfique :

- Elle **récupère le fer** du laitier (gain métallique),

- Elle **diminue la teneur en FeO** (rend le laitier plus réducteur),
- Elle **stabilise le rapport CaO/SiO₂**, favorisant la désulfuration.

3.1.3.5 Rôle du silicium dans la désulfuration

La désulfuration (élimination du soufre) est favorisée lorsque le laitier est **réducteur et basique**.

La réduction des oxydes (FeO, MnO) par le silicium contribue à :

- diminuer le potentiel d’oxygène du laitier,
- créer des conditions idéales pour la réaction : $\text{FeS} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaS} + \text{FeO}$

Donc, la réduction par le Si **indirectement améliore la désulfuration**.

3.1.3.6 Bilan global dans la métallurgie secondaire

Étape	Rôle du Si	Réaction dominante	Effet métallurgique
Fusion	Oxydation	$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	Chauffe du bain et formation du laitier
Raffinage secondaire	Réduction / désoxydation	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ ou $\text{FeSi} + \text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$	Purification du métal
Traitement final	Équilibrage redox	$\text{Si} + 2\text{FeO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$	Récupération du Fe et désulfuration

3.1.3.7 Conclusion

Dans la **métallurgie secondaire**, le silicium joue un rôle clé de **régulateur du potentiel redox** du bain métallique :

- Il **commence oxydé** pendant la fusion (formation du laitier),
- Puis il **agit comme réducteur et désoxydant** dans les étapes finales d’affinage,
- Il contribue ainsi à la **pureté chimique**, à la **désulfuration**, et à la **stabilité thermodynamique** du système métal-laitier.

3.1.4 Oxydation et réduction du manganèse

Après la fusion de la charge métallique dans le **four à arc électrique**, le bain d’acier contient :

- du **fer (Fe)** liquide,
- des **impuretés** (C, Si, Mn, P, S, O),
- et un **laitier oxydant** riche en FeO, MnO, SiO₂ et CaO.

Dans ces conditions, le **manganèse** joue un rôle chimique essentiel comme :

- **élément d’alliage**,
- **agent désoxydant secondaire**,
- et **régulateur du potentiel redox** du système métal–laitier.

3.1.4.1 Oxydation du manganèse pendant la fusion (four électrique)

➤ **Réaction principale :**

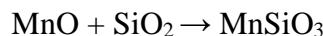
Pendant l’insufflation d’oxygène dans le bain fondu :



Cette réaction est **exothermique** et contribue à la **chauffe du bain**.

➤ **Effets métallurgiques :**

- Le MnO formé se **transfère vers le laitier**, enrichissant celui-ci.
- Le MnO **participe à la fluidification** du laitier avec le SiO₂ et le CaO :



- Une partie du manganèse est **perdue** par oxydation excessive si le laitier est trop oxydant (riche en FeO ou O₂).

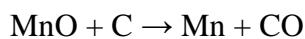
Ainsi, dans la phase de fusion, le manganèse agit surtout comme **élément oxydé**, servant à stabiliser le laitier.

3.1.4.2 Réduction du MnO pendant le raffinage secondaire

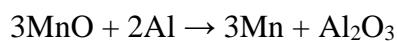
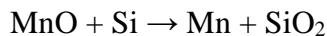
Après la fusion, le bain passe à la phase de **métallurgie secondaire** (ladle furnace, VOD...).

Ici, le but est **de réduire les oxydes** (FeO, MnO, SiO₂) et d’obtenir un acier purifié.

➤ **Réduction directe :**



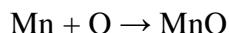
➤ **Réduction indirecte par le silicium ou l’aluminium :**



Ces réactions régénèrent du **manganèse métallique**, qui se redissout dans le bain.

