

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	II
ABSTRACT.....	III
REMERCIEMENTS	IV
LISTE DES FIGURES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	XIV
CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION.....	1
1.1 CONTEXTE.....	1
1.2 DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE PRODUCTION.....	2
1.2.1 <i>Coulée de ferrosilicium</i>	3
1.2.2 <i>La station d'affinage</i>	4
1.2.3 <i>Immersion des métaux réactifs</i>	5
1.2.4 <i>Opérations après immersion</i>	7
1.2.5 <i>La coulée en couche mince</i>	8
1.2.6 <i>Le concassage</i>	9
1.3 PROBLÉMATIQUE.....	10
1.4 DONNÉES RECUEILLIES.....	11
1.4.1 <i>Alliages avec magnésium</i>	11
1.4.2 <i>Alliages avec strontium</i>	12
1.5 CALCUL DES RECOUVREMENTS	12

1.6 BUT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL PROPOSÉ	17
CHAPITRE 2	18
REVUE DE LITTÉRATURE	18
2.1 LE FERROSILICIUM	18
2.2 LE MAGNÉSIUM	19
2.3 LE STRONTIUM	23
2.4 LA SCORIE	25
2.5 LE SILICIUM.....	26
2.6 LA TENSION DE VAPEUR	27
2.7 LES PRODUITS FERROSILICOMAGNÉSIUM ET FERROSILICOSTRONTIUM	28
2.7.1 <i>Effet des ferroalliages dans les fontes grises</i>	32
2.7.2 <i>Effet des ferroalliages dans les fontes ductiles</i>	33
CHAPITRE 3	35
MÉTHODOLOGIE ET PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	35
3.1 MÉTHODOLOGIE.....	35
3.2 DESCRIPTION DE LA PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	37
3.2.1 <i>Méthode de sélection des échantillons et préparation pour l'analyse optique des phases</i>	40
3.2.2 <i>Les analyses chimiques</i>	43
3.2.3 <i>La chimie de la scorie</i>	45
3.2.4 <i>La quantité de scorie</i>	46
3.2.5 <i>Le concassage des produits à valeur ajoutée</i>	47
3.2.6 <i>La microdureté des phases</i>	48
CHAPITRE 4	50
RÉSULTATS ET ANALYSES	50

4.1 ANALYSE DE RÉSULTATS MATHÉMATIQUES OBTENUS PAR UN PLAN DE CIBLAGE.....	51
4.1.1 <i>Les plans de criblage des ferrosilicomagnésium</i>	51
4.1.2 <i>Les plans de criblage des ferrosilicostrontium</i>	52
4.1.3 <i>Les analyses du taux de silicium</i>	53
4.2 ANALYSES DES PHASES	59
4.2.1 <i>Analyse des phases par microscope optique</i>	59
4.2.2 <i>Analyse des phases par le MEB</i>	63
4.3 LA SCORIE	69
4.3.1 <i>Chimie</i>	69
4.3.2 <i>Quantité</i>	80
4.3.3 <i>Essai d'ajout de chaux</i>	85
4.4 L'IMMERSION DES MÉTAUX RÉACTIFS.....	87
4.4.1 <i>Immersion du magnésium</i>	87
4.4.2 <i>Immersion du strontium</i>	90
4.4.3 <i>Paramètres d'immersion</i>	95
4.4.4 <i>Essai de protection lors de l'immersion</i>	101
4.5 LA COULÉE EN COUCHE MINCE.....	104
4.5.1 <i>Coulée des ferrosilicomagnésium</i>	104
4.5.2 <i>Coulée des ferrosilicostrontium</i>	105
4.5.3 <i>Refroidissement des ferroalliages</i>	107
4.6 LE CONCASSAGE	110
4.6.1 <i>Les ferroalliages avec magnésium</i>	110
4.6.2 <i>Les ferroalliages avec strontium</i>	112
4.6.3 <i>La microdureté des différentes phases</i>	115
4.7 LE PROCÉDÉ EN GÉNÉRAL.....	117
4.7.1 <i>Les pertes de magnésium</i>	117

4.7.2 <i>Les pertes de strontium</i>	119
CHAPITRE 5	121
CONCLUSIONS	121
CHAPITRE 6	124
RECOMMANDATIONS POUR LES TRAVAUX FUTURS	124
RÉFÉRENCES	126
ANNEXE 1 : DIAGRAMME DES ÉNERGIES LIBRES D'ELLINGHAM	132
ANNEXE 2 : RAPPORTS D'ANALYSE DU MÉB	133
ANNEXE 3 : CALCULS DES RÉACTIONS D'OXYDATION	156

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1 : Procédé d'élaboration des ferroalliages avec strontium ou magnésium.....</i>	2
<i>Figure 1.2 : Échantillonneur de graphite pour la coulée de ferrosilicium</i>	4
<i>Figure 1.3 : Bloc de magnésium avec tige et prêt à l'emploi.....</i>	6
<i>Figure 1.4 : Baril de strontium avec tige soudée et prêt à l'emploi.....</i>	6
<i>Figure 1.5 : Échantillonneur de sable</i>	7
<i>Figure 1.6 : Coulée en couche mince.....</i>	8
<i>Figure 2.1 : Diagramme de phases à l'équilibre entre le magnésium et le silicium (selon FactSageTM [5]) ...</i>	21
<i>Figure 2.2 : Diagramme de phases à l'équilibre entre le strontium et le silicium (selon FactSageTM [5]).....</i>	24
<i>Figure 2.3 : Schéma de l'injection des poudres de strontium (selon Flores et al. [12]).....</i>	25
<i>Figure 2.4 : Phases présentes dans le ferrosilicomagnésium selon deux coulées [15]</i>	29
<i>Figure 4.1 : Recouvrement du magnésium en fonction du pourcentage de Si avant l'immersion, tout ferrosilicomagnésium confondu (2007-2008)</i>	55
<i>Figure 4.2 : Recouvrement du magnésium en fonction de la visée de Si avant l'immersion, tout ferrosilicomagnésium confondu (2007-2008)</i>	56
<i>Figure 4.3 : Recouvrement du strontium en fonction du pourcentage de Si avant l'immersion, tout ferrosilicostrontium 75% confondu (2007-2008).....</i>	57
<i>Figure 4.4 : Recouvrement du strontium en fonction de la visée de Si avant l'immersion, tout ferrosilicostrontium 75% confondu (2007-2008).....</i>	58
<i>Figure 4.5 : Cliché d'un échantillon solide de ferrosilicomagnésium standard avec terres rares – 100X.....</i>	60
<i>Figure 4.6 : Cliché d'un échantillon de ferrosilicostrontium standard à 200X.....</i>	60
<i>Figure 4.7 : Comparaison des phases dans le ferrosilicomagnésium.....</i>	62
<i>Figure 4.8 : Image du MEB d'un ferrosilicomagnésium à 700X.....</i>	63
<i>Figure 4.9 : Image du MEB d'un ferrosilicomagnésium à 1500X.....</i>	64

<i>Figure 4.10 : Image du MEB d'un ferrosilicostrontium à 180X.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 4.11 : Image du MEB d'un ferrosilicostrontium à 600X.....</i>	<i>65</i>
<i>Figure 4.12 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferrosilicomagnésium standard.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 4.13 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferrosilicomagnésium à basse teneur en aluminium..</i>	<i>74</i>
<i>Figure 4.14 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferrosilicostrontium standard.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 4.15 : Relation entre le % de scorie relatif et le recouvrement du magnésium.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 4.16 : Relation entre le % de scorie relatif et le recouvrement du strontium.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 4.17 : Lingot de magnésium.....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 4.18 : Comparaison du recouvrement du magnésium lors de l'utilisation de lingot vs lingot et plaques</i>	<i>89</i>
<i>Figure 4.19 : Comparaison du recouvrement du strontium lors de l'utilisation de baril ou baril et rondelles</i>	<i>92</i>
<i>Figure 4.20 : Plaque de retenu posée sur les rondelles de strontium sur un baril.....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 4.21 : Comparaison du recouvrement lors de l'utilisation de plaques de retenues.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 4.22 : Comparaison de deux séries d'immersion de magnésium de type Hiver et Été.....</i>	<i>100</i>
<i>Figure 4.23 : Pointe de magnésium recouverte de silicate de potassium avec zircon en suspension.....</i>	<i>103</i>
<i>Figure 4.24 : Comparaison des en magnésium et strontium selon l'étape du procédé.....</i>	<i>120</i>
<i>Figure A1.1 : Diagramme des énergies libres d'Ellingham (figure tirée de Kubaschewski, O. (1964), [29])</i>	<i>132</i>

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 3.1 : Appareils utilisés lors des différentes expérimentations.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 3.2 : Consommables utilisés lors des différentes expérimentations.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 3.3 : Propriétés des silicates disponibles.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 4.1 : Éléments chimiques déterminants selon le type de ferrosilicostrontium</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 4.2 : Éléments chimiques déterminants selon le type de ferrosilicomagnésium.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 4.3 : Chimie des phases du ferrosilicomagnésium.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 4.4 : Chimie des phases de ferrosilicostrontium.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 4.5 : Proportion totale d'oxyde dans la scorie de différents ferroalliages</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 4.6 : Propriétés de la variation de l'énergie libre de Gibbs</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 4.7 : Variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions avec magnésium.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 4.8 : Variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions avec strontium.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 4.9 : Quantité de scorie générée sur les produits ferrosilicomagnésium.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 4.10 : Quantité de scorie générée sur les produits ferrosilicostrontium.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 4.11 : Écart-type et moyenne du recouvrement de magnésium.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 4.12 : Taux de réussite selon la production.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 4.13 : Taux de réussite selon l'utilisation de la chaux.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 4.14 : Statistiques d'efficacité de production hivernale et estivale de 2007</i>	<i>101</i>
<i>Tableau 4.15 : Résultats d'analyse du viscosimètre dynamique.....</i>	<i>104</i>
<i>Tableau 4.16 : Composition chimique des poussières de ferrosilicomagnésium.....</i>	<i>105</i>
<i>Tableau 4.17 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium.....</i>	<i>106</i>
<i>Tableau 4.18 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium.....</i>	<i>107</i>
<i>Tableau 4.19 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium.....</i>	<i>109</i>

<i>Tableau 4.20 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 4.21 : Pourcentage d'oxygène présent dans les différentes granulométries</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 4.22 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 4.23 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 4.24 : Pourcentage d'oxygène présent dans les différentes granulométries</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 4.25 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine</i>	<i>114</i>
<i>Tableau 4.26 : Effet de la charge appliquée pour la mesure de microdureté sur les empreintes obtenues</i>	<i>115</i>
<i>Tableau 4.27 : Microdureté des deux phases identifiées dans le ferrosilicomagnésium</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 4.28 : Microdureté des deux phases identifiées dans le ferrosilicostrontium</i>	<i>117</i>

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

ABRÉVIATIONS

LIP	Analyse de la coulée de ferrosilicium du four
FSM	Ferrosilicomagnésium
SS	Ferrosilicostrontium
CaSi	Mélange de calcium et de silicium
RESi	Mélange de terres rares et de silicium
BaSi	Mélange de baryum et de silicium
UQAC	Université du Québec à Chicoutimi
CURAL	Centre Universitaire de Recherche sur l'Aluminium
FeSi	Ferrosilicium
ZrSi	Mélange de zircon et silicium
Water Glass	Silicate de sodium (Na_2SiO_3)
Spindel	Disque de dimension établie, fixée au bout d'une tige, permettant la mesure de la viscosité dynamique
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MO	Microscope Optique
RE	Rare Earth : Terres Rares (Lanthane, Cérium, Praséodyme et Néodyme)
C.C.M.	La station de Coulée en Couche Mince

SYMBOLES*LATINS*

M_{Four}	Masse de FeSi provenant du four	kg
M_{Add}	Masse totale des additifs	kg
M_{Scorie}	Masse de scorie	kg
$M_{\text{Calculée}}$	Masse calculée par l'intranet	kg
$M_{\text{Bloc/Baril}}$	Masse du lingot de Mg ou du baril de Sr	kg
$M_{\text{Plaques/Rondelles}}$	Masse des plaques de Mg ou des rondelles de Sr	kg
M_{Fin}	Masse de fines poudres de FeSi ajoutée	kg
M	Constante	
C	Concentration en magnésium de l'échantillon	%
C_{∞}	Concentration en magnésium à l'équilibre	%
$\%_{\text{analyse}}$	Pourcentage de Mg ou Sr à l'analyse	%
$\%_{\text{T.R.}}$	Recouvrement total de Mg ou Sr	%
$\%_{\text{I.Mg.R.}}$	Recouvrement de l'immersion du Mg	%
$\%_{\text{I.Sr.R.}}$	Recouvrement de l'immersion du Sr	%

GRECS

■	Numérotation d'une variable	-aucune-
ρ	Densité	kg/m ³
ΔG_0	Variation de l'énergie libre de Gibbs	kJ/mole

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE

La compagnie Elkem Métal Canada produit plusieurs types de ferroalliage utilisés principalement par les fonderies et les aciéries. Chacun des ferroalliages, soit près de soixante-quinze, sont utilisés dans un but différent, mais les principaux effets recherchés sont les suivants: inoculant (se dit d'un produit qui a pour but de former des germes de cristallisation peu de temps avant la coulée), graphitisant (se dit d'un produit qui sert à précipiter le carbone à l'état de graphite dans les fontes) et désoxydant (se dit d'un produit qui désoxyde). Les produits à valeurs ajoutées comprenant du magnésium et du strontium sont élaborés depuis quelques années et constituent une partie importante des profits de vente de la compagnie.

1.2 DESCRIPTION DU PROCÉDÉ DE PRODUCTION

Pour la production des différents alliages vendus par Elkem, plusieurs étapes doivent être réalisées pour transformer les matières premières en produit fini vendu aux clients. Chacune des étapes peut avoir un impact sur le recouvrement du magnésium/strontium. Ce dit recouvrement est un rapport entre le pourcentage massique de magnésium ou strontium retrouvé dans le produit fini par rapport au pourcentage massique ajouté. Une schématisation du procédé de production des ferroalliages est présentée à la figure 1.1.

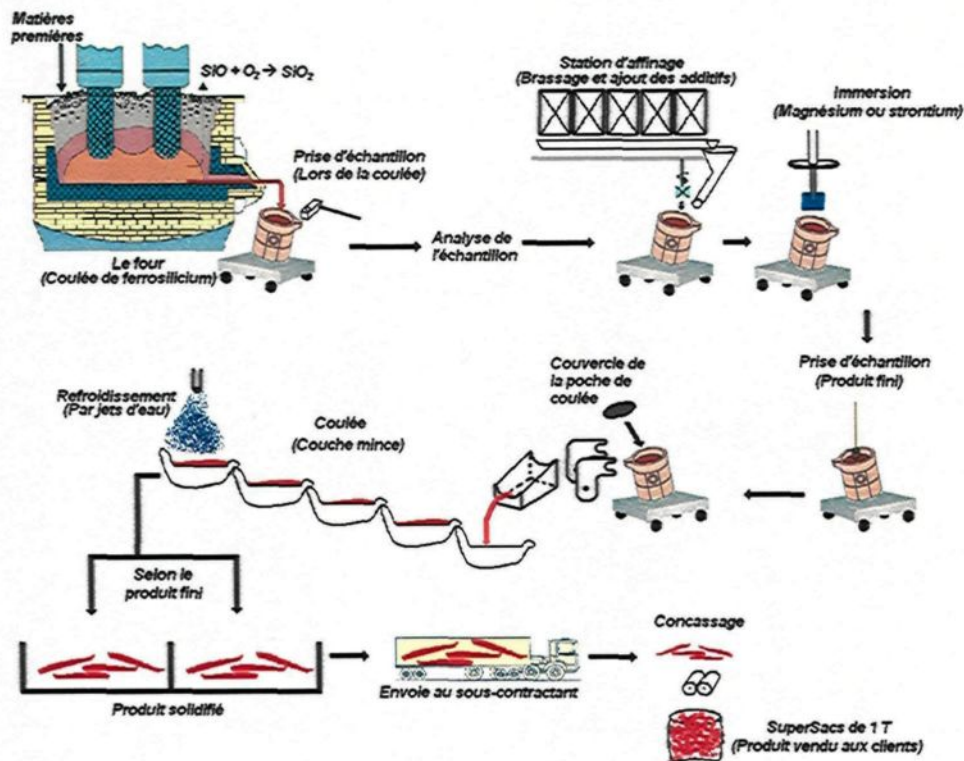


Figure 1.1 : Procédé d'élaboration des ferroalliages avec strontium ou magnésium

1.2.1 Coulée de ferrosilicium

Le ferrosilicium provient principalement de quatre matières premières qui sont fondues et réagissent dans un four à trois électrodes. Ces matières premières sont le quartz, le charbon, les copeaux de bois et la ferraille, de type calamine, laitier d'aciérie, ou de type acier comme les rebus d'outillage. Des matières premières spéciales, comme la pierre calcaire et la barytine, peuvent être ajoutées pour modifier la chimie du ferrosilicium à valeurs ajoutées. Comme le mélange des matières premières peut être changé par les opérateurs du four, le ferrosilicium sortant du trou de coulée n'a jamais une chimie constante. Pour assurer un suivi de la chimie du ferrosilicium, l'opérateur de la plate-forme de coulée utilise un échantillonneur de graphite, présenté à la figure 1.2, pour prendre l'échantillon du mélange qui sera par la suite analysé. Lors de l'élaboration de ferroalliage utilisant le magnésium, un échantillon doit être pris à chaque coulée tandis que l'échantillonnage des ferroalliages faits avec le strontium est fait quatre fois par jour. Selon l'entreprise, il est important d'avoir une plus grande fréquence d'échantillonnage sur les produits avec magnésium car il est plus difficile de rencontrer les spécifications chimiques désirées. Toutefois il est possible d'augmenter la fréquence d'échantillonnage pour les ferrosilicostrontium sans influencer la suite du procédé. En attendant les résultats d'analyse, la poche de coulée pleine de ferrosilicium est transportée par pont roulant jusqu'à la station d'affinage.

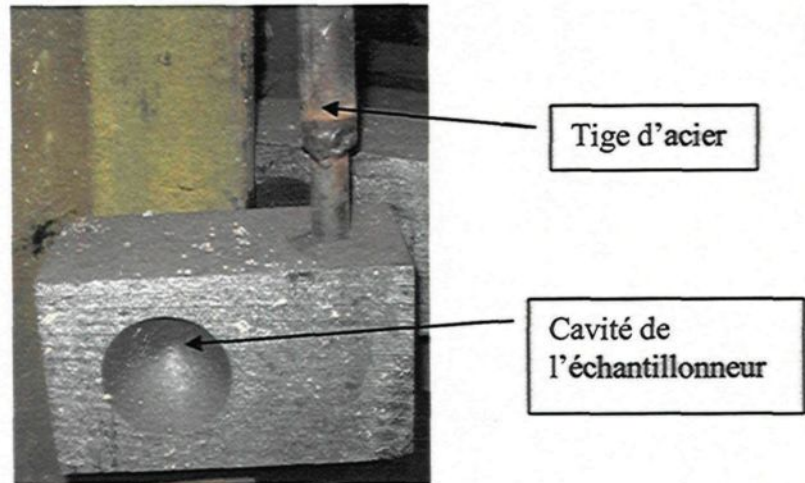


Figure 1.2 : Échantillonneur de graphite pour la coulée de ferrosilicium

1.2.2 La station d'affinage

La station d'affinage permet d'ajouter les additifs nécessaires au ferrosilicium brut afin de rencontrer les spectres chimiques requis par le client. Lorsqu'un opérateur sélectionne un type de ferroalliage, un système informatique permet de déterminer les quantités nécessaires d'additifs à ajouter selon l'analyse du ferrosilicium. Toutefois, ce système n'est pas en mesure de calculer la quantité exacte de boulette de fer, additif de Fe_2O_3 , et le temps de brassage nécessaire pour éliminer les éléments chimiques indésirables comme l'aluminium ou le carbone. Les opérateurs se réfèrent à une charte établie par l'expérience de l'ingénieur métallurgiste. Suite aux différents ajouts, l'opérateur procède à une prise de température par thermocouple immersible.

En connaissant cette température et l'effet de l'ajout des fins de refroidissement, fins récupérer lors du concassage de la dernière campagne de production, sur la température du métal liquide, il est possible pour l'opérateur d'obtenir une température précise à laquelle s'effectuera l'immersion des métaux réactifs présentés à la section suivante du document. Les fins de refroidissement sont un mélange des produits non conformes concassés et de ferrosilicium. Ils sont ajoutés via le même système de distribution. Comme cette température est un paramètre critique, elle ne sera pas dévoilée dans ce document. Toutefois, il est possible d'affirmer que celle-ci est beaucoup plus élevée que les températures de fusion des métaux étudiés.

1.2.3 Immersion des métaux réactifs

C'est à cette étape que sont ajoutés les métaux réactifs dans le ferroalliage. Pour l'ajout de magnésium, une tige d'acier est insérée sous pression dans un bloc de magnésium afin de l'immerger dans la poche de coulée (voir figure 1.3). L'ajout d'un tube de carton épais entourant la tige d'acier lui permet de ne pas fondre au contact du ferrosilicium lors de l'immersion. Pour le strontium, la compagnie le reçoit dans des barils d'acier comportant 50kg de ce métal réactif. Lorsque qu'une production de ferrosilicostrontium est prévue, un mécanicien/soudeur soude des tiges d'acier sur le dessus des barils pour permettre l'immersion (voir figure 1.4). Encore une fois, l'ajout d'un carton épais permet d'éliminer la fonte de la tige lors de l'immersion.

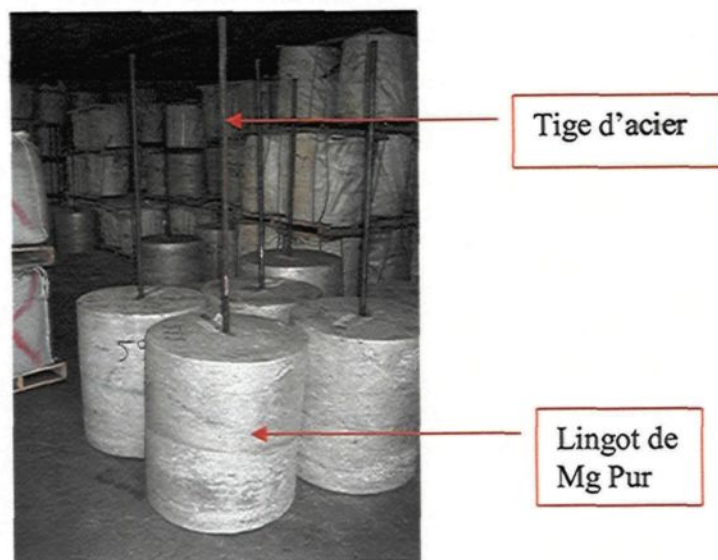


Figure 1.3 : Bloc de magnésium avec tige et prêt à l'emploi

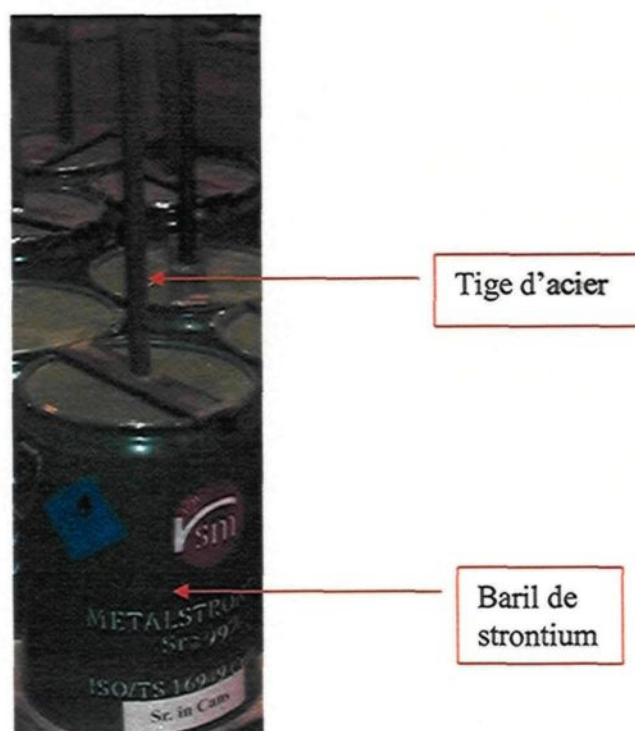


Figure 1.4 : Baril de strontium avec tige soudée et prêt à l'emploi

1.2.4 Opérations après immersion

Une fois l'immersion terminée, Elkem homogénéise l'alliage en le brassant à l'aide d'un agitateur de graphite pendant deux minutes. L'immersion d'un échantillonneur de sable permet l'obtention d'une pastille de ferroalliage prêt à être coulé (voir figure 1.5). Un ruban adhésif, bouchant le trou de l'échantillonneur en sable, élimine l'infiltration de poussière lors du transport et de l'entreposage mais empêche aussi la scorie flottante de pénétrer lors de la prise de l'échantillon par immersion.

Par la suite, le creuset contenant le ferroalliage est transporté par pont roulant jusqu'à la station de coulée en couche mince.

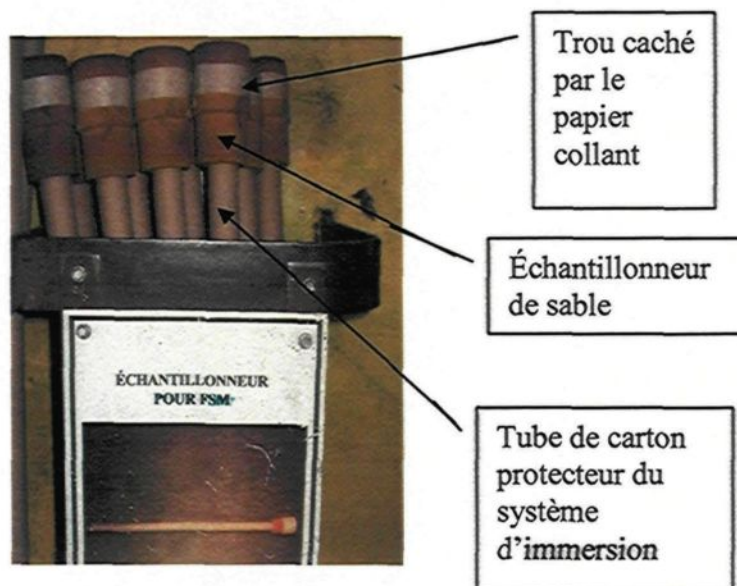


Figure 1.5 : Échantillonneur de sable

1.2.5 La coulée en couche mince

Afin de protéger le FeSi, Elkem mise sur l'utilisation d'un couvercle de poche de coulée pour éviter le contact du métal valorisé avec l'air ambiant. Lors de la coulée, le métal est vidé sur un chemin de coulée, fait de réfractaire, qui conduit celui-ci aux moules. Avant de tomber dans les petits moules, un jet de particules fines de même composition que le métal liquide est projeté dans le filon de métal liquide. Cet ajout permet d'augmenter le tonnage de produit fini tout en abaissant la température du ferroalliage avant qu'il n'entre en contact avec les petits moules augmentant ainsi leur durée de vie. Finalement, l'intérieur du moule est toujours enduit d'un agent de protection permettant un meilleur démoulage, nommé ET-200 fourni par Pyrotek, et de particules fines du même produit (voir figure 1.6). L'agent de protection utilisé est principalement composé de talc. Il existe cependant d'autres types d'agent démoulant.



Figure 1.6 : Coulée en couche mince

Finalement, Elkem utilise plusieurs jets d'eau afin de refroidir rapidement la surface du métal qui vient d'être coulé dans les moules. Le but est d'éviter la ségrégation des éléments importants dans l'épaisseur de la plaque coulée. Afin de respecter les différentes chimies des produits finis et éviter toute contamination, chacune des coulées est entreposée dans une baie spécialement identifiée de ce produit.

1.2.6 Le concassage

Lors du concassage, le sous-contractant, Minéraux Mart, produit la granulométrie demandée par les clients mais également de la fine poudre. Le processus de concassage est similaire pour les ferroalliages, lors de leur réception, ils sont redistribués dans un port d'entreposage intérieur qui est méticuleusement nettoyé entre chaque réception pour éviter toute contamination. La différence majeure est que les ferrosilicomagnésium sont concassés uniquement par une paire de rouleaux, tandis que les ferrosilicostrontium sont concassés grossièrement par un concasseur à mâchoires puis, si nécessaire par une paire de rouleaux.

Ils sont tout d'abord concassés avant que le matériel grossier, supérieur aux limitations du client, soit tamisé pour être réintroduit dans le second système de concassage et finalement retourné au tamiseur. Toute la bonne granulométrie est envoyée dans un premier silo. Les fines particules générées sont dirigées vers un

deuxième silo. Seul les tamis changent pour les différentes granulométries demandées des produits ferrosilicomagnésium, le parcours du matériel est le même.

La génération de fine poudre peut être diminuée par l'utilisation de tamis plus performant. Toutefois, l'investissement est plus coûteux que la profitabilité qui en est générée, puisque cette même poudre est réutilisée comme agent de refroidissement à la station d'affinage et également comme particules fines lors de la coulée en couche mince.

1.3 PROBLÉMATIQUE

Lors de l'élaboration des produits utilisant le magnésium ou le strontium, il est régulier de constater une déperdition des métaux réactifs. La déperdition est considérée comme la perte en teneur massique en magnésium ou strontium dans le produit vendu au client selon la quantité ajoutée lors de son élaboration. Sur une base comparative, l'usine de Chicoutimi perd un plus grand pourcentage de magnésium ou strontium, par rapport aux usines norvégiennes pour des procédés similaires. À ce jour, Elkem Métal utilise du magnésium ayant une pureté égale ou supérieure à 99,8% et du strontium pur à 99%. Pour palier à la déperdition, un programme de gestion de recette bonifie l'apport de ces métaux au cours de l'élaboration des alliages afin d'obtenir un produit fini respectant les spécifications chimiques exigées. Comme le prix de tels métaux est très élevé, ceci engendre une augmentation des coûts de production.

Par exemple, une coulée moyenne de ferrosilicomagnésium utilise un bloc de 500 kg. Comme le recouvrement général est d'environ 85% et que le coût du magnésium est de plus de 4 500 \$/T, cela signifie que chaque coulée de ferrosilicomagnésium engendre des pertes de 337,50\$. Pour ce qui est du strontium, il coûte 6 000 \$/T, avec un recouvrement général de moins de 65%, un ajout moyen de strontium sous un format de 50 kg est requis, ce qui représente une perte de 105,00\$ par coulée. Selon la production de 2007, on peut estimer qu'Elkem a perdu plus de 500 000,00\$ en magnésium et 180 000,00\$ en strontium. Bref pour le magnésium et le strontium, un recouvrement de 1% supérieur des deux métaux pourrait sauver plus de 70 000\$ justifiant amplement cette étude.

1.4 DONNÉES RECUEILLIES

Le réseau informatique d'Elkem Métal enregistre plusieurs informations lors de l'élaboration des alliages, telles que : la date, le produit, le numéro de coulée, les différents poids, les quantités d'additif ajoutées, l'analyse de la coulée du four, etc.

1.4.1 Alliages avec magnésium

Pour chacune des coulées un échantillon est pris par immersion après l'ajout de magnésium et il est analysé par le laboratoire. Cette analyse identifie la quantité présente de neuf éléments (Mg, les terres rares (RE), Ce, Ca, Al, Ba, La, Si et Ti) et permet ainsi de calculer le recouvrement de magnésium. L'échantillonnage du produit vendu aux clients ce fait par le sous-contractant responsable du concassage du

ferroalliage. Il recueille pour chaque alliage, un échantillon par sac d'une tonne vendu et l'envoie chez Elkem pour qu'il soit analysé.

1.4.2 Alliages avec strontium

Dans le cas des produits élaborés avec le strontium, aucune analyse de chaque coulée de produit final n'est obligatoire. En effet, les techniciens du laboratoire regroupent et mélangent les échantillons finaux disponibles pour une même période de travail pour en faire une moyenne. Un échantillon est pris par immersion lors du changement de produit ou lors d'une rotation de personnel. Pour avoir un suivi plus proche de la réalité, il est possible de demander aux opérateurs de prendre des échantillons par immersion pour chaque coulée. Les résultats sont alors transférés au réseau interne sous l'onglet « analyses complémentaires ». Encore une fois, c'est le sous-contractant qui procède à l'échantillonnage général des produits finis pour qu'ils soient analysés à l'usine de Chicoutimi.

1.5 CALCUL DES RECOUVREMENTS

Dans tous les cas, Elkem utilise deux calculs de recouvrement massique. Le premier est nommé « Total Recovery » ($\%_{T.R.}$) et le second, « Immersion Recovery » ($\%_{I.Mg.R.}$ ou $\%_{I.Sr.R.}$). Le calcul du premier type de recouvrement est effectué de la même façon pour le magnésium et le strontium. Comme démontré dans l'équation 1.1, il s'agit de faire le rapport entre le pourcentage de magnésium ou de strontium à l'analyse ($\%_{analyse}$) et le

pourcentage ajouté qui peut être calculé comme la somme des ajouts de métaux pur ($\sum (M_{Bloc/Baril} + M_{Plaques/Rondelles})$) divisé par la masse du ferroalliage dans le creuset avant immersion des métaux réactifs ($M_{Calculée}$).

$$\%_{T.R.} = \frac{\%_{analyse}}{\left[\frac{\sum (M_{Bloc/Baril} + M_{Plaques/Rondelles})}{M_{Calculée}} \right]} \quad (1.1)$$

Pour le deuxième calcul, il existe quelques variations entre le magnésium (équation 1.2) et le strontium (équation 1.3). Cependant, le deuxième mode de calcul du recouvrement a le même but : considérer l'apport provenant de l'utilisation des fins de refroidissement comportant le métal réactif. Les fins de refroidissement sont un mélange des particules fines générées lors du concassage de bon ferroalliage et de tous les ferroalliages hors spectre concassés. Cet apport (M_{Fin}) est ajouté à la masse de métal pur qui est divisé par la masse avant immersion. Ce nouveau pourcentage réel devient alors le dénominateur du calcul du recouvrement d'immersion.

$$\%_{I.Mg.R.} = \frac{\%_{analyse}}{\left[\frac{99\% \left(\sum (M_{Bloc} + M_{Plaques}) \right) + 5\% (M_{Fin})}{M_{Calculée}} \right]} \quad (1.2)$$

$$\%_{I.Sr.R.} = \frac{\%_{analyse}}{\left[\frac{100\%(\sum (M_{Baril} + M_{Rondelles})) + 0,5\%(M_{Fin})}{M_{Calculée}} \right]} \quad (1.3)$$

En 2007, un suivi plus serré a été fait afin de faire état de la situation avant l'étude proposée. La figure 1.7 présente les résultats des campagnes de production de ferrosilicomagnésium (ferroalliage avec ajout de magnésium). L'élaboration de ces ferroalliages se fait par campagne d'une durée de deux à quatre semaines selon les besoins des clients. Les résultats présentés sont les moyennes des deux types de recouvrements de chacune des campagnes. De plus, les moyennes pour l'année 2007 sont présentées par les droites pointillées. Selon ce graphique, la moyenne de recouvrement total est d'environ 90,7% et d'environ 88,0% pour le recouvrement de l'immersion.

La figure 1.8 présente les résultats de production mensuelle de ferrosilicostrotrium (ferroalliage avec ajout de strotrium). Ce type de ferroalliage est produit sur une base plus régulière. Les moyennes des deux recouvrements pour chacun des mois sont représentées par les droites pleines. De plus les deux moyennes pour l'année 2007 sont représentées par les droites pointillées. Selon ce graphique, la moyenne de recouvrement total est d'environ 75,8% et d'environ 75,0% pour le recouvrement de l'immersion. L'écart-type de chaque mois ou campagne est affiché en tant qu'erreur.

