



HAL
open science

Contribution à la détermination expérimentales des grandeurs interfaciales métal-laitier liquides

Jean-Louis Bretonnet

► **To cite this version:**

Jean-Louis Bretonnet. Contribution à la détermination expérimentales des grandeurs interfaciales métal-laitier liquides. Matériaux. Université Paul Verlaine - Metz, 1976. Français. NNT: 1976METZ003S . tel-01775585

HAL Id: tel-01775585

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775585v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

n° d'ordre

EXCLU
DU
PRET

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Jean-Louis BRETONNET

CONTRIBUTION A LA DETERMINATION EXPERIMENTALE
DES GRANDEURS INTERFACIALES METAL-LAITIER LIQUIDES

Soutenue le 12 Mars 1976 devant la commission d'examen

P. DESRE Président
R. BARO
R. KLEIM Examineurs
M. OLETTE
L.D. LUCAS

Président : M. LONCHAMP Jean-Pierre

U.E.R. "Sciences Exactes et Naturelles"

Directeur : M. RHIN Georges

PROFESSEURS :

M. LONCHAMP	Jean-Pierre	T.T.P. Physique
M. BARO	Raymond	T. Physique
Mme CAGNIANT	Denise	T.T.P. Chimie
M. LERAY	Joseph	P.S.C. Physique
M. BLOCH	Jean-Michel	T. Chimie
M. KLEIM	Roland	P.S.C. Physique
M. CHARLIER	Alphonse	P.S.C. Physique
M. TAVARD	Claude	P.S.C. Physique
M. WENDLING	Edgar	P.S.C. Chimie
M. BAUDELET	Bernard	P.S.C. Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. CERTIER	Michel	Physique
M. WEBER	Jean-Daniel	Mécanique
M. CARABATOS	Constantin	Physique
M. FALLER	Pierre	Chimie
M. RHIN	Georges	Mathématiques
Mme SEC	Antoinette	Mathématiques
M. DAX	Jean-Pierre	Mathématiques
M. SCHMITT	Bruno	Mathématiques
M. PLUVINAGE	Guy	Physique
M. HEIZMANN	Jean-Julien	Physique

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

M. YUEN	Christophe	Mathématiques
---------	------------	---------------

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1976005 S
Cote	S/M ₃ 76/3
Loc	



AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie à Maizières-les-Metz, je remercie la Direction pour l'aide matérielle et les facilités qui m'ont été offertes.

Monsieur DESRÉ m'a fait l'honneur de présider la commission du jury, qu'il veuille bien trouver l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur KLEIM pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes remerciements à Monsieur BARU qui s'est intéressé à cette étude et qui a bien voulu examiner mon travail.

Je remercie également Monsieur OLETTE, pour l'aide constante qu'il m'a apportée et pour m'avoir fait profiter de sa grande compétence.

Monsieur LUCAS, qui a assuré la direction de ce travail, en a suivi pas à pas le développement. Je tiens à lui exprimer mon attachement et ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués sans compter.

Je remercie très sincèrement tous les membres du Département Physico-Chimie Métallurgique pour les services de tous ordres qu'ils m'ont rendus, et en particulier Monsieur SCHMITT pour l'aide technique qu'il m'a apportée.

S O M M A I R E

	<u>Page</u>
A. <u>INTRODUCTION</u>	1
B. <u>GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE SURFACE</u>	3
1. <u>PHENOMENE DE CAPILLARITE</u>	3
1.1. Tension superficielle et enthalpie libre superficielle	3
1.2. Condition d'équilibre mécanique d'une interface - formule de LAPLACE	5
2. <u>PHENOMENE DE MOUILLAGE</u>	6
2.1. Adhésion entre deux liquides	6
2.2. Adhésion entre un liquide et un solide	7
3. <u>PHENOMENE D'ADSORPTION</u>	8
3.1. Modèle simplifié de la couche	8
3.2. Action d'un soluté sur un corps pur	9
3.3. Variation de la tension superficielle avec la température ..	9
C. <u>PRINCIPALES METHODES DE MESURE DES GRANDEURS SUPERFICIELLES</u>	11
1. <u>METHODE DE LA GOUTTE POSEE</u>	11
2. <u>METHODE DE PRESSION MAXIMALE DE BULLE</u>	12
3. <u>METHODES DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE</u>	13
3.1. Méthode de la goutte de laitier posée sur un bain de métal .	13
3.2. Méthode de la goutte de métal immergée dans un laitier	14
D. <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA METHODE DE LA GOUTTE POSEE</u>	17
1. <u>DESCRIPTION DU FOUR A MAILLES DE TUNGSTENE</u>	17
2. <u>ALIMENTATION ET REGULATION DU FOUR</u>	18
3. <u>LIGNE A GAZ</u>	19
4. <u>SYSTEME OPTIQUE</u>	19
5. <u>DISPOSITIF DE DESCENTE ET DE MAINTIEN DE LA GOUTTE</u>	20
6. <u>CREUSET DE PROTECTION</u>	21
E. <u>ERREURS RELATIVES A LA METHODE DE LA GOUTTE POSEE</u>	23
1. <u>ETUDE DE L'EQUILIBRE DE LA GOUTTE</u>	23
2. <u>INFLUENCE DU DISPOSITIF D'ANCRAGE DE LA GOUTTE</u>	24
3. <u>INFLUENCE DU CHAMP DE PESANTEUR</u>	24
4. <u>ETUDE APPROFONDIE DE LA FORME DE LA GOUTTE</u>	25
5. <u>EVALUATION DE LA PRECISION DES RESULTATS</u>	26

F. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	29
1. <u>ESSAIS PRELIMINAIRES</u>	29
1.1. Technique de préparation des laitiers	29
1.2. Résultats relatifs à un laitier Al ₂ O ₃ - CaO - MgO sur le cuivre, le nickel et le fer	29
1.3. Résultats relatifs au laitier 1/3 Al ₂ O ₃ - 1/3 CaO - 1/3 SiO ₂ sur du fer liquide	30
1.4. Résultats relatifs au laitier 1/3 Al ₂ O ₃ - 1/3 CaO - 1/3 SiO ₂ sur CO, Ni et Cu liquides	31
2. <u>INFLUENCE DE LA SILICE ET DE L'ALUMINE SUR LES PROPRIETES INTER- FACIALES DES LAITIERS TERNAIRES CaO - Al₂O₃ - SiO₂ AU CONTACT DE FER LIQUIDE</u>	32
2.1. Commentaire des résultats	32
2.2. Comparaison avec la littérature	35
3. <u>INFLUENCE DE LA SILICE DANS UN LAITIER Al₂O₃ - CaO - SiO₂ AU CONTACT D'ALLIAGES FER - CARBONE LIQUIDES</u>	36
3.1. Présentation des résultats	36
3.2. Comparaison avec la littérature	38
3.3. Quelques observations	40
4. <u>ESSAIS AVEC D'AUTRES LAITIERS</u>	41
4.1. Résultats concernant des laitiers Al ₂ O ₃ - CaO - SiO ₂ - MgO sur un Fe-C à 3 %	41
4.2. Résultats concernant des laitiers contenant CaF ₂ ou Na ₂ O sur du fer pur	42
G. <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA METHODE DE LA GOUTTE IMMERGEE</u>	43
1. <u>DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE</u>	43
2. <u>MODE OPERATOIRE</u>	43
3. <u>MISE AU POINT DU DISPOSITIF RADIOGRAPHIQUE</u>	44
4. <u>PRECISION DES RESULTATS</u>	46
H. <u>ETUDE CONCERNANT LE CONTACT DE LAITIERS Al₂O₃ - CaO - SiO₂ AVEC DES ALLIAGES Fe-O-S</u>	47
1. <u>INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-S ET LE LAITIER Al₂O₃ = 50 ; CaO = 50</u>	47
2. <u>INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-S ET DES LAITIERS A TENEUR EN SILICE VARIABLE</u>	47
2.1. Présentation des résultats	47
2.2. Evolution de la tension interfaciale en fonction du temps ..	48
3. <u>INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-O-S ET DES LAITIERS Al₂O₃ - CaO - SiO₂</u>	49
I. <u>CONCLUSIONS</u>	53
<u>ANNEXE I</u> - Conditions de validité de la mesure de l'angle visible α .	55
<u>ANNEXE II</u> - Calcul thermodynamique relatif à la mise en équilibre de bains métalliques et de laitiers à base de silice	59
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	65

LISTE DES TABLEAUX

- TABLEAU I - Comparaison des résultats du présent travail avec ceux de OGINO et ADACHI obtenus sur un laitier de compositions voisines.
- TABLEAU II - Valeurs de la tension interfaciale, du travail d'adhésion, du coefficient d'étalement et de l'angle de raccordement pour un laitier 1/3 CaO - 1/3 Al₂O₃ - 1/3 SiO₂ en contact avec du fer, du cobalt, du nickel ou du cuivre.
- TABLEAU III - Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface vers 1600°C d'un laitier Al₂O₃ - CaO - SiO₂ en contact avec du fer liquide.
- TABLEAU IV - Valeurs de tension interfaciale fer - laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂ d'après la littérature.
- TABLEAU V - Valeurs de tension interfaciale pour des laitiers du système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ en contact avec du fer - carbone (d'après la littérature).
- TABLEAU VI - Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface d'un laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂ en contact avec du fer - carbone liquide.
- TABLEAU VII - Valeurs de la tension interfaciale, du travail d'adhésion, du coefficient d'étalement et de l'angle de raccordement pour des laitiers CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - MgO, de basicité (CaO + MgO) / SiO₂ ~ 1,35, en contact avec du fer - carbone (~ 3 % C) à T = 1480°C.
- TABLEAU VIII - Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface d'un laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂ en contact avec du fer - soufre liquide.
- TABLEAU IX - Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface d'un laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂ en contact avec du fer - oxygène - soufre : (teneur en oxygène ~ (0,016 ± 0,003 %))
- TABLEAU X - Evolution des compositions de l'alliage et du laitier. Méthode par rayons X.
- TABLEAU XI - Evolution de l'angle visible α au cours du temps pour des laitiers CaO - Al₂O₃ - SiO₂ en contact avec du Fe-O-S liquide (teneur en oxygène supérieure à 0,02 % en poids).
-

LISTE DES FIGURES

- FIGURE 1 - Aspect d'ensemble du dispositif expérimental. Méthode de la goutte de laitier posée sur la surface de métal liquide.
- FIGURE 2 - Schéma du four destiné à la détermination des grandeurs superficielles entre métal et laitier liquides. Méthode de la goutte de laitier déposée à la surface du métal liquide.
- FIGURE 3 - Ensemble des éléments du four.
- FIGURE 4 - Exemples de clichés photographiques de gouttes de laitier sur métal liquide.
- FIGURE 5 - Aspect d'une goutte de laitier solidifiée sur du cobalt.
- FIGURE 6 - Diagramme de phases. Système CaO - Al₂O₃ - SiO₂.
- FIGURE 7 - Influence de la silice sur la tension superficielle de laitiers ternaires CaO - Al₂O₃ - SiO₂ à 1550°C (avec Al₂O₃/CaO \sim 1).
- FIGURE 8 - Limites de phases et activité de SiO₂ dans le système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ à 1550°C.
- FIGURE 9 - Tension interfaciale γ_{ml} fer - laitier liquides en fonction de l'activité de SiO₂ dans le laitier.
- FIGURE 10 - Tension interfaciale en mJ.m⁻² entre fer et laitier liquide.
- FIGURE 11 - Propriétés interfaciales du système alliages Fe-C/laitier CaO (50 %) - Al₂O₃ (50 %) vers 1600°C.
- FIGURE 12 - Tension interfaciale γ_{ml} entre alliages Fe-C et laitiers CaO - Al₂O₃ - SiO₂.
- FIGURE 13 - Tension interfaciale γ_{ml} et angle de raccordement θ pour des laitiers CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - MgO de basicité constante au contact de fer - carbone (\sim 3 % C).
- FIGURE 14 - Schéma général de l'appareil utilisant la méthode de la goutte de métal immergée dans le laitier.
- FIGURE 15 - Influence du soufre sur l'angle de raccordement et la tension interfaciale du fer liquide au contact d'un laitier CaO - Al₂O₃ (50-50).
- FIGURE 16 - Influence du soufre sur la tension interfaciale entre Fe-S et laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂.
- FIGURE 17 - Influence du soufre contenu dans le métal sur l'angle de raccordement métal - laitier.