3.1.4.3 Désoxydation conjointe avec le silicium et l’aluminium

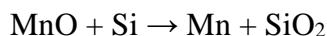
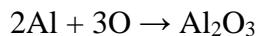
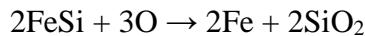
Dans le four de traitement (four poche), le manganèse participe à la **désoxydation combinée** :



Même si le manganèse seul n'est **pas un désoxydant très fort**, il agit en **synergie** avec :

- le **silicium (FeSi)**,
- et surtout **l’aluminium (Al)**.

➤ **Réactions typiques :**



Le manganèse contribue à **stabiliser le potentiel d’oxygène** et à **fixer le soufre (S)** en formant des inclusions MnS, utiles pour l'**usinabilité**.

3.1.4.4 Équilibres redox du système Mn / MnO

Le couple : $\text{Mn} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}$ définit un **équilibre d’oxydoréduction** fondamental dans le système métal–laitier.

- Si le **potentiel d’oxygène** du bain est élevé → le Mn s’oxyde en MnO.
- Si le bain devient réducteur, le MnO du laitier est réduit vers le métal.

➤ **Diagramme d’Ellingham :**

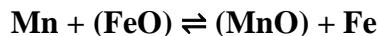
À 1600 °C

Élément	Réaction	ΔG° (kJ/mol O ₂)	Force de désoxydation
Al	$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	-1000	Très forte
Si	$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$	-650	Élevée
Mn	$\text{Mn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}$	-440	Moyenne
Fe	$\text{Fe} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	-250	Faible

Ainsi, le Mn agit **entre le Fe et le Si** : il **régule** le potentiel redox sans être trop réducteur ni trop oxydant.

3.1.4.5 Interaction métal-laitier : réactions clés

Dans le four poche, l'équilibre suivant domine :



- Si le laitier contient beaucoup de FeO → oxydation du Mn.
- Si le laitier devient réducteur (grâce à Si ou C) → réduction du MnO.

Cet équilibre contrôle la **teneur finale en Mn** dans l'acier et la **composition du laitier**.

3.1.4.6 Rôle du manganèse dans la désulfuration

Le Mn est également important pour **fixer le soufre** sous forme d'inclusions stables :



Ces inclusions de MnS sont :

- **plastiques à chaud**,
- et améliorent la **usinabilité** des aciers.

La réduction du laitier (baisse du FeO) favorise la désulfuration, donc la **réduction du MnO** aide indirectement à cette étape.

3.1.4.7 Équilibrage redox et stabilité du Mn

L'**équilibrage redox** du manganèse consiste à maintenir une balance entre Mn métallique et MnO dans le laitier.

Ce contrôle est essentiel car :

- trop d'oxydation → perte de Mn (coût élevé, laitier riche en MnO),
- trop de réduction → inclusion MnO instable et défauts d'homogénéité.

L'équilibre optimal garantit :

- un **potentiel d'oxygène stable**,
- un **bain métallurgique propre**,
- et une **composition chimique constante** avant la coulée.

3.1.4.8 Bilan global dans la métallurgie secondaire

Étape	Rôle du Mn	Réaction dominante	Effet métallurgique
Fusion	Oxydation	$\text{Mn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}$	Formation du laitier et chauffage du bain
Raffinage secondaire	Réduction / Désoxydation	$\text{MnO} + \text{C} \text{ (ou Si, Al)} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$ (ou $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$)	Purification du bain et restitution du Mn
Traitement final	Équilibrage redox / Désulfuration	$\text{FeS} + \text{Mn} \rightarrow \text{MnS} + \text{Fe}$	Fixation du soufre et amélioration de la qualité de l'acier

3.1.4.9 Conclusion

Dans la **métallurgie secondaire**, le manganèse agit comme un **élément tampon du potentiel redox** :

- Il s’oxyde facilement pour stabiliser le laitier,
- Puis se réduit à nouveau pendant l’affinage,
- Il favorise la **désulfuration**, la **stabilité des inclusions**, et la **qualité mécanique** de l’acier.

3.1.5 Oxydation et réduction du chrome

Le **chrome (Cr)** est l’élément d’alliage principal dans les aciers inoxydables et réfractaires.