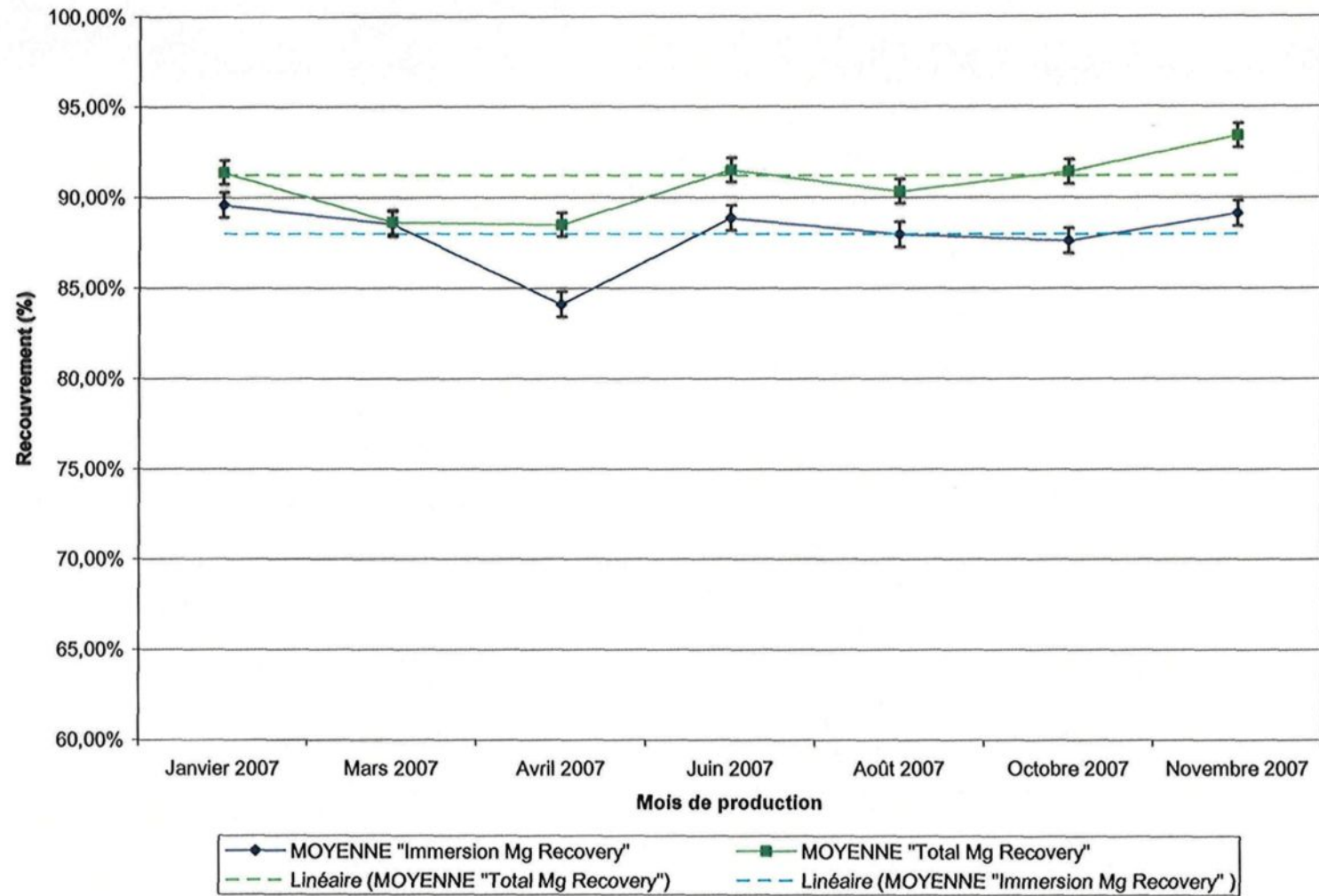


Figure 1.7 : Variation des taux de recouvrement de magnésium en 2007

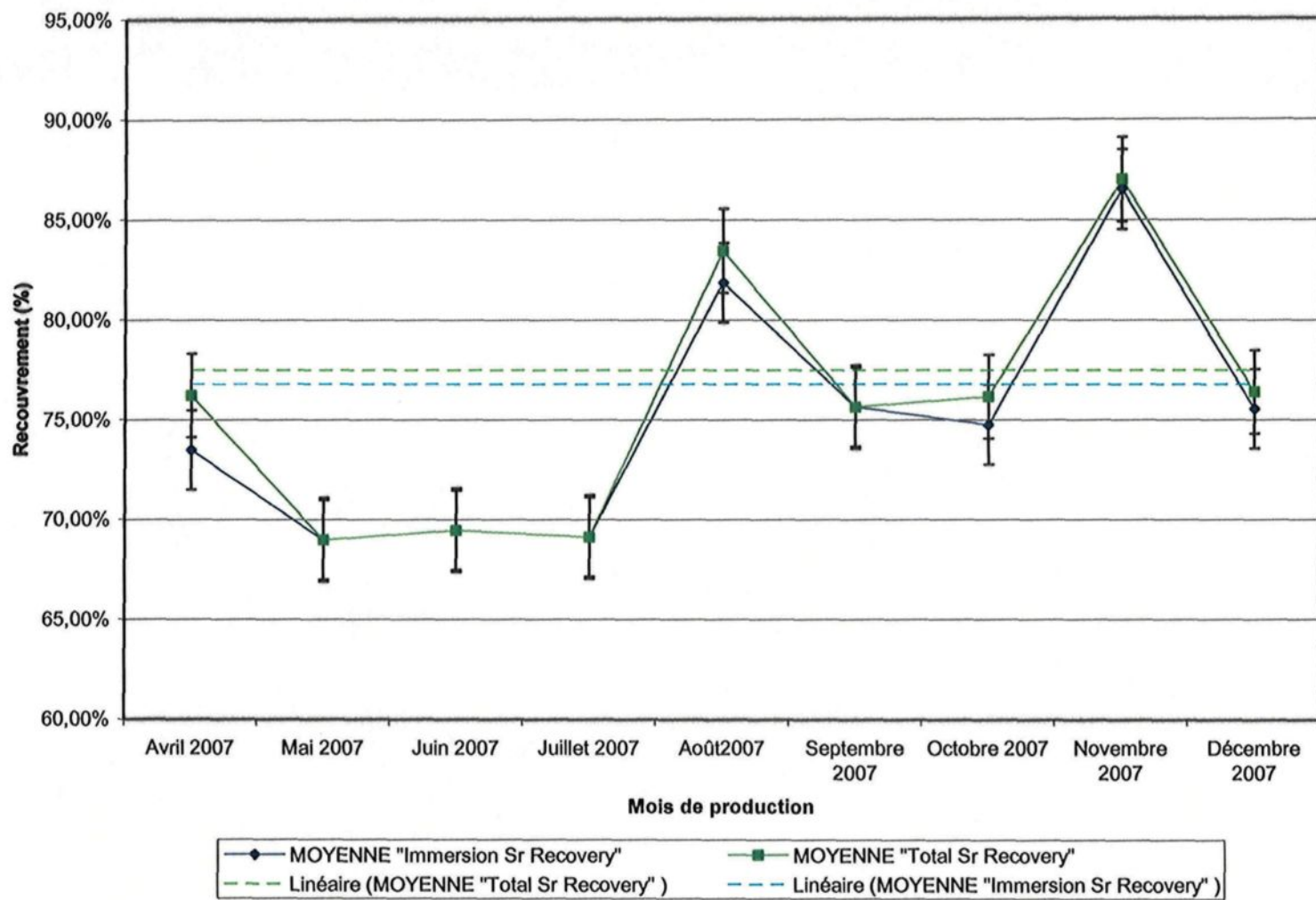


Figure 1.8 : Variation des taux de recouvrement de strontium en 2007

1.6 BUT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL PROPOSÉ

Le but principal de cette recherche est d'identifier les phénomènes de déperdition dans le procédé d'élaboration des ferroalliages utilisant le magnésium et le strontium. Selon les étapes connues du procédé d'élaboration, différentes études permettront d'identifier l'impact de plusieurs facteurs comme la dureté des phases, la chimie de la scorie ou même la chimie du ferrosilicium. Une fois l'impact des phénomènes identifié, il sera possible de classer ceux-ci par importance. Parmi les phénomènes majeurs, quelques évaluations approfondies pourront apporter des pistes de solutions pour d'éventuelle optimisation.

Pour assurer une corrélation entre la production d'Elkem Métal Canada et celles faites ailleurs dans le monde, l'identification des phases est une étape primordiale. Par la suite, l'étude de la scorie et de la chimie du ferrosilicium représentera la partie coulée du four. Tous les paramètres d'immersion ainsi que les méthodes utilisées feront l'objet du deuxième bloc d'étude. Troisièmement, un suivi des particularités de la coulée en couche mince pourra apporter plusieurs réponses. Finalement, le concassage du produit sera analysé afin de connaître l'impact que peut avoir l'équipement du sous-contractant sur la teneur finale en métal réactif.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

La revue de littérature est l'endroit idéal pour présenter les travaux antérieurs fait à ce sujet. Ceci permet également de tisser différents liens entre plusieurs théories et les phénomènes rencontrés en entreprise. Dans le cadre de cette recherche, le magnésium, le strontium, le ferrosilicium, la scorie et l'immersion ont été ciblées comme des éléments clefs. Les effets du magnésium ou du strontium, lorsque immergé dans un autre métal ou encore l'effet de la scorie présente lors de l'élaboration de différents alliages sont présentés dans les prochaines sections.

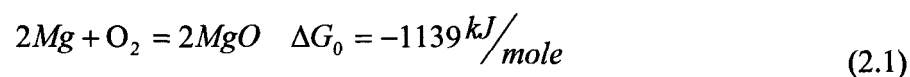
2.1 LE FERROSILICIUM

Depuis début 2004, l'usine d'Elkem Métal basée à Chicoutimi, produit du ferrosilicium auquel du magnésium est ajouté. Ces nouveaux alliages sont appréciés par les fabricants de fontes car ils permettent un meilleur contrôle de la nodularisation du graphite. À Chicoutimi, le ferrosilicium servant à l'obtention des deux types de ferroalliage provient de matières premières ayant été transformées dans un four électrique à trois électrodes. Les matières premières utilisées sont le quartz, le charbon, la ferraille de type calamine ou de type rebut de coupe d'acier, les copeaux de bois et la pierre calcaire. Ces matières ne sont pas entièrement faites de fer, silicium et calcium et elles comportent également des traces

de phosphore, aluminium, manganèse, chrome, soufre et carbone. Elkem Métal suit la composition du ferrosilicium sortant du four grâce à l'analyse de l'échantillon pris dans un moule de graphite lors de la coulée.

2.2 LE MAGNÉSIUM

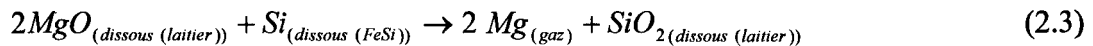
Le magnésium est un élément métallique de faible densité ($\rho = 1178 \text{ kg/m}^3$). À une température de 450°C , une mince couche d'oxyde de magnésium se forme à sa surface ce qui protège le métal de base. Toutefois au delà de 475°C , cette couche fissure, permet l'infiltration d'air donc d'oxygène, ce qui génère plus d'oxyde de magnésium qui fissure à son tour et ainsi de suite. Pour les températures supérieures au point de fusion, il est possible d'observer une vive combustion. P. Enghag [1] a décrit l'équation générale d'oxydation du magnésium et a pu déterminer la variation d'énergie libre standard de Gibbs (ΔG_0) qui y est associée. Celle-ci est présentée à l'équation 2.1. Les différentes énergies libres de Gibbs de plusieurs réactions d'oxydation se retrouvent dans le diagramme d'Ellingham, présenté en annexe 1, figure A.1. Ce diagramme permet de comparer les différentes réactions d'oxydation des métaux et ce à différentes températures. Le potentiel d'oxydation représente l'énergie nécessaire ou l'énergie qui sera produite lors de la réaction d'oxydation.



Le magnésium peut s'obtenir par le procédé Pidgeon, amplement présenté par Bréchet et al. [2]. La réaction entre la dolomie ($MgOCaO_s$) et le ferrosilicium ($Si(Fe)_s$) à 1200 °C, génère du magnésium gazeux et du silicate de calcium (Ca_2SiO_4). Il n'y a que le silicium du ferrosilicium qui soit réactif dans l'équation 2.2.



Toujours selon Bréchet et al. [2], un autre procédé peut être utilisé. Le procédé Magnetherm, utilisant l'équation 2.3, se fait à haute température, de 1550 à 1650 °C, dans le four sous vide partiel où l'oxyde de magnésium, MgO, réagit avec le silicium du FeSi pour former du magnésium gazeux et du SiO_2 .



Tel que cité par Albert et Colombié [3], « la cinétique d'oxydation est fortement influencé par la présence d'humidité dans l'air et de certains éléments d'alliage dans le métal ». De plus, c'est à partir de 70°C que le magnésium décompose l'eau, d'autant plus vite que la température est élevée. Ce phénomène est très inquiétant car l'eau se décompose en oxygène, qui réagit facilement avec le magnésium, et en hydrogène. Les températures d'immersion industrielles actuelles sont de l'ordre de 1500 °C, et à cette température l'hydrogène est très explosif. Sans être en contact avec de l'eau, les fines poudres de magnésium s'incendient aisément a rapporté Callister, Jr. [4].

Selon différents diagrammes de phases à l'équilibre provenant de différentes littératures regroupées dans le logiciel FactSage™ [5] de l'École Polytechnique de Montréal, le magnésium, bien que peu soluble dans le silicium, forme un composé Mg_2Si lorsqu'il est en faible teneur dans le silicium. Le tout est présenté à la figure 2.1.

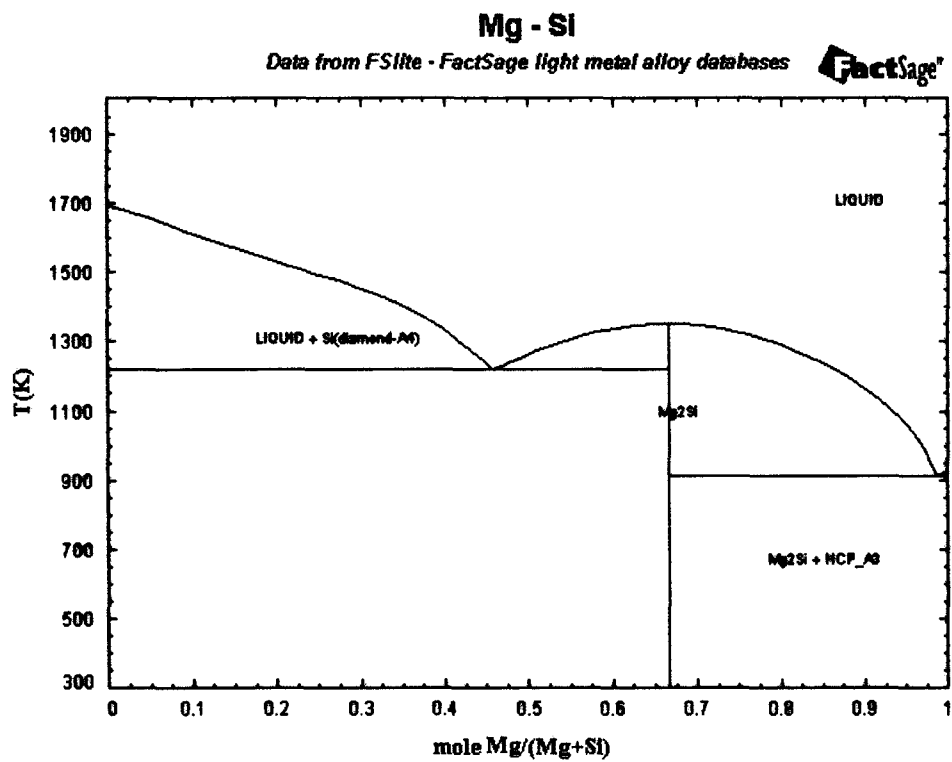


Figure 2.1 : Diagramme de phases à l'équilibre entre le magnésium et le silicium (selon FactSage™ [5])

Les industries œuvrant dans la production d'alliage de magnésium utilisent des gaz tels que le SF₆ et le CO₂ [6] afin de limiter, voir éliminer les pertes de magnésium liquide par oxydation, à des températures au alentour de 800°C, lors l'ajout des éléments d'alliage. Pour s'assurer d'avoir un alliage de magnésium résistant à l'oxydation, l'effet du cérium et de l'aluminium a grandement été étudié par Li et al. [7] qui ont également utilisé le SF₆ comme gaz protecteur. Les résultats démontrent que l'oxyde de cérium, Ce₂O₃ forme un oxyde compact, qui contrairement à l'oxyde de magnésium ne laisse aucunement passer d'oxygène à haute température. Toutefois, un taux élevé de cérium combiné à la présence d'aluminium génère une phase Al₁₁Ce₃ qui diminue l'efficacité de l'oxyde de cérium. Lors des essais menés par Kawakami et al. [8], l'utilisation d'argon de haute pureté a permis aux alliages de magnésium liquide d'être peu oxydés malgré leur longue période sous forme liquide. D'autres, comme Argyropoulos et al. [9] ont utilisés un gaz composé de 99,5% CO₂ et 0,5% SF₆ a un débit de 1,5 à 2 ml/min pendant la fusion et la solidification de leur alliage de magnésium. Lors de l'immersion du manganèse dans le magnésium, le débit augmentait à 4 ml/min. La majorité de ces applications sont utilisées lorsque le magnésium ou l'alliage de magnésium est libre de toute scorie, bref en contact direct avec l'air libre si non protégé.

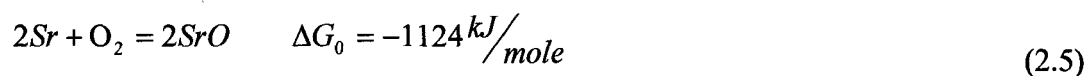
Il a été démontré par Hidvégi et al. [10] que le taux de magnésium diminue dans un échantillon lors d'un traitement thermique de mise en solution. Cette perte a été identifiée comme provenant d'une évaporation, (voir équation 2.4), où la variation de concentration de magnésium dans le temps (dc/dt) est fonction de la différence entre la concentration de

Mg de la pièce (c) et de la concentration à l'équilibre (c_∞) multipliée par une constante. Ce taux n'est pas affecté par la couche de MgO produite.

$$\frac{dc}{dt} = M(c - c_\infty) \quad (2.4)$$

2.3 LE STRONTIUM

Le strontium est un élément métallique très réactif mais qui a une densité plus élevée que le magnésium, soit $\rho = 2540 \text{ kg/m}^3$. Il forme une couche d'oxyde jaunâtre, sous forme de SrO, lorsqu'il entre en contact avec l'air. En présence d'une source de chaleur, lorsqu'il se forme de fines particules, il s'enflamme spontanément. Tout comme le calcium, il réagit fortement avec l'eau. Encore une fois, différents diagrammes de phases à l'équilibre provenant de différentes littératures regroupées dans le logiciel FactSageTM [5] de l'École Polytechnique de Montréal, permettent d'affirmer qu'à faible teneur en strontium, les phases en présence sont du silicium avec strontium en insertion ainsi que la phase SrSi₂, le tout présenté à la figure 2.2. En ce qui concerne la variation d'énergie libre standard de Gibbs (ΔG_0) et l'équation d'oxydation de deux éléments strontium pour un dioxyde, l'encyclopédie des éléments [1] et Nakahata et al. [11] affirment qu'ils se décrivent comme :



Avant de procéder à différents essais d'ajout dans l'aluminium, Flores et al. [12] soulignent que le strontium est un métal réactif ce qui explique les difficultés et les coûts de production. Comme présenté à la figure 2.3, le strontium est normalement injecté à hautes températures sous vacuum directement dans le bain d'aluminium liquide.

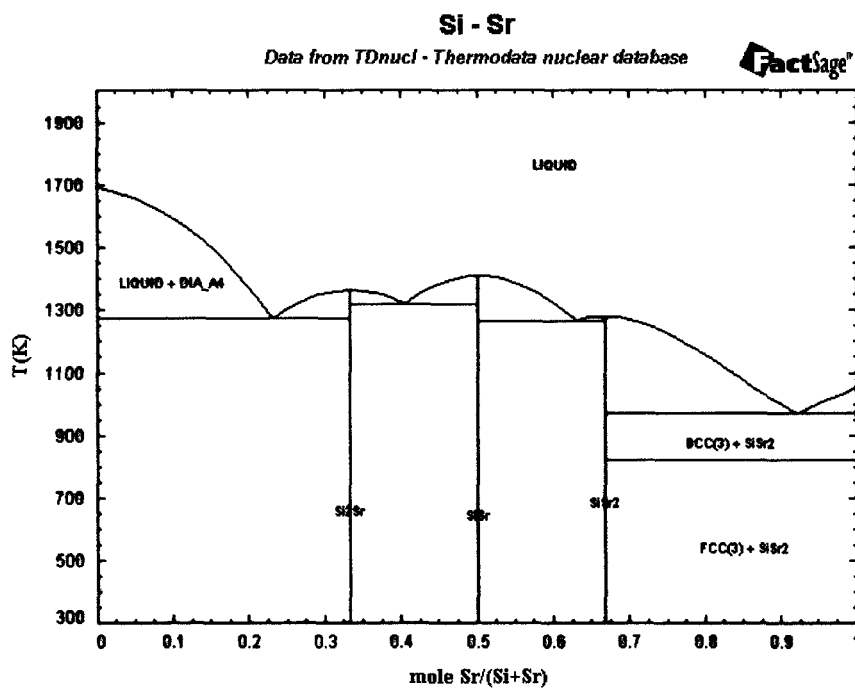


Figure 2.2 : Diagramme de phases à l'équilibre entre le strontium et le silicium (selon FactSageTM [5])

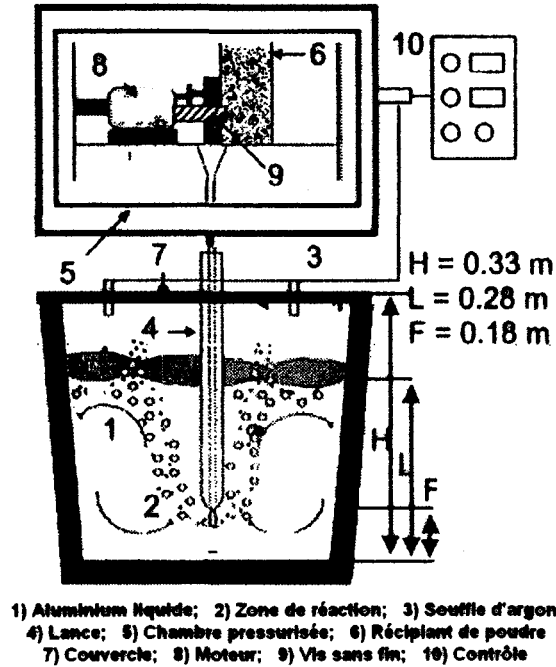


Figure 2.3 : Schéma de l'injection des poudres de strontium (selon Flores et al. [12])

2.4 LA SCORIE

Chez Elkem Métal la scorie est constituée de matériel n'ayant pas réagi dans le four et de différents oxydes créés par l'ajout de boulettes d'oxyde de fer servant à l'affinage. Une certaine quantité des additifs réagit également avec l'oxygène de l'air lors de leur dissolution et ceci complète la composition de la scorie. Ayant une densité plus faible que tous les ferroalliages élaborés chez Elkem, cette scorie est toujours flottante.

Selon un article de Frías et al. [13], les rebuts de production de ferroalliage sont généralement formés dans l'ordre suivant : SiO_2 , CaO , MnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et finalement TiO_2 . L'étude de Jahanshahi et al. [14], concernant la dynamique moléculaire de la scorie, a conclut que l'interface entre la scorie et l'oxyde de magnésium avait tendance à être riche en atome de magnésium.

2.5 LE SILICIUM

Tous les ferroalliages destinés à l'immersion du magnésium ont un pourcentage de silicium avoisinant les 48%. Un seul type de ferroalliage avec strontium comporte également une teneur d'environ 48% de silicium. Les trois autres types de ferrosilicostrontium doivent présenter un taux de 73% avant immersion. Il a été démontré par White [15], membre du comité de recherche du « Ductile Iron Society », que le silicium est le principal élément qui stabilise le magnésium en formant le composé mentionné plus haut soit le Mg_2Si . Le silicium forme également des composés plus complexes présentés comme étant du CaSiMg mais prenant la forme de CaSiMg , CaSiMgFe , CaSiMgAl et CeSiMg . De plus, le composé Mg_2Si est stable à l'état solide et son point de fusion se situe à 1080°C rapportent Haowei et al. dans un article [16]. Les travaux de Milekhine et al. [17], ont démontrés que les trois phases principales du ferrosilicomagnésium sont le FeSi , le $\alpha\text{-FeSi}_2$ et Mg_2Si confirmant les précédentes découvertes. Cette étude a servi à déterminer les propriétés mécaniques de ces phases pour éviter la grande production de particules fines lors du concassage. Ce même article scientifique mentionne que l'oxydation du magnésium

peut être évitée par l'utilisation d'un mélange de sel composé de $MgCl_2$, $NaCl$, $CaCl_2$ et KCl . L'article ne mentionne aucun autre détail.

La chimie du ferrosilicium, analysée mathématiquement par plan de criblage grâce au logiciel « Statgraphics Centurion XV » [18], a un impact sur le recouvrement de magnésium ou strontium. Malgré la faible intensité d'impact, une teneur plus élevée en silicium permet un meilleur recouvrement chimique de magnésium ou strontium. Par contre, l'ajout de terres rares influence négativement ce recouvrement. Finalement, la présence accrue de calcium et d'aluminium est bénéfique pour le magnésium et le strontium.

2.6 LA TENSION DE VAPEUR

La tension de vapeur, aussi nommée pression de vapeur, permet un équilibre entre la phase gazeuse d'un élément et la phase liquide ou solide de ce même élément. Cette pression est principalement fonction de la température. Sachant que les deux métaux réactifs étudiés ont de faibles tensions de vapeur à haute température, que l'immersion du magnésium lors de la production de ferrosilicomagnésium se fait normalement au alentour de $1500\text{ }^{\circ}C$ et que l'immersion du strontium s'effectue à environ $1400\text{ }^{\circ}C$, il est fort probable que les deux métaux auront une tendance à se volatiliser.

2.7 LES PRODUITS FERROSILICOMAGNÉSIUM ET FERROSILICOSTRONTIUM

Les recherches de Hartung et Olsen [19], démontrent que le magnésium est souvent utilisé pour débarrasser les fontes de l'oxygène et du soufre. Toujours dans l'utilisation des ferrosilicomagnésium dans les fontes, ils ajoutent que la température d'utilisation devrait être la plus basse possible pour éviter de violentes réactions et une vaporisation inutile du magnésium menant à un recouvrement très faible. Finalement, les deux auteurs suggèrent un délai le plus court possible entre l'addition de magnésium et la coulée pour éviter son oxydation.

L'information contenue dans l'article d'Erko et Litvinenko [20], mentionne que l'incorporation du magnésium se faisait normalement sous vide. Dans le passé, les oxydes de terres rares, RE, étaient ajoutés au ferrosilicium liquide par jet d'air et le taux de recouvrement de ces terres rares était directement relié au taux de silicium présent. Leur analyse a prouvé que le taux de recouvrement était également relié au pourcentage d'oxygène présent dans le jet d'air utilisé. De plus, le recouvrement des terres rares est directement proportionnel à la profondeur d'immersion. Le même article scientifique [20] défend que le barbotage intensif, servant à l'homogénéisation après l'immersion du magnésium, combiné à la surface découverte du ferroalliage provoque une volatilisation importante du magnésium.

Après l'essai de différentes sources de magnésium, il a été démontré que la scorie générée par le four des utilisateurs des produits ferrosilicomagnésium fait descendre le recouvrement de magnésium [21]. De plus, il est clairement mentionné qu'un refroidissement plus rapide entraîne la formation d'une structure cristalline plus fine, plus homogène et procure moins de ségrégation [15]. Deux images des phases en présence dans le ferrosilicomagnésium sont présentées à la figure 2.4. Les différentes structures, tailles et distribution des phases, peuvent être expliquées par la méthode de coulée reliée à chacune des images. Celle nommée « THIN SLAB » est en fait une coulée en couche mince qui refroidi rapidement et qui fige la structure des phases en place. La « THICK SLAB » pourrait être traduite par coulée en couche épaisse. Cette coulée prend beaucoup plus de temps à refroidir que la précédente vu son épaisseur et ce pour des conditions identiques. Cette conservation de la chaleur / énergie, permet au grain / phase, de prendre beaucoup plus d'expansion.



Figure 2.4 : Phases présentes dans le ferrosilicomagnésium selon deux coulées [15]

Lors de différentes expérimentations, El-Faramawy et al. [22] ont fait des essais de protection du magnésium sans toutefois obtenir de meilleur résultat de recouvrement que ceux actuellement obtenu par Elkem Métal Canada. L'ajout d'une cage en acier percé de plusieurs trous recouvrant les lingots de magnésium avait pour but de protéger le magnésium. Il est également intéressant de noter que l'utilisation de fluorspar, fluorure de calcium, empêche la volatilisation du silicium lors de la fusion du ferrosilicium. Dans cette étude, le meilleur résultat obtenu provient d'une expérimentation utilisant de fines poudres de FeSi et du « water glass », ou silicate de sodium, Na_2SiO_3 , comme agent liant. Selon les analyses de Jarry et Richet [23], la viscosité est le paramètre le plus important à contrôler pour garantir un bon transfert massique des silicates du produit appliqué vers le matériel à recouvrir. Les silicates les plus utilisés sont composés de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

En ce qui concerne les composés ferrosilicostrotrium, ils sont plus souvent utilisés comme agent inoculant tout en gardant des propriétés désoxydantes. Les principales sources d'informations disponibles, article scientifique, documentation interne ou autres ne fournissent pas plus de renseignements. Par contre, il est connu que le principe d'ajout de strontium n'est pas toujours l'immersion. Dans plusieurs entreprises européennes, les barils de strontium sont déposés dans le fond d'une poche de coulée vide mais chaude. Par la suite, le ferrosilicium sortant de l'affinage est transvidé dans cette poche contenant les barils. Ainsi, aucune scorie n'est transvidée et les barils sont totalement immergés avant de commencer à réagir. Avec ce type de procédure, les différents recouvrements du strontium peuvent atteindre 85-90%, et ce, selon d'autres usine d'Elkem Métal. Beaucoup d'autres

domaines de la métallurgie utilisent le strontium ou le magnésium tel que les aciéries, fonderies et alumineries. Les producteurs d'acier utilisent en grande partie les ferroalliages produits par des compagnies comme Elkem. Les sources d'informations sont, par le fait même, communes.

Dans la production d'alliage avec strontium, l'obtention de très faible recouvrement de strontium lors de différents essais est provoquée par la présence accrue d'oxygène et d'azote puisque le strontium a un haut taux de liaison avec ces gaz [20]. Pour éliminer ce phénomène, l'utilisation d'argon est fortement suggérée.

Dans la production d'acier, de fonte ductile et fonte grise, la source de magnésium, strontium et silicium est souvent les produits à l'étude dans cette recherche. Différentes propriétés sont recherchées selon l'apport d'élément chimique différent de chaque produit.

Les ferroalliages ont d'importants effets sur les fontes. Ces effets sont présentés aux sections suivantes aux points 2.7.1 et 2.7.2. Toutes les informations présentées dans ces sections sont tirées des références de Lexikon [24].

2.7.1 Effet des ferroalliages dans les fontes grises

Le silicium améliore la coulabilité et augmente la résistance mécanique des phases ferrite. Toutefois, les taux élevés de silicium diminuent cette même résistance.

Les éléments magnésium, cérium, lanthane, praséodyme et néodyme, bref le magnésium et les terres rares, ne sont habituellement pas utilisés dans ce type de fonte. Si les terres rares sont utilisées, elles peuvent avoir un effet d'inoculant.

L'aluminium sert à inoculer et se combine à l'azote pour éliminer les effets gazeux de celui-ci. Tout comme dans la production des alliages d'aluminium, l'hydrogène est un problème important car il y a de forte variation de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température. Plus l'utilisation d'aluminium est élevée, plus l'hydrogène présent dans l'aluminium et peut créer l'apparition de porosités dans la fonte. De plus, l'aluminium peut engendrer des complications de génération de scorie.

Le zircon a un impact positif sur la nucléation du graphite, aide au raffinement des structures graphitiques et peut aider à éliminer l'azote. En trop grande quantité, il peut créer du graphite interdendritique.

Finalement, le calcium assure le maintien des bonnes propriétés mécaniques tout en aidant à la nucléation du graphite. Toutefois, le calcium étant un métal très réactif, il génère de la scorie pouvant créer différents problèmes.

2.7.2 Effet des ferroalliages dans les fontes ductiles

Le silicium a les mêmes effets sur les deux types de fontes, grises ou ductiles, en plus d'améliorer les propriétés à hautes températures pour les fontes ductiles. En augmentant les taux de silicium la transition ductile-fragile change et la résilience diminue. De plus, le taux de silicium et de carbone doit être ajusté de manière à éviter la flottaison du carbone et la génération de scorie.

Le magnésium, élément le plus important dans la fabrication de fonte ductile, s'allie au soufre et à l'oxygène pour éliminer ces éléments. Il modifie la croissance du graphite pour obtenir des nodules plutôt que des lamelles. Un taux trop élevé de magnésium, comparativement au soufre, peut entraîner la création de carbure et de porosité dans la fonte.

Les terres rares, supportent les effets du magnésium et permettent la neutralisation des éléments tels que le plomb, arsenic, titane et l'étain. À de trop grande concentration, elles peuvent également créer des carbures ou des graphites morcelés.

L'aluminium aide la nucléation du graphite et la formation de phase ferrite. Toutefois, l'hydrogène qui est enfermé dans l'aluminium peut créer des piqûres. De plus, à taux élevé des problèmes liés à la scorie peuvent apparaître.

Le zircon a pour but d'aider la nucléation du graphite et de se lier à l'azote pour l'éliminer. Toutefois, trop de zircon entraîne une modification des graphites en forme plus compacte.

Finalement, le calcium assure le maintien de la bonne structure métallographique tout en aidant à la nucléation du graphite. Un taux trop élevé de calcium génère de la scorie pouvant créer différents problèmes.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE ET PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

3.1 MÉTHODOLOGIE

Selon les différentes étapes d'élaboration du ferrosilicium, plusieurs études peuvent être effectuées afin de déterminer l'importance des variables tout au long du processus d'élaboration du ferrosilicium. Pour assurer une corrélation entre la production faite à l'usine de Chicoutimi et les études expérimentales antérieures, retrouvées dans différents articles scientifiques, il est important d'identifier la métallographie des ferroalliages. Celle-ci pourrait également aider à mieux comprendre les phénomènes en cause lors du concassage. Comme les métaux réactifs sont soumis aux lois de la thermochimie, la composition du ferrosilicium peut jouer un rôle important sur le recouvrement. Un suivi particulier devra être fait afin de déterminer la corrélation entre le recouvrement et les différents éléments présents avant l'immersion. Par ailleurs, la scorie, autant sa quantité que sa composition, peut jouer un rôle sur le recouvrement des métaux réactifs. Différents essais doivent être réalisés pour déterminer ce rôle. De plus, les facteurs telles que le taux d'humidité, la température du ferrosilicium et la vitesse d'immersion peuvent influencer l'immersion. La température du métal réactif immergé est un facteur qui n'a pas été analysé. L'analyse de différentes coulées d'un même ferroalliage pourrait fournir une évaluation claire des effets des facteurs énumérés ci-dessus.

Toutes les opérations post immersion peuvent influencer le taux de recouvrement final car leur durée détermine le temps pour lequel le magnésium ou strontium réagit avec l'oxygène présent dans les différents oxydes de la scorie. Puisque le temps de brassage est ajusté manuellement et que la manipulation du ferroalliage est effectuée par un humain, il est statué que ces facteurs ne sont pas majeurs et sont dit contrôlés.

Il est évident que le métal qui est déversé sur le « chemin ou chute de coulée » est en contact direct avec le matériel qui compose cette chute et l'air ambiant. Il y a donc une possibilité accrue de réaction entre le magnésium/strontium et l'oxygène. La composition de cette chute n'est pas un facteur déterminant puisque celle-ci se consomme avec le temps du à l'érosion par le ferroalliage à haute température. Le nettoyage à l'aide d'un marteau-piqueur peut également être une cause de cette usure. Il est également à noter que les accumulations de ferroalliages sur les parois de la chute sont plus souvent dues aux éclaboussures de métal qui refroidissent plus facilement. En s'assurant d'un suivi avant et après coulée, il est possible de déterminer l'impact des réactions d'oxydations par l'atmosphère non contrôlée. Advenant un effet important sur l'appauvrissement, une analyse des poussières et ou des gaz générés devrait permettre de confirmer cet impact.

La dureté des particules de magnésium/strontium et la taille de celles-ci, formées lors du refroidissement dans le ferrosilicium, sont deux facteurs qui peuvent entraîner une plus grande concentration de magnésium/strontium dans les fines particules générées. L'analyse de la chimie des différentes granulométries permettra de valider cette hypothèse.

3.2 DESCRIPTION DE LA PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Pour atteindre les objectifs visés par ce travail et pour évaluer les différentes sources de déperdition, plusieurs analyses ont été effectuées. Cette section présente les principales expérimentations réalisées et les procédures expérimentales utilisées. Les propriétés des différents équipements, consommables et produits externes utilisés lors de cette recherche sont présentés dans les tableaux 3.1, 3.2 et 3.3. Ceux-ci apparaîtront dans la description de la procédure expérimentale qui suivra.

Tableau 3.1 : Appareils utilisés lors des différentes expérimentations

#	Nom de l'appareil	Compagnie	Modèle	# de série
1	Machine d'enrobage	Struers	Prontopress-2	AA41005
2	Microscope optique	Olympus	PMG 3 CBD	40808
3	Machine à polir	Struers / Abramin	3946130	3941550
4	Rayon-X	Rigaku	Simultix 12	DR34022
5	Presseur à pastille	Herzog	HTTP 40	1-262-639
6	Pulvérisateur	Moteurs électriques, mécanique, métallisation	CBL	
7	Balance	Mettler	AE200-S	H56264
8	Concasseur	Compagnie inconnue	À mâchoires et à rouleaux	Inconnu
9	Lecteur de température	Metallurgical Product Co.	READOMAX IV	71246
10	Balance du pont-roulant	Rice Lake Weighing Systems	520	Digital weigh indicator
11	Viscosimètre	Brookfield Digital Viscometer	DV-I	08429
12	Sputter coatter	Palaron Range	SC7640	95638-13
13	MEB	Jeol (JSM-6480LV)	7573	A4080-5350-TV2-2631
14	Machine de microdureté	Digital Type Micro Hardness Tester	TP- μ A-A (777)	#UQAC : 056260

Tableau 3.2 : Consommables utilisés lors des différentes expérimentations

# du consommable	Nom du consommable	Compagnie	Modèle	Utilisation
1	Fibro-cellulose	Watman	CF11	Liant à pastilles
2	Échantillonneur en sable	HERAEUS Electro-Nite	SaF	Échantillonneur de produit fini
3	Thermocouple jetable	HERAEUS Electro-Nite	Positherm	Lecture de température
4	Agent de protection	Pyrotek	ET-250	Protection des moules (C.C.M.)
5	Agent de protection	Pyrotek	ET-200	Protection des moules (C.C.M.)
6	Poudre pour le moulage	Aramet	Diallyl Phthalale	Enrobage d'échantillon
7	Pastille pour le moulage	Aramet	Bacalite	Enrobage d'échantillon
8	Standard de viscosité	CANNON Instrument Company	RT1000	Standardisation du viscosimètre
9	Standard de viscosité	CANNON Instrument Company	RT500	Standardisation du viscosimètre

Tableau 3.3 : Propriétés des silicates disponibles

# du produit	Nom du produit	Nom d'usage	Compagnie	Qualitatif de la viscosité
1	N	Silicate de sodium	Pyrotek	Faible
2	Star	Silicate de sodium	Pyrotek	Médiane
3	RU	Silicate de sodium	Pyrotek	Médiane-haute
4	PEZ-400	Silicate de potassium avec zircon en suspension	Pyrotek	Médiane-haute

3.2.1 Méthode de sélection des échantillons et préparation pour l'analyse optique des phases

La littérature disponible identifie clairement les phases apparaissant dans un échantillon de ferrosilicomagnésium avec terres rares. Afin de permettre une bonne identification des phases présentes dans les échantillons analysés dans ce travail, un tel échantillon de ferrosilicomagnésium a été choisi. Dans le cas du ferrosilicostrontium, n'ayant pu trouver aucune référence dans la littérature présentant clairement les différentes phases pouvant être rencontrées, un échantillon provenant du ferroalliage comportant un taux élevé de strontium a été sélectionné pour faciliter l'identification des phases contenant cet élément. Les échantillons servant aux analyses métallographiques proviennent tous des baies d'expédition de produit fini. Le matériel est alors à la température de la pièce et il est plus facile de sélectionner un gros morceau ayant déjà une face plane. Avec une telle sélection, il est plus facile d'obtenir une surface polie miroir lors des étapes subséquentes de préparation pour les observations au microscope optique. De plus, ce type d'échantillon peut facilement être cassé en deux afin de connaître la chimie exacte du matériel en question au centre de l'échantillon.

Une fois l'analyse optique des phases réalisées, les échantillons ont été préservés dans une boîte dans lequel aucune humidité n'était présente (présence d'un agent déshumidifiant). Pour analyser les mêmes échantillons à l'aide d'un

microscope électronique à balayage (MEB) et valider les phases présentes, les deux spécimens ont dus être recouverts d'une couche d'or pour rendre la surface conductrice et éviter l'accumulation des charges lors de l'analyse (la base du ferroalliage est le silicium, non conducteur). À l'aide du « Sputter Coater Palaron Range », appareil 12 du tableau 3.1, une fine couche d'or est déposée sur la surface des échantillons. La procédure suivie est courante et consiste à créer un vide partiel, sous $4 \cdot 10^{-1}$ Pa, et appliquer la couche protectrice. Dans le cas des deux ferroalliages, ils ont été recouverts en même temps et maintenus sous vide pour une période de 100 secondes. Par la suite, une aspiration a permis d'éliminer toute particule non attachée.

Chacun des échantillons a été placé l'un après l'autre sous le MEB. Selon la « working distance », distance entre le canon et l'échantillon, le facteur de grossissement et la luminosité, il était possible d'ajuster la taille et la vision des phases. Pour l'indentification des éléments dans les phases, un spectromètre à dispersion d'énergie (« Energy Dispersive Spectrometer, EDS) installé sur le MEB a été utilisé. La composition chimique des phases a ainsi été identifiée à l'aide de deux analyses effectuées à deux endroits distincts sur chacune des phases ciblées.