- FIGURE 18 - Evolution de la tension interfaciale au cours du temps entre un alliage Fe-S et un laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂.
- FIGURE 19 - Tension superficielle d'alliages Fe-O-S (en mJ.m⁻²) d'après POPEL.
- FIGURE 20 - Tension superficielle d'alliages fer - soufre.
- FIGURE 21 - Tension interfaciale entre des alliages Fe-O-S et un laitier CaO - Al₂O₃ - SiO₂ à 35 % en poids de SiO₂.
- FIGURE 22 - Système CaO - SiO₂ - FeO* en équilibre avec Fe à 1550°C.
- FIGURE 23 - Evolution de la tension interfaciale métal - laitier liquides en fonction du temps (par rayons X).
- FIGURE 24 - Evolution de l'angle visible α au cours du temps. Laitiers à 0 et 40 % SiO₂ sur Fe-O-S.
- FIGURE 25 - Calcul de la forme d'équilibre d'une goutte déposée sur un support liquide.
- FIGURE 26 - Corrections à apporter en fonction du rayon de la goutte.
- FIGURE 27 - Effet de la différence de densité de deux liquides sur la déformation du support.
- FIGURE 28 - Teneurs en O et Si dissous dans un fer en équilibre avec un laitier d'activité en silice a_{SiO_2} .
- FIGURE 29 - Teneur en silicium à ajouter au Fe-C (3 % C) pour être en équilibre avec un laitier d'activité en silice connue (T = 1550°C ; P_{CO} = 1 atm).
-

A. INTRODUCTION

Les processus physico-chimiques qui ont lieu au cours de l'élaboration de la fonte et de l'acier entrent dans la catégorie de ceux qui réalisent une répartition de diverses substances entre plusieurs phases. Or, on sait que ces phénomènes possèdent deux aspects distincts : l'état d'équilibre final qui est atteint si on leur en laisse le temps et la vitesse avec laquelle le système s'approche de cet état.

De nombreuses réactions sont soumises en pratique à des limitations cinétiques qui conditionnent très souvent les phénomènes. Par exemple, dans le procédé d'affinage à l'oxygène, la vitesse avec laquelle les constituants tels que le carbone, le phosphore, le soufre, le manganèse ... passent d'une masse ferrifère liquide dans le laitier, dépend dans une très large mesure des caractéristiques de la surface de contact entre les deux phases. Le processus pourrait durer longtemps si les éléments ne se déplaçaient que par diffusion, cependant, par exemple l'énergie mécanique fournie par le jet d'oxygène pour former une émulsion de gouttelettes de métal et de bulles de gaz dans le laitier, augmente la surface d'échange et favorise la cinétique des réactions. La formation d'une surface de séparation exige une dépense de travail d'autant plus importante que la tension interfaciale est grande, aussi la constitution d'une émulsion est facilitée s'il existe ou si l'on introduit des substances qui abaissent la tension interfaciale ; l'émulsion obtenue en devient d'ailleurs plus stable.

Les phénomènes de transfert de matière aux interfaces métal - laitier, métal - gaz et métal - réfractaire, qui font intervenir les propriétés physiques superficielles des phases en présence jouent un rôle considérable sur la cinétique des réactions, mais leur examen bibliographique montre que ces sujets sont encore assez mal connus. C'est pour cette raison qu'il nous a semblé intéressant de mettre au point des méthodes de détermination des grandeurs interfaciales métal - laitier liquides.

Les difficultés rencontrées dans le développement des techniques à hautes températures qui sont destinées à la collecte des informations, sont souvent un obstacle à l'avancement des recherches. Pour les mesures des grandeurs interfaciales, qui ne dérogent pas à cette règle, de grandes précautions doivent être prises si l'on veut obtenir des résultats avec une précision acceptable.

L'objectif de ce travail était de mettre au point deux méthodes complémentaires pour mesurer des grandeurs interfaciales intéressant les processus sidérurgiques. L'une, qui est basée sur l'observation en lumière visible d'une goutte de laitier maintenue sur un bain métallique, est surtout indiquée lorsque les phases condensées en contact sont proches de l'équilibre thermodynamique. La seconde, qui convient mieux lorsqu'il y a transfert de matière sensible entre les deux phases, permet grâce à une source puissante de rayons X de radiographier la goutte de métal immergée dans le laitier.

B. GÉNÉRALITÉS SUR LES PHÉNOMÈNES DE SURFACE

Les caractéristiques superficielles des liquides sont des qualités physiques fondamentales qui se manifestent par des phénomènes dont la cohérence n'apparaît pas de façon évidente. Toutefois, on peut les classer sous trois rubriques qui sont : la capillarité, le mouillage et l'adsorption.

La capillarité est la faculté qu'ont certains liquides à vaincre les forces de pesanteur et à s'infiltrer dans les pores avec d'autant plus de facilité qu'ils sont fins. A la base de cette catégorie de phénomènes se trouve l'équation de LAPLACE qui montre comment la tension superficielle peut maintenir en contact deux fluides à des pressions différentes.

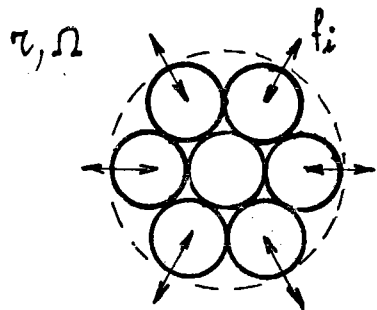
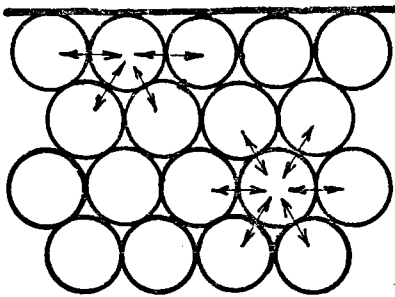
Le mouillage constitue l'ensemble des phénomènes qui ont trait à l'étalement de certains liquides sur des solides et par extension sur d'autres liquides. L'équation de YOUNG-DUPRÉ traduit l'équilibre mécanique de la ligne de jonction des trois phases solide, liquide, gazeuse.

L'adsorption correspond à la possibilité qu'ont certaines substances de se concentrer à la surface d'un liquide (ou d'un solide). La relation entre la tension superficielle et l'adsorption constitue l'équation d'adsorption de GIBBS.

1. PHÉNOMÈNE DE CAPILLARITÉ

1.1. Tension superficielle et enthalpie libre superficielle

Les molécules se trouvant dans la couche superficielle du liquide sont sollicitées par les molécules voisines situées sous cette couche, c'est pourquoi la résultante des forces appliquées à chaque molécule de la couche est dirigée vers l'intérieur du liquide, perpendiculairement à la surface. C'est ce qu'on appelle la pression interne du liquide. Elle atteint des valeurs de plusieurs milliers d'atmosphères ce qui explique l'incompressibilité des liquides.



...

En outre, les molécules de la couche superficielle sont soumises à des forces tangentes à la surface du liquide. Si l'on isole un élément de surface circulaire d'aire Ω et de rayon r , les forces d'attraction contenues dans cet élément se neutralisent mutuellement et il ne reste que celles qui tendent à accroître la surface. Le rapport de la somme des forces f_i sur la longueur du périmètre de l'élément de surface est la tension superficielle γ

$$\gamma = \frac{\sum_i f_i}{2 \pi r}$$

L'équation de dimension de la tension superficielle est $[MT^{-2}]$, son unité est le Newton par mètre mais on l'exprime encore le plus souvent dans le système C.G.S. en dyne.cm⁻¹ ($1 \text{ N.m}^{-1} = 10^3 \text{ dyne.cm}^{-1}$).

Il est évident que la pression interne et la tension superficielle (ou plus exactement la tension interfaciale) doivent dépendre du milieu qui confine avec le liquide ainsi que de l'interaction des deux phases. Lorsque deux fluides non miscibles sont en contact, l'interface peut être considérée comme un espace bidimensionnel et tout se passe, du point de vue mécanique, comme si les deux fluides étaient homogènes jusqu'à une surface de séparation sans épaisseur et uniformément tendue appelée par YOUNG surface de tension.

A température et à pression constantes, on obtient l'expression de la tension superficielle en fonction de l'enthalpie libre :

$$\gamma = \frac{\partial G}{\partial \Omega}$$

Cette relation montre que la tension superficielle peut être indifféremment considérée comme une force par unité de longueur ou une énergie par unité de surface.

Les enthalpies libres superficielles sont exprimées en J.m⁻² ou encore très souvent en erg.cm⁻² ($1 \text{ m J.m}^{-2} = 1 \text{ erg.cm}^{-2}$).

Le système évoluant toujours vers la configuration qui correspond à la valeur minimale de son enthalpie libre, on peut prévoir qu'à température et pression constantes, la composition et l'aire des interfaces évolueront de manière à réduire l'enthalpie libre. La contraction de la surface du liquide n'est donc que le résultat de la tendance de chaque molécule de la surface à retourner au sein du liquide de façon que l'enthalpie libre soit minimale.

1.2. Condition d'équilibre mécanique d'une interface - Formule de LAPLACE

Si la surface d'un liquide est courbe, la pression est plus grande du côté concave que du côté convexe d'une quantité qui dépend de la courbure en chaque point de la surface et de la tension superficielle.

Ce résultat est traduit par la relation de LAPLACE :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

R_1 et R_2 étant les rayons de courbure principaux.

Cette équation fondamentale de la capillarité qui s'écrit dans le cas d'une surface de révolution :

$$\Delta p = \frac{2 \gamma}{R}$$

La formule de LAPLACE ne suppose pas l'uniformité des pressions dans les phases séparées par la surface ; elle établit simplement une relation entre Δp et γ en un point de la surface. La formule est donc vraie, que le système soit pesant ou non, à la seule condition de négliger le poids propre de la surface.

2. PHENOMENE DE MOUILLAGE

2.1. Adhésion entre deux liquides

Si deux liquides A et B sont en contact, chacun d'eux exerce une attraction sur l'autre et il est nécessaire d'effectuer un certain travail pour les séparer.

La variation d'enthalpie libre superficielle nécessaire à leur séparation, c'est-à-dire à la formation de deux surfaces liquides - gaz d'aire Ω est :

$$\Delta G^S = \gamma_A \cdot \Omega + \gamma_B \cdot \Omega - \gamma_{AB} \cdot \Omega$$

L'enthalpie libre superficielle par unité de surface est appelée travail d'adhésion :

$$W_{AB} = \frac{\Delta G^S}{\Omega} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

On définit de même le travail de cohésion d'un liquide, comme le travail nécessaire pour séparer une colonne de liquide B de section Ω et créer ainsi deux surfaces liquides - gaz :

$$W_B = \frac{\Delta G^S}{\Omega} = 2 \gamma_B$$

Bien que seules les tensions superficielles et interfaciales soient directement mesurables, il est intéressant d'introduire les travaux de cohésion et d'adhésion dont on voit mieux la signification physique.

La mision de deux liquides est réalisée lorsque les forces moléculaires ne sont plus opérantes pour maintenir séparés les 2 liquides, car chacun attire les molécules de l'autre au moins aussi fortement qu'il attire les siennes. La condition de miscibilité complète de deux liquides est $\gamma_{AB} < 0$.

Si les liquides sont non-miscibles, on observe expérimentalement que la tension interfaciale est :

- inférieure à celle du liquide ayant la T.S. la plus élevée,
- supérieure à la différence des T.S. des deux liquides :

$$\text{si } \gamma_A > \gamma_B \Rightarrow \gamma_A > \gamma_{AB} > \gamma_A - \gamma_B$$

...

Dans certains cas la règle suivante d'Antonov est applicable : La tension interfaciale entre deux liquides non-miscibles et mutuellement saturés, est égale à la différence entre les tensions superficielles des deux liquides à la composition de saturation.

Pour indiquer la tendance au mouillage d'un liquide B sur un liquide A, on a fréquemment recours à la différence entre le travail d'adhésion W_{AB} et le travail de cohésion W_B . Cette quantité porte le nom de coefficient d'étalement :

$$E = W_{AB} - W_B = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

2.2. Adhésion entre un liquide et un solide

Pour les solides, la notion de tension superficielle est relativement abstraite ; par contre, celle d'enthalpie libre superficielle est plus facile à imaginer. Il est nécessaire de fournir de l'énergie à un solide pour le séparer en deux parties, donc accroître sa surface. On conçoit aisément que le travail de séparation sera d'autant plus important que la densité des atomes, ions ou molécules sera plus élevée, c'est-à-dire que le nombre de liaisons à rompre sera plus grand.