Il confère :

- une **haute résistance à l’oxydation** et à la **corrosion**,
- une **dureté accrue**,
- et une **stabilité structurale** à haute température.

Mais le chrome a aussi un comportement **oxydoréducteur complexe** à cause de sa forte affinité pour l’oxygène :



Dans le four électrique et lors du raffinage secondaire, le contrôle des réactions d’oxydation et de réduction du Cr est **crucial** pour éviter les pertes métalliques et maintenir la teneur en chrome dans l’acier.

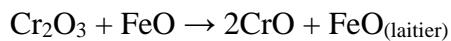
3.1.5.1 Oxydation du chrome pendant la fusion

➤ **Réaction d’oxydation :**

Pendant le soufflage d’oxygène dans le bain :



L’oxyde de chrome formé se transfère vers le laitier :



➤ **Conséquences :**

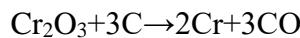
- Le Cr **s’oxyde facilement** si le laitier est riche en FeO ou MnO (laitier oxydant).
- Cette oxydation excessive provoque une **perte de chrome** dans le laitier (pouvant atteindre 10 à 15 % du Cr ajouté).
- Le Cr₂O₃ augmente la **viscosité du laitier** et diminue sa capacité de désulfuration.

D'où la nécessité de **contrôler la basicité et l’oxydation du laitier** dès la fusion.

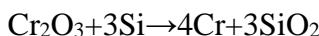
3.1.5.2 Réduction du chrome pendant l’affinage secondaire

Après la fusion, le bain passe en phase de **raffinage secondaire** dans le four poche ou sous vide (VOD/VD). L’objectif principal est de **réduire le Cr₂O₃** contenu dans le laitier et de **récupérer le chrome métallique**.

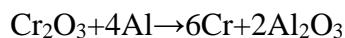
- Réduction directe par le carbone :



- Réduction par le silicium :



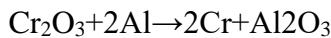
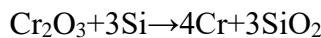
- Réduction par l’aluminium



Ces réactions permettent de **restaurer le chrome** perdu pendant la fusion et d’obtenir un acier inoxydable à la teneur souhaitée.

3.1.5.3 Désoxydation et contrôle du chrome

Le chrome est un **oxydant faible** comparé à Al et Si, mais il **interagit fortement** avec eux pendant la désoxydation :

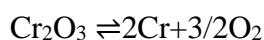


Ainsi, lors de la **désoxydation combinée (Al–Si–Cr)** :

- Le **Si** commence à réduire partiellement les oxydes du laitier,
- Puis l’**Al** achève la réduction complète, formant des oxydes stables (Al₂O₃),
- Le Cr est **restauré dans le métal**, ce qui stabilise la composition chimique.

3.1.5.4 Equilibres redox Cr / Cr₂O₃

Le système redox :



est très important dans la sidérurgie inoxydable.

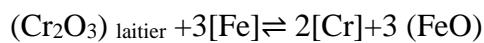
- Sur le diagramme d’Ellingham :

Élément	Réaction	ΔG° (kJ/mol O ₂ à 1600 °C)	Force de désoxydation
Al	2Al + 3/2O ₂ → Al ₂ O ₃	-1000	Très forte
Si	Si + O ₂ → SiO ₂	-650	Élevée
Cr	2Cr + 3/2O ₂ → Cr ₂ O ₃	-540	Moyenne
Fe	Fe + 1/2O ₂ → FeO	-250	Faible

Le Cr a donc un **pouvoir réducteur moyen** — plus fort que Fe mais plus faible que Si et Al. Il peut donc **s’oxyder** dans un laitier oxydant, mais aussi **se réduire** dans un laitier réducteur, selon le **potentiel d’oxygène (μO_2)** du système.

3.1.5.5 *Interaction métal-laitier*

Dans le four poche (ladle furnace), le chrome échange constamment avec le laitier selon :



➤ **Si le laitier est oxydant (riche en FeO) :**

Le chrome du métal s’oxyde et passe au laitier.