Puisque les échantillons sont recouverts d'une couche d'or, cet élément doit être négligé lors de l'analyse. Le carbone doit également être éliminé des listes d'analyse puisqu'il provient en partie de l'huile servant au refroidissement de l'appareil mais surtout des résidus du disque à diamant utilisé pour le polissage, le diamant étant constitué de carbone.

Afin de pouvoir réaliser des analyses en microscopie optique sur les échantillons prélevés, différentes étapes de préparation ont du être réalisées. Premièrement, chaque échantillon a été serti dans une pastille de bacalite. Lors du sertissage, les échantillons sont placés de manière à ce que leur face plane soit directement sur le piston de la machine d'enrobage, puis recouvert de poudre de diallyl phthalate, avant d'ajouter une pastille de bacalite sur le dessus. Ensuite, la température de chauffage, la pression et la durée de pastillage sont ajustés pour produire un enrobage adéquat. Les échantillons ainsi formés par la machine d'enrobage Struers ont ensuite été polis avec un disque à poudre de diamant jusqu'à l'obtention d'une surface dite miroir. Aucune attaque chimique n'a été faite.

3.2.2 Les analyses chimiques

Pour toutes les analyses chimiques d'échantillon, il s'agit de la même procédure. En effet, à quelques différences près, Elkem procède de manière constante et efficace. Les différentes manipulations effectuées pour l'obtention des résultats sont les suivantes :

1. Cueillette de l'échantillon (dans un moule de graphite, par immersion d'une moule de sable ou par sélection manuelle);
2. Élimination de la scorie, si cela est requis, par le technicien du laboratoire via un test visuel. Élimination du bon ferrosilicium dans le cas des tests de scorie;
3. Concassage primaire de tout l'échantillon dans le concasseur (appareil numéro 8 du tableau 3.1). Malheureusement l'âge de l'appareil et les conditions dans lequel il se trouve, ont effacés toutes les informations autrefois disponibles. La durée du concassage est reliée au temps que prendra l'échantillon à passer entre les mâchoires;
4. Concassage secondaire du matériel sortant de l'étape 3 par le concasseur à rouleaux. Le matériel y est ajouté par petite quantité pour optimiser le rendement de l'appareil;
5. Une fois l'obtention de la granulométrie désirée, diamètre moyen des particules de 177 μm soit 80 US MESH, le technicien réserve environ 10 grammes de ce ferrosilicium concassé. Le traitement des scories se termine à cette étape;

6. Le technicien ajoute 1 gramme de fibro-cellulose à 4 grammes de concassé;
7. Le mélange est pulvérisé dans un pulvérisateur (appareil 6 du tableau 3.1). Un échantillon de ferrosilicium le sera pour 60 secondes tandis que les échantillons de ferrosilicomagnésium et ferrosilicostrontium le seront pour 240 secondes;
8. La totalité du matériel pulvérisé est pressée à 240 kN représentant une pression de 32 kPa pendant 30 secondes;
9. Tous les échantillons sont analysés sur la machine à rayon-x, le Simultix-12 de Rigaku. Voici les différentes courbes d'évaluation de l'appareil selon le type de pastille insérée : les pastilles de ferrosilicium sont analysées sur la courbe 50L ou 75L dépendamment de leur teneur en silicium, 50% ou 75%; les pastilles de ferrosilicostrontium le sont sur la courbe 75R du même appareil, sauf celui comportant 50% de silicium utilisant la courbe 50R ; finalement tous les ferrosilicomagnésium sont analysés sur la courbe FSM. Ces courbes sont testées à chaque semaine afin de valider leur calibration par différents standards. Toutes ces courbes, 50L, 75L, 50R, 75R et FSM sont des courbes de calibration servant à déterminer la teneur en élément par rapport à l'intensité lue.

3.2.3 La chimie de la scorie

Dans le procédé d'Elkem Métal, la scorie demeure sur le dessus du ferrosilicium tout au long du procédé et ce n'est qu'après la coulée du produit fini que celle-ci est grattée par un râteau mécanique. Cette scorie grattée tombe dans une baie qui est régulièrement vidée. Afin d'identifier la chimie de la scorie, une cinquantaine d'échantillons de scorie provenant de ferrosilicomagnésium et de ferrosilicostrontium ont été sélectionnés. Parmi ceux-ci, seul un certain nombre a été gardé pour faire les tests désirés.

Puisque le Simultix-12, appareil 4 du tableau 3.1, d'Elkem Métal n'est pas en mesure de différencier les éléments métalliques des oxydes, des échantillons ont été prélevés et envoyés à deux laboratoires externes pour l'analyse. Deux analyses ont été faites sur neuf échantillons de scorie de ferrosilicomagnésium et six de scorie de ferrosilicostrontium, tous de différentes natures. Tous les échantillons de scorie de ferrosilicomagnésium proviennent de la production lors d'une semaine d'une même période de production. Les scories des ferrosilicostrontium 50% proviennent de la même plage de temps. Toutefois, ceux des ferrosilicostrontium 75% proviennent d'une production subséquente.

Les analyses des deux laboratoires externes ont permis d'identifier la chimie de cette scorie ce que ne pouvait faire le Simultix-12. Le laboratoire géochimie de l'UQAC a procédé à l'analyse des oxydes présents dans l'échantillon en utilisant

le principe de l'activation neutronique. Ce procédé consiste à bombarder l'échantillon par un flux de neutrons, ce qui crée une radioactivité par la capture de neutrons par certains isotopes. L'échantillon étant placé sous un détecteur de rayons gamma, le spectre émis est collecté, amplifié et analysé selon différents logiciels [25].

Le laboratoire « Andrew S. McCreath & Son, Inc. » possède un appareil nommé TC-600 de LECO Corporation et utilise le principe de fusion des gaz inertes [26]. Pour effectuer une analyse, l'échantillon est préalablement pesé et vidé dans un petit creuset de graphite allant dans l'appareil, puis il est chauffé de manière à libérer l'oxygène contenu dans l'échantillon. L'oxygène se combine au carbone pour former du CO ou CO₂ et ces gaz sont mesurés par absorption infrarouge. Par la suite, les gaz sont redirigés au travers un oxyde de terres rares et cuivre chaud, transformant le CO en CO₂. Le CO₂ est par la suite détecté pour calculer la teneur en oxygène qui est rapportée sur la masse de l'échantillon afin d'établir le pourcentage d'oxygène initialement présent dans l'échantillon analysé.

3.2.4 La quantité de scorie

Afin de connaître la quantité réelle de scorie générée, une longue période de production a été suivie. Environ 1340 coulées différentes dont 260 de ferrosilicomagnésium et 380 de ferrosilicostrontium ont fait l'objet de cette

analyse. Le reste des coulées, environ la moitié, représente des produits non couverts dans cette recherche. Il est à noter que la production de nuit n'a pas été suivie. La procédure d'échantillonnage est simple et efficace. Certaines informations sont enregistrées comme le numéro de coulée, le type de ferroalliage, la masse de ferrosilicium provenant du four, M_{Four} , les masses d'additifs ajoutés, M_{Add} , ceci permettant de connaître la masse calculée de ferroalliage, $M_{\text{Calculée}}$. La seule donnée manquante qui nécessite un travail supplémentaire est la mesure de la masse de scorie. Celle-ci est identifiée comme étant la masse restante dans le creuset après la coulée en couche mince, M_{Scorie} . Cette mesure est effectuée à l'aide de la balance du pont roulant. Le ratio entre M_{Scorie} et $M_{\text{Calculée}}$ permet d'identifier la proportion de scorie par rapport au mélange total. L'utilisation de la balance du pont-roulant permet une comparaison puisque c'est cet appareil qui est utilisé pour mesurer M_{Four} . La calibration de cet appareil est suivie par un professionnel qui certifie la totalité des balances d'Elkem Métal.

3.2.5 Le concassage des produits à valeur ajoutée

Afin de connaître l'effet du concassage sur la composition finale du ferrosilicium vendu, la production d'un ferroalliage avec magnésium à bas tonnage a été ciblée pour permettre un suivi complet chez le sous-traitant procédant au concassage. À la suite de ce concassage, 15 tonnes de

ferrosilicomagnésium de bonne granulométrie et une tonne de fines particules ont été produites. Un échantillon par sac d'une tonne a été pris.

Le même processus de sélection a permis de suivre l'effet du concassage sur le recouvrement du strontium. Une production à bas tonnage a été ciblée pour permettre un suivi complet. À la suite de ce concassage, 10 tonnes de ferrosilicostrontium de bonne granulométrie ont été produites ainsi qu'une tonne de granulométrie plus faible et 1 tonne de fines particules. Un échantillon par sac d'une tonne a été pris pour effectuer les analyses.

3.2.6 La microdureté des phases

La détermination de la dureté des différentes phases apporte une meilleure compréhension des phénomènes en cause lors du concassage. L'identification de la dureté des différentes phases métalliques et des oxydes présents fournira la principale source d'information relative au concassage et l'effet sur le concassage des deux types de ferroalliages. Pour connaître cette microdureté, les échantillons utilisés pour les analyses sur le microscope optique et le MÉB ont été utilisés. L'appareil utilisé pour mesurer la microdureté permet d'appliquer différentes forces variant de 9,81 N jusqu'à 0,0981 N équivalent à des poids de 1 kg à 10 g. Pour effectuer une mesure de microdureté, la pointe est positionnée sur la face de la phase sélectionnée à l'aide d'un microscope et la force choisie est appliquée, ce

qui permet de réaliser une empreinte. Après chaque empreinte, il est nécessaire de confirmer la validité du test en vérifiant qu'il n'y ait aucune fissure. Une fois l'empreinte validée, la mesure des diagonales de l'empreinte est identifiée à l'aide de l'appareil 14 du tableau 3.1, le « Digital Type Micro Hardness Tester », qui calcule et affiche la microdureté en Vickers, H_V .

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET ANALYSES

Étant donné que cette recherche est en collaboration avec le personnel d'Elkem Métal Canada et que la chimie des produits élaborés à cette usine est couverte du secret industriel, aucune valeur des analyses chimiques des produits ne pourra être présentée. Toutefois, il a été entendu que les résultats peuvent être représentés de manière relative à leur limitation chimique. Les ferroalliages auxquels la compagnie ajoute le magnésium ou le strontium ont toujours une base de fer et de silicium. Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent les différentes particularités des ferroalliages étudiés.

Tableau 4.1 : Éléments chimiques déterminants selon le type de ferrosilicostrontium

Ferrosilicostrontium	Éléments chimiques analysés					
	Calcium	Aluminium	Titane	Chrome	Strontium	Zircon
75% haut strontium	Minimum	Minimum	Minimum	Minimum	Très haute visée	-
75% avec zircon	Minimum	Minimum	Minimum	Minimum	Valeur visée	Valeur visée
75% standard	Minimum	Minimum	Minimum	Minimum	Valeur visée	-
50% standard	Minimum	Minimum	Minimum	Minimum	Valeur visée	-

Tableau 4.2 : Éléments chimiques déterminants selon le type de ferrosilicomagnésium

Ferrosilicomagnésium	Éléments chimiques analysés						
	Calcium	Aluminium	Magnésium	Terres Rares	Cérium	Lanthane	(Ti, Cr, Mn, P, Ba, MgO, S et C)
Basse teneur en aluminium	Valeur visée	Minimum	Valeur visée	Valeur visée	-	-	-
Avec toutes les terres rares	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	-	-	-
Avec cérium et/ou lanthane	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	Minimum	Valeur visée	Valeur visée	-
Standard	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	-	-	-
Avec limitations diverses	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	Valeur visée	-	-	Valeur visée

4.1 ANALYSE DE RÉSULTATS MATHÉMATIQUES OBTENUS PAR UN PLAN DE CRIBLAGE

Les plans de criblages sont conçus pour identifier les facteurs les plus importants affectant une réponse. Afin d'identifier l'impact de la chimie du ferrosilicium, la teneur des éléments chimiques a été utilisée comme facteurs. La réponse utilisée est le recouvrement de magnésium ou de strontium.

4.1.1 Les plans de criblage des ferrosilicomagnésium

Selon une analyse des résultats d'analyse mathématique du logiciel « Statgraphics Centurion XV » [18], différents éléments chimiques peuvent aider ou nuire au meilleur recouvrement de magnésium ou du strontium. Dans la production de ferrosilicomagnésium, il est vrai qu'un taux plus élevé de silicium permet aux deux métaux réactifs de se stabiliser plus facilement. Il est également

exact d'affirmer qu'une teneur plus élevée en terres rares peut nuire à un bon recouvrement car les terres rares se combinent, elles aussi, au silicium pour former un composé stable. Toutefois, l'optimisation du recouvrement par l'augmentation de la teneur en aluminium ou en calcium est un résultat mathématique sans analyse et compréhension de la réponse donnée.

Les données utilisées dans le plan de criblage proviennent d'analyses de ferroalliage après immersion, bref après affinage, ajout des additifs et immersion. Comme décrit précédemment, l'affinage du calcium et de l'aluminium génère une importante partie de la scorie. Donc, un produit ayant une basse teneur en aluminium ou calcium sera très souvent accompagné d'une quantité de scorie plus élevée. En proposant l'utilisation d'une teneur plus élevée en calcium et aluminium, le plan de criblage mathématique propose d'éviter les productions nécessitant plus d'affinage où la quantité de scorie est plus importante. Il est alors possible de considérer que l'ajout de calcium ou d'aluminium n'est pas nécessaire afin d'augmenter le recouvrement.

4.1.2 Les plans de criblage des ferrosilicostrotrium

Dans le cas des ferrosilicostrotrium, les résultats obtenues des travaux de Mme Mélanie Brassard [27] ont démontrées qu'un taux plus élevé en silicium permet au strotrium de se stabiliser plus rapidement lors de production de

ferrosilicostrontium à base de 50%. Pour les ferrosilicostrontium fait à partir de ferrosilicium 75%, ils ne fournissent pas la même réponse. Le silicium contenu est en quantité suffisante pour permettre une création de la phase SrSi_2 . Bref, l'augmentation de silicium reste souhaitable mais l'impact est moins crucial. Dans la majorité des simulations effectuées, il est suggérer d'augmentation la teneur en aluminium pour optimiser le recouvrement des ferrosilicostrontium 75%. Encore une fois, ceci est le résultat mathématique sans analyse et compréhension de la réponse donnée. Le même raisonnement peut être tiré soit que les réponses mathématiques suggèrent l'augmentation d'aluminium pour en fait signifier l'impact majeur de la scorie.

Bine qu'il soit difficile de comparer les résultats des ferrosilicomagnésium et ferrosilicostrontium, il est possible de dire que le strontium et le magnésium sont deux métaux qui réagissent beaucoup avec la scorie et qui nécessite une quantité non négligeable de silicium pour se stabiliser autrement ils s'oxydent facilement.

4.1.3 Les analyses du taux de silicium

La figure 4.1 présente l'analyse des données 2007-2008 concernant l'effet du taux de silicium sur le recouvrement de magnésium. Malheureusement ce graphique demeure vague et imprécis dû au nombre élevé de points. Le regroupement des pourcentages de silicium avant immersion par variation de 1%

permet d'obtenir un deuxième graphique présenté à la figure 4.2. Selon le haut coefficient de corrélation de la courbe de tendance, un taux plus élevé de silicium permet un meilleur recouvrement.

Des analyses similaires ont permis d'étudier l'effet du taux de silicium sur le recouvrement du strontium. Les résultats sont présentés dans les graphiques des figures 4.3 et 4.4.

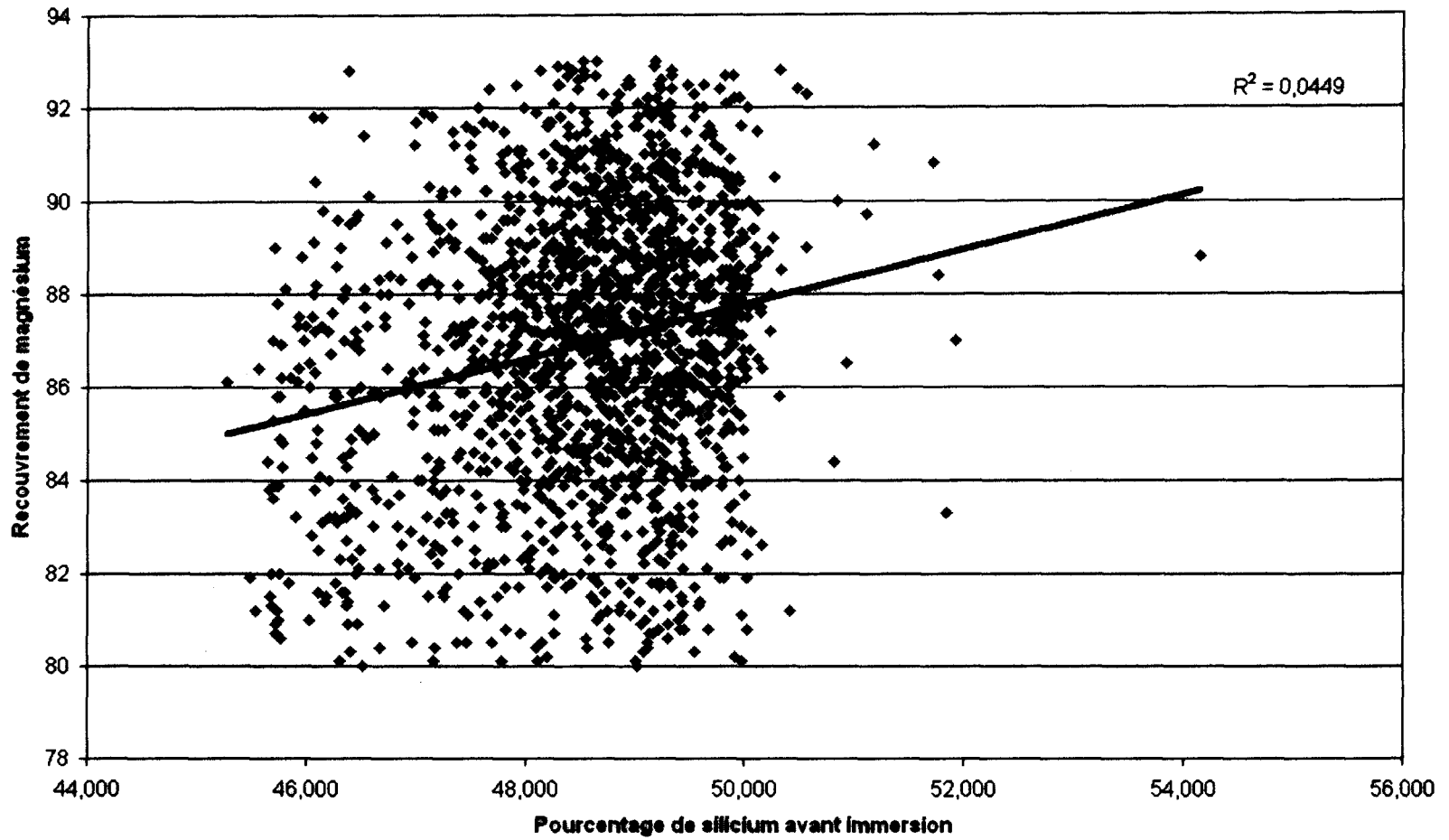


Figure 4.1 : Recouvrement du magnésium en fonction du pourcentage de Si avant l'immersion, tout ferrosilicomagnésium confondu (2007-2008)

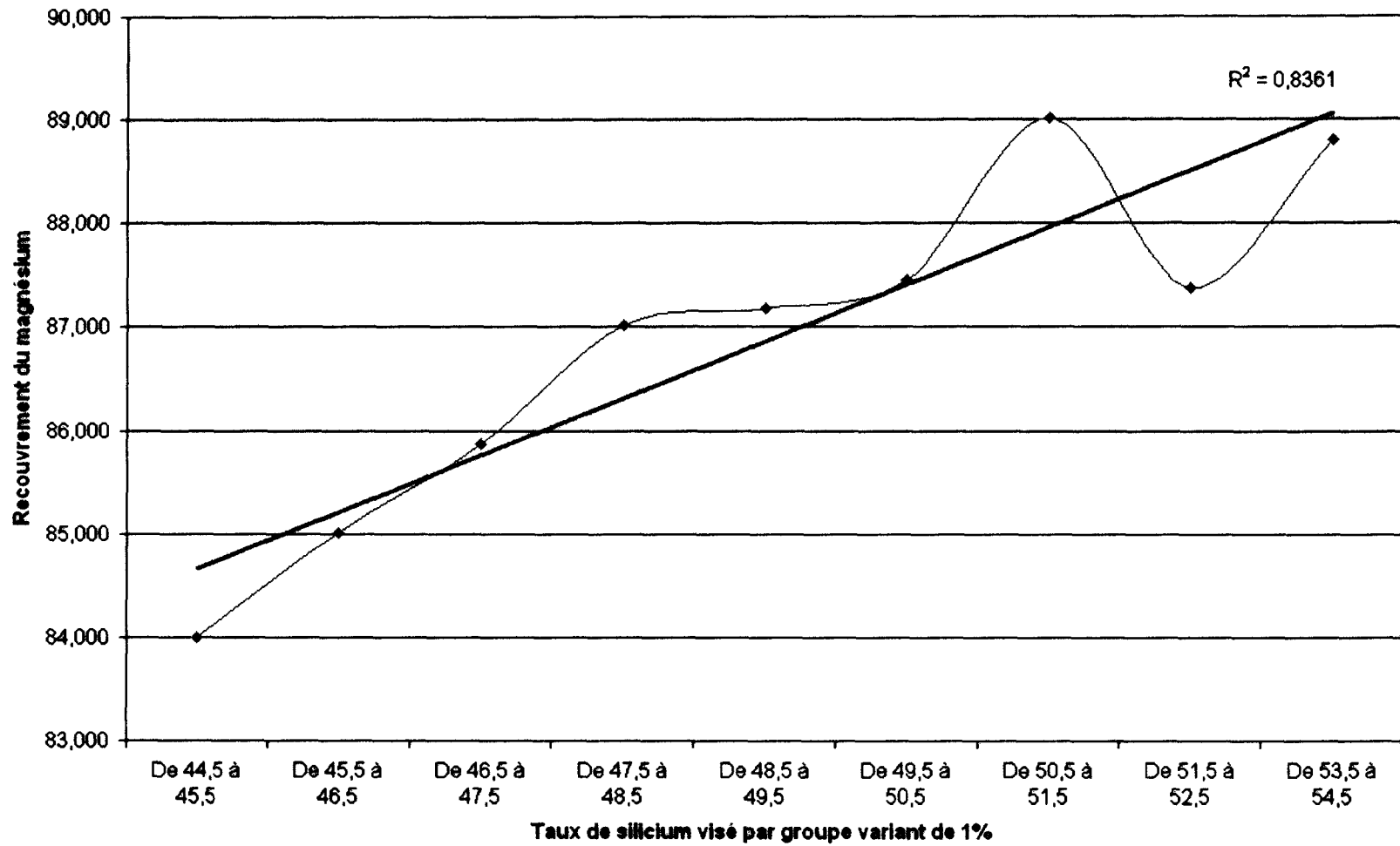


Figure 4.2 : Recouvrement du magnésium en fonction de la visée de Si avant l'immersion, tout ferrosilicomagnésium confondu (2007-2008)

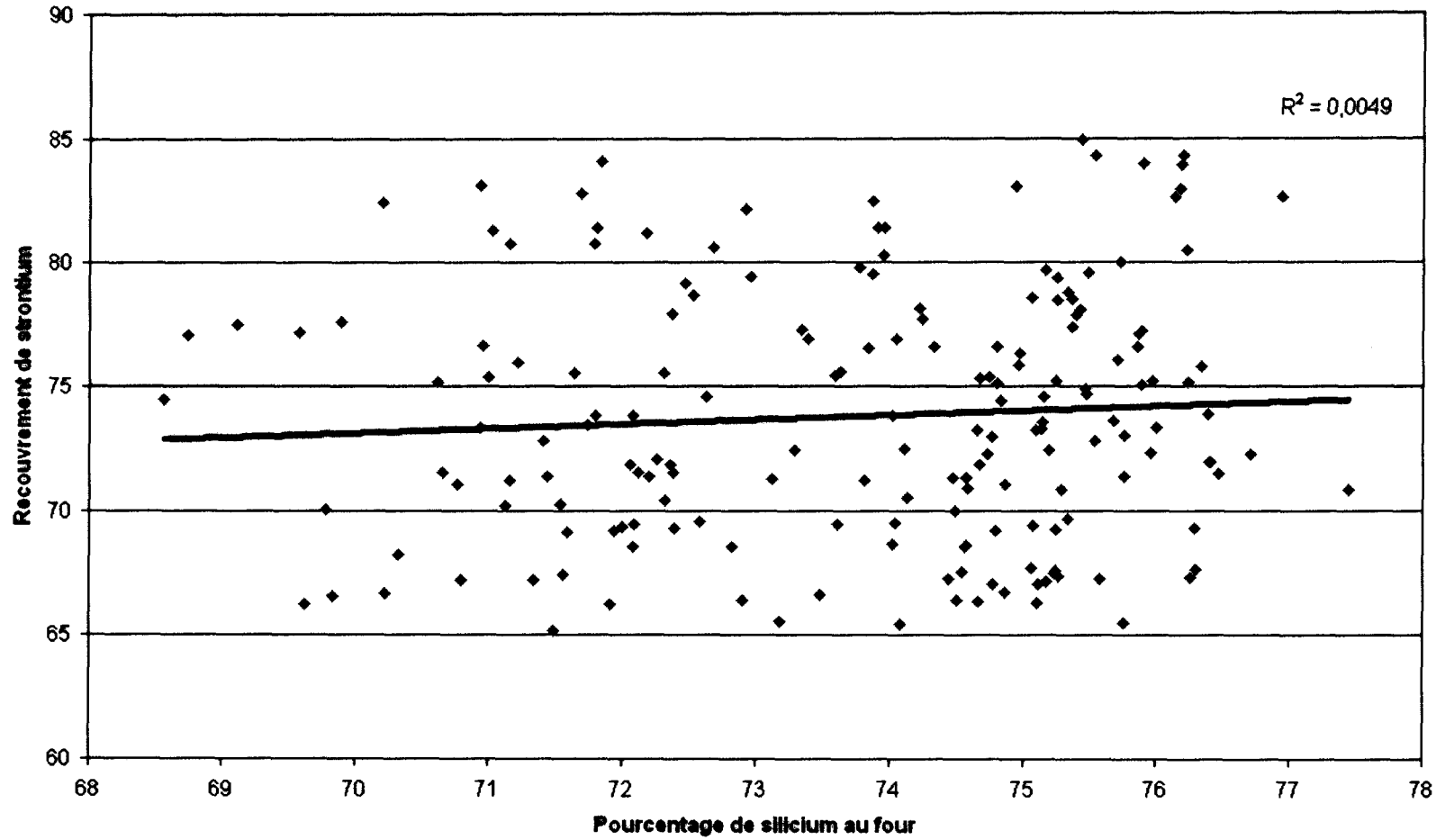


Figure 4.3 : Recouvrement du strontium en fonction du pourcentage de Si avant l'immersion, tout ferrosilicostromium 75% confondu (2007-2008)

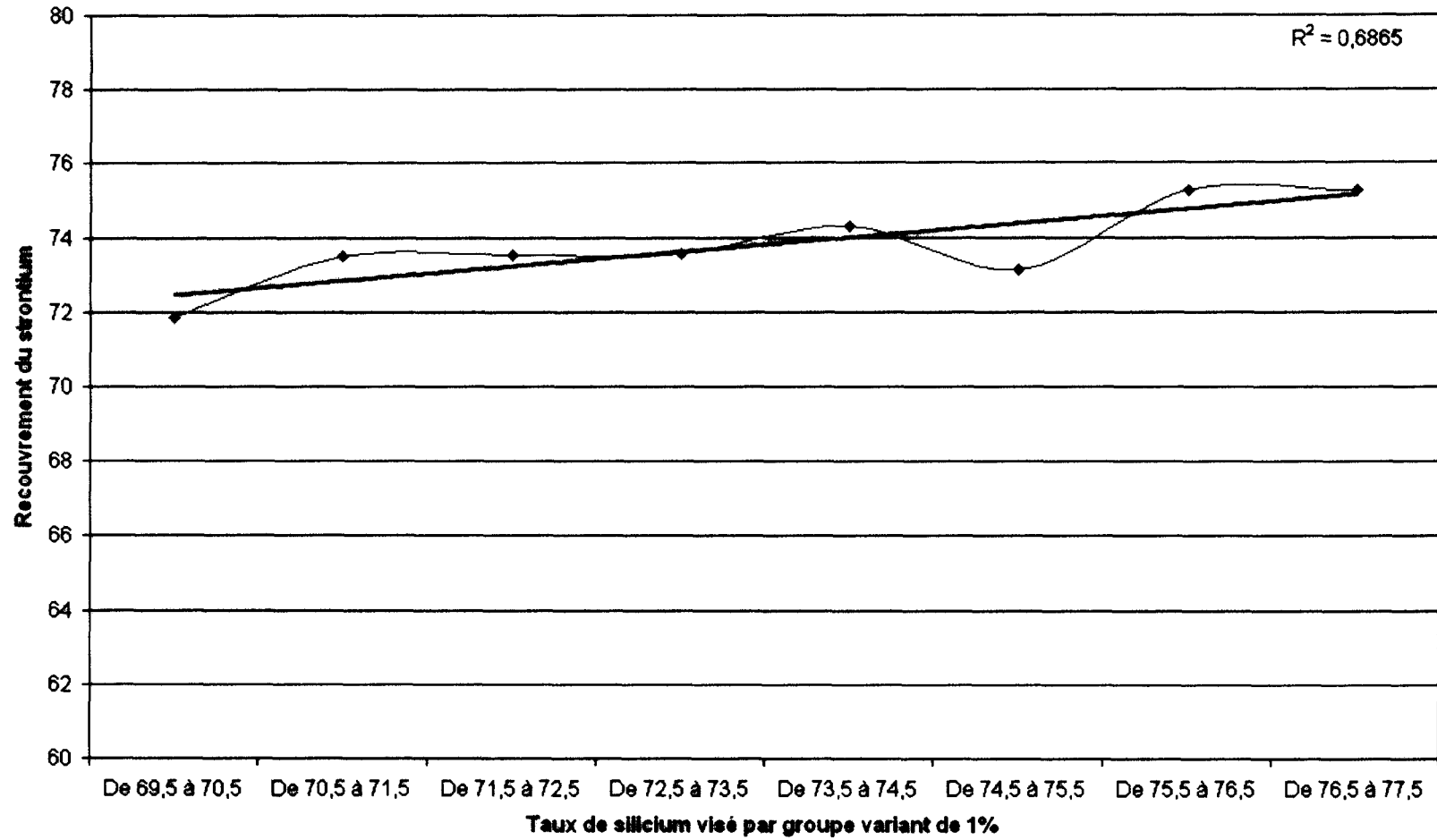


Figure 4.4 : Recouvrement du strontium en fonction de la visée de Si avant l'immersion, tout ferrosilicostrontium 75% confondu (2007-2008)

4.2 ANALYSES DES PHASES

4.2.1 Analyse des phases par microscope optique

L'analyse optique permet de valider la formation des phases en reliant les résultats pratiques obtenus chez Elkem Métal Canada avec les données présentées dans la littérature. Plusieurs images ont été prises grâce au microscope optique Olympus, appareil 2 du tableau 3.1, et son appareil photographique. Aucun filtre lumineux n'a été utilisé. La figure 4.5 est typique des analyses comparatives pour un ferrosilicomagnésium standard avec terres rares. Les phases en présence seront présentées dans une image subséquente, figure 4.7. Une autre figure, la 4.6, représente une image type prise lors des analyses optiques des phases dans le ferrosilicostrotrium.

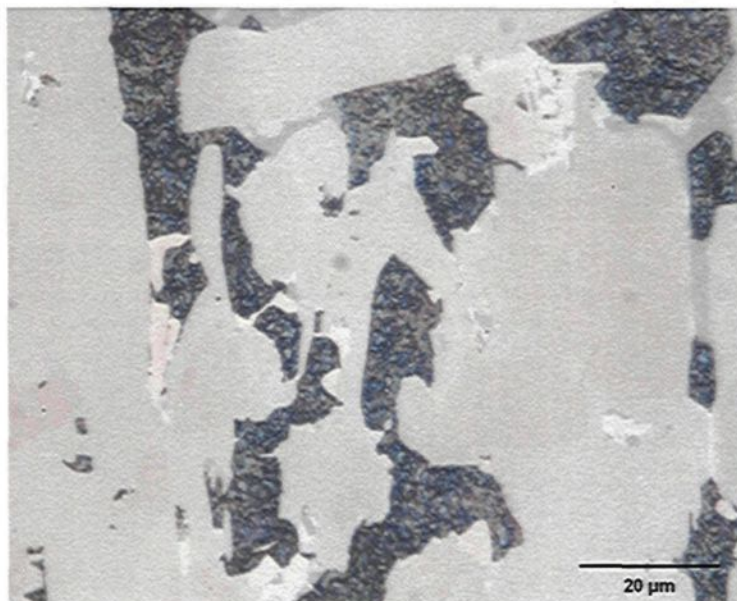


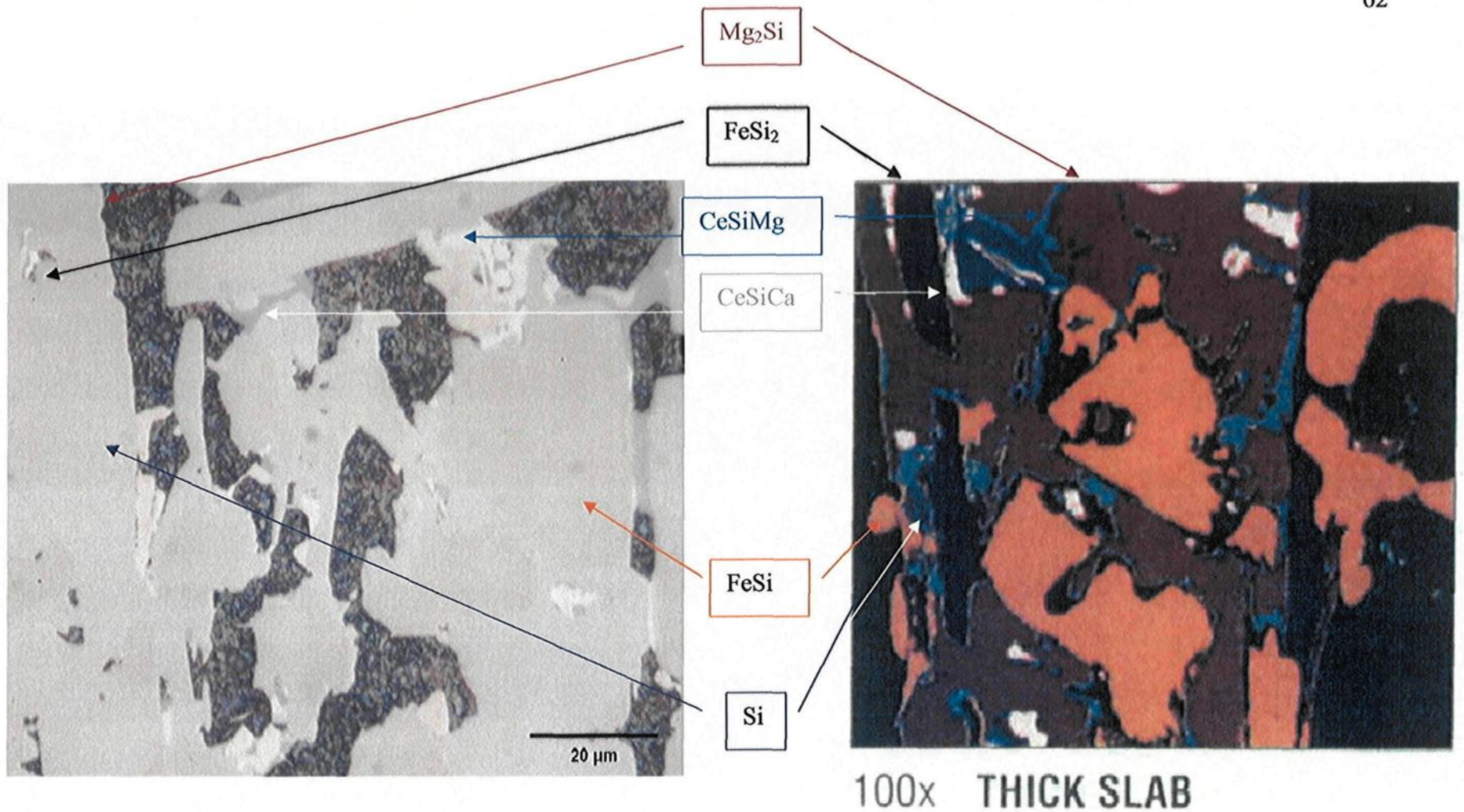
Figure 4.5 : Cliché d'un échantillon solide de ferrosilicomagnésium standard avec terres rares – 100X



Figure 4.6 : Cliché d'un échantillon de ferrosilicostromium standard à 200X

Comme l'information disponible sur les phases présentes dans les ferrosilicostrontium, en tant que référence, est rare, l'analyse qualitative des phases par le MÉB du laboratoire du CURAL sera considérée comme représentant ce type de ferroalliage. Cette analyse confirmera l'identification faite sur le microscope optique.

En utilisant la figure 2.4 du chapitre 2 tiré de D. S. White (2007) [15], il est possible de comparer les études faites par M. White et la présente étude. La comparaison et l'identification des différentes phases apparaissent dans la figure 4.7. Cette comparaison permet d'affirmer que la majorité du magnésium conservé lors de sa stabilisation et de sa solidification se retrouve sous forme Mg_2Si . D'autres phases sont présentes mais leur proportion n'est pas significative. Bref, le silicium présent dans le creuset avant l'immersion a un impact important sur le recouvrement puisqu'il est la principale source de stabilisation.



a) Échantillon de ferrosilicomagnésium de Chicoutimi – 100X

b) Cliché d'un échantillon de ferrosilicomagnésium ([15])

Figure 4.7 : Comparaison des phases dans le ferrosilicomagnésium

4.2.2 Analyse des phases par le MEB

Une image d'un échantillon de ferrosilicomagnésium prise à 140X à l'aide de l'appareil rattaché au MEB est présentée à la figure 4.8. Cette image est beaucoup plus contrastée que celle obtenue par le microscope optique permettant de différencier les phases présentes plus facilement. Les cases reliées à l'image identifient la numérotation des phases (#■) et le numéro d'analyse (A■). Après quelques observations, certaines zones semblaient présenter une succession de phases sous forme de plaque. Ce type de succession est relié à la méthode de refroidissement.