L'enthalpie libre superficielle des solides est mal connue, parce que l'absence de mobilité de la surface rend les mesures directes très difficiles. Une mobilité peut cependant être observée, c'est celle d'un liquide qui se déplace le long d'une surface solide.

Lorsqu'un liquide est déposé sur la surface d'un solide, en général, il ne s'étale pas complètement, mais reste sous forme de goutte ayant un angle de contact bien défini. On aboutit à la relation fondamentale de YOUNG-DUPRÉ :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$$

avec : γ_L enthalpie libre superficielle du liquide
 γ_S enthalpie libre superficielle du solide
 γ_{SL} enthalpie libre interfaciale solide-liquide.

La relation de YOUNG-DUPRÉ est employée avec profit chaque fois que trois phases sont en contact et sa validité a été maintes fois vérifiée ; par ailleurs, un certain nombre de méthodes de détermination de la tension superficielle permettent de mesurer une grandeur vectorielle et non une grandeur scalaire. Dans cette catégorie de méthodes dites d'arrachement, un plongeur solide formant la troisième phase, est arraché de la surface du liquide.

3. PHENOMENE D'ADSORPTION

3.1. Modèle simplifié de la couche

Lorsque deux fluides sont en contact, ils sont séparés par une couche interfaciale dont la composition est caractérisée par une transition graduelle des constituants. La concentration des diverses substances est généralement différente de celle qui existe dans chacune des phases et varie de manière continue quand on se déplace à travers la couche. Certains constituants ont plus que d'autres tendance à se placer dans la couche interfaciale : on dit qu'ils sont plus adsorbés que d'autres.

Il est malheureusement difficile de déterminer avec exactitude l'épaisseur de cette zone de transition et de localiser les constituants qui s'y trouvent. De plus, on ne peut ignorer l'interaction des molécules de la couche avec celles des deux phases limitrophes, ce qui fait de cette couche interfaciale une phase non autonome. Malgré ces propriétés particulières, GIBBS a introduit un modèle simplifié de la couche qui permet de traiter le phénomène d'adsorption. En supposant que les deux phases adjacentes ' et " sont homogènes jusqu'à une surface de séparation géométrique s d'aire Ω appelée surface de division, il définit l'adsorption relation Γ_{ij} du constituant i vis-à-vis du constituant j qui est invariante par rapport à la position de la surface de division :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_i - \Gamma_j \frac{C'_i - C''_i}{C'_j - C''_j}$$

où les termes C représentent les concentrations molaires.

Dans le cas d'une interface liquide gaz, les concentrations molaires dans la phase gazeuse sont négligeables devant celles de la phase liquide et l'expression précédente se réduit à :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_i - \Gamma_j \frac{N_i}{N_j} = N_i \left(\frac{\Gamma_i}{N_i} - \frac{\Gamma_j}{N_j} \right)$$

où les termes N représentent les fractions molaires dans la phase liquide.

L'adsorption relative Γ_{ij} s'annule lorsque les constituants i et j sont présents dans la couche superficielle dans le même rapport que dans la solution. Elle est positive lorsque la couche est plus riche en i que la solution et négative dans le cas contraire.

Pour le constituant i se répartissant dans la phase superficielle et à condition que les autres constituants restent constants, la relation d'adsorption de GIBBS est donnée par :

$$\Gamma_{ij} = \left(\Gamma_i - \Gamma_j \frac{N_i}{N_j} \right) = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_i}$$

où a_i est l'activité du soluté i au sein du liquide. ...

Il faut remarquer que Γ_{ij} n'est pas la concentration totale en surface, mais l'excès de soluté dans la couche superficielle quand on la compare avec celle de la masse du liquide.

3.2. Action d'un soluté sur un corps pur

Si la tension superficielle se trouve brusquement abaissée par de faibles quantités d'un soluté dont les additions plus importantes ne font que peut varier la tension superficielle du mélange, ce soluté est dit "tensio-actif". Les sites disponibles de la couche superficielle se trouvent occupés par des atomes ou molécules du corps adsorbé et quand la couche devient saturée, la phase superficielle est alors composée uniquement d'éléments structuraux contenant la substance tensio-active. L'adsorption doit alors atteindre une valeur maximale Γ_{\max} correspondant à la saturation de la couche.

Pour les métaux liquides, la recherche des solutés tensio-actifs est d'une grande importance pratique. Ce sont en effet les propriétés de ces couches d'adsorption de solutés actifs, très différentes de celles de la surface d'un métal pur qui sont capables de réduire fortement la vitesse de dissolution d'un gaz dans le métal liquide ou celle de l'évaporation d'un oligo-élément lors d'un traitement sous vide. Ce sont également ces couches d'adsorption qui influent sur les phénomènes tels que la stabilité d'émulsions métalliques dans les laitiers.

L'étude des solutés tensio-actifs dans le fer liquide a été entreprise il y a plusieurs années à l'IRSID et elle a fait l'objet de nombreuses publications [1 - 3]. Cependant, l'étude de l'interaction entre deux solutés tensio-actifs a donné lieu à un nombre limité de travaux. Un travail de POPEL et coll. [4], sur l'influence simultanée de l'oxygène et du soufre dans le fer liquide, a été publié récemment et les résultats de ces auteurs seront discutés plus loin.

3.3. Variation de la tension superficielle avec la température

En se basant sur l'analogie entre les forces de pression et celles de tension superficielle, EÖTVOS a obtenu une expression de la tension superficielle en fonction de la température :

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k (T_c - T)$$

où M est la masse molaire,

ρ est la masse volumique

T_c est la température critique

k est une constante de l'ordre de $0,64 \cdot 10^{-4} \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-2/3}$ pour les liquides métalliques.

...

La tension superficielle d'un liquide pur doit normalement diminuer avec l'élévation de la température, jusqu'au point critique, ce qui implique un coefficient thermique négatif.

Cependant, si un liquide contient un soluté tensio-actif, la superposition des effets thermiques et des phénomènes d'adsorption peut conduire à une intersection des isothermes de la tension superficielle, donc à des coefficients thermiques positifs dans un certain intervalle de concentration [5]. Le changement de signe du coefficient thermique a été mis en évidence expérimentalement sur les alliages Ag - Pb et Cu - Pb [6 - 7].

C. PRINCIPALES MÉTHODES DE MESURE DES GRANDEURS SUPERFICIELLES

De nombreuses méthodes ont été imaginées pour la mesure de la tension superficielle des liquides à température ambiante [9 - 12]. On peut les classer en deux catégories : dynamiques et statiques.

Dans les procédés dynamiques, la surface du liquide se renouvelle constamment et la couche d'adsorption n'a pas le temps de se former, de sorte qu'ils sont moins sensibles à la présence d'impuretés superficielles. Ils sont surtout adaptés à la mesure de la tension superficielle des solutions aqueuses de substances organiques, aux basses températures, tandis que les procédés statiques sont plus couramment employés aux hautes températures.

Les mesures sur les métaux ou les laitiers liquides doivent être faites à température élevée et bien qu'en principe les méthodes employées soient semblables à celles utilisées à température ambiante, les difficultés expérimentales sont considérables et de grandes précautions sont nécessaires pour obtenir une précision acceptable.

Parmi les méthodes statiques (arrachement, dépression capillaire, goutte posée, pression maximale de bulle), seules les deux dernières seront brièvement discutées. Les méthodes de mesure de tension interfaciale seront ensuite examinées avec plus d'attention.

1. METHODE DE LA GOUTTE POSEE

Cette méthode est certainement l'une des plus couramment utilisées pour les métaux liquides. La goutte est posée sur un support solide plan, non mouillé et n'entrant pas en réaction avec le liquide. La surface solide doit être exempte d'impureté pour éviter la formation d'une couche d'adsorption sur le liquide et elle doit être rugueuse afin d'accentuer le non mouillage.

La forme de la goutte à l'équilibre sous l'action des forces capillaires et de gravité est enregistrée sur plaque photographique. L'image ainsi obtenue, qui est en fait la méridienne de la goutte, permet de déterminer la valeur a^2 de la constante capillaire. Si la masse volumique ρ du liquide est connue, la tension superficielle peut être déduite au moyen de la formule :

$$\gamma = a^2 g \rho$$

Dans la méthode initiale [13], les paramètres mesurés sont le diamètre équatorial et la distance de l'ombilic au plan équatorial.

L'expérience montre qu'en faisant varier le volume de la goutte, on peut changer sa forme et obtenir des résultats plus précis, cependant il n'est pas possible d'avoir une précision meilleure que 1,5 % malgré l'excellente qualité des images photographiques.

...

2. METHODE DE PRESSION MAXIMALE DE BULLE

Cette méthode consiste à déduire la tension superficielle de la mesure de la pression gazeuse maximale juste nécessaire pour former des bulles à l'extrémité d'un tube capillaire immergé dans le liquide étudié.

L'établissement d'un faible débit de gaz provoque le déplacement du ménisque vers le bas, puis, à partir d'un certain moment, la formation d'une bulle. La pression dans le tube, qui croît en même temps que le rayon de la bulle diminue, passe par un maximum au moment où le rayon de la bulle est maximal ; à cet instant précis, la bulle a une forme hémisphérique de rayon égal à celui du tube. Toute augmentation de pression provoque alors le détachement de la bulle et la pression retombe brusquement à sa valeur initiale. Un capteur de pression placé dans la ligne à gaz permet de mesurer la pression maximale qui est reliée à la tension superficielle par la formule suivante :

$$\Delta p = \rho g h + \frac{2 \gamma}{r}$$

où Δp est la pression maximale mesurée par rapport à la pression existant au-dessus du bain, h est la hauteur d'immersion et r le rayon du tube.

La principale source d'erreurs de cette méthode est due à la difficulté de s'assurer du diamètre exact de la bulle, lors de son décrochement qui est généralement compris entre les diamètres intérieur et extérieur du tube. Lorsque le diamètre du tube est supérieur à 2 mm et selon que le liquide est plus ou moins mouillant, certains termes correctifs doivent être introduits sur r .

Cette méthode semble bien convenir pour les laitiers, à condition de choisir le tube (constitution et forme) de façon adéquate.

3. METHODES DE MESURE DE LA TENSION INTERFACIALE

De nombreux auteurs ont cherché à mesurer la tension interfaciale entre deux phases liquides au moyen de diverses méthodes utilisées pour déterminer la tension superficielle. C'est ainsi que la méthode de dépression capillaire a été employée par VAN VLACK [14] pour mesurer la tension interfaciale cuivre - sulfure de cuivre, la dépression étant observée par rayons X.

Pour déterminer la tension interfaciale $T_e - ClCs$, SMITT et SPITZER [15] ont utilisé une méthode identique, dans son principe, à la méthode de pression maximale de bulle, les liquides servant de fluides manométriques. Un gobelet dont le fond est percé, et qui contient un liquide de densité ρ_1 est pressé dans un liquide de densité ρ_2 . Quand la pression hydrostatique atteint une valeur critique, le liquide situé en-dessous pénètre brusquement dans le gobelet et la tension interfaciale est donnée approximativement par la formule

$$\gamma = \frac{r g}{2} (h_2 \rho_2 - h_1 \rho_1)$$

où r est le rayon du trou, h_1 et h_2 sont les hauteurs hydrostatiques critiques.

Pour obtenir un résultat satisfaisant un certain nombre de corrections doivent être faites sur l'épaisseur des parois, diamètre du trou, etc.

Cette méthode ne peut malheureusement pas être appliquée au système fer - laitier car il faudrait disposer d'un tube dont le matériau n'entre en réaction ni avec le fer, ni avec le laitier.

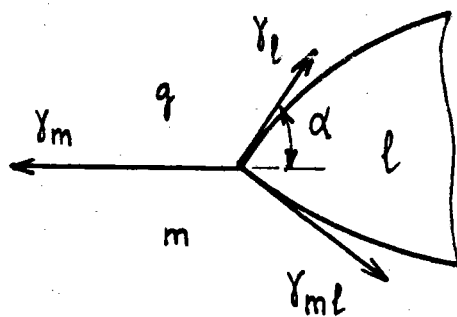
Les méthodes retenues pour la présente étude, qui sont des variantes de la méthode de la goutte posée (sessile drop method), font l'objet d'un examen plus détaillé.