➤ **Si le laitier est réducteur (pauvre en FeO, riche en Si ou Al) :**

Le Cr₂O₃ du laitier est réduit, et le chrome retourne au métal.

But métallurgique : maintenir un laitier *faiblement oxydant* ($\text{FeO} < 1\text{--}2\%$) pour éviter la perte de chrome.

3.1.5.6 *Rôle du chrome dans la désulfuration et la propreté du bain*

- Le chrome, en formant du Cr₂O₃ stable, consomme l’oxygène libre, ce qui abaisse le potentiel d’oxydation et améliore les conditions de désulfuration.
- De plus, la présence de Cr₂O₃ en quantités contrôlées aide à stabiliser des inclusions mixtes (Cr–Mn–Si–O) de petite taille, ce qui augmente la propreté inclusionnaire de l’acier.

3.1.5.7 *Équilibrage redox du chrome*

L’**équilibrage redox** du chrome vise à réaliser un équilibre entre :

- Cr métallique dissous dans le bain,
- et Cr₂O₃ dissous dans le laitier.

Cet équilibre est contrôlé par le potentiel en oxygène et la basicité du laitier.

➤ **Si le système est trop oxydant :**

→ pertes en chrome, laitier visqueux, acier pauvre en Cr.

➤ **Si trop réducteur :**

→ inclusions instables, formation d’oxydes complexes (Al–Cr–O).

Ainsi, l’équilibre est soigneusement ajusté afin de garantir :

- la stabilité chimique du bain,

- un taux optimal de chrome dans le métal,
- un laitier fluide et réducteur, favorable à la désulfuration.

3.1.5.8 Bilan global dans la métallurgie secondaire

Étape	Rôle du Cr	Réaction dominante	Effet métallurgique
Fusion (EAF)	Oxydation	$2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$	Perte de Cr dans le laitier oxydant
Raffinage secondaire	Réduction / Désoxydation	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ (ou $3\text{Si}, 2\text{Al}$) → $2\text{Cr} + 3\text{CO}$ (ou $3\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$)	Récupération du Cr et purification du bain
Traitement final	Équilibrage redox	$\text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Cr} + 3(\text{FeO}) + (\text{Cr}_2\text{O}_3)$	Stabilité chimique et contrôle du potentiel d’oxygène

3.1.5.9 Conclusion

Le **chrome** joue un rôle fondamental dans la **métallurgie secondaire** des aciers inoxydables :

- Il est **facilement oxydable** pendant la fusion,
 - Mais **réductible** à nouveau lors du traitement secondaire,
 - Il agit comme **régulateur redox**, influençant la composition du laitier et la pureté du bain.
- En résumé :

Le chrome est à la fois **un élément oxydable** durant la fusion et **un acteur clé** des réactions de réduction lors du raffinage secondaire.

Sa gestion correcte garantit un **rendement élevé**, une **pureté optimale**, et une **teneur en Cr conforme** aux spécifications des aciers inoxydables.

3.1.6 Oxydation du tungstène

3.1.6.1 Introduction au tungstène dans les aciers

Le tungstène (W) est un élément d’alliage stratégique dans les aciers à haute performance.

Bien connu pour sa très haute température de fusion (3422°C) et sa capacité à former des carbures stables, il est largement utilisé dans :

- Les aciers rapides (HSS – High Speed Steels),
- Les aciers à outils pour travail à chaud,
- Les aciers à haute résistance au fluage,
- Les matériaux résistants à l’usure ou destinés à de fortes sollicitations thermiques.

Le tungstène contribue principalement à :

- Augmenter la dureté à chaud,
- Stabiliser la microstructure à température élevée,
- Former des carbures fins (WC, W₂C), très résistants et utiles à la coupe ou au façonnage des métaux.