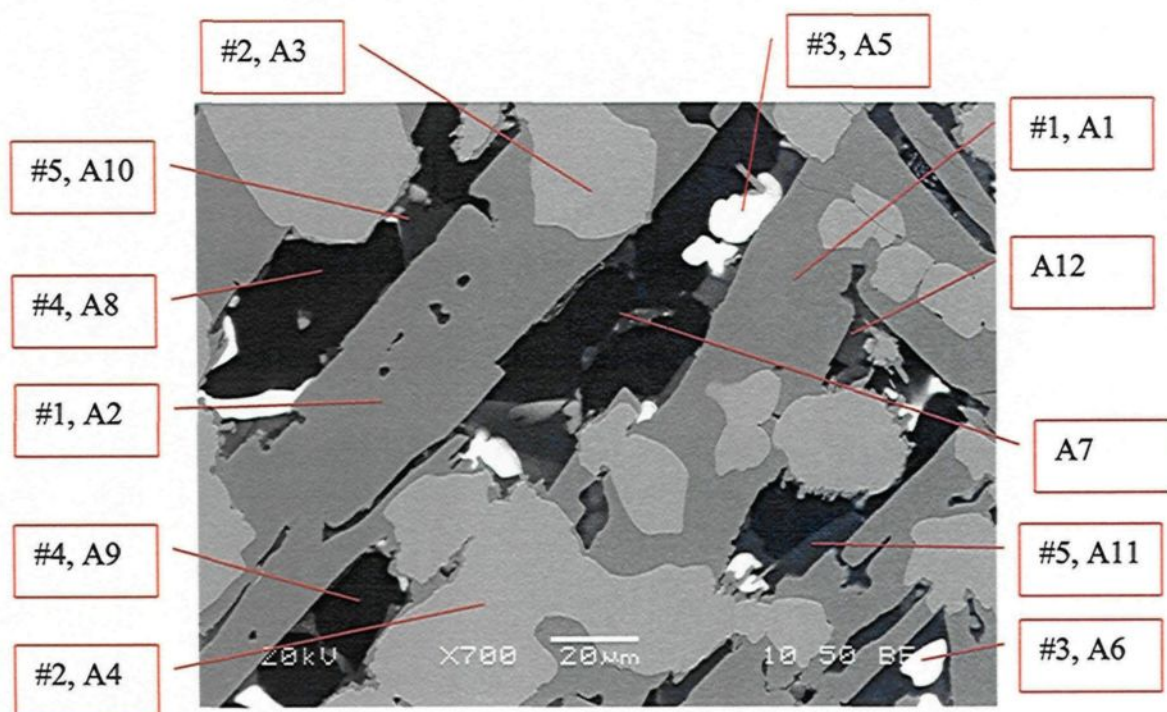


Figure 4.8 : Image du MEB d'un ferrosilicomagnésium à 700X

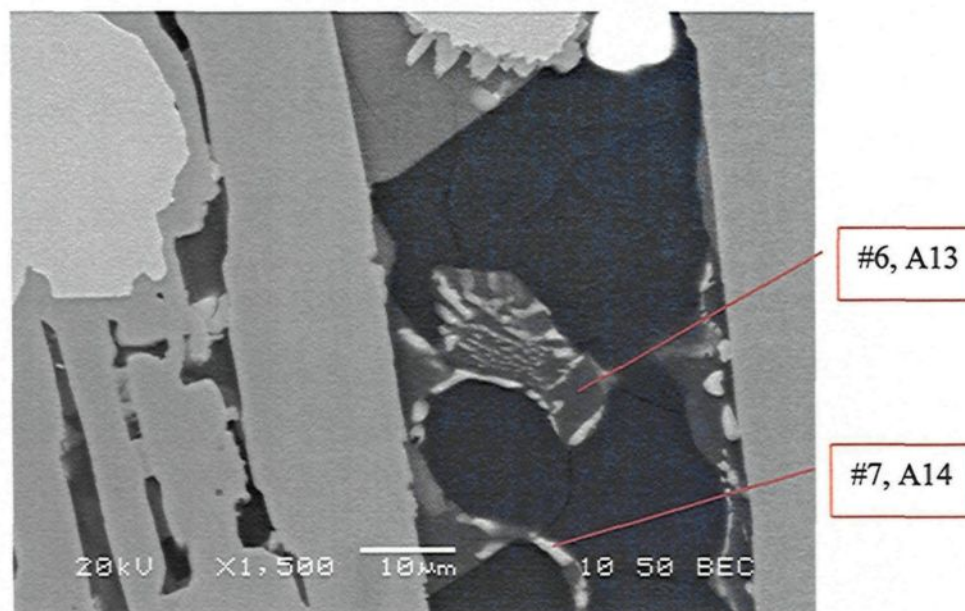


Figure 4.9 : Image du MEB d'un ferrosilicomagnésium à 1500X

L'image 4.9 présente l'une des zones d'études à 1500X ainsi que la numérotation des phases. Tous les résultats d'analyses des points identifiés dans les images 4.8 et 4.9 sont présentés dans le tableau 4.3. Le même type de travail d'analyse a permis d'obtenir la figure 4.10. Cette image présente l'identification des phases du ferrosilicostrontium et les cases reliées à l'image identifient encore la numérotation des phases (#■) et le numéro d'analyse (A■). Après quelques observations, une dernière phase très petite située entre deux grains de même phase a été remarquée. Cette phase présentée à l'image 4.11 est un mélange de fer et titane s'étend joint au silicium. Tous les résultats d'analyses des points identifiés dans les images 4.10 et 4.11 sont présentés dans le tableau 4.4.

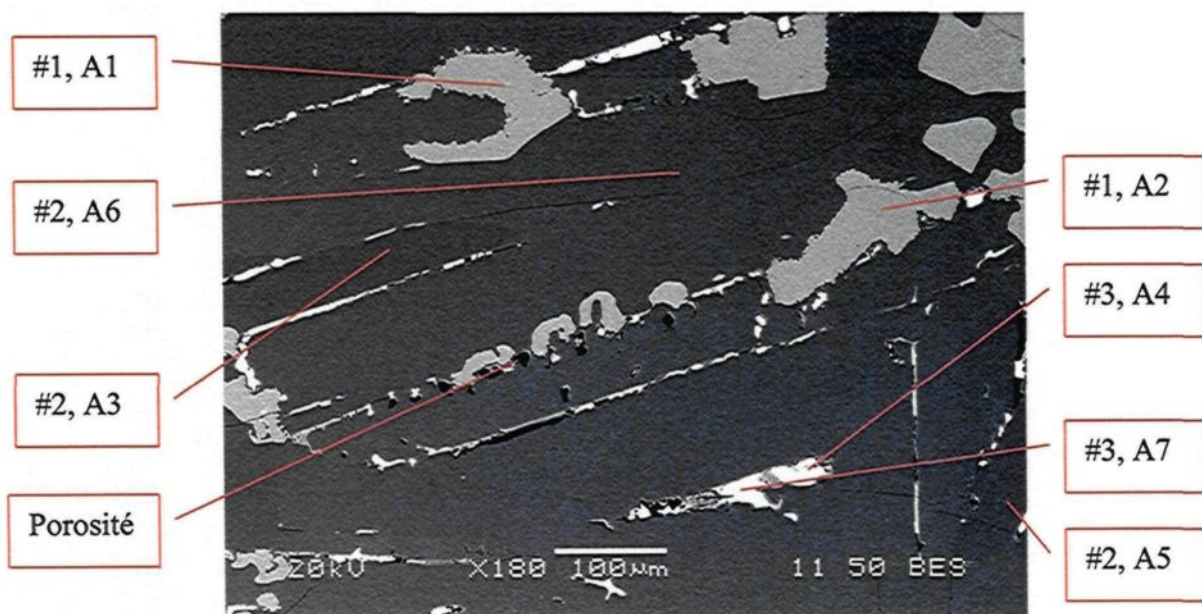


Figure 4.10 : Image du MEB d'un ferrosilicostrontium à 180X

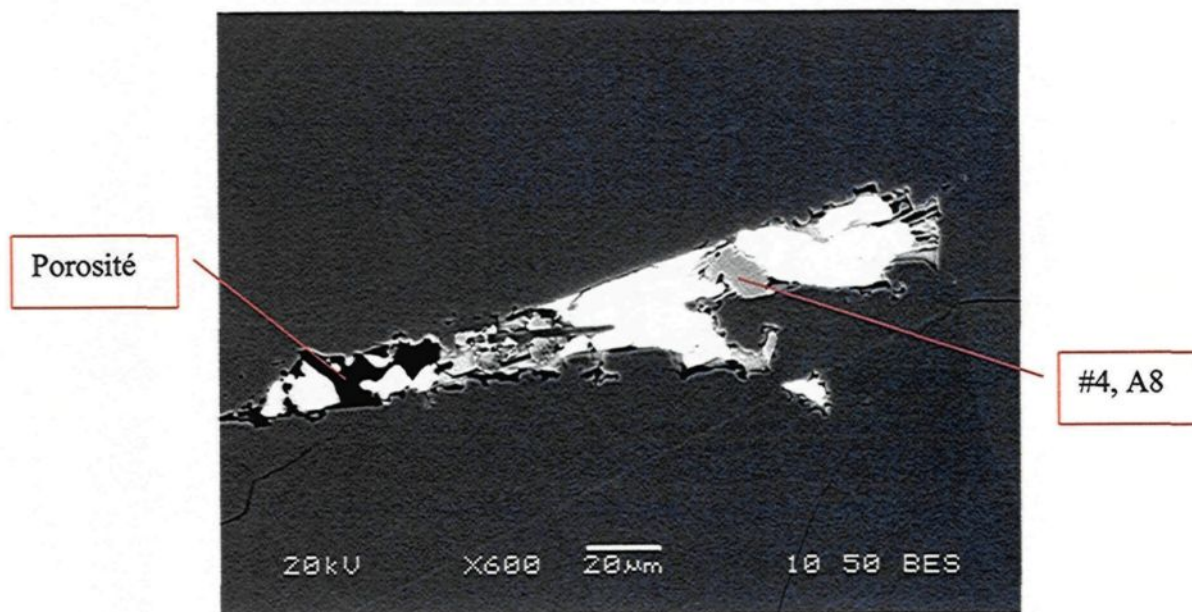


Figure 4.11 : Image du MEB d'un ferrosilicostrontium à 600X

Comme la présence de carbone doit être négligée, les tableaux 4.3 et 4.4 représentent la chimie des phases identifiées respectivement pour les ferrosilicomagnésium et les ferrosilicostrontium. La totalité des rapports d'analyse des phases sont placées en annexe 2 : Rapports d'analyse du MEB. Ces différentes analyses confirment les phases pouvant être présentes selon la théorie. De plus, certaines des phases identifiées préalablement par les analyses effectuées par microscopie optique ont pu être confirmées. Les erreurs rencontrées dans l'analyse des phases ferrosilicomagnésium proviennent de la largeur du faisceau d'électron projeté. En effet, lorsque le faisceau est plus large que la phase analysée, les électrons projetés peuvent entrer en contact avec les phases avoisinantes modifiant la chimie lue par l'appareil. Selon plusieurs scientifiques, la taille minimum d'une phase devrait être de 6 μm pour être analysée. Ces faits peuvent expliquer les erreurs rencontrées en A7, A12 et #7, A2 puisque la largeur des phases était nettement sous 6 μm ou le faisceau était dirigé sur le pourtour de la phase.

Les ferrosilicomagnésium sont composés de phases telles que le FeSi, FeSi₂, le Si et Mg₂Si. L'analyse des phases permet de confirmer la présence de (RE₂,Ca)Si₃ mais n'a pas permis d'identifier des phases mentionnées dans la littérature comme CeSiMg/CaSiMg. Le résultat est cependant le même : les deux phases indiquent que les RE, se stabilisent avec le silicium. Il est prouvé que le magnésium a pour agent stabilisant le silicium. Dans un autre ordre d'idée,

l'analyse des phases des ferrosilicostrotrium a permis d'identifier quatre phases : le FeSi, FeSi₂, (Fe,Ti)Si et le SrSi₂. Ces résultats prouvent que le strontium est stabilisé par le silicium et uniquement le silicium. Puisque le fer est nécessaire dans de tel produit, il n'y a que le titane qui se combine au silicium empêchant une meilleure disponibilité de cet élément pour fixer le strontium liquéfier dans l'alliage.

Tableau 4.3 : Chimie des phases du ferrosilicomagnésium

Numéro	Si	Fe	Mg	RE (La, Ce, Pr et Nd)	O	Al	Ca	Ni	Cr	Cu	Phase
#1, A1	70,20%	29,32%	0,02%	-	-	0,46%	-	-	-	-	FeSi ₂
#1, A2	70,14%	29,50%	-	-	-	0,36%	-	-	-	-	FeSi ₂
#2, A3	51,04%	48,74%	-	-	-	0,22%	-	-	-	-	FeSi
#2, A4	51,54%	48,27%	-	-	-	-	-	-	0,19%	-	FeSi
#3, A5	62,66%	0,91%	-	24,02%	-	1,31%	11,10%	-	-	-	(RE ₂ ,Ca)Si ₃
#3, A6	60,96%	1,37%	-	22,58%	-	1,06%	10,60%	-	-	3,43%	(RE ₂ ,Ca)Si ₃
A7	43,40%	0,28%	36,84%	-	4,94%	3,76%	10,77%	-	-	-	-
#4, A8	26,29%	0,20%	61,57%	-	11,94%	-	-	-	-	-	Mg ₂ Si
#4, A9	26,99%	0,23%	62,96%	-	9,81%	-	-	-	-	-	Mg ₂ Si
#5, A10	99,30%	0,32%	0,21%	-	-	0,17%	-	-	-	-	Si
#5, A11	96,64%	2,40%	0,42%	-	-	0,55%	-	-	-	-	Si
A12	33,04%	3,60%	31,89%	-	15,29%	6,60%	9,58%	-	-	-	-
#6, A13	94,38%	-	3,63%	-	-	0,51%	1,47%	-	-	-	Si
#7, A14	35,69%	0,32%	39,74%	0,56%	13,88%	0,51%	6,93%	0,58%	-	1,82%	-

Tableau 4.4 : Chimie des phases de ferrosilicostrotrontium

Numéro	Si	Fe	Sr	RE (La et Ce)	O	Al	Ca	Zr	Cr	Cu	Mn	Ti	PHASE
#1, A1	51,72%	47,81%	-	-	-	-	-	-	0,30%	-	-	-	FeSi
#1, A2	51,58%	47,84%	-	-	-	-	-	-	0,17%	-	0,40%	-	FeSi
#2, A3	70,56%	29,44%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FeSi ₂
#3, A4	54,67%	1,13%	28,08%	1,69%	4,24%	1,33%	1,29%	-	-	7,61%	-	-	SrSi ₂
#2, A5	70,51%	29,49%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FeSi ₂
#2, A6	70,23%	29,79%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FeSi ₂
#3, A7	56,88%	1,11%	29,70%	1,58%	-	1,20%	1,20%	-	-	8,18%	-	-	SrSi ₂
#4, A8	51,27%	22,19%	-	-	-	-	-	1,62%	1,58%	-	1,42%	21,93%	(Fe,Ti)Si

4.3 LA SCORIE

L'étude de la scorie permettra d'identifier l'impact de celle-ci sur les recouvrements de magnésium et strontium. Puisque celle-ci demeure sur le ferroalliage tout au long du processus, il est possible de constater qu'elle a un impact majeur par sa présence ou sa chimie.

L'identification de la composition de la scorie finale permet d'identifier les réactions qui se sont produites lors de l'immersion du métal réactif, lors des opérations d'uniformisation et lors de la coulée. La composition chimique de la scorie, autant le ratio des oxydes en présence que le ratio des oxydes en comparaison avec les éléments métalliques, doit être identifiée pour connaître l'impact réel de la chimie de la scorie sur le taux de recouvrement.

4.3.1 Chimie

La première étude porte sur la répartition des oxydes dans la scorie. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire d'analyses Géochimique de l'UQAC. Puisque l'analyste en charge a indiqué que leur lecture d'oxyde de silicium pouvait être erronée, la seconde étude a analysé le pourcentage d'oxygène et de silicium présent afin de confirmer les résultats obtenus pour l'oxyde de silicium faites par le précédent laboratoire et pour identifier le ratio d'éléments métalliques par rapport aux oxydes. Cette analyse a été faite par la compagnie « Andrew S.

McCreath & Son, Inc., Analytical and Consulting Chemists ». Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Proportion totale d'oxyde dans la scorie de différents ferroalliages

Provenance de la scorie	% d'oxydes dans la scorie
Ferrosilicostrontium (75%-Haut Strontium)	64,97%
Ferrosilicostrontium (75% Standard)	70,02%
Ferrosilicostrontium (50% Standard)	71,33%
Ferrosilicostrontium (75% Standard)	64,94%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	68,20%
Ferrosilicostrontium (75%-Haut Strontium)	66,30%
Ferrosilicostrontium (75%-Haut Strontium)	65,67%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	71,54%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	71,75%
Ferrosilicomagnésium (Avec limitations)	69,24%
Ferrosilicomagnésium (Avec limitations)	71,95%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	67,95%
Ferrosilicomagnésium (Standard)	66,87%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	75,31%
Ferrosilicomagnésium (Basse teneur en Al)	67,61%
Moyenne confondue	68,91%

Il est clair que l'opération de grattage de la scorie, servant à nettoyer les poches de coulées, entraîne également une partie de ferroalliage qui n'a pas été coulée. Malgré ce phénomène, le pourcentage d'oxyde présent dans la scorie demeure pratiquement le même pour tous les types de productions comme présentées dans le tableau 4.5.

Les trois prochains graphiques représentent les scories recueillies lors de la production des trois principales familles de ferroalliage, ferrosilicomagnésium standard, ferrosilicomagnésium à basse teneur en aluminium et ferrosilicostrontium standard. La figure 4.12, démontre que la majorité de la scorie est formée d'oxyde de silicium. Cet oxyde provient principalement de quartz n'ayant pas réagi dans le four et qui sort lors de la coulée. L'oxyde de fer provient également de matériel toujours sous forme oxydé coulant lors de l'ouverture du trou de coulée du four. La présence d'oxyde de calcium concorde avec le recouvrement chimique attribué à l'ajout de CaSi à la station d'affinage. Finalement, la présence d'oxydes divers représente les réactions ayant eut lieu avec différents éléments ayant été ajoutés à la station d'affinage. Validant les hypothèses, l'oxyde de magnésium est présent.

La figure 4.13 représente un produit ferrosilicomagnésium à basse teneur en aluminium qui nécessite un long temps de brassage et l'ajout de boulettes de fer. L'impact principal observé est l'augmentation de la proportion d'oxyde d'aluminium par rapport aux autres oxydes. Malgré la variation faible de l'oxyde de magnésium d'un produit à l'autre, celle-ci reste réaliste.

La figure 4.14 présente les résultats d'analyse d'une scorie de ferrosilicostrontium. Ce produit ayant une base de ferrosilicium à plus haute teneur en silicium, 75% au lieu de 50%, il est normal de retrouver beaucoup plus

d'oxyde de silicium, provenant toujours du matériel n'ayant pas réagit dans le four. De plus, ces produits nécessitent toujours une faible teneur en aluminium ce qui demande une longue agitation ainsi que l'ajout de boulettes de fer. Voilà pourquoi l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de fer sont plus présents. Les faibles ajouts de CaSi, provoquent de faibles présences d'oxyde de calcium. Finalement, l'oxyde de strontium occupe une part non négligeable du graphique vue la quantité de strontium ajoutée lors de l'élaboration. Ce type de produit vise une teneur beaucoup plus faible que la teneur souhaitée en magnésium dans les ferrosilicomagnésium et malgré ceci, l'oxyde de strontium occupe une place équivalente sinon plus élevée sur l'ensemble de scorie.

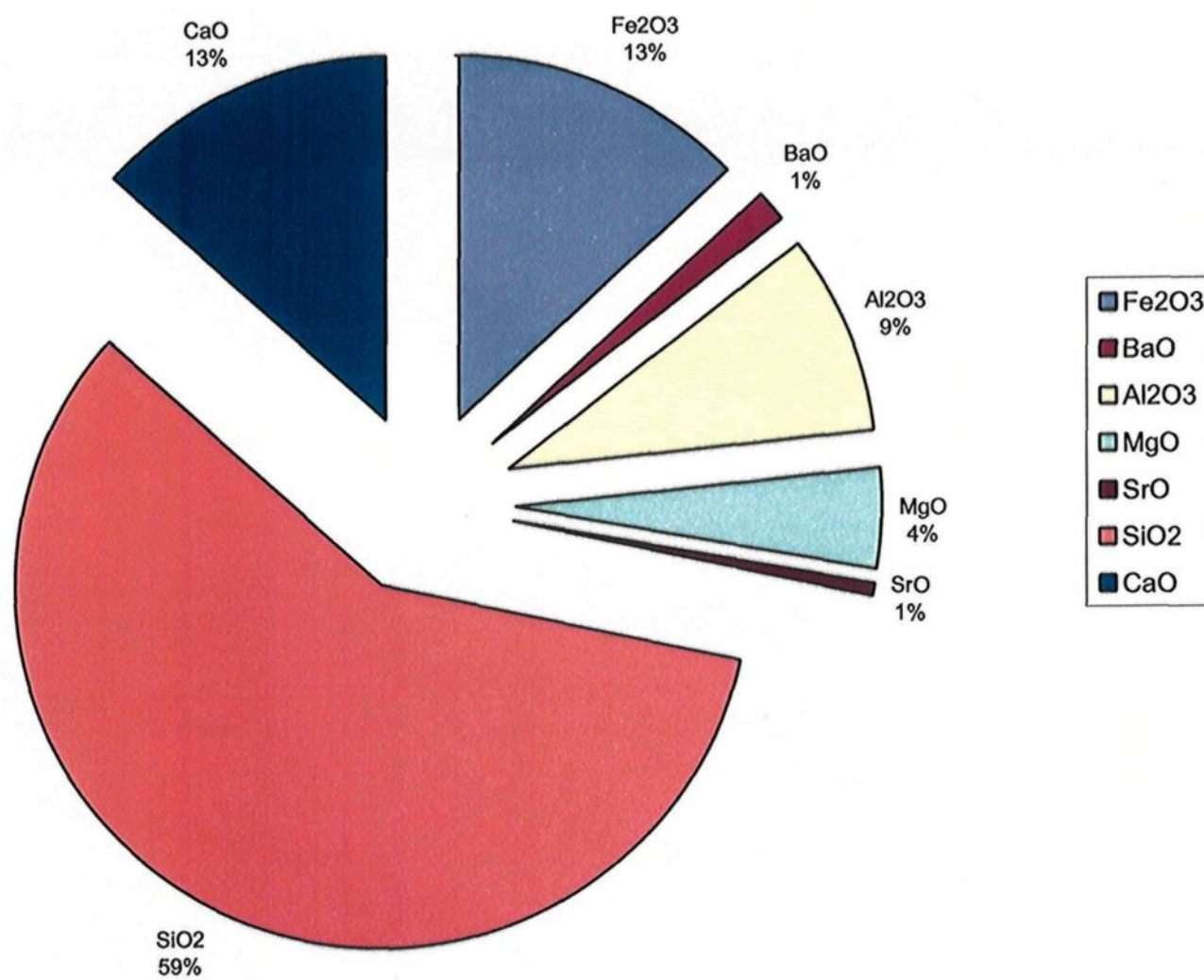


Figure 4.12 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferrosilicomagnésium standard

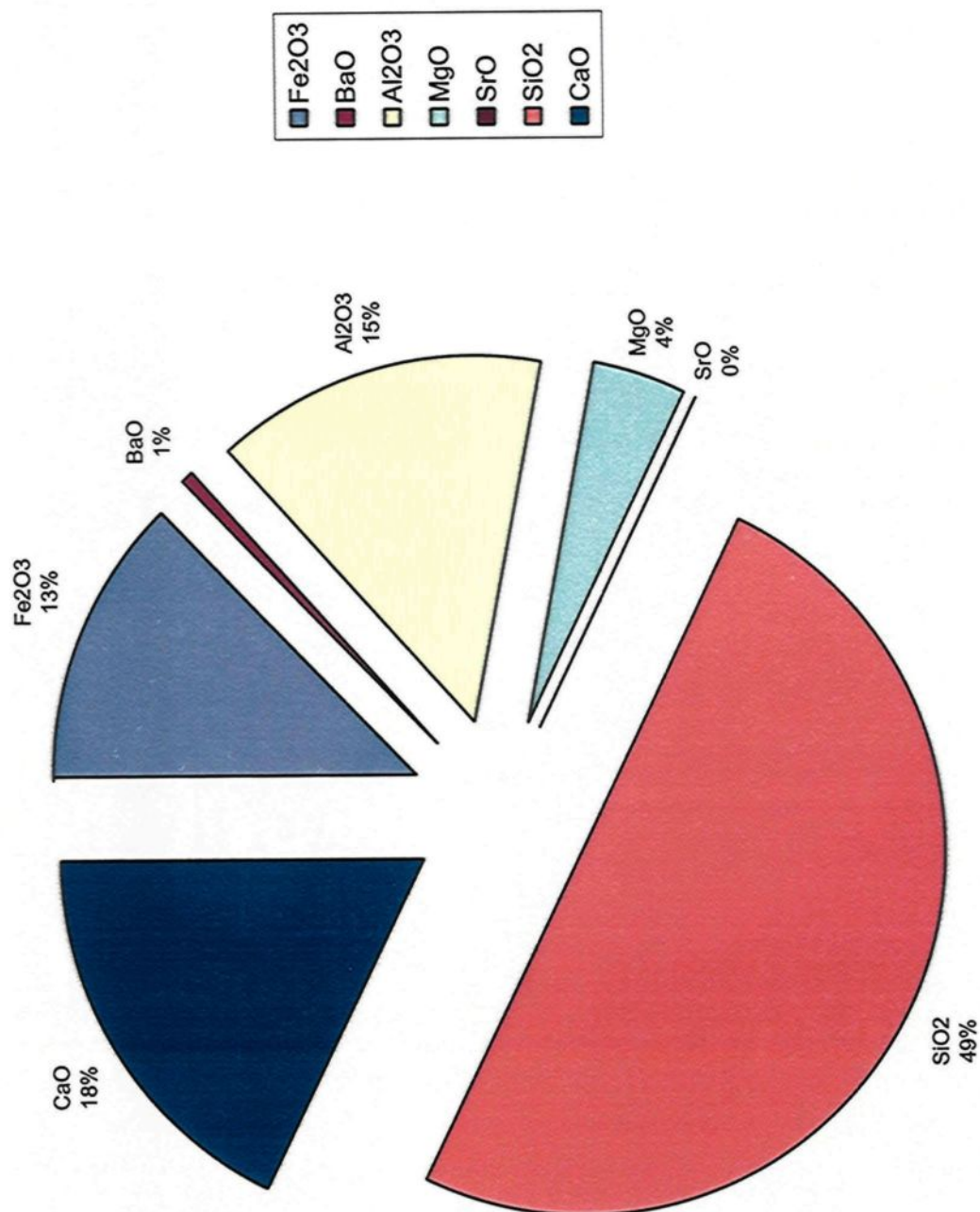


Figure 4.13 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferrosilicomagnésium à basse teneur en aluminium

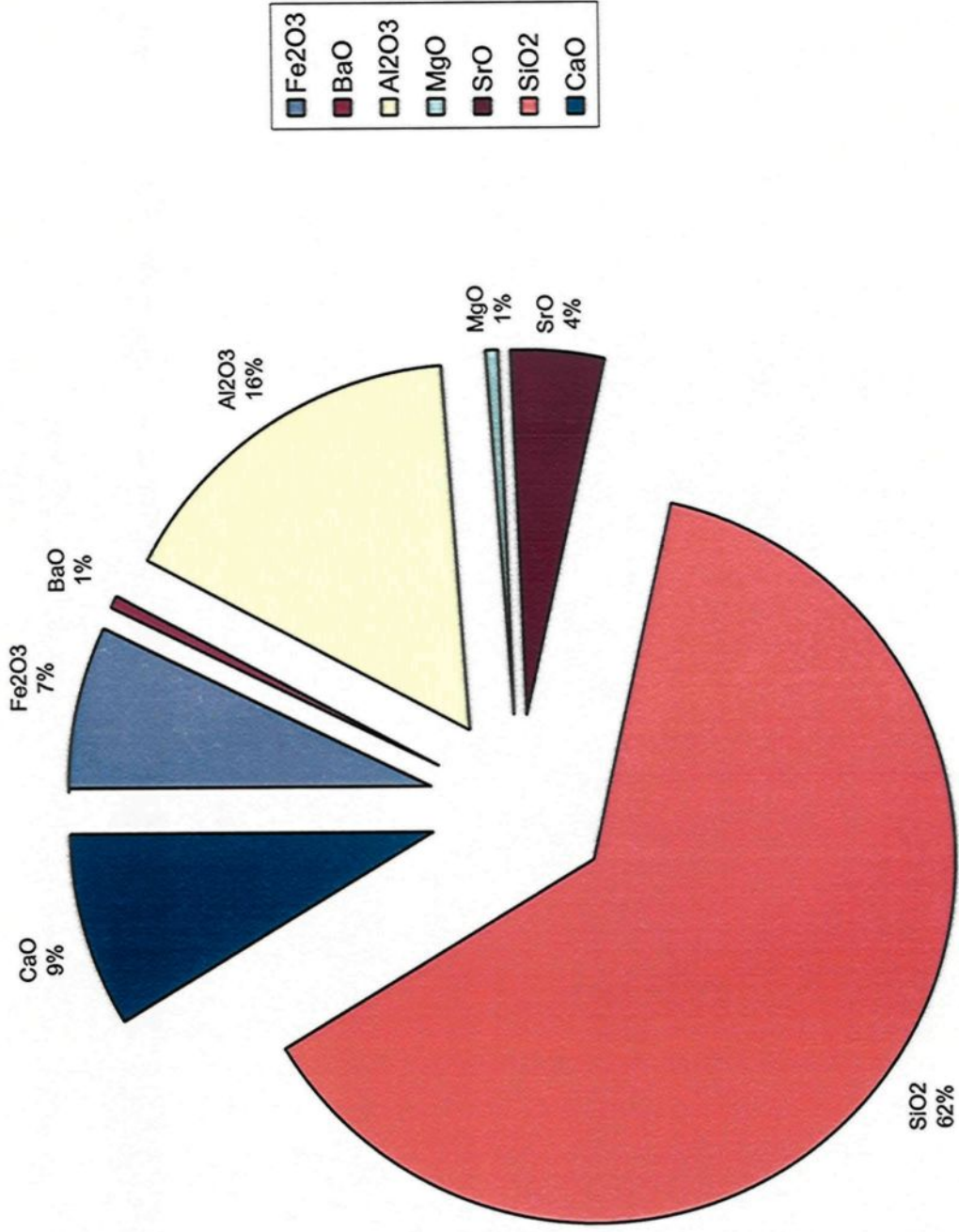


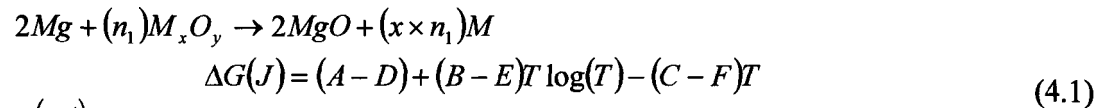
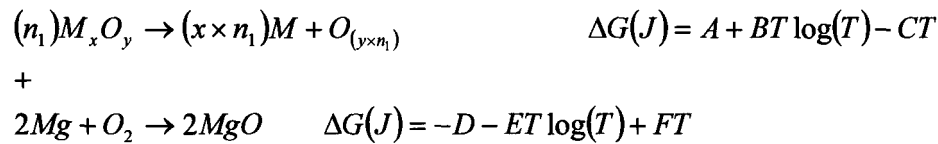
Figure 4.14 : Répartition des oxydes dans la scorie du ferro-silico-strontium standard

Puisque les ratios d'oxydes en présence versus les éléments métalliques présents ne varient que peu, une analyse thermochimique des réactions possibles fût suggérée. Différentes réactions d'oxydations peuvent être sommées stœchiométriquement pour savoir si les paramètres sont favorables ou défavorables à de telles réactions.

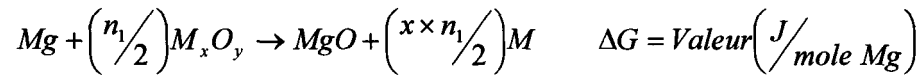
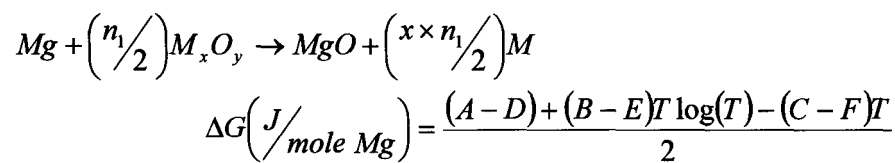
Il est connu que la scorie finale est principalement composée de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO ou SrO , ce qui signifie que la scorie avant l'immersion du magnésium ou du strontium devrait être composée de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 et CaO . Connaissant les températures d'immersion, qui ne peuvent être dévoilées et les propriétés des variations de l'énergie libre de Gibbs apparaissant dans le tableau 4.6, il est intéressant de calculer cette variation d'énergie entre les oxydes présents avant l'immersion et les deux métaux réactifs, formule présentée en 4.1. Les réactions thermodynamiques présentées sont basées sur un calcul lorsque les phases sont à l'état pur. Sans pouvoir affirmer que les phases présentes dans le ferrosilicium ou la scorie soient pures elles aussi, les calculs permettent néanmoins d'établir la classification des réactions par importances pour le magnésium et le strontium sans connaître la valeur exacte de la variation de l'énergie libre de Gibbs. Ces comparaisons sont donc faites sur l'ampleur de la variation. Plus la valeur de ΔG est faible et négative, plus la vitesse de réaction sera grande.

Tableau 4.6 : Propriétés de la variation de l'énergie libre de Gibbs

Variation de l'énergie libre de Gibbs	Propriété	Type de réaction
ΔG	> 0	Non spontané
ΔG	< 0	Spontané
ΔG	$= 0$	à l'équilibre



* $\left(\frac{1}{2}\right)$



Ce calcul représente la réaction entre le Mg et un autre oxyde de métal (M).

En fait il s'agit de présenter un modèle général de désoxydation d'un métal différent par le magnésium ou le strontium. La première ligne est la réaction d'oxydation du métal (M). La deuxième ligne représente la réaction d'oxydation des métaux considérés dans cette recherche. Les deux réactions sont accompagnées de leur variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). La somme des deux premières lignes permet l'élimination des fonctions oxygènes et donne la réaction de désoxydation du métal par le magnésium. Ainsi, il est possible de

trouver la valeur de la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) par mole de magnésium pour cette réaction. Tous les calculs d'énergie libre de Gibbs intéressants sont présentés en annexe 3 nommée : Calculs des réactions d'oxydation.

Grâce à ceci, il est possible de classer les réactions par importance pour le magnésium et pour le strontium. Les résultats sont présentés aux tableaux 4.7 et 4.8.

Tableau 4.7 : Variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions avec magnésium

Réaction	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole de Mg)	Type de réaction
Mg + O ₂	-421,67	Spontané
Mg + Fe ₂ O ₃	-295,69	Spontané
Mg + SiO ₂	-133,93	Spontané
Mg + Al ₂ O ₃	-45,98	Spontané
Mg + CaO	38,08	Non spontané

Tableau 4.8 : Variation de l'énergie libre de Gibbs des réactions avec strontium

Réaction	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole de Sr)	Type de réaction
Sr + O ₂	-415,84	Spontané
Sr + Fe ₂ O ₃	-291,53	Spontané
Sr + SiO ₂	-130,07	Spontané
Sr + Al ₂ O ₃	-42,37	Spontané
Sr + CaO	41,77	Non spontané

Les deux tableaux présentent le type de réaction entre le métal réactif concerné et l'oxygène. Dans les deux cas, la réaction est dite spontanée. Par la suite, les tableaux présentent le type de réaction des différentes oxydations possibles, selon les oxydes les plus présents dans la scorie. Dans un cas comme dans l'autre, toutes les réactions entre le métal réactif et l'oxyde de fer, l'oxyde de silicium ou l'oxyde d'aluminium sont dites spontanées. Ceci démontre que les deux métaux réactifs désoxyderont les oxydes mentionnés. Le seul oxyde qui aura une tendance inverse est l'oxyde de calcium. Dans ce cas précis, l'oxyde de calcium est plus stable et le calcium pourrait même désoxyder toutes les autres formes d'oxyde en présence, y compris celle des métaux réactifs.

En bref, la chimie de la scorie peut influencer le type de réaction se produisant surtout pendant l'immersion mais également lors des opérations d'homogénéisation et de coulée. Une scorie plus riche en oxyde de fer, permettant une meilleure réaction entre le magnésium et cet oxyde, est certainement l'une des causes importantes d'un recouvrement plus faible. Au contraire, une scorie riche en oxyde de calcium, permet une désoxydation des oxydes des deux métaux, augmentant ainsi le recouvrement. De façon générale, l'importance de la présence des oxydes est directement reliée à la valeur de la variation de l'énergie libre de Gibbs. Plus cette valeur est négative, plus l'oxyde réagit avec le métal réactif ce qui entraînera une baisse du recouvrement.

4.3.2 Quantité

Puisque la scorie est présente lors de chaque coulée, il est non seulement important de connaître la chimie mais également la quantité de scorie présente. Pour déterminer l'impact de la quantité de scorie, il a été proposé de comparer le pourcentage de scorie générée au taux de recouvrement chimique du métal réactif.

Le tableau 4.9 présente les résultats de plusieurs mesures. Le plus haut taux de scorie mesuré provient d'une lecture faite sur un ferrosilicomagnésium à basse teneur en aluminium.

Tableau 4.9 : Quantité de scorie générée sur les produits ferrosilicomagnésium

Ferrosilicomagnésium	% Scorie générée	% relatif	Recouvrement du magnésium
Basse teneur en aluminium	7,77%	100,00%	84,30%
Avec terres rares	5,11%	65,76%	89,38%
Avec Cérium et Lanthane	5,60%	72,06%	88,34%
Commun	4,22%	54,37%	89,46%
Avec limitations diverses	5,89%	75,81%	88,78%

Le pourcentage de scorie générée est le rapport entre la masse restante et la masse de métal calculée à la sortie de la station d'affinage tandis que le pourcentage de scorie relatif est le ratio entre le pourcentage de scorie générée et le pourcentage maximum de scorie de ferroalliage avec magnésium. Grâce à ces valeurs, il est possible de comparer les recouvrements de magnésium avec le pourcentage de scorie relatif pour chacun des types de ferroalliage présenté dans la figure 4.15. Les mêmes calculs ont pu être faits avec le tableau 4.10 ce qui a

permis de comparer les valeurs de recouvrement et de scorie relative des ferrosilicostrontium dans la figure 4.16.

Le ferrosilicostrontium 50% a une teneur en oxyde de silicium plus basse ce qui permet de dire que la quantité de cet oxyde sortant du four est plus faible. Bref, il est normal que le pourcentage de scorie générée soit plus faible. La variation de scorie entre la production de ferrosilicostrontium 75% général et celle comprenant du zircon est faible et peut être simplement expliquée par l'efficacité à transformer le quartz dans la fournaise. L'ajout de ZrSi n'est pas une cause de cette légère diminution. Toutefois, cet ajout peut avoir un impact sur le recouvrement du strontium par d'autres interactions métallurgiques.