3.1. Méthode de la goutte de laitier posée sur un bain de métal

Un dispositif optique permet de photographier le profil d'une goutte lenticulaire de laitier en équilibre sur une surface de métal liquide. La mesure de l'angle visible α qui est réalisée sur la photo, ainsi que la connaissance des tensions superficielles du métal et du laitier permettent d'accéder simplement à la tension interfaciale métal - laitier. En appliquant la relation de YOUNG-DUPRÉ à la ligne de jonction des trois phases métal, laitier et gaz, on aboutit à la relation :

...

$$\gamma_{ml}^2 = \gamma_m^2 + \gamma_l^2 - 2 \gamma_m \gamma_l \cos \alpha$$



où γ_m est la tension superficielle du métal liquide, γ_l celle du laitier liquide et γ_{ml} la tension interfaciale métal - laitier liquides.

Si on utilise le modèle vectoriel des tensions superficielles, en combinant les équations de projections, on peut également calculer l'angle de raccordement $\theta = \alpha + \beta$ ainsi que l'énergie d'adhésion $W_{ml} = \gamma_m + \gamma_l - \gamma_{ml}$ et le coefficient d'étalement $E = \gamma_m - \gamma_l - \gamma_{ml}$ qui caractérise la tendance au mouillage.

Le dispositif expérimental qui a été conçu et mis au point permet de maintenir la goutte de laitier dans le champ de visée de l'appareil photographique, au moyen d'un système d'ancrage dont l'influence sur la mesure de l'angle visible α et par conséquent sur la tension interfaciale est négligeable.

Cette méthode permet de suivre l'évolution de l'angle en fonction du temps de maintien et de proposer des valeurs de tension interfaciale métal - laitier à l'équilibre, sans pour autant renoncer à la possibilité d'observer des phénomènes transitoires.

Grâce à l'excellente qualité des images qui sont enregistrées en lumière visible, la précision des mesures de la tension interfaciale est supérieure à 2 %. La méthode est cependant peu employée et la plupart des auteurs qui l'utilisent préfèrent filmer la goutte, pendant un temps très court (2 à 3 s), immédiatement après le contact, au moyen d'une caméra (80 à 200 images par seconde).

3.2. Méthode de la goutte de métal immergée dans un laitier

Dans cette méthode, la goutte de métal posée sur un support réfractaire et immergée dans une phase laitier, est radiographiée à travers le creuset et le laitier. L'image qui est obtenue sur plaque photographique au moyen des rayons X permet de déterminer la valeur de la constante capillaire a^2 et de déduire directement la tension interfaciale par la formule :

$$\gamma_{ml} = a^2 g \Delta\rho$$

- où $\Delta\rho$ est la différence des masses volumiques des deux liquides.

...

Si cette méthode, qui a été utilisée la première fois par des auteurs russes [16], convient mal pour des laitiers très chargés d'oxydes comme FeO ou MnO qui absorbent le rayonnement, elle présente toutefois des avantages non négligeables.

Tout d'abord, elle donne directement accès à la tension interfaciale sans qu'il soit nécessaire de déterminer au préalable d'autres grandeurs ; en particulier, les tensions superficielles des phases liquides en phases liquides en présence n'ont pas besoin d'être connues. Les erreurs à prendre en compte proviennent uniquement de la mesure des deux paramètres, effectuée sur le profil de la goutte. Le flou du contour de la goutte apparaît sur le film comme une zone de transition d'autant plus étroite que la source de rayons X est ponctuelle et plus puissante. La précision des résultats ne doit pourtant pas être meilleure que 4 %.

Le principal avantage de cette méthode apparaît cependant lorsqu'il y a transfert de matière entre le métal et le laitier. Dans ce cas, il est possible d'observer la goutte à différentes phases de la réaction et de voir ainsi comment la tension interfaciale évolue pendant le transfert de matière.

...

D. DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA METHODE DE LA GOUTTE POSÉE

Afin d'effectuer, d'une façon précise, les mesures de l'angle visible α défini dans la méthode exposée précédemment, un appareillage a été conçu et mis au point (figure 1). Il est constitué par les éléments suivants :

- un four à résistor de tungstène permettant d'opérer jusqu'à 2000°C avec son alimentation basse tension ;
- une source lumineuse produisant un faisceau parallèle et, à l'opposé par rapport au four, un appareil de prise de vue utilisé pour photographier le profil de la goutte ;
- un dispositif nécessaire à la descente et au maintien de la goutte de laitier sur la surface horizontale de métal liquide.

1. DESCRIPTION DU FOUR A MAILLES DE TUNGSTENE

Le choix du four a été dicté par deux facteurs essentiels :

- la température de fonctionnement doit être de l'ordre de 1600°C ;
- l'espace laboratoire doit contenir un creuset de dimensions relativement grandes (75 mm de diamètre). Il est en effet d'autant plus difficile de maintenir la goutte de laitier que la surface libre du bain métallique est plus petite.

Ce four est entièrement métallique et possède ainsi une très faible inertie thermique(*).

Il est constitué par une carcasse en tôle d'acier inox soudée de 30 cm de diamètre et 30 cm de hauteur (figure 2). A sa base, un flasque est fixé par des boulons et l'étanchéité est réalisée au moyen d'un joint torique. A sa partie supérieure, un flasque est fixé de la même façon, mais un démontage rapide est prévu.

A mi-hauteur du corps du four, diamétralement opposés, deux cylindres creux en acier inox de 3 cm de diamètre et 10 cm de long sont soudés sur la carcasse. A leur extrémité libre sont fixés des verres de silice formant les fenêtres.

Sur la surface extérieure est soudé à l'étain un enroulement en tube de cuivre qui permet une circulation d'eau nécessaire au refroidissement.

...

(*) Ce four spécial a été entièrement conçu et réalisé à l'IRSID, excepté l'élément chauffant et ses amenées de courant qui proviennent des Etablissements SEDIMMEC (IVRY/SEINE).

A l'intérieur du four, centré sur l'axe de révolution vertical, le résistor de forme cylindrique ($\varnothing = 100$ mm, $h = 100$ mm) en mailles de tungstène est fixé à deux électrodes. Celles-ci sont elles-mêmes maintenues mécaniquement sur le flasque inférieur et isolées électriquement du four au moyen de demi coquilles en téflon. L'étanchéité est réalisée avec des joints toriques élastiques et les électrodes sont refroidies sur toute la longueur par une circulation d'eau. L'isolation thermique est obtenue au moyen de quatre tôles de rayonnement en Mo (figure 3).

Le flasque inférieur est percé en son centre d'un trou de diamètre 20 mm dans lequel coulisse une tige en inox et l'étanchéité est réalisée avec un joint à lèvres. A l'extrémité supérieure de cette tige, est fixé par l'intermédiaire d'un manchon en Mo, un disque de même nature de 80 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur se trouve dans l'espace laboratoire et supporte le creuset. Les mouvements qu'il est susceptible de décrire (rotation autour de l'axe vertical et translation selon ce même axe) permettent respectivement de s'assurer de la symétrie de révolution des gouttes et de placer dans le faisceau lumineux la surface libre du métal liquide.

Le flasque supérieur est percé de deux trous : le premier excentré permet de glisser un thermocouple protégé par une goutte d'alumine dans l'espace laboratoire, le second au centre autorise l'accès du dispositif de descente de la goutte. Les étanchéités sont réalisées au moyen de joints à lèvres.

La mesure de température est faite par couple thermo-électrique platine - platine rhodié 10 %. L'extrémité de la gaine de protection du couple est située à 1 ou 2 mm au-dessus de la surface du métal, une fois fondu. Une détermination du gradient thermique dans l'espace laboratoire du four montre que la température dans le métal liquide est homogène à $\pm 4^\circ\text{C}$; sur 40 mm dans l'axe du four à partir de la surface du bain, la température reste uniforme ($\pm 5^\circ\text{C}$).

2. ALIMENTATION ET REGULATION DU FOUR

Dans le résistor à mailles, il circule facilement 1000 A sous 10 V, ce qui procure une puissance de chauffage de l'ordre de 10 kW.

En raison du grand coefficient thermique de la résistance du W, il est préférable de monter en température par paliers au moyen d'un transformateur réglage. Cette opération est réalisée manuellement ou automatiquement.

L'alimentation comporte en outre une régulation ainsi que plusieurs sécurités telles que le défaut de masse et le défaut de circulation d'eau pour le refroidissement du four.

...

3. LIGNE A GAZ

Une pompe à palettes permet de faire un vide primaire d'environ 10^{-2} Torr dans le four, avant manipulation. Le pompage dure une quinzaine de minutes, puis un balayage avec de l'argon-hydrogène (1 ou 5 % de H_2) est réalisé. Lorsque la pression est voisine de la pression atmosphérique, on fait une seconde fois le vide durant 10 mn, puis la circulation d'argon-hydrogène est rétablie dans le four.

Dans certains cas, une atmosphère très riche en CO a été utilisée, comme nous le verrons plus loin, lors de l'étude du système fer - carbone.

4. SYSTEME OPTIQUE

La source utilisée pour éclairer la goutte est une lampe à haute pression de vapeur de mercure, qui a été choisie pour sa très grande luminosité et la répartition spectrale de son rayonnement.

L'intensité lumineuse prise perpendiculairement à l'axe de la lampe est de 260 candélas. Les électrodes sont très fines et pointues, si bien que l'arc produit entre elles une luminosité de l'ordre de 170 000 stilbs (cd/cm^2).

Le spectre du rayonnement dont le maximum se situe aux faibles longueurs d'ondes (4350 Å) permet de s'affranchir du rayonnement thermique qui est souvent la cause d'une mauvaise définition du profil de la goutte.

La source est *ponctuelle* ce qui permet, en la plaçant au foyer d'une lentille, d'obtenir un faisceau parallèle. Pour avoir un éclairage uniforme de la goutte, on a réalisé le montage optique de KÖHLER qui est utilisé en microscopie pour éclairer les préparations.

Derrière la goutte, dans le prolongement du faisceau lumineux, un appareil photo reflex est placé à une distance $4 f$ sur lequel est adapté un objectif de 180 mm de focale. Cette position permet d'obtenir un grandissement très voisin de l'unité et de limiter l'erreur due à la conicité du faisceau lumineux.

Le choix du film (SCIENTIA 22 D 50 ou COPEXPAN) a été dicté par les deux critères suivants :

- un bon pouvoir séparateur, pour que les détails du profil de la goutte soient restitués avec précision ;
- un temps de pose aussi court que possibles, afin d'avoir une image nette de la goutte qui est susceptible d'effectuer des mouvements rapides.

L'ensemble du dispositif permet de prendre les clichés au 1/500ème de seconde tout en conservant une très bonne netteté.

...

5. DISPOSITIF DE DESCENTE ET DE MAINTIEN DE LA GOUTTE

Une caractéristique particulière de l'appareil consiste à maintenir la goutte de laitier à la surface du métal liquide, au moyen d'un ancrage ne la déformant pas. Le dispositif adopté actuellement qui est l'aboutissement d'une série de nombreux essais donne entière satisfaction.

Alors que OGINO et ADACHI [17] utilisaient un tube en réfractaire, un fil fin de molybdène de 0,4 mm a été choisi pour maintenir la goutte. Contrairement à ce qui peut se passer au contact d'un oxyde réfractaire, avec du M_o la composition de la goutte de laitier ne varie pratiquement pas. De plus, comme cela a été vérifié, la déformation du sommet de la goutte ne conduit à aucune modification de l'angle. Enfin, le dispositif est le plus souvent réutilisé, mais si une détérioration a lieu, il peut être très facilement changé.

Les premières manipulations effectuées sur du cuivre liquide ($T_f = 1084^\circ C$) avec un laitier fondant vers $1400^\circ C$ n'ont présenté aucune difficulté. Quelle que soit la forme de la nacelle, le maintien de la goutte de laitier pouvait être assuré, grâce à l'ancrage.

Cependant, sur le fer liquide, si le laitier liquide adhérait trop fortement à la nacelle, le fil de M_o ne pouvant être plongé dans le métal, la manipulation devait être arrêtée.

Après avoir apporté un certain nombre de transformations au dispositif, nous avons réalisé un système très simple en forme de "pince à sucre". (voir croquis)



La descente qui est observée à travers l'objectif de l'appareil photographique doit être effectuée rapidement et avec précision pour que l'ancrage se trouve à proximité de la surface du bain (0,5 mm) dans l'attente de la fusion du laitier. Avec un laitier à bas point de fusion, la durée de l'opération ne doit pas excéder 5 à 6 s.

La mise en place réalisée manuellement est délicate, mais en cas d'échec, un sas fixé sur la tête du four permet de réintroduire immédiatement un nouveau fragment de laitier.