3.1.6.2 *Oxydation du tungstène lors de la fusion (four électrique)*

➤ *Conditions d’oxydation*

Lors de la fusion dans un four électrique à arc (EAF), l’atmosphère initiale est généralement oxydante, en raison de la présence d’oxygène injecté ou de scories oxydantes (FeO, MnO, Cr₂O₃, etc.). Dans ce contexte, le tungstène métallique peut s’oxyder selon la réaction :



L’oxyde formé, WO₃, est thermodynamiquement stable, même à très haute température. La formation de cet oxyde est problématique car elle entraîne une perte de tungstène disponible dans le bain métallique.

➤ *Propriétés de l’oxyde de tungstène (WO₃)*

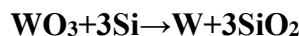
- **Solide réfractaire** : persiste à haute température, ce qui complique son élimination.
- **Dense et faiblement dissous** dans le laitier.
- Peut s’accumuler sous forme de particules incluses dans la matrice métallique ou dans les scories.

La maîtrise de l’oxydation est essentielle pour limiter les pertes de W, élément coûteux.

3.1.6.3 *Réduction du WO₃ en métallurgie secondaire*

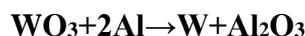
Lors des étapes d’affinage en four poche (LF), sous vide (VD) ou pendant la désoxydation, il est possible de réduire le WO₃ afin de récupérer le tungstène métallique.

➤ *Réduction par le silicium*



Cette réaction est thermodynamiquement favorable à haute température (1500–1700 °C) en présence d’un excès de silicium. Le SiO₂ formé est transféré dans le laitier.

➤ *Réduction par l’aluminium*



L’aluminium est l’un des agents de désoxydation les plus puissants utilisés en métallurgie secondaire. L’oxyde Al₂O₃ produit est généralement capté par le laitier et contribue à sa basicité.

➤ *Considérations thermodynamiques*

La capacité de réduction dépend :

- Du potentiel rédox du bain,
- Du rapport oxydes/réducteurs,
- De la température,
- De la composition du laitier (basicité, viscosité, capacité de dissolution des oxydes).

3.1.6.4 *Interactions avec le laitier et inclusion des oxydes*

Les oxydes formés lors des réactions de réduction ou de sur-oxydation (SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , etc.) migrent vers le laitier. Toutefois, en cas de déséquilibre, les oxydes peuvent persister dans le métal sous forme :

- D’inclusions solides,
- De phases complexes du type ($\text{W}-\text{Mn}-\text{Si}-\text{O}$) ou ($\text{W}-\text{Al}-\text{O}$), rares mais possibles.

Ces inclusions peuvent être préjudiciables à la propreté inclusionnaire et à la ductilité de l’acier.

3.1.6.5 *Stratégies de maîtrise de l’oxydation du tungstène*

Pour limiter les pertes:

1. Réaliser la fusion du métal brut sous conditions réductrices dès que possible (recours à des laitiers basiques peu oxydants).
2. Optimiser la séquence de désoxydation ($\text{Al} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ca}$).
3. Appliquer un traitement sous vide (VD) pour éliminer les gaz dissous, stabiliser les carbures et éliminer les inclusions riches en oxygène.
4. Maintenir un laitier fluide, basique et peu visqueux pour piéger efficacement les oxydes et favoriser les réactions métallurgiques.

3.1.6.6 *Conclusion*

Le tungstène, bien que présent en faibles quantités dans les aciers alliés, joue un rôle crucial dans les propriétés mécaniques et thermiques des aciers d’outillage ou de haute performance.

Sa gestion métallurgique implique :

- Un contrôle strict des conditions d’oxydoréduction,
- Une approche proactive pour éviter la formation d’oxydes stables,

Une attention portée à la composition et à la capacité du laitier d’absorber les

3.1.7 Oxydation du phosphore

3.1.7.1 *Origine et présence du phosphore*

Le phosphore est un élément indésirable présent dans les minerais de fer, le coke et certains ferraillages. Sa teneur dans l’acier fini doit être strictement contrôlée, notamment pour les aciers destinés à des utilisations critiques (construction, transport, cryogénie...).