Tableau 4.10 : Quantité de scorie générée sur les produits ferrosilicostrontium

Ferrosilicostrontium	% Scorie générée	% relatif de scorie	Recouvrement du strontium
50% sans particularité	6,65%	80,17%	88,76%
75% sans particularité	8,29%	100,00%	72,50%
75% avec zircon	7,94%	95,80%	75,11%

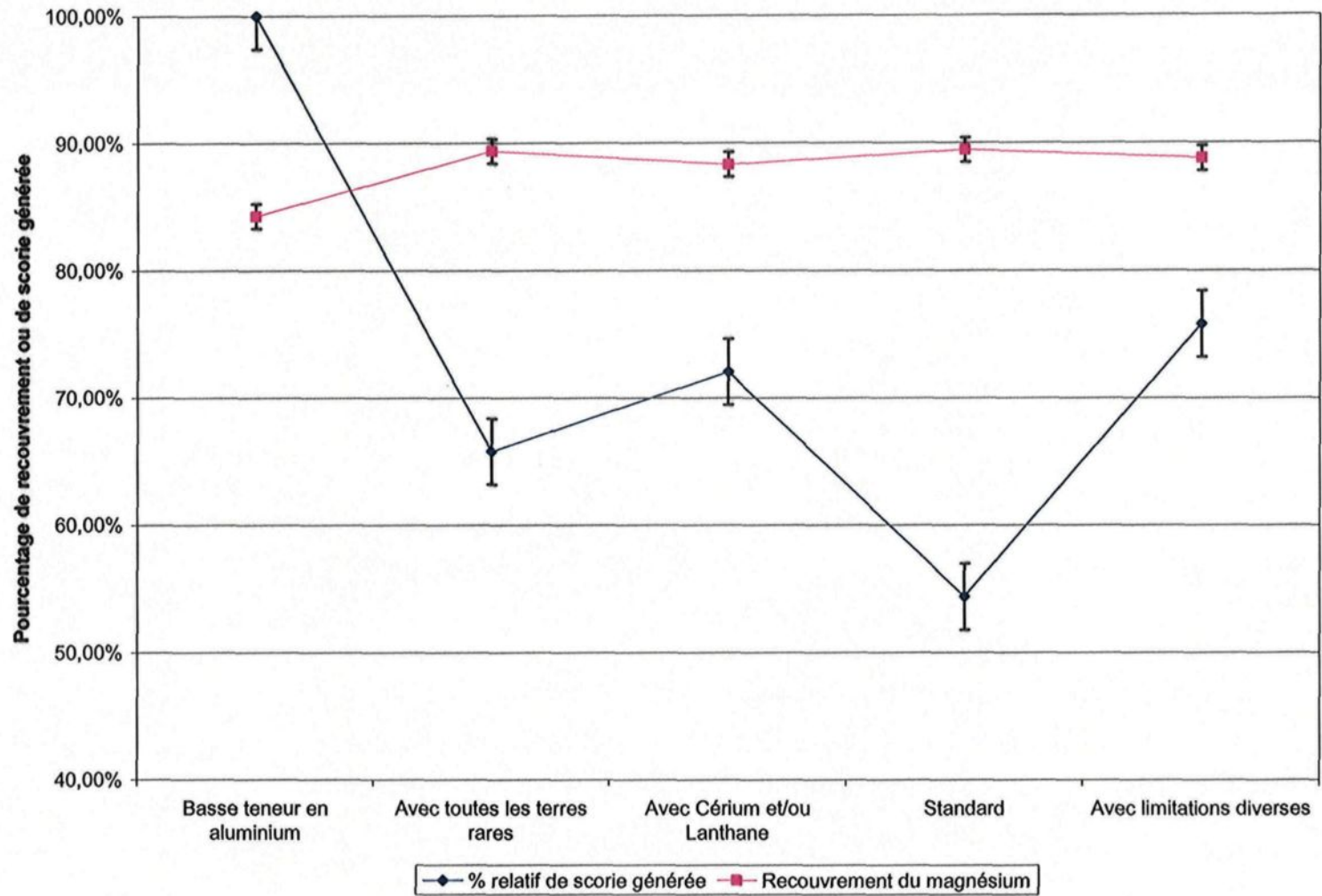


Figure 4.15 : Relation entre le % de scorie relatif et le recouvrement du magnésium

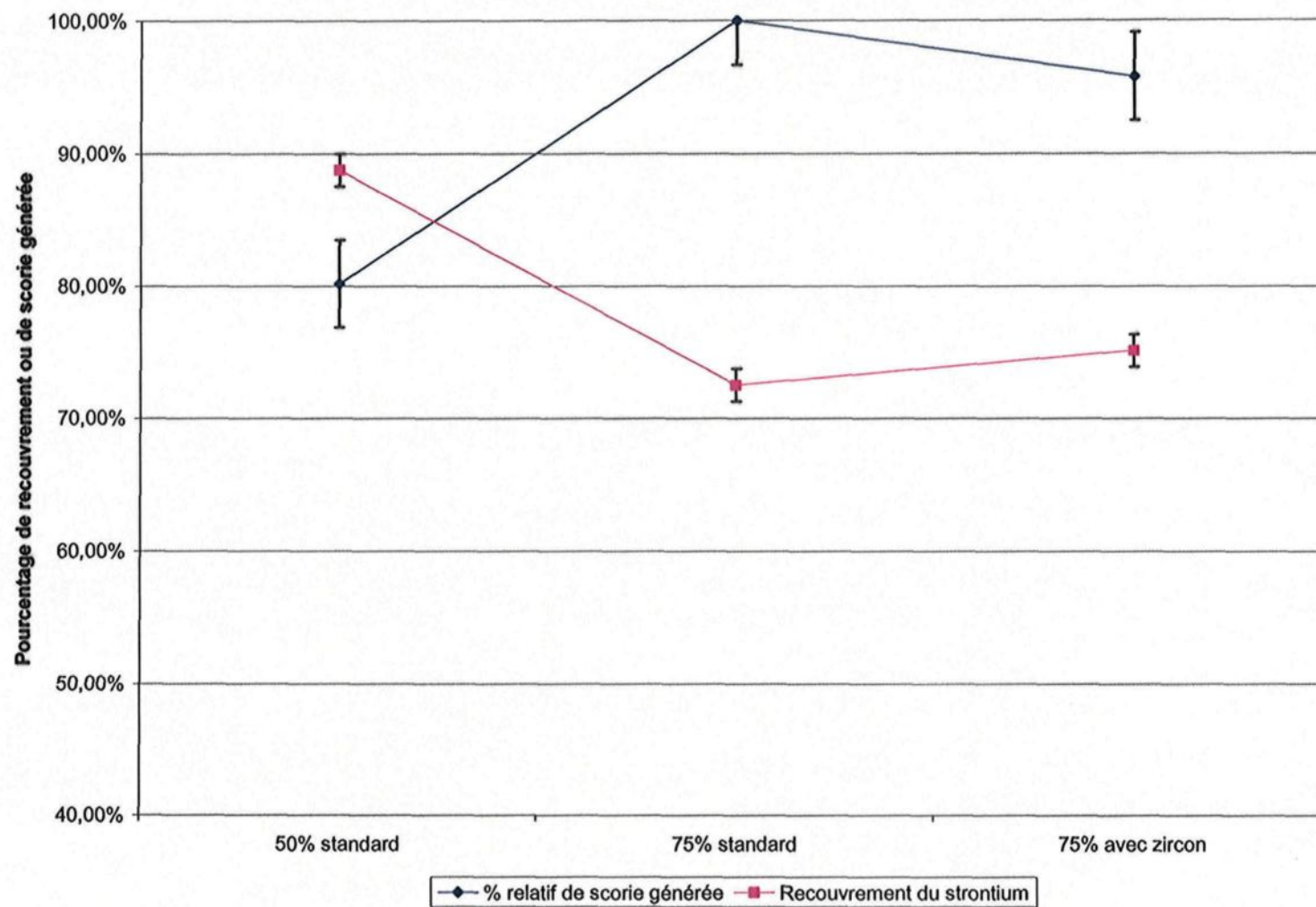


Figure 4.16 : Relation entre le % de scorie relatif et le recouvrement du strontium

Les ferrosilicomagnésium, tout comme les ferrosilicostrontium, ont un recouvrement des métaux réactifs inversement proportionnel à la présence accrue de scorie.

L'impact le plus révélateur est celui du bas aluminium. En tenant compte des registres d'opérateur en charge des immersions de magnésium, il est possible de constater que les produits à basse teneur en aluminium sont plus difficiles à produire, ont de plus violentes réactions et de mauvais recouvrements chimiques. La présence de scorie est certainement nuisible à la production de ferrosilicomagnésium.

L'impact sur les ferroalliages utilisant le strontium est présent mais difficilement comparable. Puisqu'il existe qu'un seul ferrosilicostrontium 50%, il devient difficile de porter un jugement sur l'impact de la scorie. Toutefois, les ferrosilicostrontium 75% démontrent qu'un recouvrement de strontium plus élevé est obtenu lorsque la présence de scorie est plus faible.

D'un point de vue général, le recouvrement massique gagnerait grandement en éliminant la scorie avant l'étape d'immersion.

4.3.3 Essai d'ajout de chaux

L'impact négatif de la scorie sur le recouvrement ayant été démontrée, un retour sur la revue de littérature a permis d'identifier différents produits pouvant éliminer ou limiter ces phénomènes néfastes. Des principes tels que l'utilisation d'une atmosphère inerte grâce au SF₆ ou CO₂ [28], l'utilisation d'un composé de différents sels protégeant de l'oxydation, MgCl₂ + NaCl + CaCl₂ + KCl [17] et l'utilisation de fluospar comme agent de protection [22] ont été écartés par l'entreprise en raison du coût de l'instrumentation nécessaire, du coût des produits utilisés ou dû à la non application industrielle pour l'usine de Chicoutimi.

Toutefois, deux solutions sont plus intéressantes. L'utilisation d'une fine poudre de ferrosilicium liée par un produit nommée « Water Glass », silicate de sodium, permettrait de créer une couche de protection sur les métaux réactifs permettant la diminution des réactions entre ceux-ci et la scorie. La deuxième alternative est l'utilisation de chaux vive, CaO, pour modifier la fluidité et la chimie de la scorie. La chaux vive est un produit extrêmement basique puisque son pH est très élevé ce qui rend la scorie, qui est à l'origine acide, plus liquide.

Pour s'assurer de la répétitivité et prouver l'impact de l'utilisation de la chaux vive, la production de ferrosilicomagnésium de type bas aluminium a été entièrement suivie. Lors de la production du mois d'août 2008, 23 coulées différentes étaient à basse teneur en aluminium. Sur les 23 coulées, l'ajout de chaux vive, tout juste avant l'immersion du lingot, a été fait 17 fois. Toutes les autres coulées n'ont subi aucune modification. Voici trois tableaux statistiques démontrant les effets obtenus.

Tableau 4.11 : Écart-type et moyenne du recouvrement de magnésium

Production à basse teneur en aluminium	Recouvrement du magnésium	
	Écart-type	Moyenne
Normalement	4,87	85,00%
Campagne du mois d'août 2008 (avec et sans le CaO)	4,13	89,90%

Tableau 4.12 : Taux de réussite selon la production

Année 2008	Taux réussite
Avant l'utilisation de chaux	88,71%
Campagne avec utilisation de chaux	95,45%

Tableau 4.13 : Taux de réussite selon l'utilisation de la chaux

Campagne des essais	Taux réussite
Coulée sans utilisation de chaux	83,33%
Coulée avec utilisation de chaux	100,00%

Il est évident que l'ajout de chaux sur la scorie stabilise le processus et augmente légèrement la moyenne du recouvrement de magnésium. La chaux vive utilisée avant l'immersion permet de liquéfier la scorie ce qui facilite l'immersion du magnésium. Elle permet également de diminuer la quantité de scorie adhérent au lingot. Finalement, l'augmentation du taux de CaO dans la scorie permet de diminuer les chances qu'une mole de magnésium rencontre un oxyde facilement désoxydable. L'utilisation de chaux permet d'augmenter significativement le taux de réussite ce qui signifie une diminution du nombre de produits non-conforme élaborés. De plus, les opérateurs ont souligné que le type de réaction en production de ferrosilicomagnésium bas aluminium est passé de vif/dangereux à stable/contrôlable. Un regain de confiance accru a pu être observé.

4.4 L'IMMERSION DES MÉTAUX RÉACTIFS

4.4.1 Immersion du magnésium

Puisque les lingots de magnésium, présenté à la figure 4.17, proviennent d'une industrie chinoise qui procède à leur fabrication par coulée de couche successive dans un moule, il est difficile pour Elkem Métal Canada de prévoir l'achat de masse exacte de magnésium demandé pour chaque coulée. Dans cette optique, la compagnie s'est dotée d'une gamme de plaque de magnésium de 7, 15 et 25 kg. Ceci permet d'obtenir plus précisément la

masse exigée. Toutefois, les plaques de magnésium sont tenues en place par le tube de carton qui est retenu par le mécanisme d'immersion. De plus, leur surface de contact étant plus grande, il est évident qu'ils sont liquéfiés plus rapidement. Sachant que la densité du ferrosilicium 50% et du magnésium sont respectivement de 4.2 g/cm^3 et 1.8 g/cm^3 à 1450°C , il est certain que ces plaques flottent. Une fois à la surface, le magnésium est très facilement oxydé par l'oxygène présent dans la scorie ou présent dans l'air ambiant.



Figure 4.17 : Lingot de magnésium

L'analyse des données de 2007 a permis d'identifier l'impact de l'utilisation de telles plaques. En départageant les coulées utilisant un lingot et des plaques de ceux qui utilisent uniquement un lingot, il a été possible d'établir un histogramme des recouvrements de magnésium, voir figure 4.18.

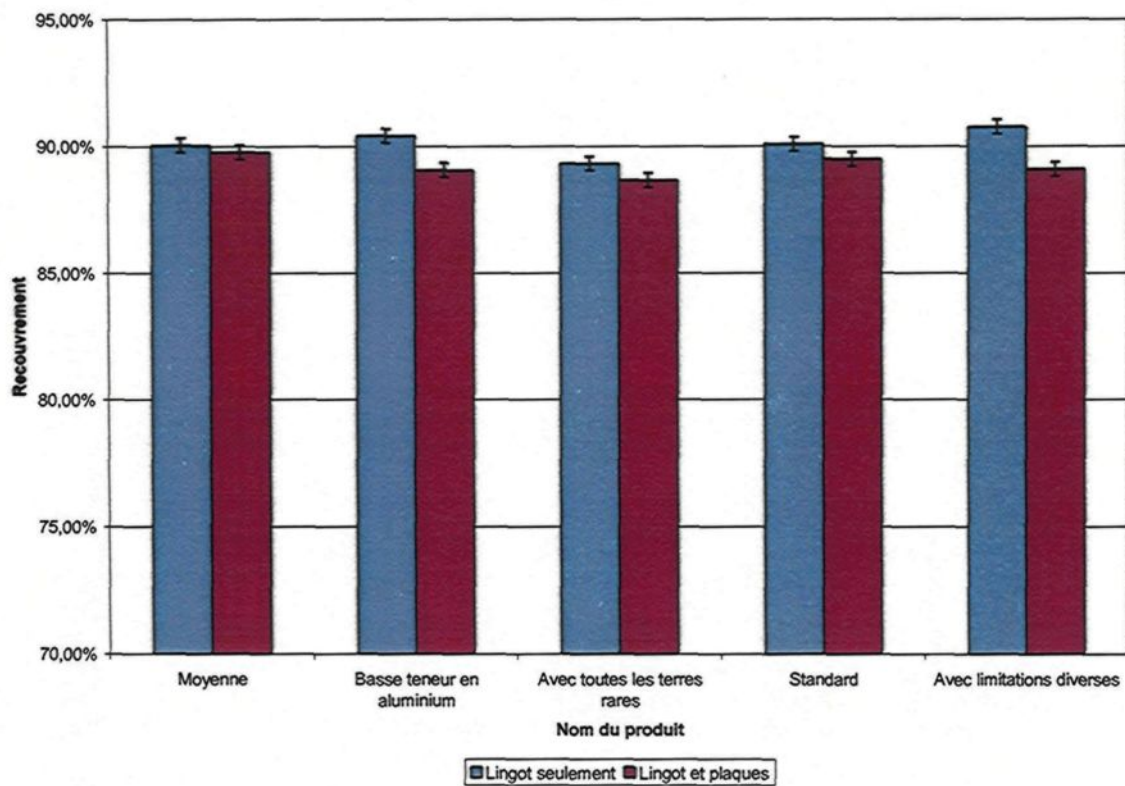


Figure 4.18 : Comparaison du recouvrement du magnésium lors de l'utilisation de lingot vs lingot et plaques

D'un point de vue général, l'ajout de magnésium sous forme de plaques retenues semble affecter le recouvrement chimique du magnésium

légèrement à la baisse. Dans les faits, en admettant que le rayon-x a une erreur de 0,005% sur la lecture en teneur de magnésium, en considérant les erreurs dans le calcul du recouvrement et en considérant la variabilité, la différence moyenne de 0,28% de recouvrement est couverte par la marge d'erreur. Toutefois, deux types de produit affichent un plus grand écart. Ces produits sont principalement ceux à basse teneur en aluminium et ceux avec diverses limitations. Comme démontré plus haut, la quantité de scorie, plus grande pour les alliages avec une basse teneur en aluminium, influence grandement le procédé et pourrait être la cause de ce plus grand écart. Puisque les pertes sont jugées comme contrôlées, aucune autre expérimentation n'a été faite à ce sujet.

4.4.2 Immersion du strontium

L'achat de strontium chez Elkem Métal Canada se fait sous forme de baril de 50 kg. Malgré de plus faible quantité de métal réactif à ajouter, Elkem n'est pas en mesure d'assurer un ajout unique de 50 kg pour chaque coulée car la quantité est parfois supérieure et d'autre fois moindre. Pour palier à cette problématique, la politique est d'ouvrir un baril brisé ou déformé pour en soutirer les 10 rondelles de 5 kg de strontium emballés séparément. Ceci permet d'obtenir plus précisément la masse exigée par le système de recette.

Par contre, les rondelles de strontium ne sont pas retenues au même titre que les disques de Mg. En fait, elles sont déposées sur le dessus du baril. La densité du ferrosilicium 50%, ferrosilicium 75% et du strontium étant respectivement de 4.2 g/cm^3 , 3.25 g/cm^3 et 2.6 g/cm^3 à 1450°C , il est évident que le strontium aura tendance à flotter s'il n'est pas retenu. Une fois à la surface, le strontium sera très facilement oxydé par l'oxygène présent dans la scorie ou celle dans l'air ambiant.

L'analyse des données de 2007 utilisant des masses de 40 à 65 kg a permis d'identifier l'impact de l'utilisation de rondelle. Les coulées utilisant 50 kg et moins, utilisent uniquement un baril plein ou dans lequel on a soutiré une ou deux rondelles. Les autres coulées sont celles qui utilisent des rondelles supplémentaires. Ceci a permis de tracer un graphique des recouvrements de strontium, voir figure 4.19.

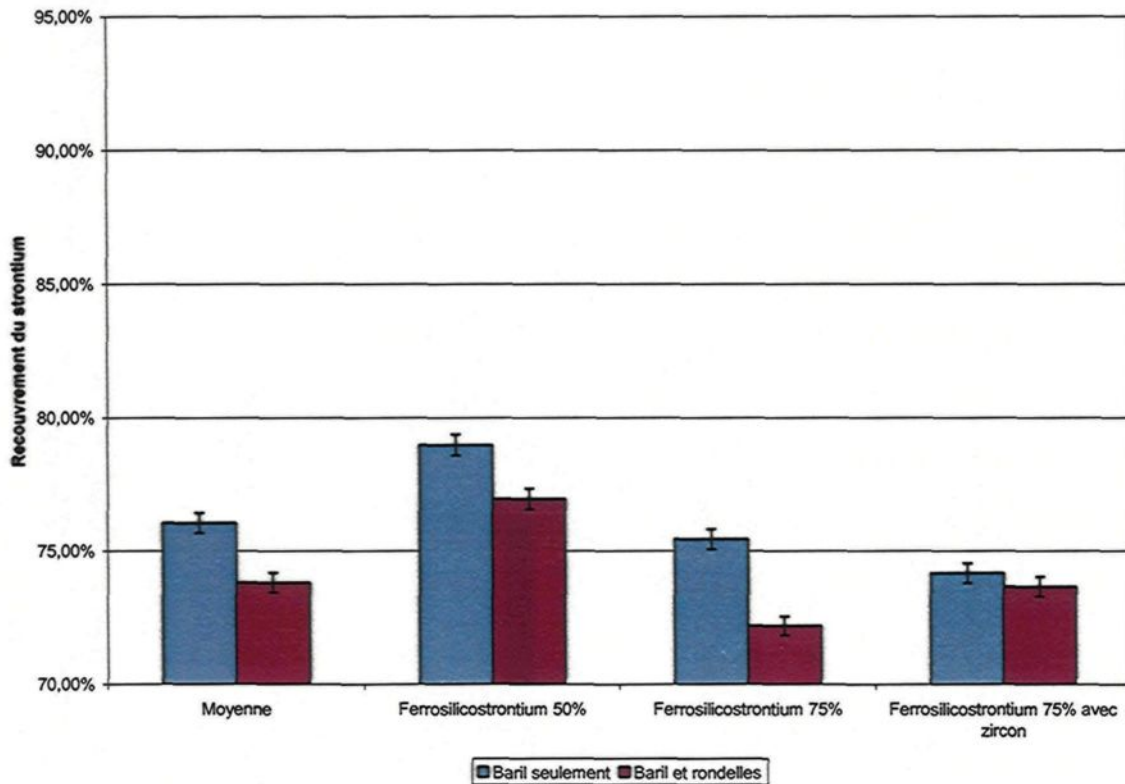


Figure 4.19 : Comparaison du recouvrement du strontium lors de l'utilisation de baril ou baril et rondelles

Une fois de plus, il est difficile de comparer les ferrosilicostrontium 75% et 50% puisque la quantité de scorie et la chimie de la scorie varient grandement, de même que la chimie même du FeSi. Toutefois, lors de cette expérimentation, tous deux ont réagi de la même manière et une réduction du recouvrement en Sr a été observée lors de l'ajout de rondelles sur les barils. L'ajout de strontium sous forme de rondelle est un problème important chez Elkem Métal. Selon le graphique de la figure 4.19, l'utilisation de

rondelle diminue sérieusement le recouvrement chimique du strontium. Ces rondelles, n'ayant aucun moyen de retenu, flottent à la surface et s'oxydent.

Puisque les pertes sont importantes, neuf coulées de FeSi 75 ont fait l'objet d'expérimentation lors d'une même journée. L'ajout d'une plaque d'acier rectangulaire au dessus des rondelles pour fixer les rondelles sur le baril et éliminer leur flottaison, qui est retenue par le tube de carton a été testé. Une image de ce principe est à la figure 4.20. Les résultats présentés à la figure 4.21 démontrent une amélioration des deux types de recouvrement chimique. Une augmentation d'environ 2,5% du recouvrement est observée, ce qui justifie l'utilisation de cette plaque qui ne constitue pas un problème pour la production puisqu'elle fond lorsque immergée. De plus, l'ingénieur métallurgiste a remarqué une augmentation du tonnage coulé s'expliquant par la diminution de la génération de scorie.

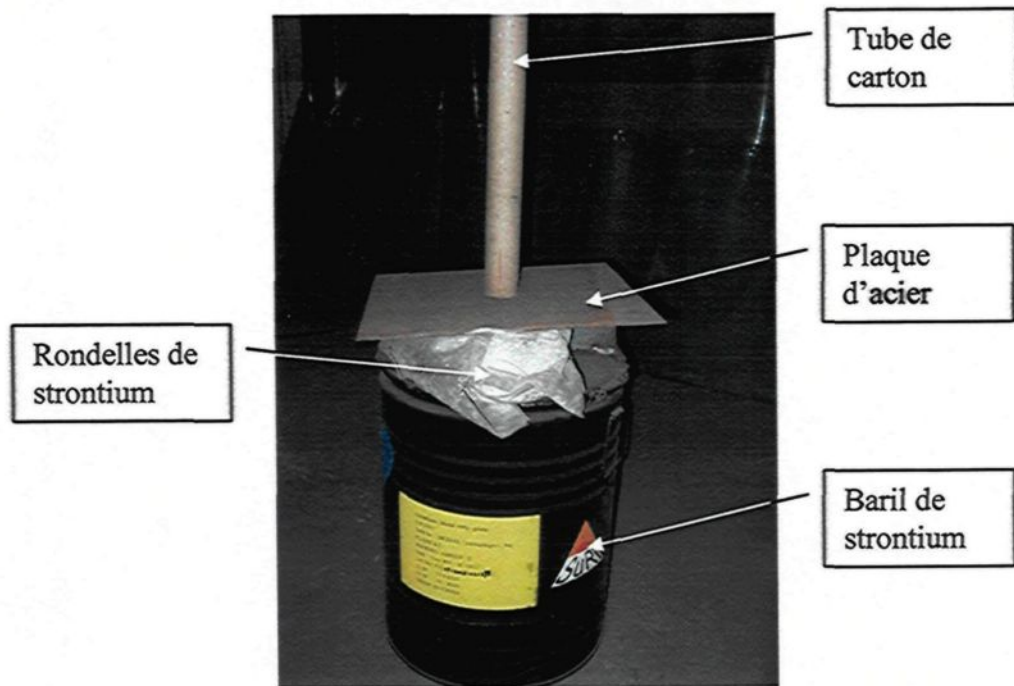


Figure 4.20 : Plaque de retenu posée sur les rondelles de strontium sur un baril

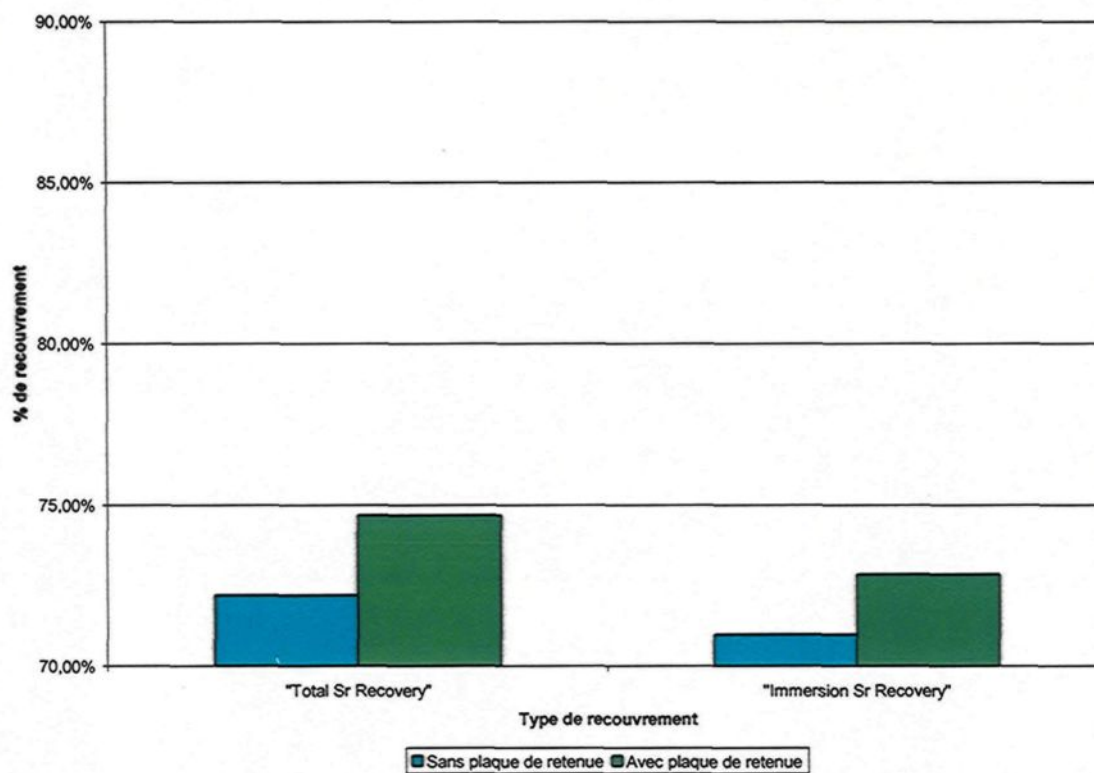


Figure 4.21 : Comparaison du recouvrement lors de l'utilisation de plaques de retenues

4.4.3 Paramètres d'immersion

La vitesse d'immersion est le facteur qui contrôle la durée pour laquelle le lingot de magnésium ou le baril de strontium sera en contact avec le ferrosilicium, la scorie et l'air ambiant. Plus cette durée est importante, plus les possibilités de réactions sont grandes.

Dans le cas précis du baril de strontium, la durée moyenne d'une immersion est de 20 secondes, à partir de l'instant où le système d'immersion est mis en action jusqu'à l'immersion complète du strontium. La période de temps entre le premier contact du baril de strontium avec le FeSi liquide et la fin de l'immersion est estimée à 18 secondes. Cette immersion se fait relativement rapidement et sans entrave.

Dans le cas du magnésium, le système d'immersion rencontre plus de problèmes à plonger le lingot rapidement. C'est pourquoi les délais d'immersion varient entre 100 et 150 secondes. En effet, dû à la force de résistance imposée par l'immersion d'un corps moins dense dans un liquide plus dense, le système hydraulique peut lire une pression atteignant 700 psi soit l'équivalent d'environ 4.8 MPa. Cette pression est lue comme une pression d'huile dans le système hydraulique du piston utilisé pour l'immersion. Si cette pression augmente au-delà de 5 MPa, il y a possibilité de courber la tige d'acier insérée dans le lingot et de l'exposer au ferrosilicium car le carton ne peut suivre la tige déformée. Dans ce cas, la tige fond et il y a danger de réaction violente entre le magnésium flottant, l'oxygène de l'air et la scorie. En effet, la réaction d'oxydation libère de grande quantité de lumière et d'énergie qui peut créer plusieurs feux. C'est pourquoi l'opérateur en charge de l'immersion s'assure d'obtenir en tout temps la valeur maximale de pression permise sans toutefois la dépasser pour avoir la réaction la plus rapide possible.

En octobre 2008, l'inversion verticale, le haut se retrouvant en bas et vice-versa, du cylindre du système d'immersion a permis de doubler la force de l'appareil permettant d'améliorer l'efficacité et la rapidité d'immersion. Cet important changement a eu un faible impact positif sur le recouvrement. L'installation d'un système plus performant pourrait légèrement améliorer le recouvrement.

La température d'immersion est aussi un facteur qui peut modifier le degré de recouvrement. Le premier cas étudié est celui des ferroalliages à 50% de silicium. En considérant que le matériel est entièrement composé de fer et de silicium, le pourcentage massique de fer est de 48,9%. Avec les masses atomiques des deux éléments il est possible d'établir que le pourcentage atomique de fer est de 32,5%. Selon les diagrammes d'équilibre présentés en revue de littérature, la température de solidification est 1483 K ou 1210 °C.

Le second cas est celui des ferroalliages 75% silicium. En considérant que le matériel est entièrement composé de fer et de silicium, le pourcentage massique de fer est de 24,3%. Avec les masses atomiques des deux éléments, il est possible d'établir que le pourcentage atomique de fer est de 13,9%. Selon les diagrammes d'équilibre présentés en revue de littérature, la température de solidification est 1633 K ou 1360 °C.

Malgré l'énergie consommée à l'immersion, lors de l'agitation d'homogénéisation et l'énergie perdue tout au long du processus de coulée, le ferroalliage présent dans le creuset ne doit jamais descendre sous le point de fusion. Sachant pertinemment que l'alliage, 50% ou 75%, s'accumulera beaucoup plus vite au pourtour du creuset si la température approche les températures de fusion, il serait préférable que la température d'immersion soit plus élevée. Toutefois, la thermochimie démontre qu'une température d'immersion plus basse défavorise les réactions d'oxydation. Bref, l'objet est d'identifier la température optimale permettant une coulée sans difficulté et une immersion à recouvrement chimique intéressant.

Selon les connaissances de la compagnie, l'ingénieur métallurgiste d'Elkem mondial a procédé à quelques essais pour diminuer la température d'immersion de 10, 20 puis 30 °C. Dans tous les cas, ces modifications étaient non concluantes. La température d'immersion n'a pas affecté le recouvrement chimique des métaux réactifs. D'autre part, plusieurs effets négatifs se sont fait ressentir. Pour une température plus basse, la quantité de matériel adhérent au creuset est plus importante, ce qui signifie une perte massique de ferroalliage coulé. La température d'immersion est un facteur influençant le procédé, mais les valeurs utilisées actuellement pour cette dernière sont considérées comme optimales.

Il existe au Québec différentes saisons qui régissent le type de température qu'il fera. Dans le cas particulier du magnésium, où le métal réactif est en contact direct avec l'air, la température pourrait être un facteur influençant le recouvrement. Avec les installations actuelles d'Elkem Métal Canada, lors des tempêtes hivernales il peut arriver que de la neige s'infilte et se retrouve sur les blocs de magnésium. Pour assurer la sécurité de tous les travailleurs dans l'usine, avant leur immersion, les blocs de magnésium sont entreposés à un endroit chaud et à l'abri de toute humidité. Toutefois, en contact prolongé avec la neige, il est possible de se questionner sur le taux d'humidité dans le métal.

Afin de clarifier la situation, les coulées des mois de janvier, février et mars 2007 ont été comparées à celles de juin et août de la même année. En éliminant les produits non-conformes, le graphique de la figure 4.22 est obtenu.

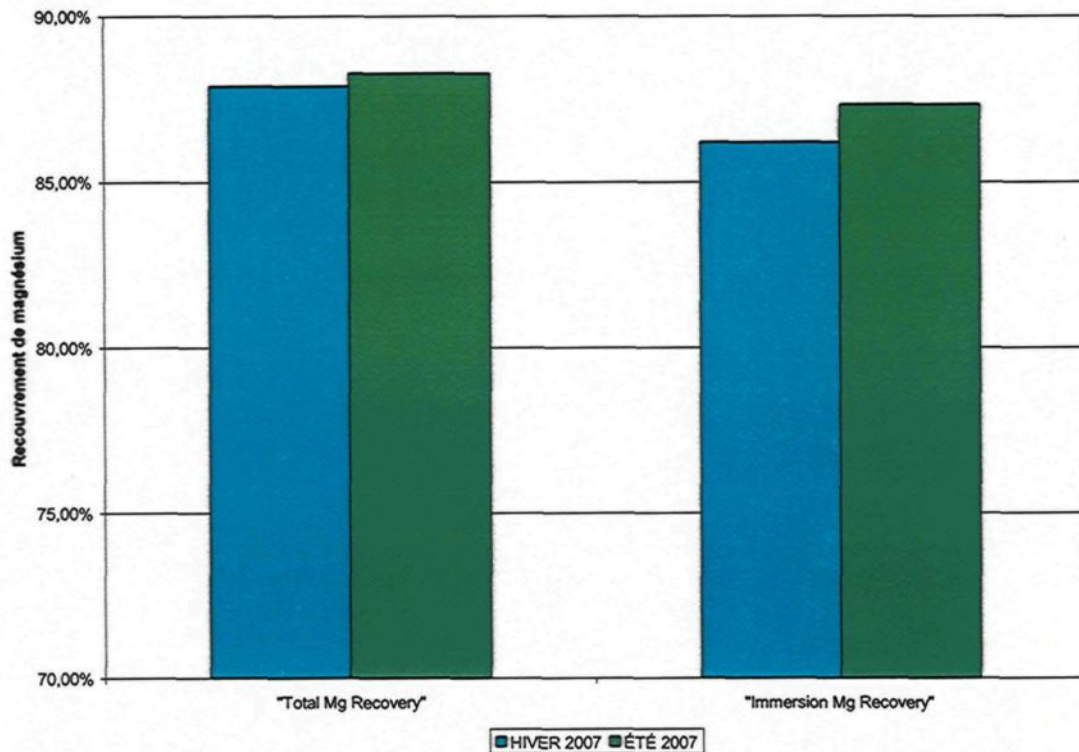


Figure 4.22 : Comparaison de deux séries d'immersion de magnésium de type Hiver et Été

La démarche utilisée par Elkem Métal est efficace puisque la différence entre les recouvrements d'hiver et d'été est d'environ 1%. Le taux d'humidité n'affecte pas la production journalière. Toutefois, le nombre de coulée dont la réaction d'immersion est dite violente est plus fréquent pour la période d'hiver que d'été. En fait, le ratio de produits non-conformes est identique pour les deux périodes, mais le ratio de produits reclassés augmente significativement, voir tableau 4.14. Le taux d'humidité n'affecte pas directement le recouvrement de magnésium mais il influence le type de réaction obtenue. Lorsque cette réaction s'avère sévère,

alors le recouvrement de magnésium diminue et le produit est reclassé si sa composition chimique le permet, sinon, il est mis de coté comme non conforme.

Tableau 4.14 : Statistiques d'efficacité de production hivernale et estivale de 2007

Production de 2007	Nombre de coulée totale	% de produit non-conforme	% de produit reclassé
Hivernale	431	3,02%	4,26%
Estivale	423	3,07%	3,71%

4.4.4 Essai de protection lors de l'immersion

Comme lu dans la littérature, le recouvrement du bloc de magnésium par les fines poussières de ferrosilicium jointent par le « Water Glass », silicate de sodium, est une avenue intéressante. Le même type de projet pourrait être applicable au strontium.

Afin d'effectuer une simulation d'utilisation de produit se rapprochant de la réalité, deux disques de magnésium de 15 kg ont été coupés en 8 morceaux chacun. Ces 16 pointes, présentant les mêmes propriétés de fini de surface et d'adhérence que les disques et les blocs de magnésium utilisés en production, ont servis aux tests d'immersion et ont pu être réutilisés dans la production après leur trempage.

Lors d'essais effectués dans les laboratoires de Pyrotek, fournisseur du produit de revêtement utilisé, trois silicates différents furent utilisés pour identifier le type de produit intéressant afin de créer une couche de recouvrement servant à créer un délai avant que le métal réactif ne se liquéfie. Une description des silicates utilisés est présentée au tableau 3.3 dans le chapitre 3 à la page 38.

Le premier produit (N) avait un très haut pourcentage d'eau cristalline, donc très peu visqueux empêchant la formation d'une couche de produit intéressante sur les pièces de magnésium. Dans le but d'accélérer la réaction de solidification et dans le but de tester l'effet sur la viscosité du mélange, un catalyseur a été ajouté. Les catalyseurs servent à écourter la réaction pour des durées variant de cinq à soixante minutes. Un impact intéressant fut remarqué sur la viscosité. Toutefois, une fois enclenchée, la réaction n'arrête pas et le silicate devient solide ce qui empêche tout trempage. Les mêmes résultats furent obtenus avec le deuxième produit (Star).

Le troisième produit (RU) n'étant pas disponible, un quatrième (PEZ-400) de nature différente mais ayant un qualitatif de viscosité semblable a été mis à l'essai. Ce produit s'est avéré très intéressant puisque la couche de protection offerte lors du trempage des pointes de magnésium était idéale. Comme montrée à la figure 4.23, la couche protectrice désirée est uniforme et d'une épaisseur jugée intéressante. Cette épaisseur, difficilement mesurable puisque le matériel se

désagrège facilement une fois séché, était suffisante pour permettre une immersion totale avant toutes réactions.



Figure 4.23 : Pointe de magnésium recouverte de silicate de potassium avec zircon en suspension

L'épaisseur de produit restant sur le morceau de magnésium est déterminée par deux paramètres; l'adhésion du produit sur cette surface et la viscosité dynamique. La viscosité dynamique est la capacité du mélange à s'opposer à l'écoulement lorsque appliqué sur le lingot malgré l'effet de la gravité. Ces deux facteurs doivent être identifiés pour le dernier silicate utilisé.