6. CREUSET DE PROTECTION

La fusion du métal est réalisée dans des creusets en alumine frittée de 75 mm de diamètre et de 12 mm de hauteur.

Le diamètre du creuset en alumine permet d'avoir une surface de métal liquide horizontale à l'endroit où la goutte de laitier est déposée. Le poids du laitier varie entre 0,5 et 0,8 g et le poids du creuset rempli de fer est d'environ 350 g.

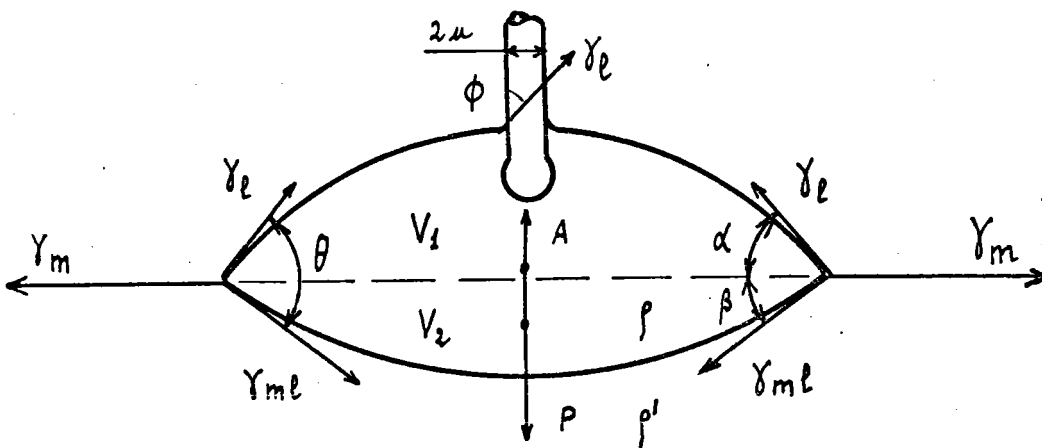
La faible inertie thermique permet des montées et des descentes en température assez rapides (2 h 30 mn pour atteindre 1600°C) et de ce fait les creusets ainsi soumis à des chocs thermiques importants doivent être en général changés après chaque manipulation. Afin d'éviter tout incident, le creuset d'alumine fritté est placé dans un creuset de protection en alumine poreuse fabriqué dans les laboratoires de l'IRSID, lequel peut être utilisé pendant une vingtaine de manipulations sans être détérioré.

E. ERREURS RELATIVES A LA METHODE DE LA GOUTTE POSÉE

1. ETUDE DE L'EQUILIBRE DE LA GOUTTE

La goutte lenticulaire qui repose à la surface du fer liquide est soumise à plusieurs forces qui peuvent être attribuées :

- aux forces de tension superficielle et interfaciale appliquées aux arêtes qui délimitent les différentes phases (modèle vectoriel),
- au poids de la goutte et à la poussée d'ARCHIMEDE.



- u rayon du fil d'ancrage
- γ_l tension superficielle du laitier
- γ_m tension superficielle du métal
- γ_{ml} tension interfaciale métal-laitier liquides
- α angle visible du laitier sur le fer
- β angle non visible du laitier sur le fer
- $\theta = (\alpha + \beta)$ angle de raccordement laitier-métal liquides
- ρ masse volumique du laitier liquide
- ρ' masse volumique du métal liquide
- ϕ angle de raccordement du laitier sur Mo solide
- V_1 volume de laitier émergé
- V_2 volume de laitier immergé.

2. INFLUENCE DU DISPOSITIF D'ANCRAGE DE LA GOUTTE

La question est de savoir si le dispositif de fixation de la goutte ne modifie pas trop le profil de la goutte et ne perturbe pas de façon importante l'angle de raccordement. On peut évaluer l'intensité de la force capillaire créée par l'ancrage sur le sommet de la goutte, sachant que le diamètre du fil de Mo est 0,4 mm, que la tension superficielle du laitier est voisine de 480 mJ.m⁻² et que son angle de raccordement sur le Mo est de l'ordre de 80°. La force d'arrachement exercée sur la lentille est :

$$2 \pi u \cdot \gamma_{\ell} \cos \phi = \pi \times 0,4 \cdot 10^{-3} \times 0,48 \times 0,174 = 10^{-4} \text{ N}$$

Comme élément de comparaison, estimons la composante verticale des forces capillaires appliquées à la calotte supérieure d'une goutte de 5 mm de rayon et dont l'angle visible est 30° :

$$2 \pi r \cdot \gamma_{\ell} \sin \alpha = 2 \pi \times 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,48 \cdot \sin 30 = 7,54 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

Ceci montre que l'influence de l'ancrage est 1,3 % des force de tension superficielle du laitier appliquées à l'arête de la goutte.

3. INFLUENCE DU CHAMP DE PESANTEUR

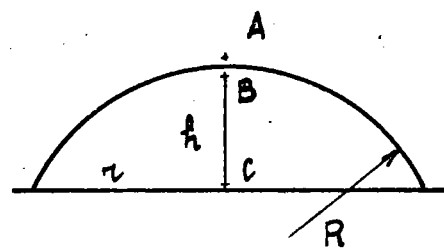
Lorsque les masses sont importantes, les forces moléculaires superficielles sont négligeables vis-à-vis des forces massiques dues au champ de pesanteur. Mais quand ce n'est plus le cas comme ici, on peut voir quel doit être l'ordre de grandeur du poids d'une goutte pour que les forces moléculaires et les forces de pesanteur aient même importance. Considérons une goutte étalée sur un support solide.

Les forces moléculaires sont de l'ordre de :

$$\Delta p = p_B - p_A = \frac{2 \gamma}{R}$$

Les forces dues à la pesanteur sont :

$$\Delta p' = p_C - p_B = \rho g h$$



La valeur critique pour laquelle les forces des deux origines sont du même ordre de grandeur est :

$$\rho g h_C = \frac{2 \gamma}{R} \Rightarrow R h_C = \frac{2 \gamma}{\rho g}$$

...

Pour un laitier dont la tension superficielle est d'environ 500 mJ.m^{-2} ($0,5 \text{ N.m}^{-1}$) et la masse volumique 2600 kg.m^{-3} on obtient :

$$R h_C \sim 42.10^{-6} \text{ m}^2$$

La plupart des gouttes de laitier ont les dimensions approximatives suivantes :

$$h \sim 2.10^{-3} \text{ m et } r \sim 5.10^{-3} \text{ m}$$

Le rayon de la calotte est :

$$R = (r^2 + h^2)/2 h = (25 + 4).10^{-6}/4.10^{-3} = 7,25.10^{-3} \text{ m}$$

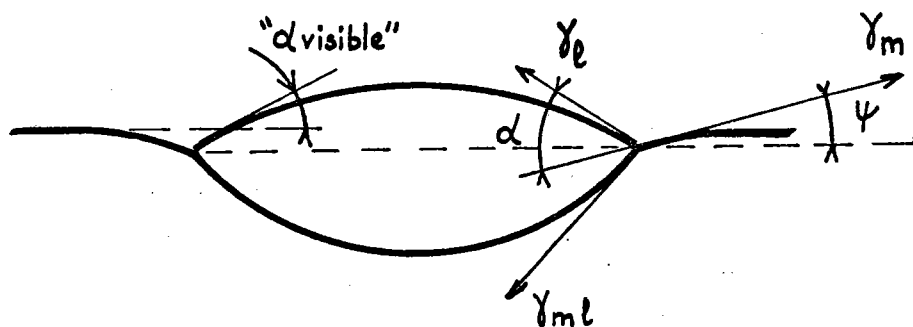
La valeur de $Rh = 14,5.10^{-6}$ est très inférieure au Rh critique; on peut donc conclure que l'effet de la pesanteur est pratiquement négligeable sur la forme de la goutte.

Pour une goutte lenticulaire ayant un angle de raccordement faible, le champ de pesanteur, s'il déforme quelque peu la goutte dans son ensemble, n'a pas d'effet à proximité de la ligne de jonction des trois phases.

4. ETUDE APPROFONDIE DE LA FORME DE LA GOUTTE

Dans la méthode de la goutte de laitier posée sur un bain métallique, telle qu'elle a été définie, on a fait implicitement l'hypothèse suivante : la surface libre du métal liquide reste bien horizontale jusqu'à l'arête de la goutte. Il n'existe cependant pas de preuve expérimentale irréfutable que cette condition soit justifiée.

Certains auteurs [56] ont mis en évidence, pour de larges gouttes de paraffine déposées sur de l'eau, un angle ψ par rapport à l'horizontale de la surface libre de l'eau au contact de la goutte, qui peut atteindre une dizaine de degrés. Dans ces conditions, on peut remarquer que l'écart entre l'angle α réel et l'angle mesuré " α visible" provient non seulement de la présence de l'angle ψ mais aussi de la ligne de jonction des trois phases qui est déplacée au-dessus du niveau réel.



D'autre part, DEFAY et PRIGOGINE proposent dans leur livre une démonstration basée sur la règle des phases, selon laquelle à l'équilibre l'angle ψ est nécessairement nul dans le cas de gouttes macroscopiques.

Pour savoir quelles corrections doivent être éventuellement apportées aux mesures dans nos conditions expérimentales, une méthode de calcul a été mise au point à l'IRSID par GAYE [18]. Les résultats obtenus, qui sont discutés en détail dans l'annexe I, montrent que, pour la plupart de nos expériences, l'approximation $\psi = 0$ est parfaitement justifiée, les corrections qu'il y a lieu d'apporter étant bien inférieures aux incertitudes expérimentales.

5. EVALUATION DE LA PRECISION DES RESULTATS

Effectuons le calcul d'incertitude sur la tension interfaciale donné sous l'expression suivante :

$$\gamma_{ml}^2 = \gamma_m^2 + \gamma_e^2 - 2 \gamma_m \gamma_e \cos \alpha$$

$$\frac{d \gamma_{ml}}{\gamma_{ml}} = \frac{\gamma_e d\gamma_e + \gamma_m d\gamma_m - \cos \alpha (\gamma_e d\gamma_m + \gamma_m d\gamma_e) + \gamma_m \gamma_e \sin \alpha d\alpha}{\gamma_{ml}^2}$$

Les trois termes qui interviennent dans le calcul de la précision sont essentiellement les tensions superficielles du métal et du laitier et l'angle visible.

- a) L'erreur la plus importante provient toutefois de la mesure même des paramètres nécessaires à la détermination de la constante capillaire a^2 . Sur la goutte photographiée par caméra et agrandie sur négatif semi-rigide (grossissement 11 à 13), on mesure le diamètre équatorial ainsi que la distance de l'ombilic de la goutte au sommet d'un angle connu, tangent à la goutte et situé sur son axe de révolution. Malgré la très bonne définition de l'agrandissement photographique, ces paramètres ne peuvent être connus avec une erreur inférieure à 0,02 mm.

On trouve que la précision sur la constante capillaire est de l'ordre de 1 % :

$$\frac{\Delta a^2}{a^2} = 1 \%$$

En outre, la masse volumique qui intervient dans l'expression de la tension superficielle n'est pas connue à mieux que 0,5 % près, pour les métaux liquides (Fe, Cu, Ni, Co) [19], et pour les laitiers du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [20].

Il en résulte que la précision sur les tensions superficielles des métaux ou des laitiers, que nous avons étudiés est :

$$\frac{\Delta \gamma}{\gamma} = \frac{\Delta a^2}{a^2} + \frac{\Delta \rho}{\rho} = 1,5 \%$$

- b) L'erreur sur l'angle visible qui est plus faible peut néanmoins avoir deux origines :

- le dispositif d'éclairage et de prise de vue de la goutte,
- la mesure proprement dite de l'angle.

La qualité des images avec leur excellent contraste, nous porte à croire que le dispositif optique est bien adapté (absence de réflexions parasites, source ponctuelle procurant un faisceau très parallèle, éclairage uniforme de la goutte). De plus, l'erreur due à la conicité de la focale de l'objectif montre l'effet négligeable de ce facteur.

Pour une goutte, par exemple, de rayon $R \sim 5$ mm et une distance goutte-lentille $x \sim 180$ mm, on obtient un flou $A'B' \sim 2 \cdot 10^{-3}$ mm.

La mesure de l'angle α , par contre, affecte de manière plus sensible la détermination de la tension interfaciale. Plusieurs méthodes ont été utilisées successivement.