3.1.7.2 Effets du phosphore dans l’acier

➤ Effets délétères

- **Fragilisation à froid (brittleness)** : le phosphore se ségrégé aux joints de grains, ce qui rend l’acier fragile à basse température (phénomène de *cold shortness*).
- **Augmentation de la température de transition ductile-fragile** : un acier riche en P devient plus cassant à des températures plus élevées.
- **Diminution de la ténacité et de l’allongement.**
- **Ségrégation macroscopique** : pendant la solidification, le phosphore migre dans les zones dernières à solidifier, entraînant des bandes appauvries ou enrichies, nuisibles en fabrication.

➤ Effets parfois bénéfiques (dans des cas particuliers)

- Augmenter légèrement la résistance mécanique (effet solution solide).
- Améliorer la tenue à la corrosion atmosphérique pour certains aciers patinables (*weathering steels*) : ex. Corten.

3.1.7.3 Thermodynamique de la désoxydation/déphosphoration

À l’état liquide, le phosphore est dissous dans le bain d’acier sous forme d’ions. Il cherche à s’oxyder sous forme P_2O_5 , mais cet oxyde est très stable et **ne peut être éliminé efficacement que dans un laitier fortement basique et oxydant**.

La réaction de base est : $2[P] + 5(O) \rightarrow P_2O_5$ (dissous dans le laitier)

Cette réaction est favorisée à :

- haute température,
- en présence d’une forte basicité (laitier $CaO-FeO$),
- d’un haut potentiel oxydant (FeO élevé dans le laitier).

3.1.7.4 Procédés de déphosphoration industrielle

a) Au convertisseur (LD/BOF)

La déphosphoration se fait **principalement en phase liquide**, dans le convertisseur, avant la fin du soufflage ou dans un soufflage en deux étapes (double-slag practice).

Stratégies :

- Formation d’un laitier très basique (CaO élevé).
- Teneur initiale en oxygène élevée (FeO dans le laitier).
- Température contrôlée (éviter une température trop élevée qui réduit l’efficacité).

b) Déphosphoration secondaire

Si le taux de P est encore trop élevé :

- ajout de laitier frais basique en métallurgie secondaire,

- ou soufflage d’oxygène contrôlé.

3.1.7.5 Séquence métallurgique optimisée pour le phosphore

Comme le phosphore réagit en présence d’oxydes stables, il convient de **ne pas désoxyder trop tôt** le bain pour ne pas piéger l’oxygène et empêcher la formation de P_2O_5 .

Séquence type (pour les aciers faiblement désoxydés) :

1. **Soufflage oxydant → déphosphoration** (extraction dans le laitier $CaO-FeO$).
2. **Vidange du laitier riche en P_2O_5** (travail en laitier double).
3. **Désoxydation finale** (Al, Si, Ca...) pour stabiliser le bain.
4. **Affinage (désulfuration, ajustement des compositions)**.

À noter : si la désoxydation est faite trop tôt (Al, Si), elle piège l’oxygène libre → pas de P_2O_5 → déphosphoration impossible.

3.1.7.6 Considérations opérationnelles et industrielles

- Le contrôle de P est critique dans les aciers qualité ($\leq 0.020\%$ typiquement).
- La teneur maximale admissible dépend de l’application (ex. charpente, soudage, emboutissage...).
- La déphosphoration profonde est coûteuse, donc l’aciérie doit sélectionner une charge faiblement phosphorée dès l’amont (mineraï, ferraille).

3.1.7.7 Points clés à retenir

- Le phosphore est globalement un élément néfaste dans l’acier (fragilisation).
- Son élimination est possible **uniquement en milieu oxydant et basique**.
- Nécessité de **travailler avec un laitier $CaO-FeO$** riche en chaux et en oxyde de fer.
- **La désoxydation (Al, Si, Ca)** doit être réalisée **après** la déphosphoration, sinon elle bloque le mécanisme d’extraction du P.