Un test de viscosité dynamique a été fait grâce au viscosimètre disponible chez Produit Sanitaire Lépine. Pour s'assurer de la précision des analyses, l'appareil fut étalonné à l'aide de deux standards, l'un de viscosité légèrement supérieure et l'autre, légèrement inférieure. Ces deux produits sont présentés dans

le tableau 3.2. Les résultats obtenus à l'aide d'un équipement calibré sont présentés au tableau 4.15. Selon l'erreur de la machine et les résultats d'analyse obtenus, la valeur de viscosité dynamique du dernier silicate est de 994 centipoises avec une erreur de 2 centipoises.

Tableau 4.15 : Résultats d'analyse du viscosimètre dynamique

	Lecture	Erreur
Spindel	2	-
Vitesse de rotation (rpm)	20	-
Facteur de multiplication	20	-
Réponse	49,8	± 0,1
Viscosité mesurée (cPo)	996	± 2,0
Erreur relative de l'appareil	±0,20%	
Valeur réelle (cPo)	994	± 2,0

4.5 LA COULÉE EN COUCHE MINCE

4.5.1 Coulée des ferrosilicomagnésium

Lorsque le ferrosilicomagnésium est coulé, il y a dégagement de fumée accompagné de vapeur d'eau provenant de l'eau de refroidissement qui est projetée sous forme de fines gouttelettes sur la surface du métal dans le moule. Une partie de cette fumée est aspirée par le système général de captation de la poussière. Cette captation générale ne permet pas de faire la distinction entre les poussières générées par la coulée en couche mince, celles produites à la station d'affinage, celles produites lors de l'immersion et finalement celles produites par le four à électrodes.

Dans cette optique, deux échantillons de dépôt de poussière ont été recueillis près des moules, où aucune éclaboussure ne pouvait fausser les résultats. L'analyse de ces poussières déposées, présentée au tableau 4.16, a permis de confirmer la production de MgO. La valeur de SiCAL est obtenue en considérant que la balance de la composition de l'échantillon est composée de silicium. Bref, 100% moins la somme des autres teneur en élément. Les poussières récoltées sont composées d'oxyde de magnésium en fines particules, ce qui donne l'aspect blanchâtre à la fumée produite. L'installation d'équipement permettant d'éliminer l'oxygène, comme un gaz inerte projeté, pourrait éliminer la déperdition.

Tableau 4.16 : Composition chimique des poussières de ferrosilicomagnésium

Échantillon	Fe	SiCAL	Ca	Al	Ti	Mg
P1	36,927%	46,617%	1,613%	1,138%	0,111%	10,833%
P2	35,813%	46,982%	1,637%	1,128%	0,105%	11,257%

4.5.2 Coulée des ferrosilicostrontium

Lors de la coulée des produits ferrosilicostrontium, il y a encore une fois dégagement de fumée accompagné de vapeur d'eau provenant de l'eau de refroidissement. Puisque c'est le même système de captation, cette fumée ne peut être analysée parce qu'elle est récupérée à l'aide du système anti-pollution.

Pour permettre d'identifier la composition de cette poussière, un échantillon de poussière déposée a été recueilli près des moules, comme pour le cas avec le magnésium. L'analyse obtenue, voir tableau 4.17, n'a pu être utilisée pour déterminer la présence d'oxyde de strontium puisque l'échantillon a été contaminé par quelques gouttes de ferrosilicostrontium. Le SiCAL est calculé de la même manière qu'à la section précédente. Puisque la quantité de poussière était faible, même ces quelques gouttes ont changé les résultats. Elkem prévoit refaire les tests pour clairement identifier cette composition. D'un autre point de vue, le système considère une déperdition à la coulée en couche mince, donc la présence d'oxyde de strontium devrait être observée.

Tableau 4.17 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium

Échantillon	Fe	SiCAL	Ca	Al	Ti	Sr
ECH SAM	24,707	71,974	0,226	0,408	0,117	0,776

De récents tests effectués par les ingénieurs d'Elkem Métal ont démontrés une présence de strontium dans les particules des poussières se déposant au pourtour de la station de coulé en couche mince. Malheureusement il n'est toujours pas possible d'affirmer hors de tous doutes que ces échantillons ne sont pas contaminés par des éclaboussures lors d'une coulée. Les résultats sont présentés au tableau 4.18.

Tableau 4.18 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium

Échantillon	Fe	SiCAL	Ca	Al	Ti	Sr
A. POUSS	20,687	74,694	0,554	0,671	0,210	1,532

4.5.3 Refroidissement des ferroalliages

Le refroidissement des ferroalliages, auxquels le magnésium ou le strontium sont ajoutés, est nécessaire pour éliminer le phénomène de ségrégation. Par le fait même, la microstructure du produit coulé est beaucoup plus fine lorsque coulé en couche mince et refroidi, voir figure 4.7. Cette microstructure plus fine permet d'obtenir une meilleure homogénéité du produit après son concassage. Connaissant la nécessité de l'eau de refroidissement, le débit d'utilisation de celle-ci demeure un paramètre pouvant affecter le recouvrement lors de la production. Le magnésium et le strontium, étant deux métaux très pauvres en oxygène lorsque sous forme métallique, réagissent rapidement avec l'oxygène présent dans l'air. Bref, le temps entre la fin de l'immersion et la solidification du ferroalliage, gérée par le refroidissement à l'eau, doit être diminué au maximum. Toutefois, aucun débit d'eau standard n'est établi par l'industrie. L'opérateur en charge de la coulée finale des produits gère le débit de manière à éviter les surplus d'eau, le ruissellement et la surchauffe des produits.

Dans le but d'identifier l'impact de ce facteur, deux séries de tests ont été effectuées. Une première avait pour but de sur-utiliser l'eau pour trois coulées, alors que la deuxième sous-consommait celle-ci pour le même nombre de coulées.

L'analyse chimique et l'analyse des impacts de ces coulées ont été comparées à trois coulées standard de ferrosilicomagnésium. Puisque les teneurs en strontium sont plus faibles de manière générale dans tous les produits ferrosilicostrontium, la variation serait plus difficile à percevoir, l'analyse se base donc sur les ferrosilicomagnésium uniquement.

Les résultats de l'analyse chimique, obtenue lors d'une augmentation du débit d'eau utilisé sont présentés au tableau 4.19. Le pourcentage de diminution représente la différence obtenue divisée par la valeur normalement obtenue. À la lumière des résultats, le débit d'eau utilisé n'affecte pas la perte chimique de magnésium ou de strontium. Par ailleurs, cette augmentation génère plus de problème d'opération. Le surplus d'eau coule pour se retrouver dans les bennes de produits finis. Malgré la solidification du ferroalliage, il reste très chaud et réagit avec l'eau en surplus pour s'oxyder en surface. Le but de la production est de vendre un produit inoculant ou graphitisant aux clients et non un produit oxydé. Dans cette optique, le ferroalliage oxydé doit être ré-analysé, concassé séparément et trié. Ces nouvelles opérations augmentent les coûts de production et diminuent la quantité de bon matériel.

Tableau 4.19 : Composition chimique des poussières de ferrosilicostrontium

% de diminution de magnésium	
Augmentation d'eau	
Essai 1	1,567%
Essai 2	2,173%
Essai 3	1,883%
Moyenne	1,874%
Diminution d'eau	
Essai 1	2,117%
Essai 2	2,345%
Essai 3	2,010%
Moyenne	2,231%

La présentation des résultats dans le tableau 4.18 démontre que la diminution d'utilisation d'eau n'affecte pas grandement la déperdition de magnésium ou de strontium. Par ailleurs, cette diminution crée plus de problème d'opération. Le manque d'eau ne permet pas au ferroalliage de refroidir correctement et celui-ci est très rouge et chaud dans les bennes. Comme les bennes créent un effet de confinement, plusieurs petits lingots à de très hautes températures fusionnent ensemble, ce qui rend le concassage et la manipulation d'autant plus difficile. De plus, comme la température du matériel est plus élevée, l'oxydation de sa surface se fait plus facilement ce qui engendre d'autres pertes.

4.6 LE CONCASSAGE

4.6.1 Les ferroalliages avec magnésium

Le tableau 4.20 présente le ratio des variations de composition entre une bonne granulométrie et les fines particules toutes deux obtenues après concassage. Les variations sont calculées par la différence entre la teneur d'un élément dans le produit concassé et le produit envoyé pour concassage, le tout divisé par la teneur avant concassage. Pour ne pas divulguer d'informations clefs, les variations présentées sont relatives en supposant que la variation du Mg représente 100%.

Tableau 4.20 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine

Éléments chimiques	Fe	Si	Ca	Al	Mg
Variation relative à celle du magnésium	-35,9%	22,5%	400,4%	186,3%	100%

Ce tableau permet d'affirmer qu'il y a significativement plus de magnésium, d'aluminium et de calcium dans la fine granulométrie produite lors du concassage. Le silicium, quant à lui, n'est que peu affecté. Finalement, le fer est le seul élément qui voit sa teneur diminuer.

Il est vrai de constater que le pourcentage de magnésium augmente dans la granulométrie plus fine, mais il est bon de se questionner sur la forme de ce magnésium. À ce jour, Elkem reconnaît qu'un certain pourcentage de magnésium est présent sous forme d'oxyde de magnésium (MgO). C'est pourquoi une analyse

de l'oxygène de trois échantillons, deux de bonne granulométrie et un de granulométrie trop fine, ont été envoyés chez « Andrew S. McCreath & Son, Inc. » pour faire l'analyse de l'oxygène. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 4.21.

Tableau 4.21 : Pourcentage d'oxygène présent dans les différentes granulométries

Zone d'analyse	Granulométrie fine	Bonne granulométrie #12	Bonne granulométrie #15
% d'oxygène relatif à celui dans les fines	100%	18,9%	17,7%

Avec tout le respect dû à la compagnie, il est important de garder les résultats du tableau 4.22 confidentiels, c'est pourquoi la plus grande proportion d'oxygène est présentée comme 100%. Toutefois, il est clair que le pourcentage d'oxygène présent dans la granulométrie fine est nettement plus grand que celui retrouvé dans la ferrosilicium de granulométrie plus grande (normalement vendu).

Tableau 4.22 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine

	Fines
Surplus d'oxygène relatif	100%
Surplus de magnésium	100%
Surplus de calcium	400,4%
Surplus de Mg et Ca	500,4%

Comme démontré dans la revue de littérature, l'oxyde de calcium est le seul oxyde que le magnésium métallique ne désoxyde pas spontanément. Cela signifie également que le magnésium est celui qui a le plus de chance de capter l'oxygène après le calcium parmi les éléments métalliques formant la composition du ferrosilicomagnésium. Bref, il est possible d'attribuer le surplus d'oxygène, au calcium dans un premier temps, puis au magnésium et ainsi de suite. Grâce à ce fait et au tableau 4.22, nous pouvons affirmer que le surplus de magnésium et de calcium de 500,4% est entièrement comblé par le surplus de 100% d'oxygène. Bref, le surplus de magnésium présent dans la fine granulométrie est entièrement sous forme oxydé. Finalement, Elkem peut maintenant affirmer que le processus de concassage élimine une grande partie de l'oxygène en éliminant le matériau de granulométrie fine, dont les oxydes présents dans le métal. Cet aspect est très intéressant puisque les acheteurs de tels produits désirent un apport en magnésium actif, un magnésium non oxydé.

4.6.2 Les ferroalliages avec strontium

Le tableau 4.23 présente le ratio des variations de composition entre une bonne granulométrie et les fines particules toutes deux obtenue après concassage. Les variations sont calculées par la différence entre la teneur d'un élément dans le produit concassé et le produit envoyé pour concassage, le tout divisé par la teneur

avant concassage. Pour ne pas divulguer d'informations clefs, les variations présentées sont relatives en supposant que la variation du Sr représente 100%.

Tableau 4.23 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine

Éléments chimiques	Fe	Si	Ca	Al	Cr	Sr
Variation relative à celle du strontium	69,45%	-32,07%	377,59%	203,54%	163,99%	100,00%

Ce tableau permet d'affirmer qu'il y a significativement plus de strontium, d'aluminium, de chrome et de calcium dans la fine granulométrie produite lors du concassage. Le silicium, quant à lui, n'est que peu affecté tout comme le fer.

On constate également que le pourcentage de strontium augmente dans la granulométrie plus fine, mais il est bon de se questionner sur la forme de ce strontium. C'est pourquoi une analyse de l'oxygène de trois types d'échantillons ont été envoyés chez « Andrew S. McCreath & Son, Inc » pour faire l'analyse de l'oxygène.

Tableau 4.24 : Pourcentage d'oxygène présent dans les différentes granulométries

Zone d'analyse	Granulométrie fine	Concassé de faible granulométrie	Bonne granulométrie
% d'oxygène relatif à celui dans les fines	100%	73,68%	42,11%

Tout en respectant les données confidentielles, il est clair que le pourcentage d'oxygène présent dans la granulométrie fine est plus du double de celui de la granulométrie qui se vend.

Tableau 4.25 : Variation de composition normalisée entre la granulométrie adéquate et granulométrie fine

	Fines
Surplus d'oxygène relatif	100%
Surplus de strontium	100%
Surplus de calcium	377,6%
Surplus de Sr et Ca	477,6%

Encore une fois, la littérature précise que l'oxyde de calcium est le seul oxyde que le strontium métallique ne désoxyde pas spontanément. Cela signifie également que le strontium est celui qui a le plus de chance de capter l'oxygène après le calcium parmi les éléments métalliques formant la composition du ferrosilicostrontium. Il est possible d'attribuer le surplus d'oxygène au calcium dans un premier temps, puis au strontium et ainsi de suite. Grâce à ce fait et au tableau 4.25, nous pouvons affirmer que le surplus de strontium et de calcium de 477,6% est entièrement comblé par le surplus de 100% d'oxygène. Bref, le surplus de strontium présent dans la fine granulométrie est entièrement sous forme oxydé. Finalement, Elkem peut maintenant affirmer que le processus de concassage élimine une grande partie de l'oxygène, dont les oxydes présents dans le métal.

4.6.3 La microdureté des différentes phases

Dû au grossissement limité de l'appareil utilisé lors des expérimentations, les seules phases identifiables sont le FeSi_2 et le Mg_2Si sur l'échantillon ferrosilicomagnésium et le FeSi_2 et le SrSi_2 pour les ferrosilicostrontium. Puisque la phase FeSi_2 est commune aux deux échantillons, la sélection de la charge s'est faite selon celle-ci. Les phases SrSi_2 et Mg_2Si ont été analysées sur la même échelle pour éliminer toute variation de l'erreur humaine et permettre une comparaison plus évidente. Le tableau 4.26 présente la validation des différents tests effectués sur la phase FeSi_2 .

Tableau 4.26 : Effet de la charge appliquée pour la mesure de microdureté sur les empreintes obtenues

Charge (N)	État de l'empreinte
9,81	Craquée
4,905	Craquée
2,99	Craquée
1,962	Craquée
0,981	Craquée
0,49	Craquée
0,245	Incertitude (Semble craquée)
0,098	Intacte

Suite à ces résultats, la sélection de la charge de 0,098 N soit 10 grammes est la plus adéquate vu la dureté de notre matériel. En effet, plus la charge est petite, plus le matériel est dit fragile. Chaque phase présente est analysée deux fois. Tous les résultats sont présentés au tableau 4.27 et 4.28. La comparaison des microduretés des phases du ferrosilicomagnésium, montre que la phase FeSi_2 est

plus dure que le Mg_2Si . Dans l'autre cas, la comparaison montre que la phase $FeSi_2$ est également plus dure que le $SrSi_2$. Toutefois, les microduretés pour la même phase $FeSi_2$ sont différentes d'une analyse à l'autre. Ceci peut être expliqué par la taille de l'empreinte laissée qui est très petite. Dans ce cas, les lectures faites par deux personnes peuvent grandement faire varier les résultats. Puisque les lectures des diagonales ont été faites en deux séries différentes, mais que les lectures sur un même échantillon ont été effectuées l'une à la suite de l'autre, le test à titre comparatif reste valable sans que les valeurs obtenues soient exactes.

Tableau 4.27 : Microdureté des deux phases identifiées dans le ferrosilicomagnésium

Ferrosilicomagnésium		
	Longueur de la diagonale (μm)	Dureté (H_V)
Phase $FeSi_2$	3,9	1196
Phase $FeSi_2$	3,75	1319
Moyenne $FeSi_2$		1258
Écart-type		87
Phase Mg_2Si	4,7	822
Phase Mg_2Si	4,25	1027
Moyenne Mg_2Si		925
Écart-type		145

Tableau 4.28 : Microdureté des deux phases identifiées dans le ferrosilicostrontium

Ferrosilicostrontium		
	Longueur de la diagonale (μm)	Dureté (H_V)
Phase FeSi_2	4,5	916
Phase FeSi_2	4,375	969
Moyenne FeSi_2		943
Écart-type		37
Phase SrSi_2	5,688	573
Phase SrSi_2	6	515
Moyenne SrSi_2		544
Écart-type		41

Dans l'ensemble ceci signifie que les phases contenant du strontium et du magnésium ne sont pas plus apparentes dans les fines particules dues à leur dureté mais plutôt à cause de leur taille et de leur tendance à se situer entre les grains de FeSi_2 qui sont beaucoup plus dur.

4.7 LE PROCÉDÉ EN GÉNÉRAL

4.7.1 Les pertes de magnésium

Considérant que les pertes en magnésium de l'année 2007 représentent 100% de la déperdition attribuable au procédé, l'évaluation de l'impact des phénomènes majeurs se rapportera sur 100% et non sur la valeur réelle observée en industrie. Les évaluations sont faites selon la teneur perdue en élément métallique recherchée sur la valeur totale perdue lors du processus entier. L'erreur sur l'évaluation de l'impact de chacun des phénomènes sera calculée comme la plus

grande variation obtenue sur la déperdition totale du procédé. La figure 4,24 présente le résumé des différentes pertes sous forme graphique. La chimie du ferrosilicium a un impact sur la stabilisation du magnésium à de très haute température et peut créer des réactions de différentes intensités allant de contrôlées à difficiles. Ce phénomène est responsable de 15% du problème. La présence accrue de la scorie est la principale responsable, à 45%, du mauvais recouvrement chimique du magnésium. En diminuant la génération de celle-ci ou en l'éliminant, il est possible d'envisager de meilleurs résultats. Toutefois, comme la production nécessite parfois une telle génération de scorie grâce à l'affinage, l'utilisation de la chaux peut modifier la chimie de la scorie afin de la liquéfier et d'augmenter le ratio CaO / autres oxydes. Les pertes chimiques de magnésium sont également causées par l'oxydation du métal réactif lors de la coulée en couche mince à 38%. Bien que la compagnie ait investi sur un couvercle de coulée, le ferroalliage reste en contact libre avec l'oxygène de l'air dès qu'il sort du creuset jusqu'à sa solidification par les jets d'eau. Finalement, une perte de magnésium peut être observée lors du concassage et représente 2% du problème. Contrairement aux croyances, cette perte est intéressante, voire bénéfique pour la compagnie, puisqu'elle dispose du magnésium sous forme oxydé présent dans le ferroalliage.

4.7.2 Les pertes de strontium

Considérant que les pertes en magnésium de l'année 2007 représentent 100% de la déperdition attribuable au procédé, l'évaluation de l'impact des phénomènes majeurs se rapportera sur 100% et non sur la valeur réelle observée en industrie. Les évaluations sont faites selon la teneur perdue en élément métallique recherchée sur la valeur totale perdue lors du processus entier. L'erreur sur l'évaluation de l'impact de chacun des phénomènes sera calculée comme la plus grande variation obtenue sur la déperdition totale du procédé. La figure 4,24 présente le résumé des différentes pertes sous forme graphique. La chimie du ferrosilicium a un impact sur la stabilisation du strontium à de très haute température pouvant faire varier les recouvrements d'excellent à faible. Ce phénomène est responsable à 10% du problème. La présence accrue de la scorie est également la principale responsable du mauvais recouvrement chimique du strontium et ce à 50%. En diminuant la génération de celle-ci, il est possible d'envisager de meilleurs résultats. De plus, le phénomène de flottaison du strontium a pu être observé. Ce phénomène augmente grandement les pertes et est responsable du problème à 15%. Comme la production nécessite parfois une telle génération de scorie grâce à l'affinage, l'ajout d'une plaque, retenant les rondelles de strontium jadis libres, est une solution peu coûteuse et très intéressante. Les pertes chimiques de strontium sont également causées par l'oxydation du métal réactif lors de la coulée en couche mince, représentant 22% des déperditions. Finalement, une perte de strontium, malgré que moins importante que celle

considérée dans le cas du magnésium, peut être observée lors du concassage. Cette perte est également intéressante, voire bénéfique pour la compagnie, puisqu'elle dispose du strontium sous forme oxydé présent dans le ferroalliage. Elle représente uniquement 3% des pertes totales.

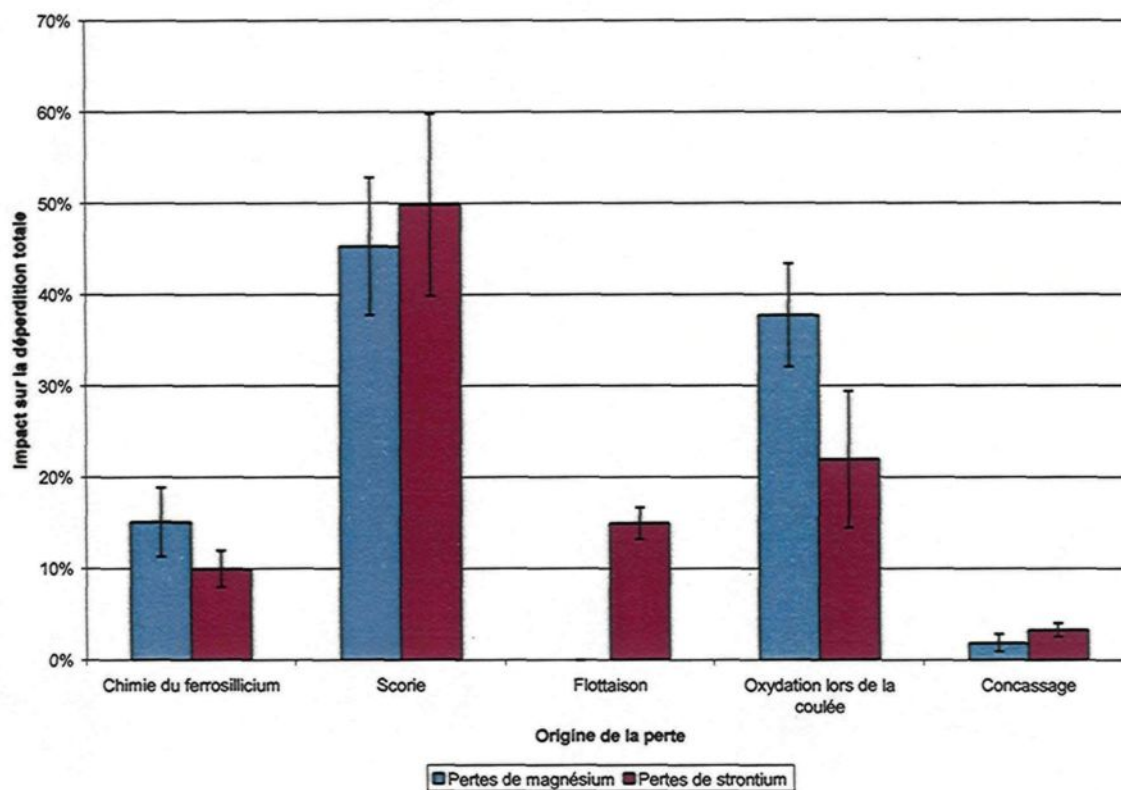


Figure 4.24 : Comparaison des en magnésium et strontium selon l'étape du procédé

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS

L'identification des phénomènes de déperdition dans le procédé d'élaboration des ferroalliages utilisant le magnésium ou le strontium a permis de connaître les principaux facteurs influençant une telle production. Une classification par importance a permis de cibler les facteurs les plus intéressants ainsi que d'évaluer l'impact sur les déperditions du procédé. Finalement, certaines pistes de solutions ont été testées ou seront proposées dans les prochaines lignes afin d'améliorer le contrôle des phénomènes majeurs.

La séquence d'opérations a été subdivisée de manière à pouvoir connaître la chimie du ferroalliage en tout point dans le procédé complet. Grâce à ceci différentes analyses ont pu être réalisées :

- l'analyse mathématique par plan de criblage produite par le logiciel « Statgraphics Centurion XV » [18] a permis de déterminer les éléments ayant un impact plus important sur la production des deux types de ferroalliage;
- l'analyse chimique et l'analyse de la quantité de scorie par produit, ont permis d'identifier le facteur prédominant comme étant la quantité de scorie présente;
- l'analyse statistique des données recueillies a permis de déterminer que l'ajout de strontium sous forme de rondelles non maintenues placées au dessus d'un baril fermé avait un impact néfaste sur le recouvrement. Toutefois, l'ajout de

magnésium sous forme de plaque au dessus du lingot n'est pas responsable de la perte en recouvrement massique;

- l'étude des paramètres d'immersion, autre que le taux d'humidité présent dans le bloc de magnésium, a démontré que ceux-ci avaient un impact contrôlé et d'intensité faible. Le taux d'humidité en présence a quant à lui, un impact non négligeable sur le recouvrement car il modifie la violence de réaction. L'humidité n'est pas un problème pour les barils et les rondelles de strontium puisqu'elles sont entièrement scellées dans un plastique protecteur;
- l'analyse chimique des agents anti-adhérents utilisés lors de la coulée en couche mince n'a démontré aucune lacune;
- l'analyse chimique de la poussière combinée à l'humidité émanant du tunnel de refroidissement lors de la coulée en couche mince a permis d'identifier que les métaux réagissent avec l'oxygène en présence. C'est un phénomène majeur;
- l'analyse chimique des différentes granulométries produites lors du concassage a permis d'affirmer que le procédé permettait d'éliminer les oxydes de magnésium et de strontium présent dans le matériel ce qui permet d'obtenir de meilleur chimie de produit vendu.

Bref, les analyses ont permis de concentrer les essais réalisés sur un phénomène jugé comme majeur et prioritaire : la présence accrue de scorie et la flottaison du strontium. Pour parvenir à amoindrir les effets, différents essais ont pu être réalisés :

- l'utilisation de chaux vive a permis de liquéfier la scorie ce qui a diminué significativement les problèmes d'entrée du lingot en présence d'épaisse scorie;
- l'utilisation de chaux vive a également augmenté le ratio d'oxyde de calcium par rapport aux autres oxydes. Ceci diminue les probabilités de rencontre entre l'élément métallique réactif et fortement oxydable et les oxydes moins stables;
- l'utilisation de plaques de retenue en fer empêchant le strontium placé au dessus du baril de flotter.

Par ailleurs, certaines observations permettent d'effectuer les recommandations suivantes pour améliorer le procédé :

- éviter l'ajout de fer et d'aluminium avant l'immersion d'un des deux métaux réactifs;
- éviter l'utilisation de plus de 5 plaques de magnésium lors de l'immersion.

CHAPITRE 6

RECOMMANDATIONS POUR LES TRAVAUX FUTURS

Malgré le nombre d'analyses et d'essais réalisés, l'étendu des possibilités sur un tel procédé est vaste. En ce sens, d'autres essais sont à prévoir à la suite de cette maîtrise :

- étudier la possibilité d'éliminer la scorie entre les étapes d'ajout des additifs et l'immersion de magnésium ou strontium;
- poursuivre les essais d'ajout de chaux vive pour tous les ferroalliages comportant du magnésium;
- étudier, à l'aide d'un bilan de masse, la possibilité d'ajout de chaux vive au ferrosilicostrontium et ce malgré leur limitation en calcium;
- établir un recouvrement réel des fines poudres de ferroalliage avec magnésium ou strontium servant à l'obtention de la température cible;
- établir une procédure de suivi des fines poudres de ferroalliage avec magnésium ou strontium servant au refroidissement pour connaître leur teneur réel en magnésium ou strontium;
- étudier la possibilité d'utiliser un gaz noble pour projeter les fines poudres lors de la coulée en couche mince. Ceci créerait une atmosphère contrôlée;

- étudier l'utilisation de produit à base de silicate permettant une protection pendant l'immersion des blocs et plaques de magnésium;
- étudier la possibilité d'agiter pendant l'immersion par rotation de l'équipement mécanique ou par l'injection de gaz noble par une lance insérer par le haut du creuset qui permettrait un barbotage.

RÉFÉRENCES

- [1] Enghag, P., 2004. *Encyclopedia of the Elements. Technical Data · History · Processing · Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 1243 p.
- [2] Bréchet, Y., Combarde, P., Philibert, J. et Vignes, A., 2002. *Métallurgie : Du minerai au matériau*, DUNOD, 1177 p.
- [3] Albert, D. et Colombié, M., 2000. *Matériaux industriels : Matériaux métalliques*, DUNOD, 867 p.
- [4] Callister, W. D. Jr., 2001. *Science et génie des matériaux*, MODULO, 781 p.
- [5] École Polytechnique de Montréal, *FactSageTM*, Site consulté le 24 janvier 2008 :
« <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> ».
- [6] Hovis, G. L., Richet, P. et Toplis, M. J., 2004. *Thermodynamic mixing properties of sodium silicate liquids and implications for liquid-liquid immiscibility*, *Chemical Geology* (213), p. 173-186.

- [7] Li, W., Li, W.-P., Lin, P.-Y., Sun, N., Yang, R. et Zhou, H., 2008. *Interactive effect of cerium and aluminium on the ignition point and the oxidation resistance of magnesium alloy*, Corrosion Science (50), p. 2669-2675.
- [8] Kawakami, M., Naka, Y., Narazaki, Y. Ono, T. et Takenaka, T., 2007. *Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements*, Electrochimica Acta (53), p. 117-121.
- [9] Argyropoulos, S. A., Kosto, T. J. et Li, Z., 2006. *The dissolution and recovery of manganese additions into liquid magnesium*, Magnesium Technology (TMS2006), p. 463-468.
- [10] Hidvégi, E. et Kovács-Csetényi, E., 1976. *Study of the Loss of Magnesium in an Al-Mg-Si Alloy*, Materials Science and Engineering (27), p. 39-43.
- [11] Nakahata, M., Ono, H., Sano, N. et Tsukihashi, F., 1993. *Determination of Standard Gibbs Energies of Formation of MgO, SrO and BaO*, Metallurgical Transactions B (24B), p. 487-492.
- [12] Flores, A., Muñiz, R., Luna, S., Rodríguez, N. et Torres, J., 2008. *A kinetic study of the strontium extraction by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection*, Materials letters (62), p. 637-640.

- [13] Frías, M. et Rodríguez, C., 2008. *Effect of incorporating ferroalloy industry wastes as complementary cementing materials on the properties of blended cement matrices*, Cement & Concrete Composites (30), p. 212-219.
- [14] Jahanshahi, S., Sun, S. et Zhang, L., 2001. *Molecular dynamics simulations of silicate slags and slag-solid interfaces*, Journal of Non-Crystalline Solids (282), p. 24-29.
- [15] White, D. S., 2007. *MgFeSi manufacture : Step #1 to #5*, Research Committee of the Ductile Iron Society, Intern publication only 17 p.
- [16] Haowei, W., Lihua, L., Naiheng, M., Xianfeng, L. et Xiuqin, Z., 2007. *Effect of silicon on damping capacities of pure magnesium and magnesium alloys*, Materials Letters (61), p. 231-234.
- [17] Milekhine, V., Onsøien, M. I., Solberg, J. K. et Skaland, T., 2002. *Mechanical properties of FeSi (ϵ), FeSi₂ (ζ_α) and Mg₂Si*, Intermetallics (10), p. 743-750.
- [18] Statgraphics® Centurion, *STATGRAPHICS® Centurion XV*, Site consulté le 21 mars 2008 : « <http://www.statgraphics.com/index.htm> ».

- [19] Hartung, C. et Olsen, S. O., 2003. *Recovery of magnesium in a ductile iron process*, Elkem Foundry Products, 8 p.
- [20] Erko, B. I. et Litvinenko, A. I., 1986. *The production of secondary modifiers based on high percentage ferrosilicon*, Metall. Gornorudn. Prom-st. (3), p. 17-18.
- [21] Goodrich, G. et Svoboda, J., 1997. *Basics Concepts of Ferrous Metallurgy*, CMI : Cast Metals Institute Inc., 92 p.
- [22] El-Faramawy, H., Eissa, M., Fatty, A., Ghali, S. et Mattar, T., 2003. *Ferrosilicon magnesium production*, Scandinavian Journal of Metallurgy (32), p. 37-46.
- [23] Jarry, P. et Richet, P., 2001. *Unmixing in sodium-silicate melts : influence on viscosity and heat capacity*, Journal of Non-Crystalline Solids (293-295), p. 232-237.
- [24] Lexikon, G., 2001. *Ductile Iron [DI] & Grey Iron [GI]*, ASM Specialty Handbook Cast Irons, BCIRA Broadsheet (192).
- [25] Bédard, P., 2007. *L'Activation neutronique : tonique ou archaïque ?*, British Archaeological Reports (S1700), p. 17-20.

- [26] LECO Corporation, *Inorganic Application Note*, Site consulté le 20 novembre 2008 : «http://www.leco.com/resources/application_note_subs/pdf/inorganic/-185.pdf».
- [27] Brassard, M., 2008. *Optimisation du recouvrement sur les produits fait de strontium (SuperSeed) pour Elkem Métal Canada Inc.*, Rapport de projet final d'étude, Module d'ingénierie-DSA-UQAC, 37 p.
- [28] Hu, X. S., Wu, K. et Zheng, M. Y., 2006. *Effect of heat treatment on the stability of damping capacity in hypoeutectic Mg-Si alloy*, *Scripta Materialia* (54), p. 1639-1643.
- [29] Evans, E. L. et Kubaschewski, O., 1964. *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 426 p.
- [30] Darken, S. L. et Gurry, R. W., 1953. *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series : Physical Chemistry of Metals*, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC., 535 p.
- [31] Dong, Y., Tan, R.-S., Wu, S.-X., Yu, J. et Zhu, M.-F., 2007. *Strontium recovery in producing metallic strontium using vacuum*, *Materials for Mechanical Engineering* (31), p. 20-23.

- [32] Gao, J.-C., Wang, Y., Wu, S., Zhang, Y. et Zhou, Y., 2007. *Mechanism of pure magnesium corrosion immersed in simulated body fluid*, The Chinese Journal of Nonferrous Metals (17), p. 1981-1986.
- [33] Elkem Foundry Products Division, 2004. *GRAPHITE STRUCTURES IN CAST IRONS*, Elkem ASA, 1 p.
- [34] Gao, J., Hu, J., Wang, Y., Wei, M. et Zang, Y., 2008. *Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid*, Materials Letters (62), p. 2181-2184.
- [35] Näfe, H. et Subasri, R., 2007. *Phase evolution on heat treatment of sodium silicate water glass*, Journal of Non-Crystalline Solids (354), p. 896-900.
- [36] Schei, A., Tuset, J. Kr. et Tveit, H., 1998. *Production of high silicon alloys*, TAPIR FORLAG, 363 p.
- [37] Spencer, L. F., 1970. *Electroplating Magnesium Alloys – A Review*, Metal Finishing (68), p. 32-35 & 40.
- [38] White, D. S., 2007. *Optimizing MgFeSi performance*, Reseach Proposal : Elkem Foundry Products, 10 p.

ANNEXE 1 : DIAGRAMME DES ÉNERGIES LIBRES D'ELLINGHAM

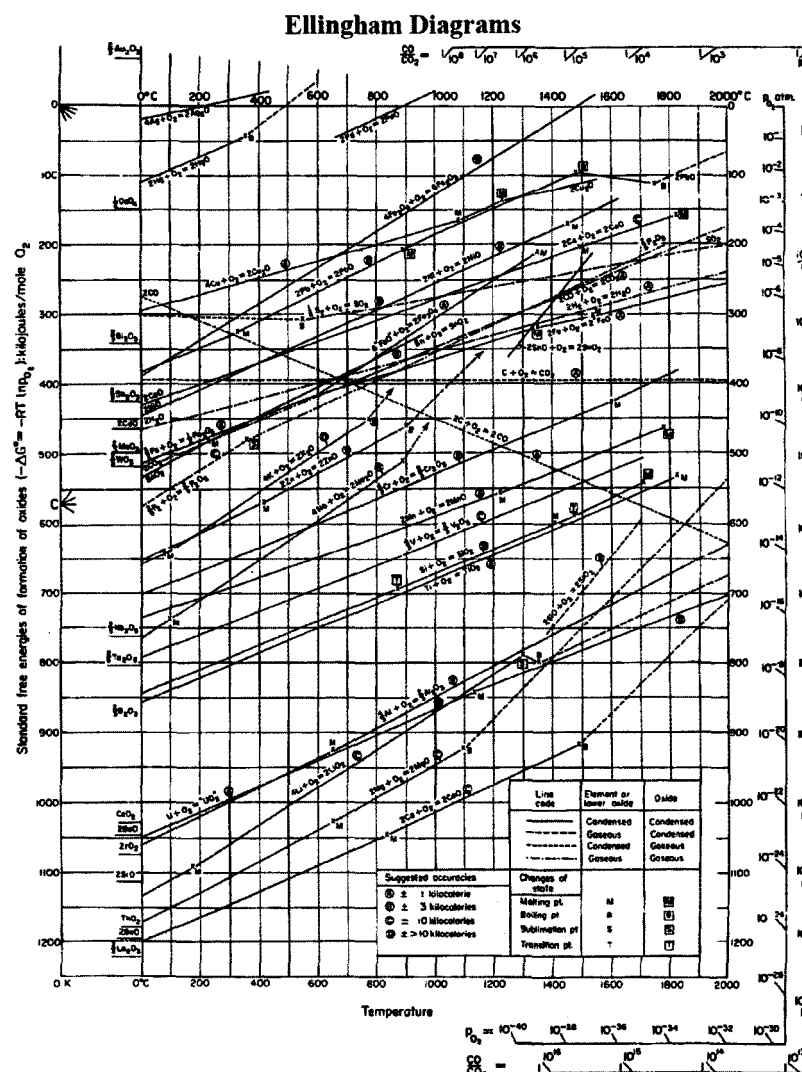


Figure A1.1 : Diagramme des énergies libres d'Ellingham (figure tirée de Kubaschewski, O. (1964), [29])

ANNEXE 2 : RAPPORTS D'ANALYSE DU MÉB

Les quatorze premiers rapports d'analyse présentés ci-dessous sont ceux des ferrosilicomagnésiums et les huit suivants concernent les ferrosilicostrontiums. Chaque analyse présente les paramètres d'analyse ainsi que les standards utilisés pour calibrer chacun des éléments apparaissant dans l'analyse effectuée en microscopie électronique, à l'aide d'un spectroscope à dispersion d'énergie (« Energy Dispersive Spectrometer »). En dessous, un tableau présente les éléments considérés dans l'analyse ainsi que le pourcentage massique et chimique relatif à chacun. Du côté droit, une image présente l'endroit exact où l'analyse a été faite. Finalement, le graphique des pics des énergies des différents éléments mesurés est présenté dans le coin inférieur droit.