Dans la première, on assimile la méridienne de la goutte à un arc de cercle et de la mesure des paramètres h et $2r$, on calcule l'angle α au moyen de la formule :

$$\cos \alpha = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}$$

...

Cette méthode qui est assez rapide manque de précision surtout pour les gouttes aplaties.

La seconde méthode consiste à rechercher le centre de courbure de la méridienne au voisinage de l'angle et à tracer le rayon ainsi que la tangente issus du sommet de l'angle. On peut ensuite mesurer à l'aide d'un rapporteur l'angle visible α que fait la tangente avec l'horizontale. Cette méthode est longue car elle nécessite de nombreux tracés, elle a cependant l'avantage de donner l'angle visible à $\pm 1^\circ$.

Actuellement, les mesures sont réalisées avec un dérivimètre qui ne fournit pas une meilleure précision que la méthode précédente, mais qui donne le résultat très rapidement par lecture directe.

Il découle de tout ce qui précède que l'incertitude absolue sur la tension interfaciale peut être évaluée par la relation :

$$\frac{\Delta \gamma_{m\ell}}{\gamma_{m\ell}} = \frac{1,5}{100} + \frac{\gamma_m \gamma_\ell \sin \alpha \Delta \alpha}{\gamma_{m\ell}^2}$$

$$\gamma_\ell \sim 450 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$\gamma_m \sim 1600 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$\gamma_{m\ell} \sim 1200 \text{ mJ.m}^{-2}$$

$$\alpha \sim 30^\circ$$

$$\Delta \alpha \sim 1^\circ \approx 0,017 \text{ radian}$$

$$\frac{\Delta \gamma_{m\ell}}{\gamma_{m\ell}} = \frac{1,5}{100} + \frac{0,43}{100} < 2 \%$$

...

F. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. ESSAIS PRELIMINAIRES

1.1. Technique de préparation des laitiers

Cette technique expérimentale joue un rôle prépondérant pour l'obtention de résultats corrects, particulièrement dans les mesures de propriétés de surface où des traces de certains éléments peuvent abaisser la tension superficielle d'une façon sensible. La préparation des laitiers s'effectue toujours à partir de poudres mélangées intimement.

Les laitiers synthétiques ont été réalisés avec les produits suivants : chaux R.P. (Prolabo), silice pure (Prolabo) et alumine (Merck).

Après dessiccation vers 1400°C et mélange par broyage dans un creuset en agate, la poudre est fondue dans un creuset en platine maintenue pendant 1 h à environ 100°C au-dessus de la température de liquidus, puis trempée sur une plaque de cuivre refroidie. On obtient de la sorte des laitiers solides, homogènes et exempts de toute impureté. Il faut ensuite les briser et choisir les morceaux d'environ 0,7 g qui conviennent le mieux à la manipulation.

ADACHI et OGINO [17, 21] procèdent sensiblement de la même façon, mais leur laitier est fondu dans un creuset de graphite ou d'alumine, ce qui ne semble pas souhaitable. En effet, lors des mesures de tension superficielle de laitiers translucides, effectuées sur des supports en graphite, nous avons constaté l'ascension de bulles de gaz et 2 mn environ après la fusion du laitier, la goutte devenait opaque.

KOJIMA [22] a étudié la variation de la tension superficielle de laitiers ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$) préparés selon deux modes : les poudres étaient, soit mélangées et homogénéisées à température ambiante, soit portées à 1550°C dans un creuset en graphite sous atmosphère d'azote, trempées et réduites en poudre avant usage. Avec la seconde préparation, la tension superficielle du laitier était plus faible, car il y avait formation de carbure de calcium qui, d'après cet auteur, est légèrement tensio-actif dans le laitier.

1.2. Résultats relatifs à un laitier $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ sur le cuivre, le nickel et le fer

La phase préliminaire consistait à réaliser et à mettre au point l'appareillage. Les premiers essais ont porté sur le cuivre, pour deux raisons :

- tout d'abord, la température de fusion du cuivre étant relativement faible ($T_f = 1084,5^\circ\text{C}$), il nous était facile de nous familiariser avec l'appareil ;

...

- d'autre part, les propriétés interfaciales d'un laitier Al_2O_3 (50 %) - CaO (45 %) - MgO (5 %) sur le cuivre avaient été étudiées par OGINO et ADACHI [17] (selon la méthode de la goutte posée, mais non maintenue sur le métal liquide), ce qui nous donnait une possibilité de comparaison. Ces auteurs ayant également étudié le nickel, les mêmes manipulations ont été effectuées par la suite sur ce métal.

Des essais ont également été réalisés avec le même laitier sur du fer ; ils sont résumés, ainsi que les deux précédents sur le cuivre et le nickel dans le tableau I.

Les valeurs d'angle de raccordement θ sur le cuivre, pour la température de 1420°C , sont en parfait accord avec celles des auteurs déjà cités. La tension superficielle du cuivre spectrographiquement pur a été tirée du travail de LUCAS ; quant à celle du laitier, elle a été déterminée par la méthode de la goutte posée. Il semble que cette valeur soit un peu forte, mais nous n'avons aucun moyen de comparaison et, en outre, les auteurs précités n'indiquent pas celle qu'ils ont utilisée, ni pour γ laitier, ni pour γ cuivre. Pourtant, la valeur de la tension interfaciale obtenue est très voisine de celle d'OGINO et ADACHI [17].

Pour le nickel, bien que la tension interfaciale soit d'environ 150 mJ.m^{-2} supérieure à la leur, et compte tenu des grandeurs inconnues, nos résultats respectifs sont en bon accord.

D'autres auteurs [24] ont déterminé la tension interfaciale entre le Cu et un laitier contenant 40 % CaO - 40 % SiO_2 - 20 % Al_2O_3 par une méthode originale. Un creuset, au centre duquel se trouve un support concave dépassant légèrement les bords du creuset est rempli de laitier. La goutte de métal posée sur le support est également au contact du laitier. Un dispositif photographique permet de mesurer l'angle et de déterminer la tension interfaciale. La valeur est de 1100 mJ.m^{-2} à la température de 1340°C , mais une mesure antérieure par rayons X avait fourni 980 mJ.m^{-2} à 1410°C .

A l'issue de cette première étude, dans laquelle la température n'a pas varié, on peut conclure que la méthode qui vient d'être mise au point donne des résultats satisfaisants et qu'elle est susceptible d'être appliquée à la détermination des propriétés interfaciales fer - laitier liquides.

1.3. Résultats relatifs au laitier $1/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - $1/3 \text{ CaO}$ - $1/3 \text{ SiO}_2$ sur du fer liquide

Dans cette phase initiale de la recherche, il parut intéressant de manipuler sur du fer liquide avec un laitier de composition semblable à celui qu'avaient utilisé KOZAKEVITCH et LUCAS [25] ($1/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - $1/3 \text{ CaO}$ - $1/3 \text{ SiO}_2$, composition en poids). Ces auteurs ont déterminé la tension interfaciale fer-laitier, par la méthode de la goutte posée sur un support d'oxyde solide, immergée dans le laitier et photographiée par rayons X. Il était ainsi possible de comparer des résultats obtenus par deux méthodes différentes.

Les mesures ont porté sur un fer pur, élaboré sous vide, à partir de fer électrolytique japonais de pureté 99,95 % ; il contient en outre 12.10^{-4} % de carbone, 45.10^{-4} % d'oxygène et 40.10^{-4} % de soufre.

Les résultats des calculs de la tension interfaciale, ainsi que ceux du travail d'adhésion et du coefficient d'étalement sont présentés sur le tableau II. Sur 9 manipulations, 4 seulement ont été vraiment concluantes du point de vue technique, en particulier la goutte a pu être maintenue le temps nécessaire sur le bain métallique.

L'angle visible diminue lorsqu'on augmente la température (quelques essais ont été faits vers 1650°C). Nos résultats sur la tension interfaciale ($\gamma_{m\ell} = 1125 \text{ mJ.m}^{-2}$) sont en bon accord avec les auteurs déjà cités [25] ($\gamma_{m\ell} = 1147 \text{ mJ.m}^{-2}$). Signalons cependant que le coefficient d'étalement obtenu par ces auteurs [25] était positif ($E = + 30 \text{ mJ.m}^{-2}$), ce qui correspondrait à un étalement du laitier à la surface du métal liquide.

1.4. Résultats relatifs au laitier 1/3 Al_2O_3 - 1/3 CaO - 1/3 SiO_2 sur CO , Ni et Cu liquides

La deuxième partie de ce travail a consisté à obtenir des données nouvelles. Les premières mesures d'angle de raccordement et de tension interfaciale ont été déterminées avec le laitier 1/3 Al_2O_3 - 1/3 CaO - 1/3 SiO_2 sur du nickel, du cobalt et du cuivre liquides.

Deux manipulations seulement ont été effectuées sur chacun de ces métaux et il apparaît que les résultats expérimentaux sont bien reproductibles.

Les valeurs des tensions superficielles du laitier et du fer(*) ont été déterminées par la méthode de la goutte posée. Celles du cobalt, du nickel et du cuivre ont été empruntées au travail de LUCAS [23].

$$\gamma_{\text{CO}} = 1884 - 0,37 (T - T_f) \text{ en mJ.m}^{-2} \text{ avec } T_f = 1494^{\circ}\text{C}$$

$$\gamma_{\text{Ni}} = 1782 - 0,31 (T - T_f) \text{ en mJ.m}^{-2} \text{ avec } T_f = 1455^{\circ}\text{C}$$

$$\gamma_{\text{Cu}} = 1285 - 0,20 (T - T_f) \text{ en mJ.m}^{-2} \text{ avec } T_f = 1084,5^{\circ}\text{C}$$

On remarquera (voir tableau II) que la valeur de la tension interfaciale du cobalt vis-à-vis du laitier considéré est comparativement plus élevée que celle des autres métaux. Par contre, le travail d'adhésion est maximal pour le fer. Notons en outre que les valeurs du coefficient d'étalement sont toutes négatives, ce qui traduit la faculté qu'a le laitier de former une lentille plus ou moins épaisse. Cette propriété d'un coefficient d'étalement très faible est surtout marquée pour le cuivre et le cobalt (de l'ordre de $- 340 \text{ mJ.m}^{-2}$), c'est donc sur ces deux métaux que le laitier s'étale le moins (fig. 4).

(*) Une mesure de tension superficielle a été faite sur ce fer, car il contenait un peu de soufre, élément tensio-actif.

A propos de l'adhérence de la goutte de laitier sur le métal à l'état solide, nous avons fait les constatations suivantes :

- sur le cobalt, la goutte se détache parfaitement (figure 5) ;
- sur le nickel et le cuivre, la goutte adhère très bien ; il faut la casser morceau par morceau pour la détacher du métal ;
- sur le fer, l'adhérence est plus forte que sur le cobalt, mais beaucoup moins importante que sur le nickel et le cuivre. Il arrive même fréquemment qu'au cours du refroidissement, vers 100°C, les tensions mécaniques dans la goutte soient tellement importantes qu'elles la brisent ou qu'elles la projettent à quelques centimètres de l'endroit où elle se trouvait au moment de la solidification.

Une tentative d'explication peut être fournie, en supposant qu'à la solidification, le laitier se fixe sur tous les métaux, par liaison chimique, mais qu'à cause d'un changement de structure de certains métaux (avec variation brutale plus ou moins importante du volume spécifique), les gouttes de laitier sont soumises à des contraintes tangentielles qui les décollent.

En effet, le cuivre et le nickel cristallisent tous deux dans le système cubique à face centrées sans changement de structure à l'état solide. Par contre, pour le fer et le cobalt, les transformations allotropiques peuvent être la cause du décollement de la goutte. Pour le fer, le passage de la phase δ à la phase γ vers 1390°C présente une variation relative de volume de - 0,6 %. Le passage de la phase γ à la phase α vers 912°C présente une variation relative de volume de + 1,02 %. Le changement de structure (hexagonal compact \rightarrow cubique à faces centrées) qui a lieu vers 430°C pour le cobalt, occasionne une variation relative de volume d'environ - 0,2 %. Ceci pourrait donc expliquer en partie pourquoi l'adhérence sur le cuivre et le nickel est excellente, malgré la différence de coefficient de dilatation des laitiers et des métaux, tandis que sur le fer et le cobalt, la goutte de laitier se décolle d'elle-même du métal.

2. INFLUENCE DE LA SILICE ET DE L'ALUMINE SUR LES PROPRIETES INTERFACIALES DES LAITIERS TERNAIRES CaO - Al₂O₃ - SiO₂ AU CONTACT DE FER LIQUIDE

2.1. Commentaire des résultats

L'étude a porté ensuite sur l'influence de la silice dans un laitier Al₂O₃ - CaO - SiO₂ au contact de fer pur liquide.

A un laitier binaire Al₂O₃ - CaO, dans le rapport 1/1 en poids, ont été ajoutées des quantités croissantes de silice (de 0 à 50 % en poids). Le choix de ce rapport constant Al₂O₃/CaO dans le diagramme de phase Al₂O₃ - CaO - SiO₂ a été dicté par le fait que les températures de liquidus sont toujours inférieures à 1580°C (figure 6).

Précisons tout d'abord que :

- en ce qui concerne le fer pur utilisé (12 ppm de carbone, 40 ppm de soufre et 45 ppm d'oxygène), la tension superficielle a été déterminée par la méthode de la goutte posée en prenant comme densité du fer liquide : $d = 6,985$ à 1600°C [19] ;
- pour 5 compositions de laitier, la tension superficielle a été obtenue par la méthode de la goutte posée, en adoptant comme valeurs de densité, celles de KAMMEL et WINTERHAGER [20], que ceux-ci ont mesurées par la méthode d'ARCHIMEDE directe.

Les valeurs de la tension superficielle des laitiers, ainsi que celles relevées dans la littérature, sont représentées sur la figure 7.

Les valeurs obtenues montrent une décroissance de la tension superficielle à peu près linéaire.

Ce résultat est en désaccord avec ceux d'un récent travail russe [27] qui sont en faveur d'une importante variation de la tension superficielle entre 0 et 10 % de SiO_2 , mais aussi d'une variation presque nulle entre 10 et 40 % de SiO_2 .

L'ensemble des résultats obtenus (voir tableau III) montre que, pour un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ constant et voisin de l'unité, la variation de la concentration en silice de 0 à 50 % en poids provoque une diminution importante de l'angle de raccordement θ (de 58 à 13 degrés). Il en résulte qu'un laitier acide s'étale beaucoup plus facilement sur le fer liquide qu'un laitier basique. De même, la tension interfaciale diminue de 1240 mJ.m^{-2} pour un laitier sans silice, à environ 1000 mJ.m^{-2} pour un laitier contenant 50 % de SiO_2 .

Une manipulation avec 60 % de SiO_2 a également été tentée sans pouvoir obtenir l'équilibre entre le bain de fer et la goutte de laitier. Celle-ci, bien que maintenue pendant quelques secondes, était animée de violents mouvements de rotation autour du fil d'ancrage avant de s'échapper en s'étalant. Ceci est vraisemblablement dû à un important transfert de matière jusqu'à obtention de l'équilibre entre les constituants des différentes phases.

L'activité de la silice dans le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ étant connue (figure 8), le sens de variation de la tension interfaciale en fonction de celle-ci indique que la silice est légèrement tensio-active à l'interface laitier - fer liquides (figure 9).

Les résultats proposés pour l'angle de raccordement diffèrent sensiblement de ceux obtenus par quelques auteurs ; par contre, les tensions interfaciales sont assez voisines.

...

Afin de vérifier les résultats précédents, nous avons préparé des laitiers à pourcentage de SiO_2 constant. La première série de mesures a été faite avec 40 % en poids de SiO_2 et on constate que l'angle de raccordement ainsi que la tension interfaciale ne varient pas. Cependant, la seconde série de mesures réalisées avec des laitiers ne contenant pas de SiO_2 montre que la tension interfaciale augmente sensiblement avec le pourcentage d' Al_2O_3 . Elle passe de 1210 mJ.m^{-2} pour 42 % d' Al_2O_3 à 1307 mJ.m^{-2} pour un laitier qui en contient environ 64 % (voir tableau III).

La comparaison entre les compositions de ces derniers laitiers, avant et après mise en contact avec un fer précédemment mis en équilibre avec un laitier à 40 % de SiO_2 , fait apparaître un gain de silice puisque, à l'origine sans silice, ils en contiennent après les essais respectivement 11,6 % et 5,5 %. Un transfert de silicium et d'oxygène a donc lieu du fer vers le laitier. Dans ces conditions, la mise en équilibre entre les deux phases s'est faite sans réaction violente et au bout d'une heure, on peut admettre que l'équilibre thermodynamique était presque atteint.

Les concentrations importantes de silice mesurées dans le laitier après manipulations proviennent cependant de faibles quantités de silicium dilué dans le bain métallique, du fait que les masses de fer (350 g) et de laitier (0,7 g) sont très différentes. Un calcul effectué sur la manipulation à 42 % d'alumine a montré que la perte en silicium du métal devait être d'environ 100 ppm, or l'analyse indique une diminution de la teneur de 80 ppm. Par contre, la teneur en oxygène dissous dans le fer réglée par la pression partielle d'oxygène du four ($p_{\text{O}_2} = 10^{-11}$), reste sensiblement constante.

A la suite des difficultés de mise en équilibre et de leur incidences sur le comportement de la goutte de laitier, à la surface du bain métallique, nous avons effectué un calcul thermodynamique simple, permettant d'ajuster les teneurs en oxygène et en silicium dissous dans le fer, de manière qu'avant la manipulation, l'équilibre thermodynamique soit déjà presque atteint (voir annexe II).

L'influence de l'alumine a aussi été étudiée sur quelques laitiers, en fixant le rapport CaO/SiO_2 au voisinage de l'unité. Un pourcentage croissant de Al_2O_3 augmente très légèrement la tension interfaciale.

La figure 10 présente l'ensemble de nos résultats concernant la tension interfaciale fer - laitier liquides. Dans le tableau III sont inscrites les valeurs de l'énergie d'adhésion du laitier liquide sur le fer liquide, ainsi que du coefficient d'étalement. Mais en ce qui concerne l'adhérence à l'état solide bien que n'étant pas en mesure de donner des résultats quantitatifs, nous avons fait quelques observations.

Tout d'abord, sur le graphite, les expériences réalisées lors de la détermination de la tension superficielle des laitiers, ont montré une adhérence croissant avec le pourcentage en silice. Avec 40 % de SiO_2 , par exemple, la goutte de laitier ne pouvait être détachée que par choc, alors qu'avec 20 % de SiO_2 , elle n'adhérait pas.

De même, sur le fer solide, l'adhérence était plus grande avec un laitier acide qu'avec un laitier basique. Elle était toujours très forte avec 40 % de SiO_2 , tandis qu'avec 20 %, un léger choc sur le fragment de laitier suffisait à le décoller ; avec un laitier sans silice les lentilles se décollaient seules après manipulation et retour à la température ambiante.

2.2. Comparaison avec la littérature

SMOLYARENKO et coll. [32] qui utilisent la méthode de la goutte posée sans être maintenue constatent que l'angle visible ne varie pas avec le poids de la goutte (0,2 g à 1,5 g) et très peu avec la concentration de SiO_2 jusqu'à 20 %. Ils obtiennent une tension interfaciale de l'ordre de 1130 mJ.m^{-2} , en bon accord avec nos valeurs ; par contre, un écart d'environ 20° sur l'angle visible est relevé entre leurs valeurs et les nôtres (tableau IV), ce qui appelle deux remarques.

L'une concerne l'absence de variation de l'angle visible qui peut être expliquée par le fait que l'équilibre mécanique de la goutte n'est pas encore atteint, lorsque la mesure de l'angle est réalisée. En effet, un laitier contenant 20 % de silice devrait prendre sa position d'équilibre plus tard qu'un laitier n'en contenant pas, parce que la viscosité (5 poises pour 20 % et 1,9 poise pour 0 %) est supérieure ainsi que la température de liquidus ($\sim 1580^\circ\text{C}$ pour 20 % et $\sim 1400^\circ\text{C}$ pour 0 %). La mesure de l'angle étant effectuée sans maintien de la goutte, il est possible qu'avec un laitier à 20 % de SiO_2 , celle-ci n'ait pas le temps de s'étaler avant que soit prise la photographie ; la diminution de l'angle corrélative à l'augmentation de la concentration de SiO_2 ne peut donc pas être observée.

D'autre part, l'écart important entre nos valeurs respectives des angles visibles pourrait aussi être dû aux impuretés contenues dans le métal. Ces auteurs utilisent un fer à 0,03 % de soufre, et comme on le verra par la suite, la présence de soufre dans un bain de fer accroît l'angle visible contrairement à l'oxygène qui contribue à favoriser l'étalement de la goutte de laitier.

Par la méthode du poids d'une goutte se détachant d'un barreau de fer sous laitier SAJDULIN [33] obtient une valeur de tension interfaciale de 1220 mJ.m^{-2} pour un laitier à 20 % de SiO_2 ; mais cette méthode ne donne pas accès à l'angle de raccordement.

KHLYNOV et coll. [30], dans un travail publié récemment, ont réussi à maintenir une goutte de laitier sur la surface d'une large goutte de fer liquide, au moyen d'un support mobile, soit en Al_2O_3 , soit en SiO_2 . La méthode utilisée est à notre avis déficiente sur deux points. Tout d'abord, la dissolution du support d'oxyde solide dans le laitier doit occasionner un changement de composition de ce dernier. Ensuite, la concavité de la surface du fer liquide, ainsi que la déformation de la goutte de laitier qui est due à son adhérence sur le support mobile, risquent de modifier l'angle visible α .

...

Les résultats qui ont été obtenus par cette méthode confirment bien le sens de la variation que nous avons observée. Cependant, les angles visibles que proposent ces auteurs sont légèrement plus forts que les nôtres, ce qui prouverait que le fer est chargé d'impuretés. Les valeurs de tensions interfaciales dépassent systématiquement les nôtres de 200 mJ.m^{-2} , ce qui paraît normal vu la valeur de tension superficielle qui est choisie (1750 mJ.m^{-2}). Cette valeur correspond à un fer contenant très peu d'impuretés, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus pour les angles.

En utilisant une méthode par rayons X, OOI et coll. [34] détermine la tension interfaciale entre du fer et un laitier $40 \% \text{ CaO} - 40 \% \text{ SiO}_2 - 20 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$. Les valeurs proposées à 1620°C sont un peu plus fortes que les nôtres ($1144 \pm 83 \text{ mJ.m}^{-2}$).

BARYSHNIKOV et coll. [35] utilisent une méthode originale dans laquelle une goutte de fer, à moitié immergée dans un bain de laitier, est radiographiée. L'angle α ainsi que l'angle de raccordement peuvent être mesurés directement.

3. INFLUENCE DE LA SILICE DANS UN LAITIER $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ AU CONTACT D'ALLIAGES FER - CARBONE LIQUIDES

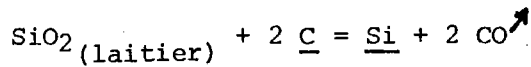
3.1. Présentation des résultats

L'étude s'est poursuivie sur le système Fe-C jusqu'à $4,2 \%$ de carbone en faisant varier la concentration de silice dans le laitier ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Les premiers essais ont été entrepris avec le laitier $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ dans le rapport voisin de l'unité, à 1600°C . On constate que la variation du pourcentage du carbone de 0 à $4,2 \%$ provoque un faible accroissement de la tension interfaciale ($3,6 \%$), surtout sensible entre 0 et 1% de carbone, ainsi qu'une augmentation de l'angle de raccordement de 54° à 71° (voir figure 11).

Pour connaître l'influence de la silice sur ces grandeurs, nous avons répété les essais pour différentes concentrations de silice de 0 à 40% . On s'aperçoit que la diminution de tension interfaciale corrélative à l'augmentation de SiO_2 est moins prononcée pour les fortes valeurs de carbone. Pour 4% de carbone, la tension interfaciale reste d'ailleurs sensiblement constante, tandis que la diminution observée pour les faibles teneurs de carbone confirme bien nos résultats sur le fer pur (voir figure 12). La variation de l'angle de raccordement suit à peu près la même loi que la tension interfaciale.

Quelques difficultés ont dû être surmontées, lorsque les essais ont été effectués aux fortes concentrations de carbone dans le fer et de silice dans le laitier. Nous savions déjà qu'avec du fer pur et un laitier à 40 % de SiO₂, il fallait réaliser au préalable l'équilibre thermodynamique entre les phases pour éviter que les réactions chassent la goutte au moment du contact. Mais lorsque la teneur en carbone dans l'alliage augmente, une réaction a lieu, d'autant plus violente que la concentration en SiO₂ dans le laitier est plus élevée.