Phase analysée : FeSi_2

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO_3 1-Jun-1999 12:00 AM

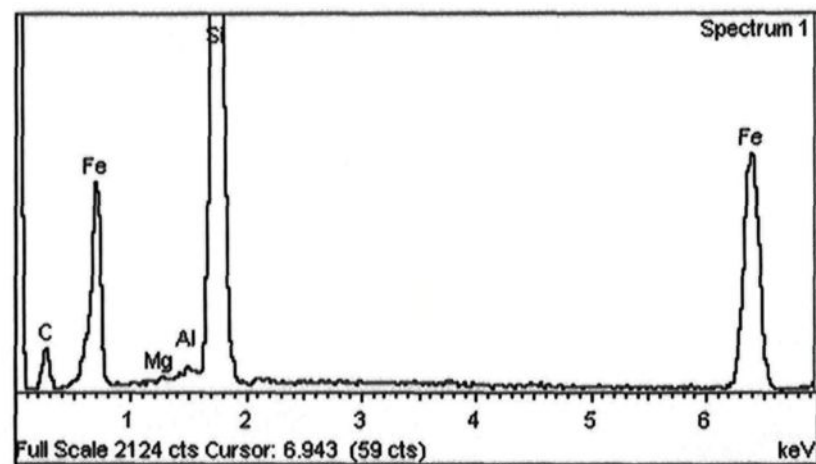
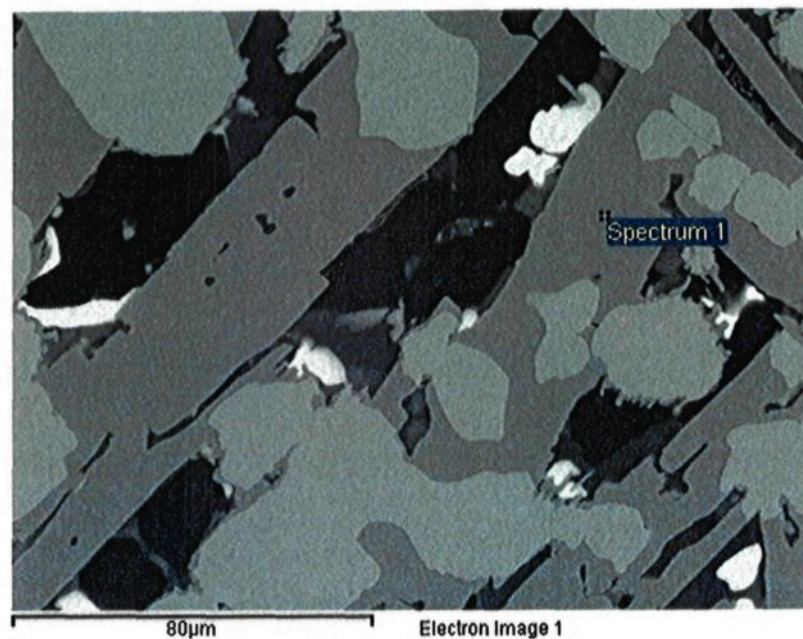
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al_2O_3 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	23.14	47.58
Mg K	0.01	0.01
Al K	0.26	0.24
Si K	41.85	36.80
Fe K	34.74	15.37
Totals	100.00	



Comment:

INCA

Phase analysée : FeSi_2

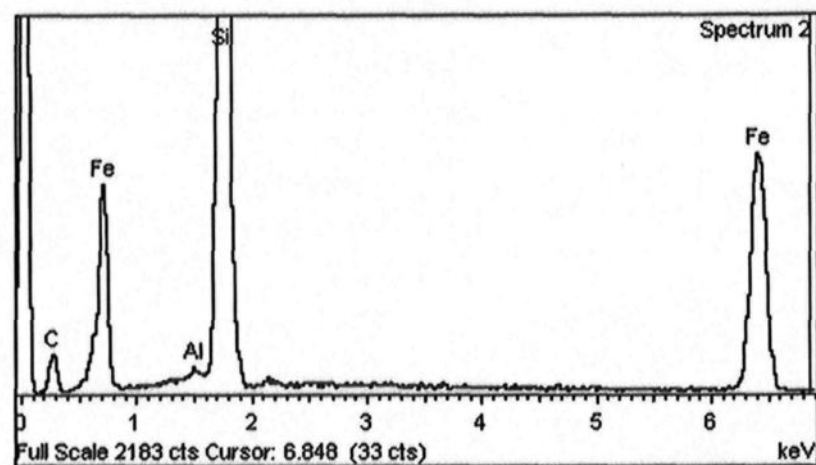
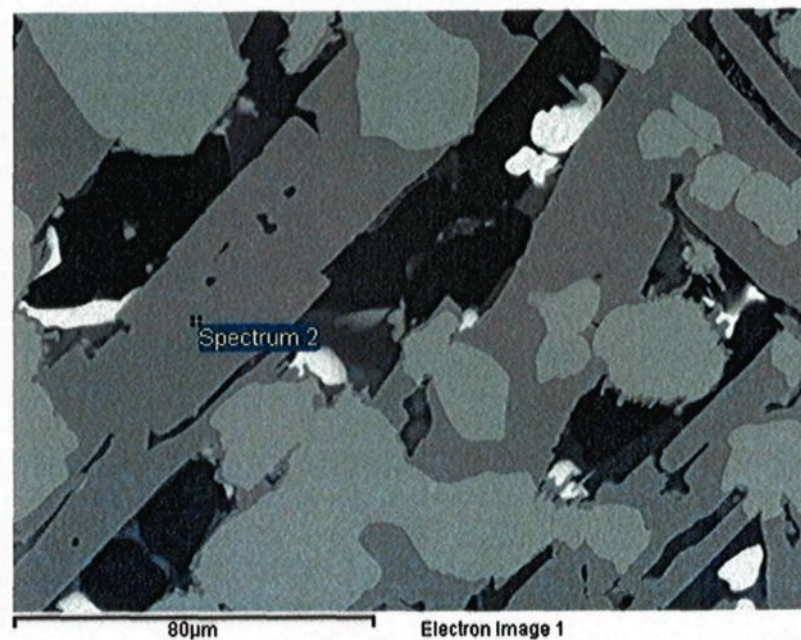
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 2.139 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO_3 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al_2O_3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.43	46.61
Al K	0.21	0.19
Si K	42.13	37.45
Fe K	35.23	15.75
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.171 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

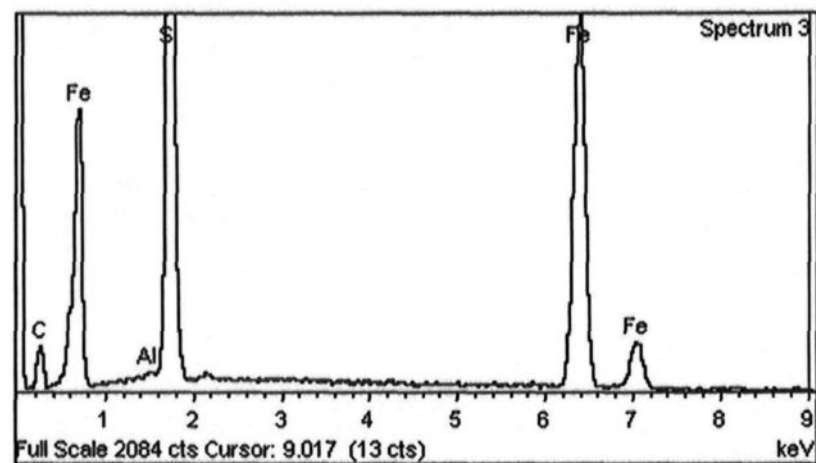
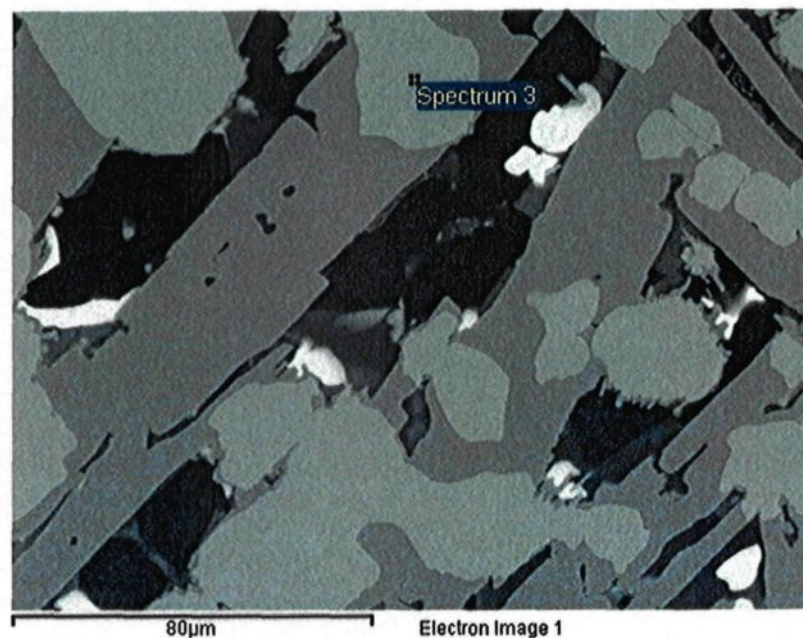
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AMAl Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AMSi SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	19.51	45.65
Al K	0.11	0.12
Si K	27.72	27.74
Fe K	52.65	26.49
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi

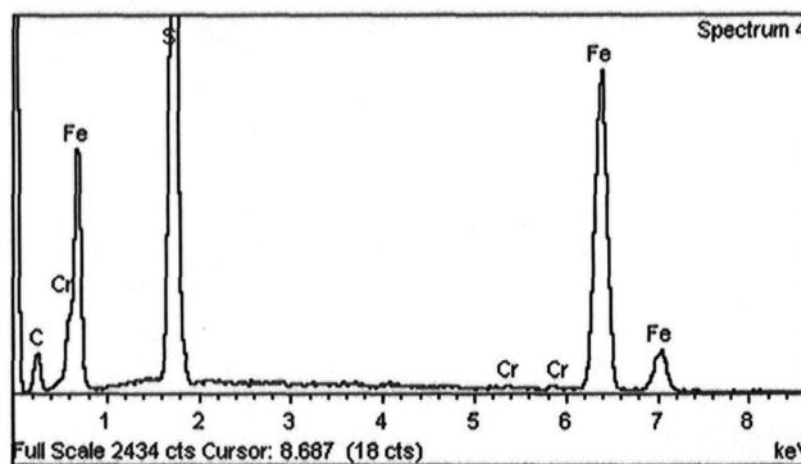
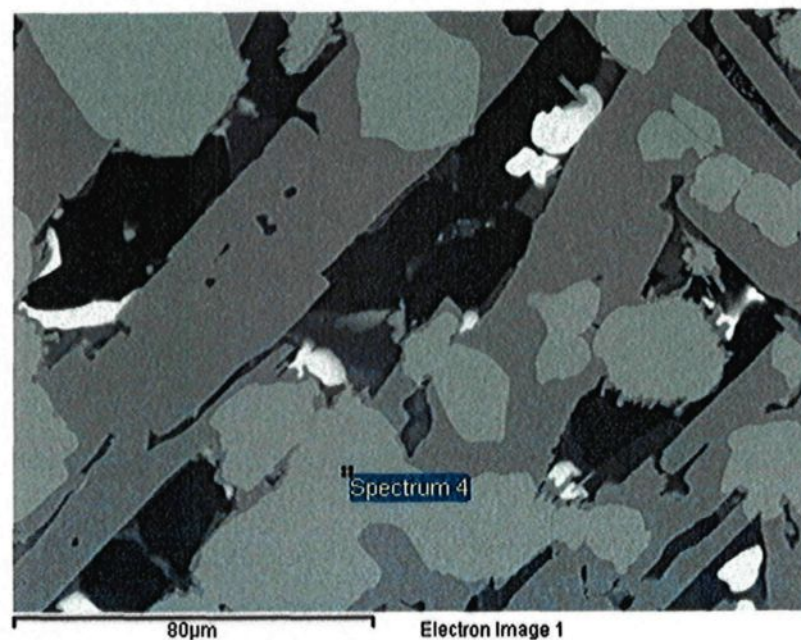
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	20.32	46.86
Si K	27.77	27.39
Cr K	0.19	0.10
Fe K	51.72	25.65
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : $(RE_2, Ca)Si_3$

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 8.035 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

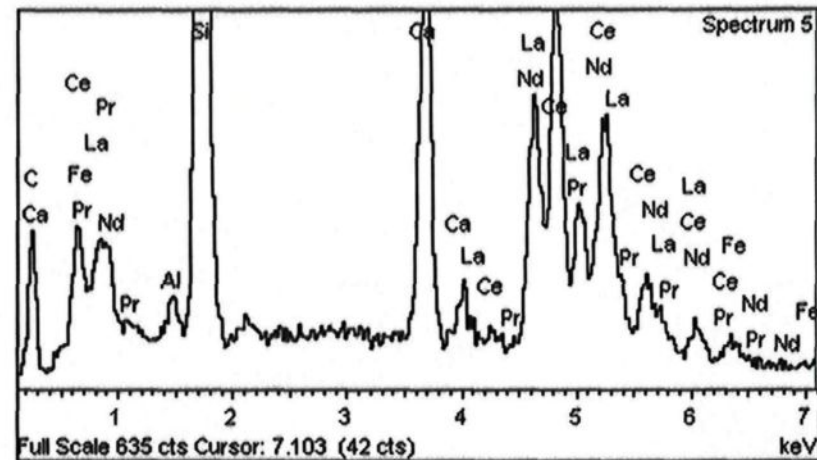
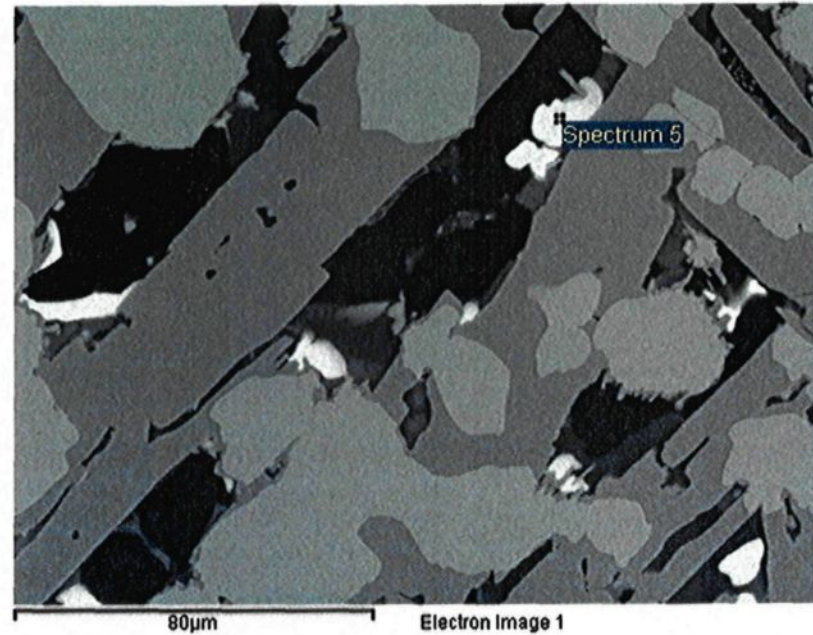
La LaB₆ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ce CeO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Pr PrF₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Nd NdF₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	14.83	45.05
Al K	0.53	0.72
Si K	26.50	34.43
Ca K	6.70	6.10
Fe K	0.76	0.50
La L	17.37	4.56
Ce L	27.25	7.10
Pr L	1.74	0.45
Nd L	4.31	1.09
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : $(RE_2, Ca)Si_3$

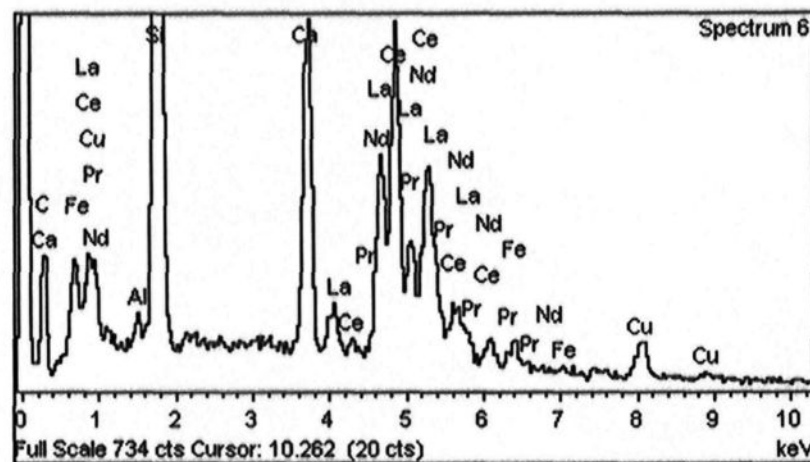
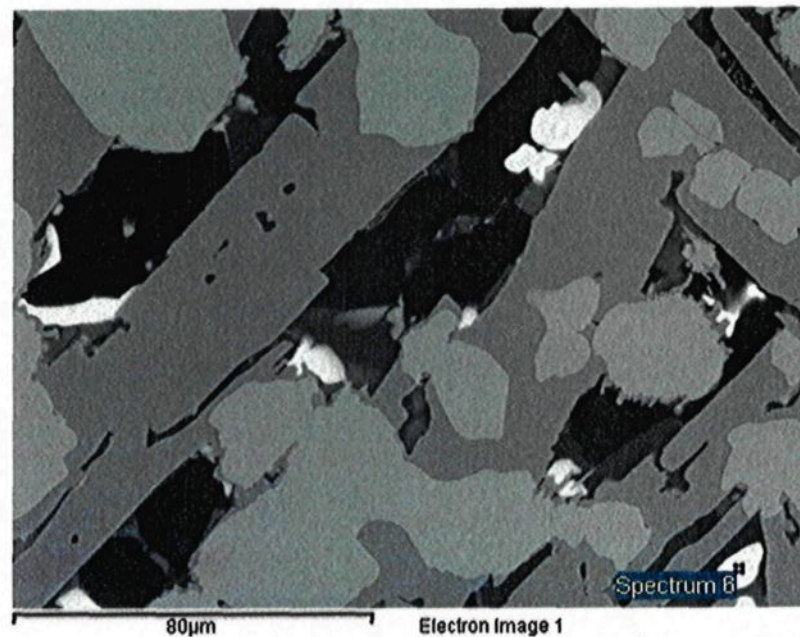
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB₆ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Pr PrF₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Nd NdF₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	16.52	48.10
Al K	0.42	0.55
Si K	25.41	31.64
Ca K	6.31	5.50
Fe K	1.14	0.71
Cu K	3.23	1.78
La L	15.09	3.80
Ce L	25.80	6.44
Pr L	1.94	0.48
Nd L	4.13	1.00
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Empreinte trop large

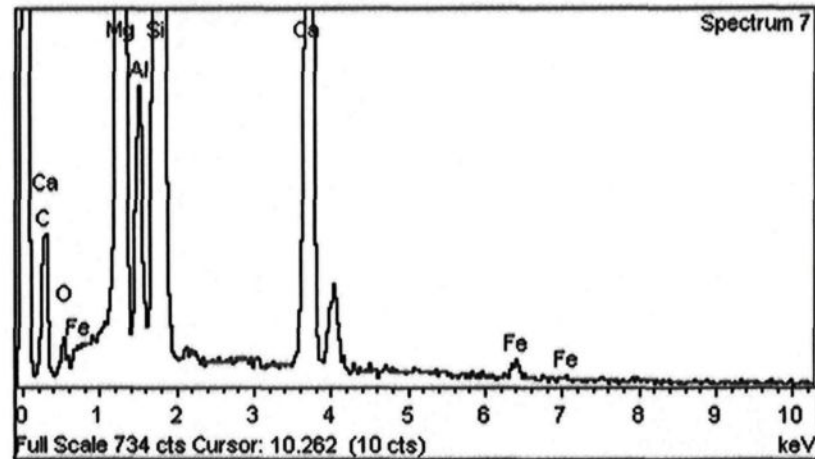
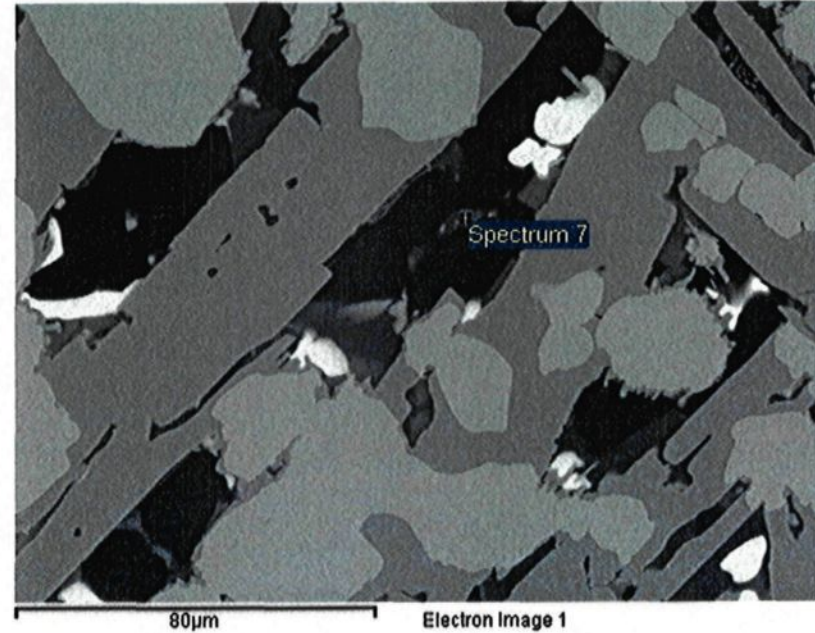
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 4.500 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

- C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
- O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
- Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
- Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
- Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
- Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
- Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	25.12	43.37
O K	2.16	2.80
Mg K	24.45	20.86
Al K	2.77	2.13
Si K	33.29	24.58
Ca K	11.79	6.10
Fe K	0.43	0.16
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Mg_2Si

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 6

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

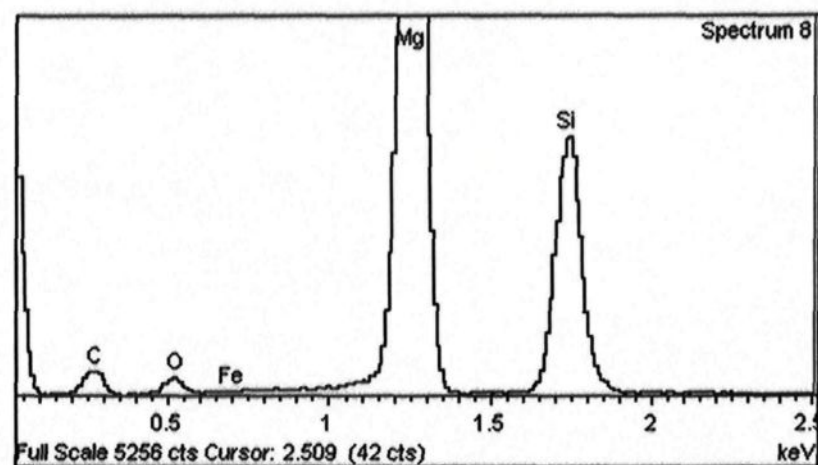
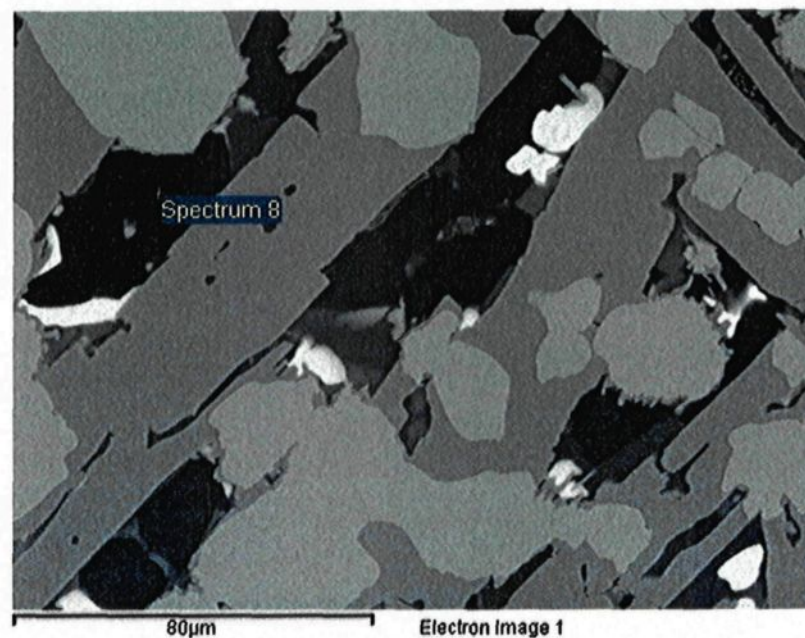
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	28.16	44.31
O K	5.63	6.65
Mg K	44.11	34.29
Si K	21.76	14.64
Fe K	0.33	0.11
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Mg_2Si

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.210 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

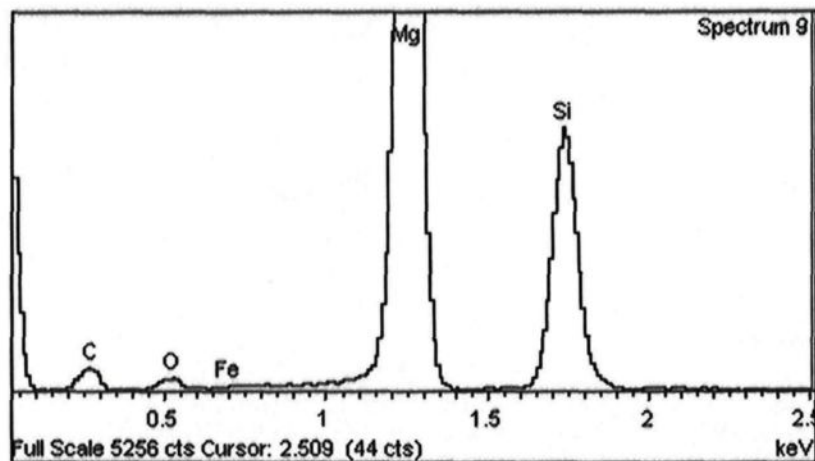
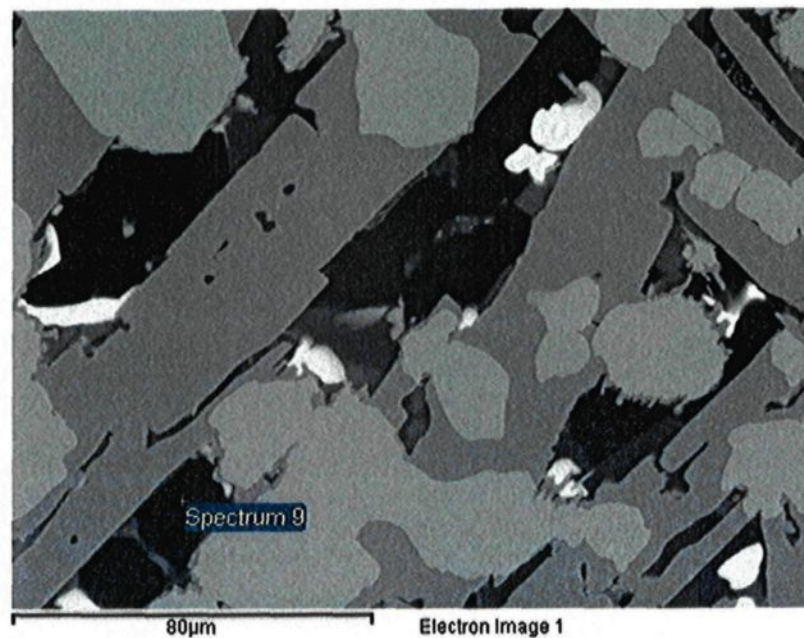
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	27.50	43.71
O K	4.63	5.52
Mg K	45.13	35.44
Si K	22.35	15.19
Fe K	0.39	0.13
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Si

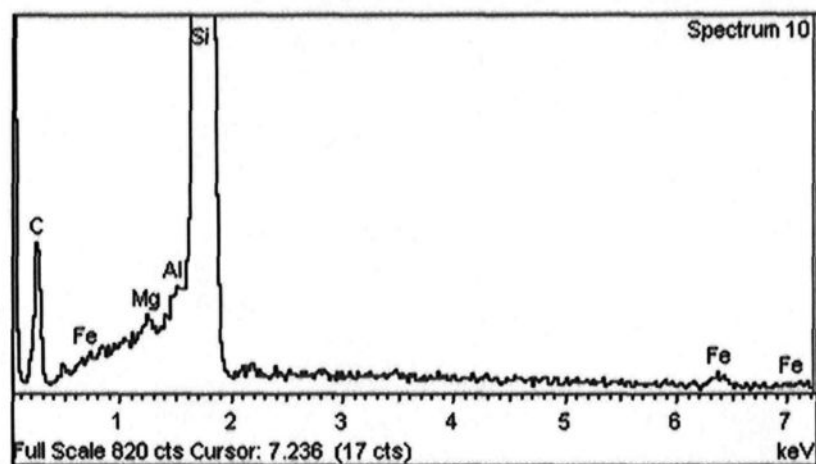
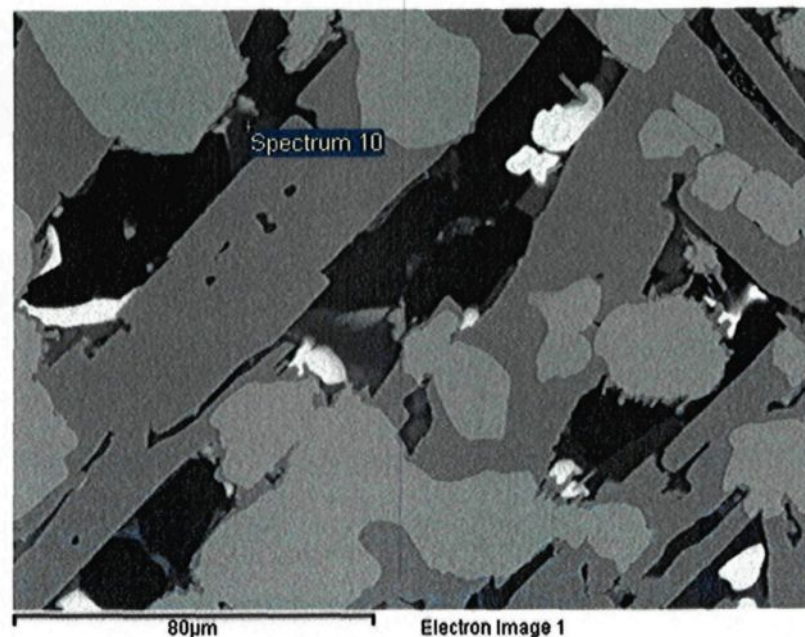
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 2.820 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	32.29	52.79
Mg K	0.12	0.10
Al K	0.11	0.08
Si K	67.06	46.88
Fe K	0.42	0.15
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Si

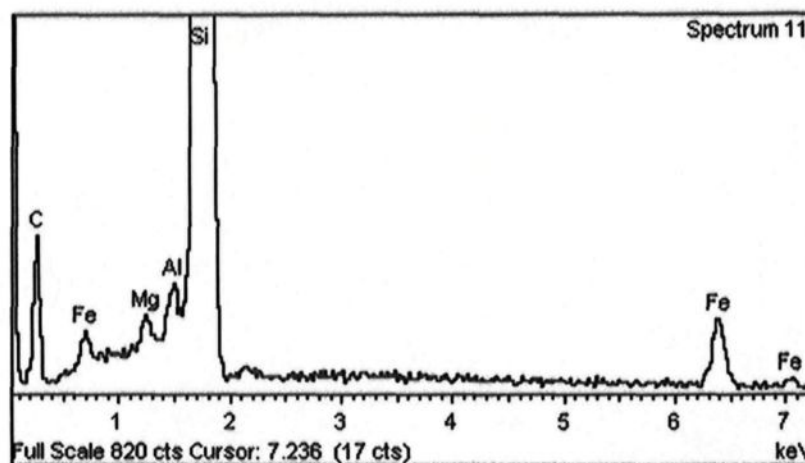
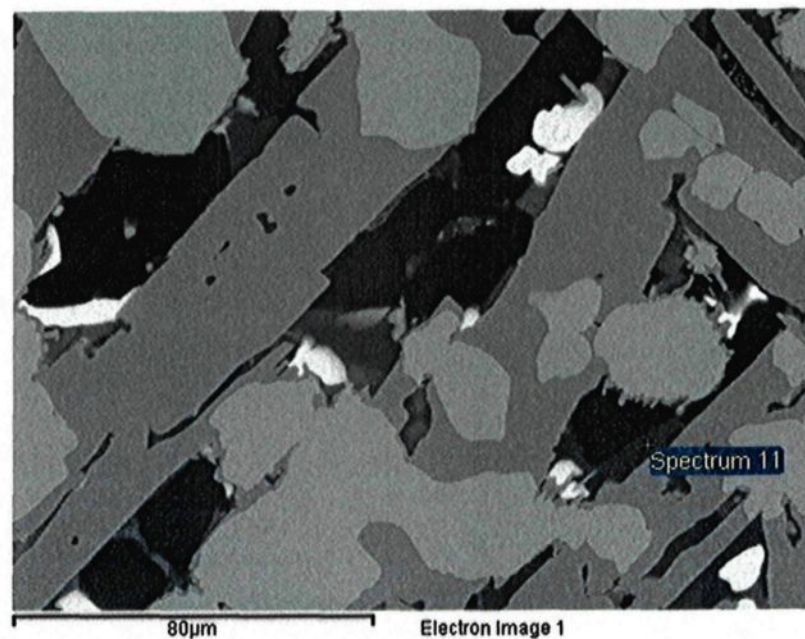
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	33.12	54.23
Mg K	0.24	0.19
Al K	0.35	0.25
Si K	63.18	44.23
Fe K	3.11	1.10
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Empreinte trop large

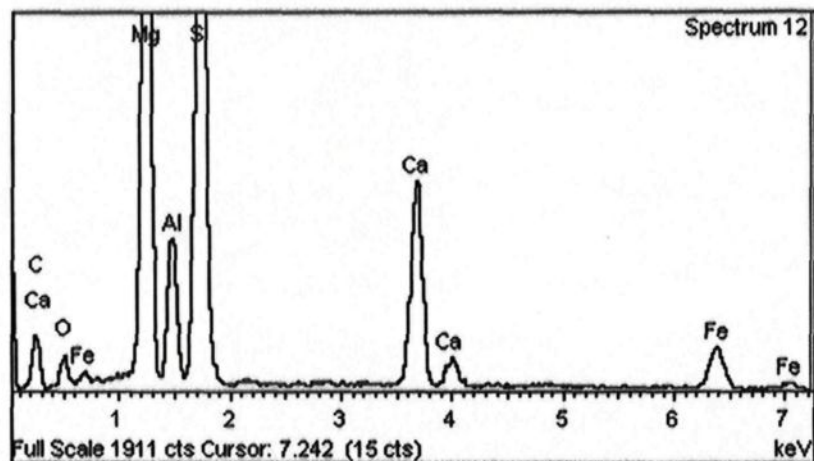
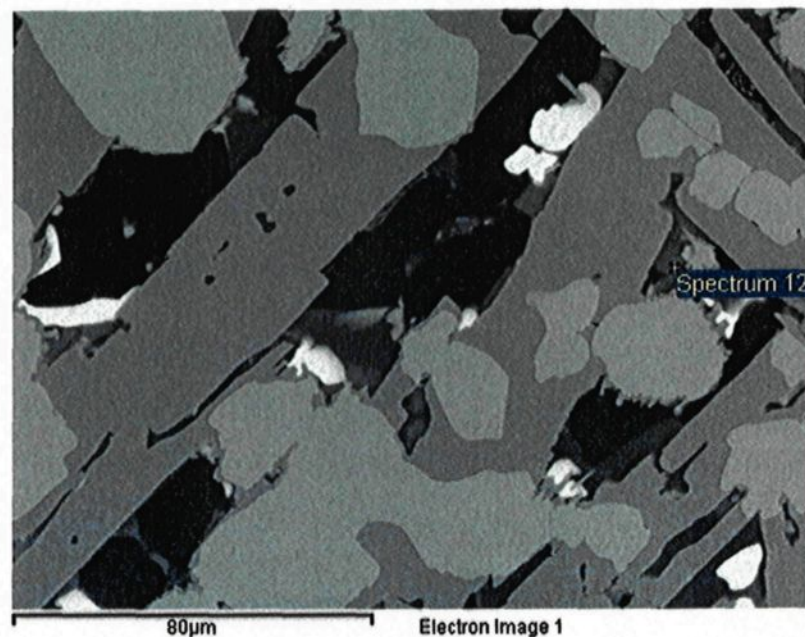
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	24.28	41.98
O K	6.83	8.87
Mg K	21.66	18.50
Al K	4.98	3.83
Si K	25.92	19.17
Ca K	10.72	5.56
Fe K	5.61	2.09
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Si

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 0.940 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

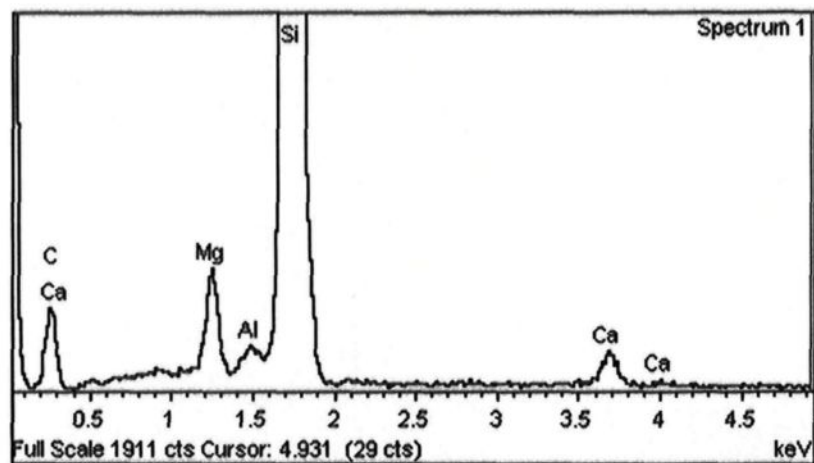
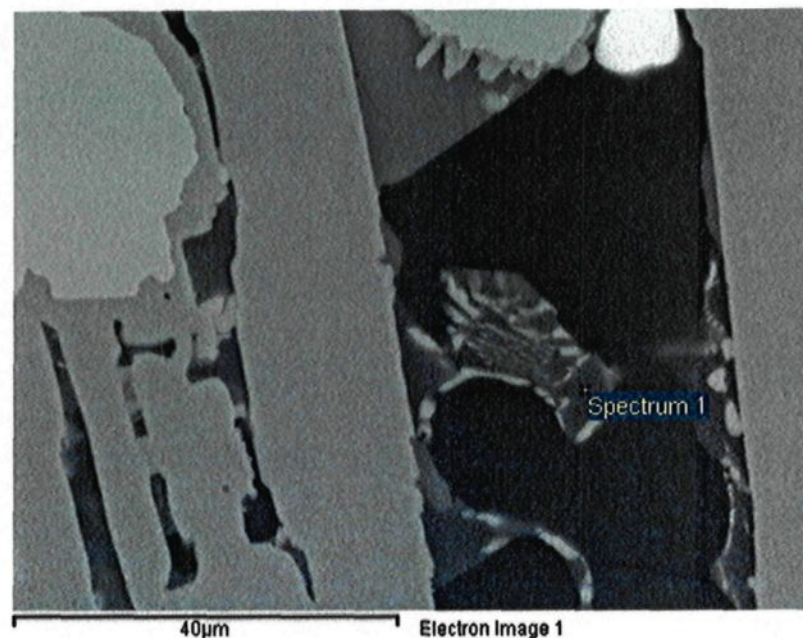
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	39.70	60.66
Mg K	1.90	1.43
Al K	0.29	0.20
Si K	56.83	37.13
Ca K	1.27	0.58
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : Empreinte trop large

Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AMO SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AMSi SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

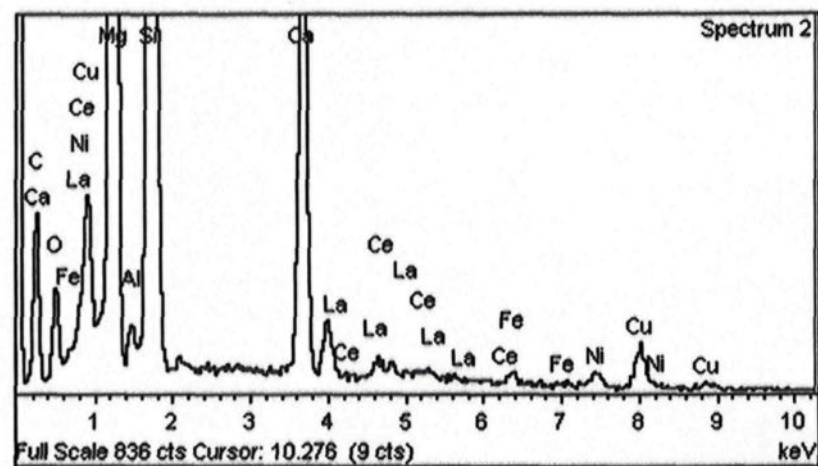
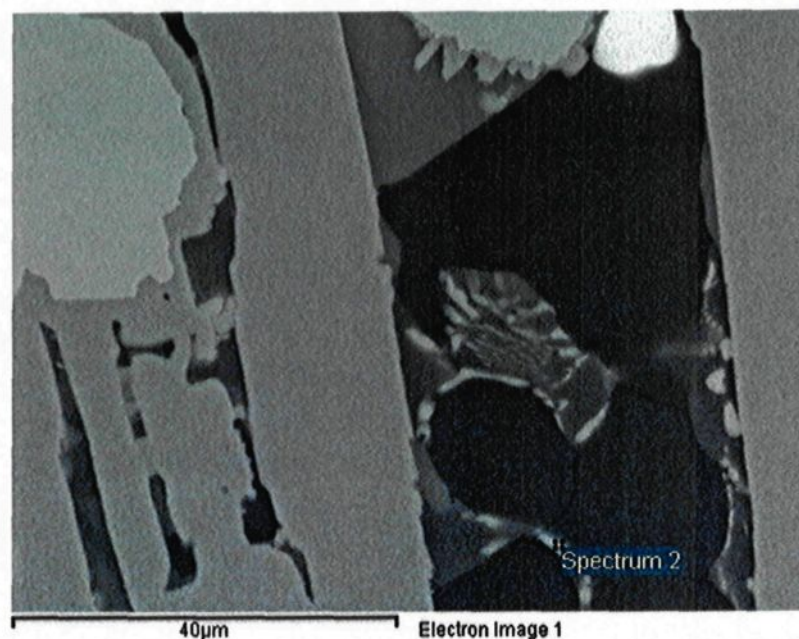
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Ni Ni 1-Jun-1999 12:00 AM

Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

La LaB₆ 1-Jun-1999 12:00 AMCe CeO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
CK	26.19	44.61
OK	6.01	7.69
Mg K	26.16	22.01
Al K	0.37	0.28
Si K	27.14	19.77
Ca K	7.52	3.84
Fe K	0.48	0.18
Ni K	0.92	0.32
Cu K	3.13	1.01
La L	1.01	0.15
Ce L	1.06	0.16
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi

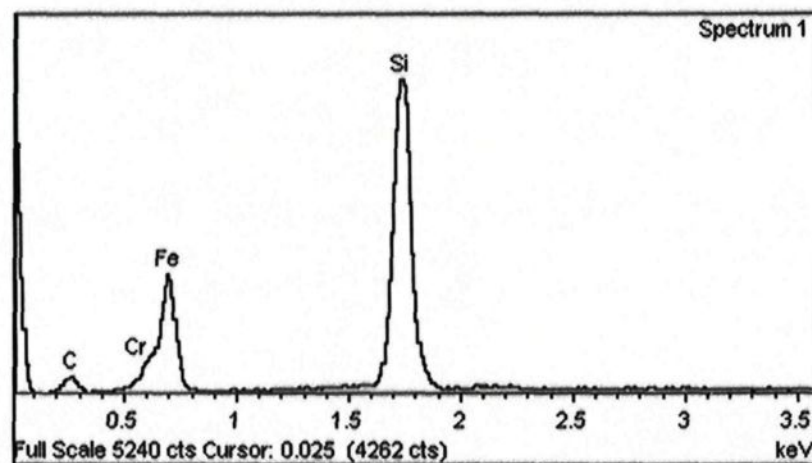
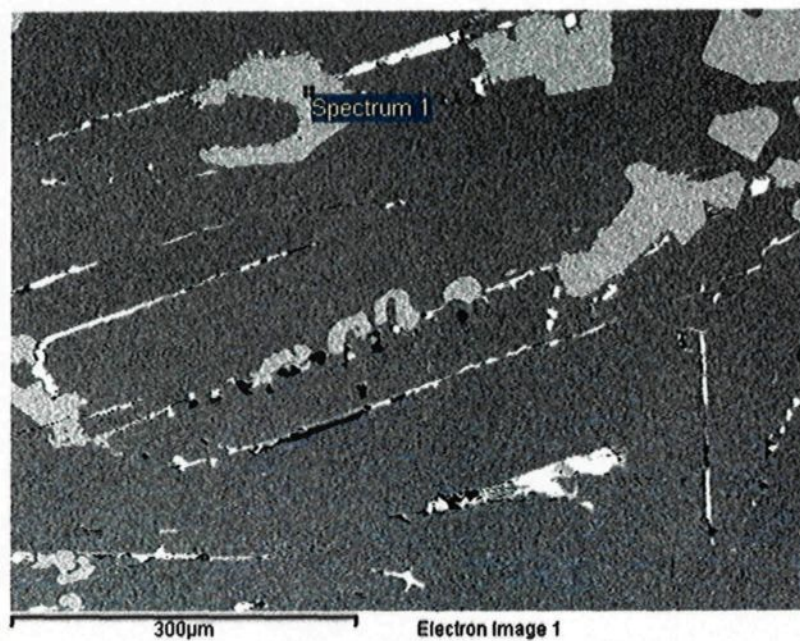
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 2.119 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	18.38	43.74
Si K	28.59	29.10
Cr K	0.31	0.17
Fe K	52.72	26.99
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.155 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

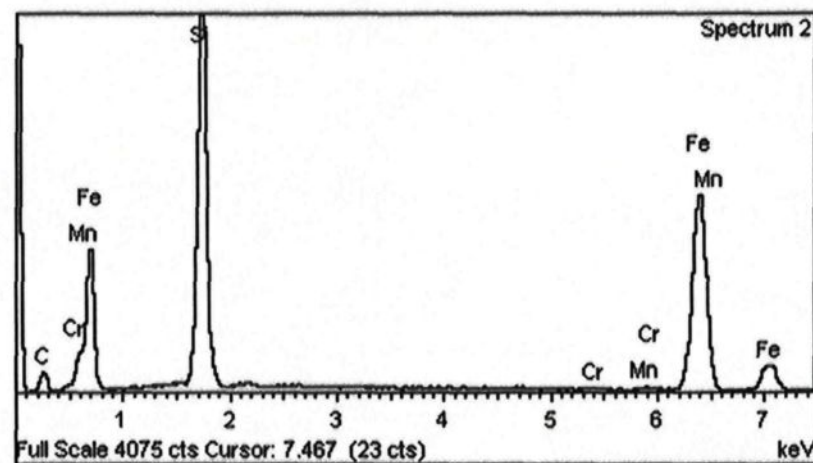
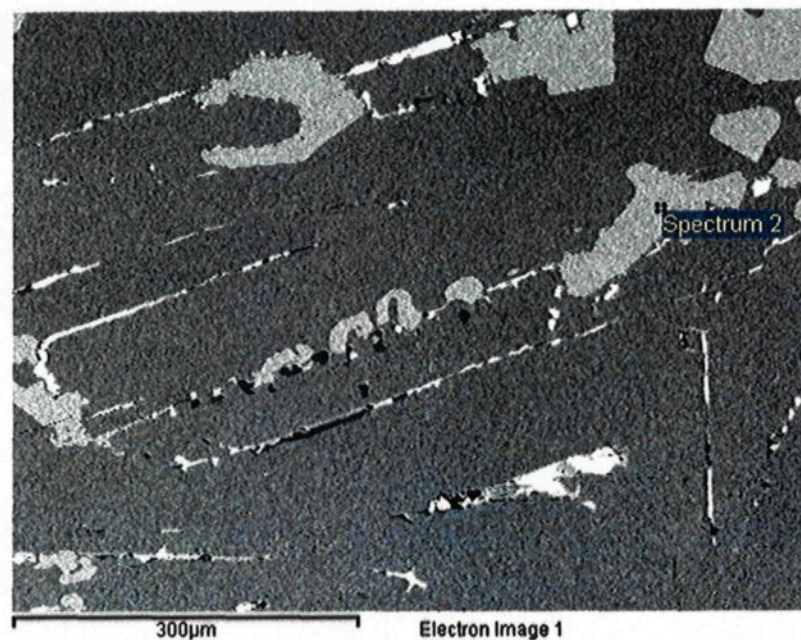
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	17.67	42.58
Si K	28.73	29.62
Cr K	0.18	0.10
Mn K	0.43	0.23
Fe K	53.00	27.47
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi_2

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.120 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

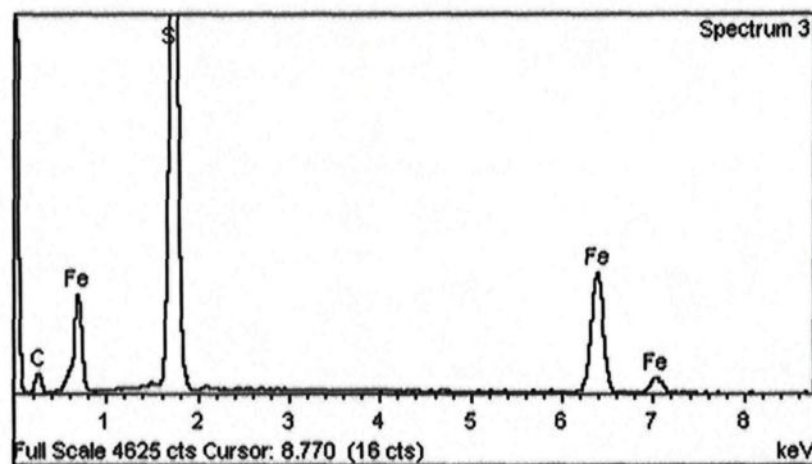
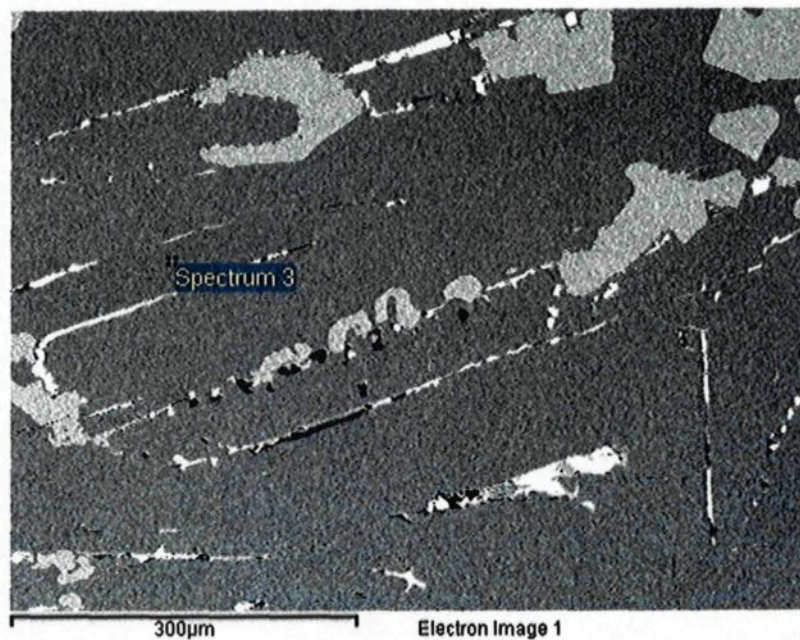
Standard :

C CaCO_3 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	23.32	47.86
Si K	41.91	36.79
Fe K	34.77	15.35
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : SrSi₂

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 7.464 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

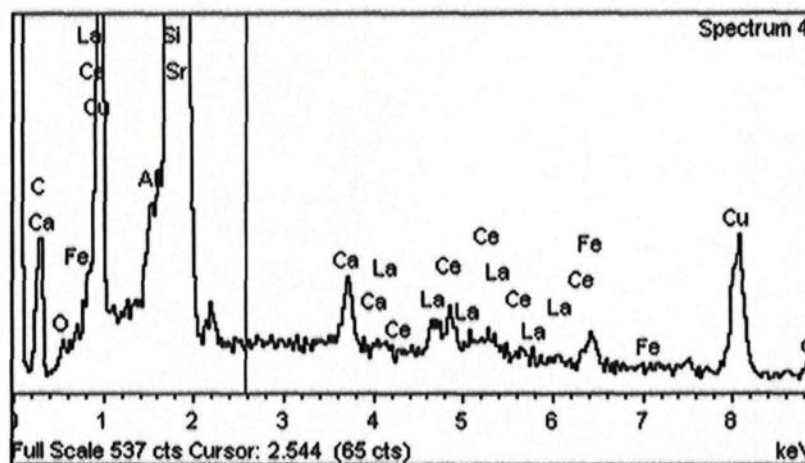
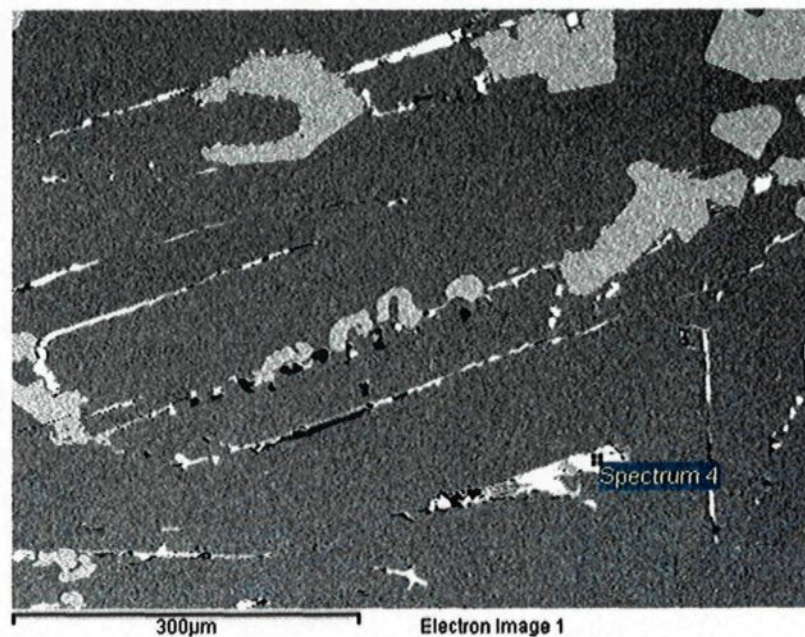
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM

Sr SrF₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

La LaB₆ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ce CeO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.91	54.95
O K	1.06	1.91
Al K	0.56	0.60
Si K	24.01	24.63
Ca K	0.81	0.58
Fe K	0.99	0.51
Cu K	7.56	3.43
Sr L	38.46	12.65
La L	1.57	0.33
Ce L	2.08	0.43
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi_2

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.140 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 5

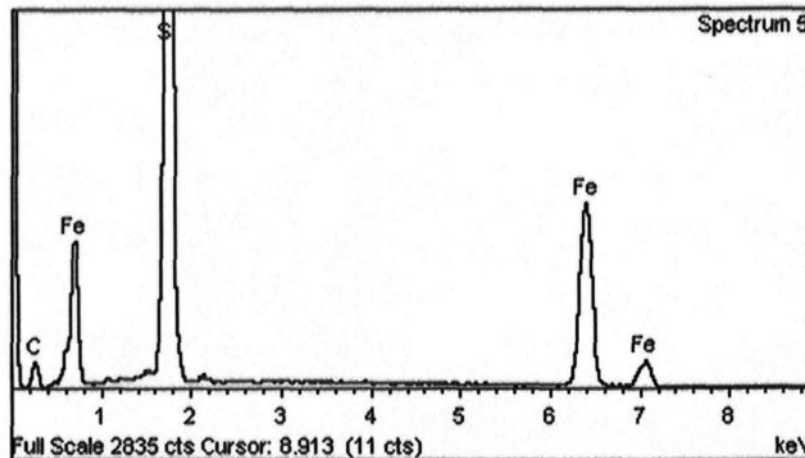
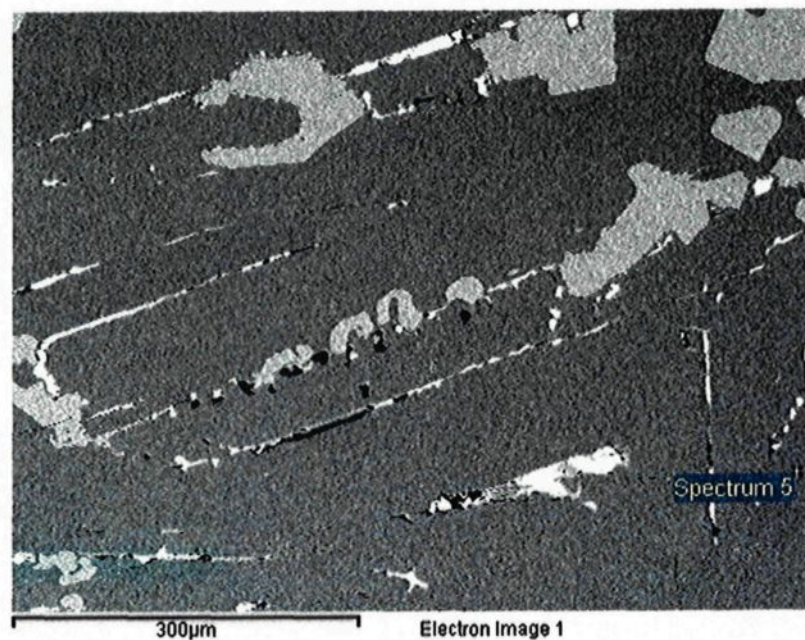
Standard :

C CaCO_3 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	18.98	41.44
Si K	44.23	41.29
Fe K	36.78	17.27
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : FeSi₂

Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 2.140 keV

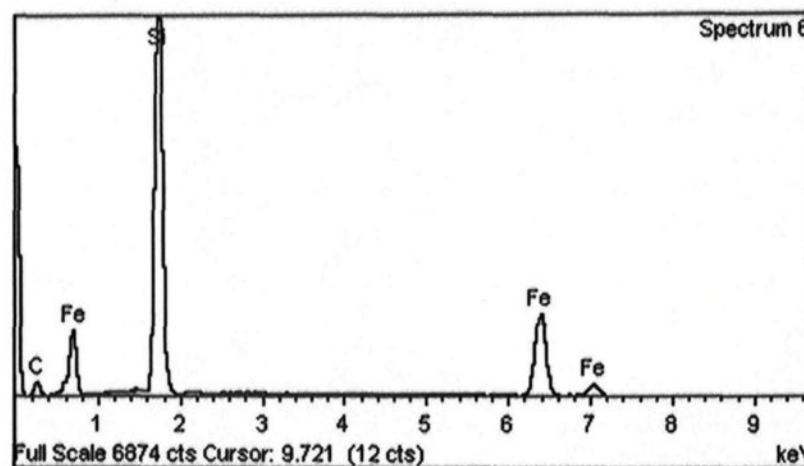
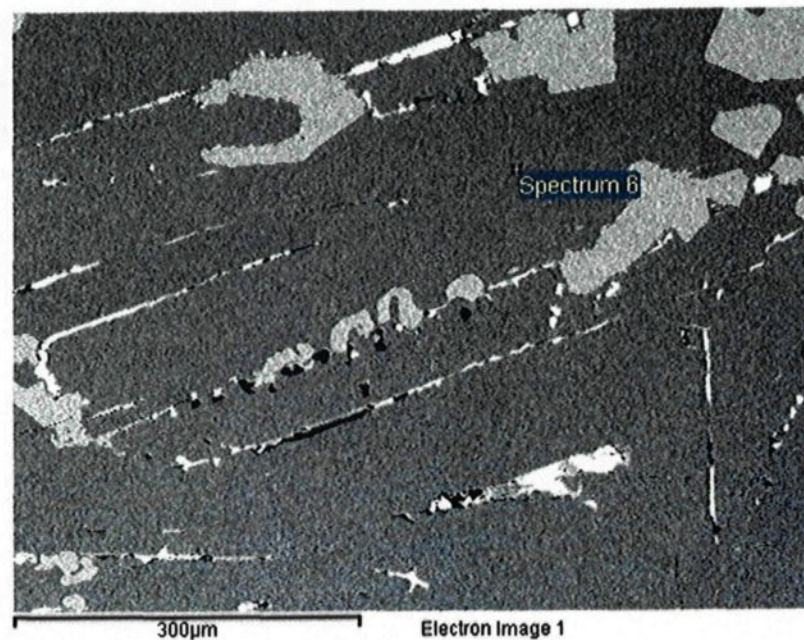
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AMSi SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.84	47.26
Si K	41.86	37.04
Fe K	35.30	15.71
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : SrSi₂

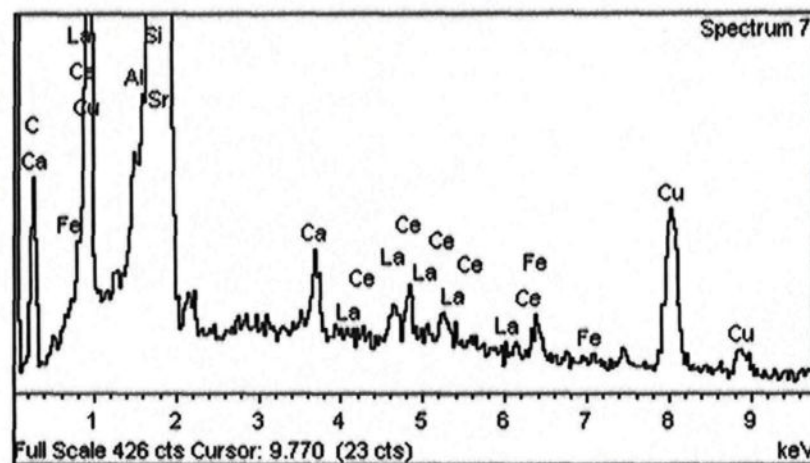
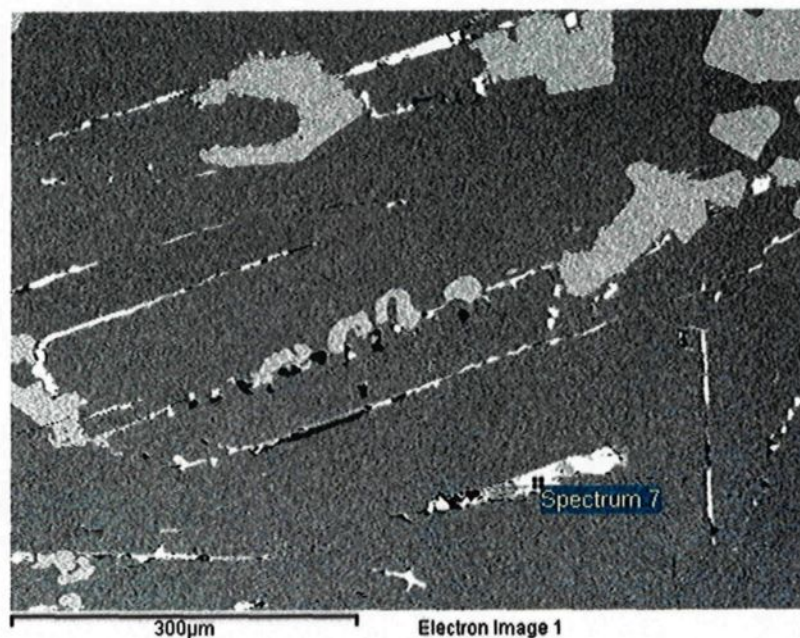
Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 7.455 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al₂O₃ 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Cu Cu 1-Jun-1999 12:00 AM
Sr SrF₂ 1-Jun-1999 12:00 AM
La LaB₆ 1-Jun-1999 12:00 AM
Ce CeO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	24.22	57.58
Al K	0.48	0.51
Si K	23.73	24.13
Ca K	0.72	0.51
Fe K	0.91	0.47
Cu K	7.73	3.47
Sr L	38.67	12.60
La L	1.22	0.25
Ce L	2.30	0.47
Totals	100.00	



Comment:

Phase analysée : (Fe,Ti)Si

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 7.490 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM

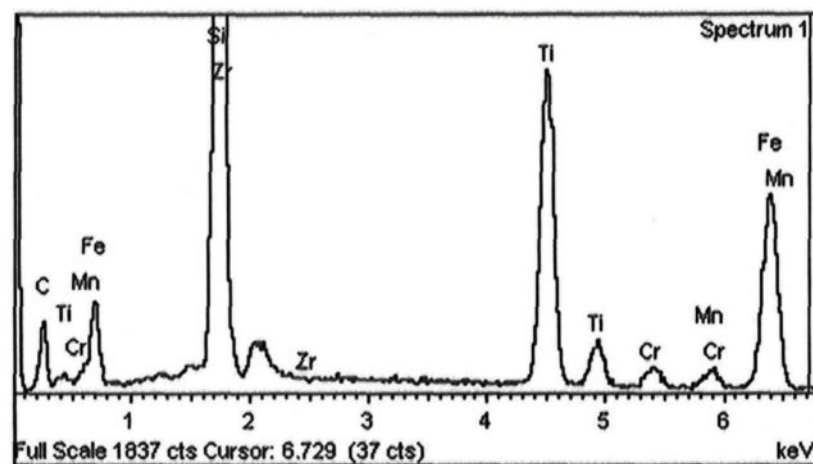
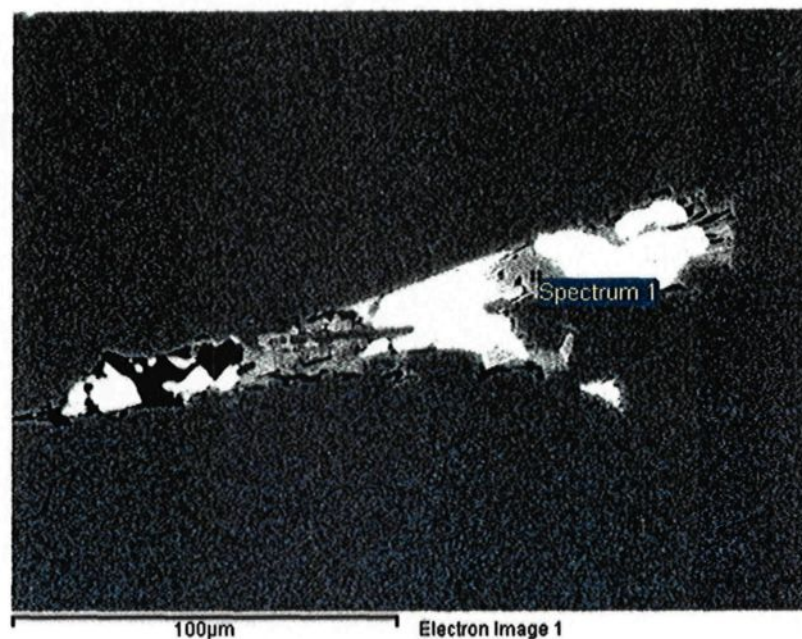
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Zr Zr 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	23.36	50.61
Si K	27.33	25.32
Ti K	19.93	10.83
Cr K	1.57	0.78
Mn K	1.48	0.70
Fe K	23.52	10.96
Zr L	2.81	0.80
Totals	100.00	

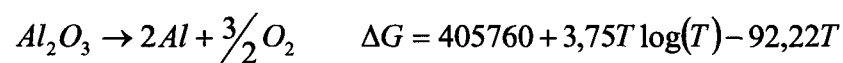


Comment:

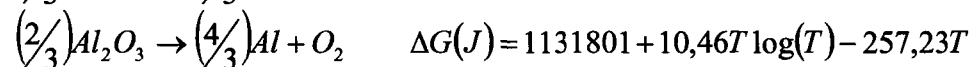
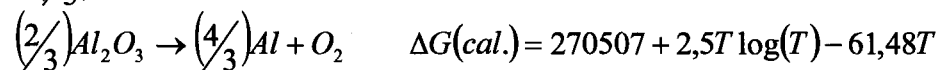
ANNEXE 3 : CALCULS DES RÉACTIONS D'OXYDATION

Liste des oxydes

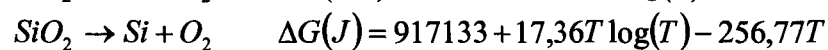
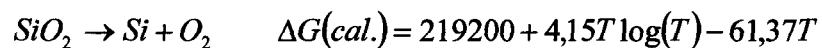
Oxyde d'aluminium



* $\left(\frac{2}{3}\right)$

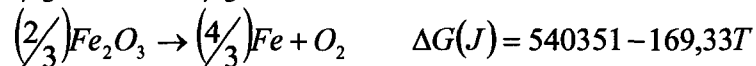
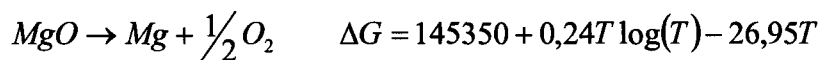


Oxyde de silicium

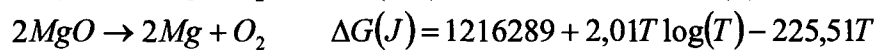
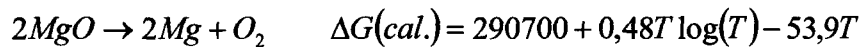


Oxyde de fer

* $\left(\frac{2}{9}\right)$

*Oxyde de calcium**Oxyde de magnésium*

* (2)

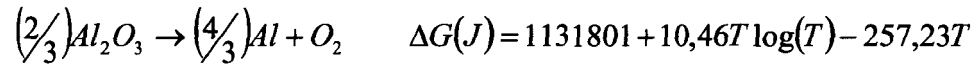
*Oxyde de strontium*

* (2)

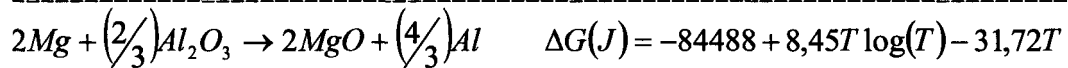
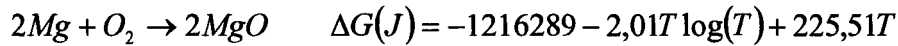
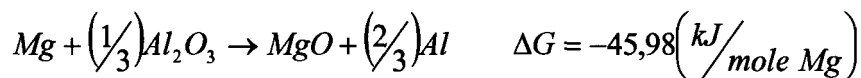
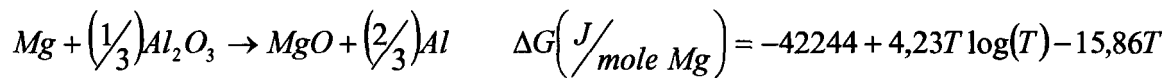


Liste des réactions

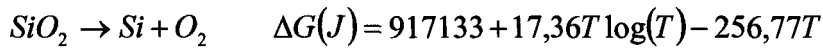
Magnésium avec l'oxyde d'aluminium



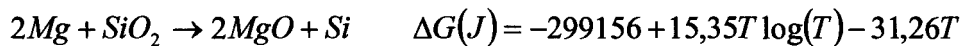
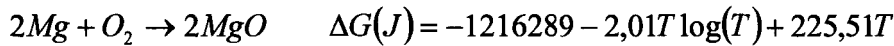
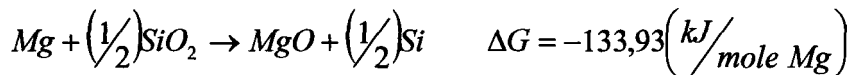
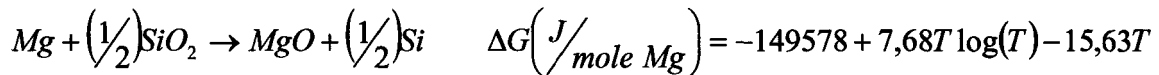
+

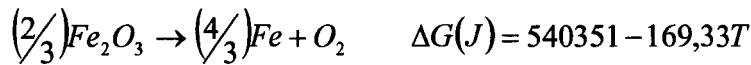
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ 

Magnésium avec l'oxyde de silicium

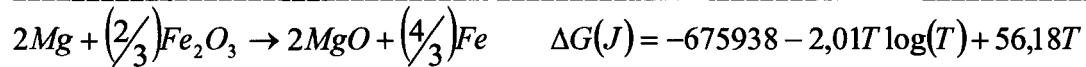
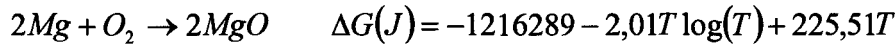
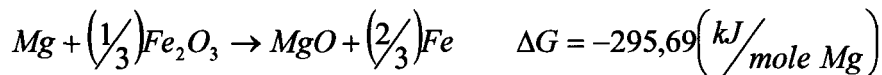
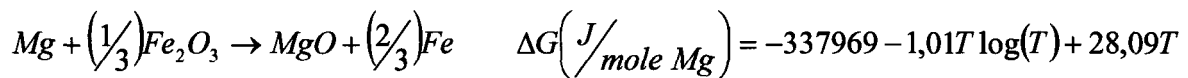


+

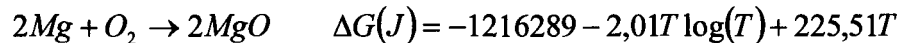
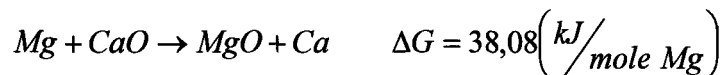
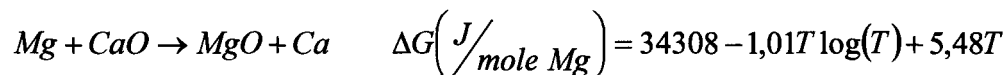
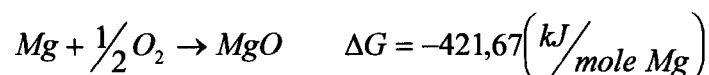
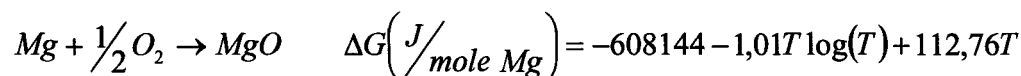
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ 

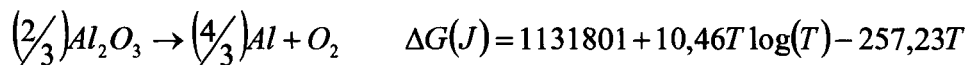
Magnésium avec l'oxyde de fer

+

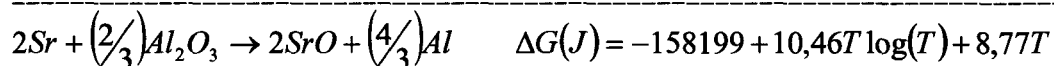
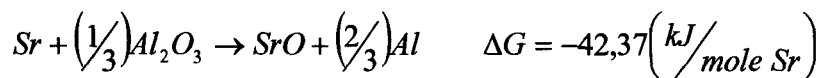
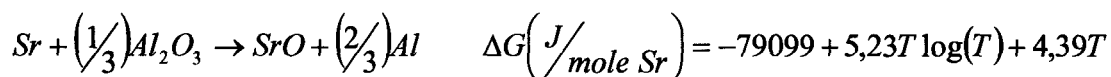
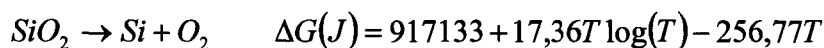
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ *Magnésium avec l'oxyde de calcium*

+

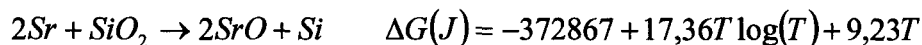
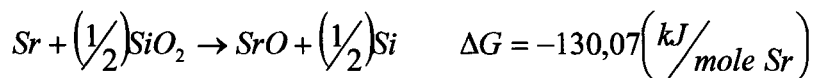
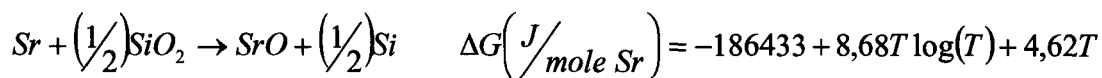
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ *Magnésium avec l'oxygène*

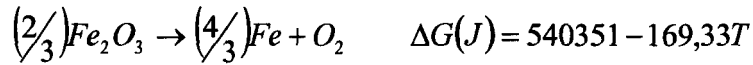
Strontium avec l'oxyde d'aluminium

+

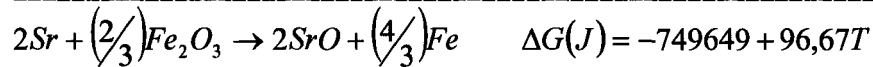
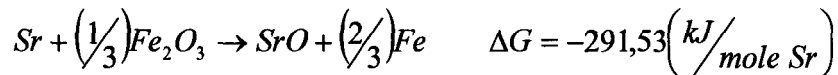
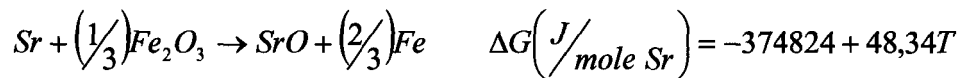
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ *Strontium avec l'oxyde de silicium*

+

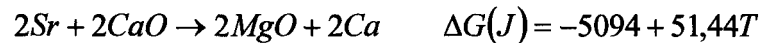
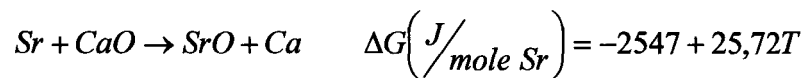
* $\left(\frac{1}{2}\right)$ 

Strontium avec l'oxyde de fer

+

* $\left(\frac{1}{2}\right)$ *Strontium avec l'oxyde de calcium*

+

* $\left(\frac{1}{2}\right)$ *Strontium avec l'oxygène*