Le transfert de matière qui a lieu à l'interface entre la phase métallique et le laitier liquide peut être représenté par la réaction suivante :



Si la teneur en silicium dans le métal est inférieure à celle qui correspond à l'équilibre, la silice du laitier réagit avec le carbone dissous dans le fer et produit à l'interface du silicium et du CO. Le silicium est transporté dans le bain métallique et les bulles de CO qui apparaissent à l'interface la modifient considérablement. Elles sont en particulier cause de turbulence et de l'agitation de la goutte.

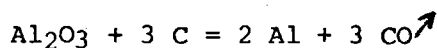
Si la réaction a lieu dans l'autre sens, le silicium réagit avec le CO, mais l'interface reste relativement calme pendant la formation de silice dans le laitier.

Toutefois, avec du fer à 4 % de carbone et à la température de 1600°C, une réaction a déjà lieu entre le métal et l'atmosphère qui se traduit par un dégagement de CO du bain métallique ; les bulles de CO qui éclatent à la surface rendent problématique le maintien de la goutte.

Les analyses du laitier font apparaître non seulement une perte de SiO₂ mais aussi un gain d'Al₂O₃. Ceci a été vérifié avec un laitier sans silice (CaO/Al₂O₃ = 1) sur un alliage à 1 % de carbone. La diminution de la teneur en SiO₂ était de l'ordre de 14 %, tandis que le gain d'Al₂O₃ atteignait 12 %. D'autres manipulations ont également été exécutées avec le même laitier sans silice sur un alliage à 0,3 % de carbone ; dans tous les cas, on a observé un accroissement de la concentration en Al₂O₃ correspondant à une perte d'aluminium dans le bain. Il faut signaler ici encore que la différence des masses entre le métal et le laitier ne nécessite qu'une faible teneur en Al dans le bain pour produire un accroissement important d'Al₂O₃ dans le laitier ; par exemple, les 12 % d'Al₂O₃ dans le laitier ont été formés par 90 ppm d'Al du bain dont la teneur est passée de 140 à 50 ppm.

...

Il n'est cependant pas exclu que l'alumine provienne aussi de l'attaque du creuset par l'alliage Fe-C. Etant donné la stabilité et la volatilité de l'oxyde de carbone, on peut s'attendre à des interactions considérables entre les oxydes réfractaires et le Fe-C. Le carbone dissous dans le fer réagit avec l'alumine du creuset suivant la réaction :



Dans le but de surmonter ces difficultés (principalement l'évolution importante de la teneur en silice dans le laitier), quelques manipulations ont été réalisées après avoir établi au préalable l'équilibre entre les différentes phases. On a travaillé sous une pression partielle de CO bien définie ($P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$), en déterminant à partir des lois thermodynamiques qui régissent les réactions chimiques dans les solutions, la quantité de silicium à introduire dans l'alliage métallique pour réaliser l'équilibre avec les divers laitiers d'activité en silice connue, pour une température donnée. Le détail de ces calculs est présenté dans l'annexe II.

Les calculs de tensions interfaciales ont été effectués en prenant comme valeurs de tensions superficielles de l'alliage Fe-C celles qui ont été indiquées par KOZAKEVITCH [1]. Nous ne pouvons pas juger si l'introduction de silicium a une action déterminante sur la tension superficielle d'un alliage Fe-C. En se basant sur les résultats obtenus par WHALEN et coll. [36] et à partir de relations thermodynamiques, BELTON [37] suggère que l'abaissement de tension superficielle peut être causé par la formation en surface du composé SiC. Cette hypothèse reste toutefois à vérifier ; un travail récent de KAWAI et coll. [38] indique au contraire que la tension superficielle de fer contenant 1 % ou 3 % de carbone atteint une valeur maximale quand quelques % de silicium sont ajoutés à l'alliage.

Le tableau VI rassemblant nos résultats montre l'influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface d'un laitier $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ en contact avec du fer - carbone liquide vers 1600°C . Signalons cependant que les laitiers contenant 40 % de silice ont été étudiés sous une atmosphère de CO à une température plus faible (1550°C pour les alliages à 2 % et 1500°C pour les alliages à 3 et 4 % C).

3.2. Comparaison avec la littérature

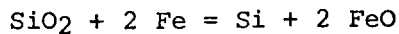
Par la méthode de la goutte de laitier posée et non maintenue, ADACHI et coll. [21] ont mesuré l'angle visible α et la tension interfaciale entre un fer - carbone saturé et un laitier $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ dont la composition variait de 45 à 55 %. D'après ces auteurs, l'augmentation de tension interfaciale corrélative à l'augmentation du pourcentage de CaO indiquerait que les anions silicatés ont tendance à être adsorbés plus facilement à l'interface que Ca^{2+} . Bien que nos essais ne soient pas vraiment comparables, puisque notre laitier contient 10 % d' Al_2O_3 , il semble pourtant que leurs valeurs de tension interfaciale soient trop faibles d'environ 300 mJ.m^{-2} . Mais ceci peut facilement s'expliquer si l'on remarque qu'ils utilisent une valeur beaucoup trop faible (1200 mJ.m^{-2}) pour la tension superficielle du Fe-C à 4,3 % (voir tableau V).

Ces auteurs ont également réalisé d'autres mesures [39] avec des laitiers CaO - Al₂O₃ variant de 45 à 55 %, sur un Fe-C à 0,12 % C pour lesquelles nos résultats sur la tension interfaciale sont en concordance tandis qu'un écart appréciable apparaît entre les valeurs des angles de raccordement.

MUKAI et coll. [40] par la même méthode que celle utilisée par les précédents auteurs ont étudié l'influence du carbone jusqu'à 2,4 % sur la tension interfaciale, avec le laitier CaO/Al₂O₃ = 1. En prenant une tension superficielle du métal de l'ordre de 1600 mJ.m⁻², ils obtiennent des résultats très proche des nôtres.

Les grandeurs interfaciales entre un laitier ternaire (SiO₂ = 40, CaO = 40, Al₂O₃ = 20) et un fer - carbone de concentration variant jusqu'à 4,5 % C ont été mesurées par BARYSNIKOV et coll. [35] au moyen d'une méthode originale déjà citée, dans laquelle une goutte de métal à moitié immergée dans un bain de laitier est radiographiée. L'augmentation de la tension interfaciale et de l'angle α , pour des concentrations de carbone croissantes confirme bien nos résultats.

Dans cette étude avec le carbone, nous n'avons pas fait intervenir la présence du FeO formé à l'interface suivant la réaction :



Les analyses en fin de manipulation montrent pourtant bien qu'il y a passage de FeO dans le laitier lorsque l'équilibre entre phases n'est pas réalisé, mais les transferts de matière deviennent alors tellement complexes que nous avons préféré attendre d'avoir plus de résultats pour envisager une étude systématique de l'influence du FeO. Toutefois, pour OGINO et coll. [41], l'effet du passage FeO est déterminant sur les grandeurs interfaciales. Ils ont utilisé la méthode de la goutte posée non maintenue (temps d'observation compris entre 0,5 et 10 s) pour déterminer la tension interfaciale entre un Fe-C saturé et deux laitiers (SiO₂ = 37,6 ; CaO = 46,3 ; Al₂O₃ = 16,1) et (SiO₂ = 46,8 ; CaO = 35,7 ; Al₂O₃ = 17,5). Dans les deux cas, lorsque le FeO augmente dans le laitier, la tension interfaciale et l'angle croissent, atteignant un maximum pour des valeurs comprises entre 0,05 et 0,08 % de FeO et diminuent ensuite.

Cependant pour le laitier acide, les valeurs d'angles et de tensions interfaciales sont plus faibles que pour le laitier basique. C'est également ce que nous observons pour des concentrations en carbone allant jusqu'à 2 %, tandis qu'avec un fer saturé, la tension interfaciale ne semble pas varier en fonction du pourcentage de SiO₂.

...

Selon ces auteurs, il y aurait formation de charges négatives à la surface du métal et positives sur le laitier, occasionnant ainsi la formation d'une couche double électrique qui modifie les grandeurs interfaciales.

3.3. Quelques observations

Au cours de ces manipulations, quelques observations intéressantes ont été faites dans certains cas, et notamment l'étalement spectaculaire de la goutte de laitier à la surface du bain métallique, lorsque l'on abaisse lentement la température. Une diminution de température se traduit généralement par un léger accroissement de l'angle visible ; cependant, pour des compositions précises de différentes phases et en-dessous d'une certaine température, il est surprenant de constater que la goutte s'étale au point de recouvrir la totalité de la surface libre du bain, si on laisse le processus se poursuivre. Par contre, si l'on remonte assez rapidement en température, aussitôt que le phénomène s'est déclenché, la goutte reprend sa forme et l'angle retrouve sa valeur initiale. Le tableau suivant montre l'évolution de l'angle visible à température décroissante à partir de 1600°C.

0,3 % C	$\alpha \nearrow$	Quel que soit le laitier
1 % C	$\alpha \nearrow$	Quel que soit le laitier
2 % C	$\alpha \nearrow$	Jusqu'à 1370°C puis $\alpha \searrow$, avec un laitier < 10 % SiO ₂
3 % C	$\alpha \nearrow$	Jusqu'à 1400°C puis $\alpha \searrow$, avec un laitier < 10 % SiO ₂
4 % C	$\alpha \nearrow$	Jusqu'à 1400°C puis $\alpha \searrow$, avec un laitier = 10 % SiO ₂

Aucun étalement n'a été remarqué avec du fer pur ; s'il a lieu, on peut donc penser que c'est le carbone qui en est la cause. Or, la réduction du laitier par le carbone ne peut être favorisée que par une augmentation de température, tandis qu'un abaissement lent de température donne lieu à une réoxydation superficielle, en-dessous d'une température limite. La goutte de laitier étant en contact avec un film d'oxyde recouvrant la surface métallique, la dissolution de ce film dans le laitier expliquerait l'étalement spectaculaire de la goutte. Cependant, si l'abaissement de température est rapide, la réoxydation en surface n'a pas le temps de se produire avant que les deux phases se solidifient et l'étalement ne peut être observé.

Avec 4 % de carbone et plus de 10 % de silice, les manipulations ont été réalisées à l'équilibre sous atmosphère de CO, de sorte qu'une réoxydation éventuelle n'a pu être mise en évidence.

...

Plusieurs fois, nous avons observé avec un laitier à 20 % SiO_2 que la goutte ancrée pouvait être mise en contact avec la surface et maintenue sans qu'elle mouille le métal, la valeur moyenne de l'angle de contact étant 150° . L'étalement de la goutte s'accomplissait après un laps de temps variable, pouvant aller jusqu'à 20 mn, et c'est seulement après qu'elle ait pris une forme lenticulaire que la réaction se déclenchait. Il est possible que ceci soit dû à la présence d'un film de CO agissant comme un coussin de gaz sous la goutte, l'isolant de la surface métallique et la maintenant dans un équilibre instable.

Toujours avec le même laitier à 20 % SiO_2 , après que toute réaction ait cessé, nous avons aussi constaté sans le rechercher expressément qu'une goutte pouvait rester sur la surface du bain sans être maintenue pendant un temps très long, alors que généralement une goutte lâchée va se coller immédiatement sur le bord du creuset. Ce fait bien qu'il soit resté sans explication a été observé plusieurs fois et il n'est certainement pas dû au hasard.

4. ESSAIS AVEC D'AUTRES LAITIERS

4.1. Résultats concernant des laitiers $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ sur un Fe-C à 3 %

Cette étude a caractère pratique est liée au problème d'évacuation des métaux alcalins dans le haut fourneau. Les alcalins et plus particulièrement le potassium se caractérisent par leur faculté d'accumulation dans le haut fourneau en raison de la réductibilité élevée de leurs oxydes et de la volatilité des produits de réduction. La recirculation continue entre deux zones du haut fourneau provoque de graves perturbations dans sa marche (formation de garnis et réduction de productivité). La pratique industrielle montre qu'un accroissement de l'élimination des alcalins par le laitier n'a lieu le plus souvent qu'au prix d'une diminution de l'indice de basicité de celui-ci.

Dans le but de déterminer l'aptitude de laitiers synthétiques du type haut fourneau à éliminer les composés alcalins, une étude a lieu à l'IRSID [42]. Les résultats obtenus jusqu'ici conduisent à la conclusion que le remplacement d'une partie de la chaux par de la magnésie (jusqu'à 10 % de MgO) à basicité constante augmente la quantité d'oxyde de potassium susceptible d'être dissous dans le laitier (en moyenne 40 %), donc améliore l'élimination des alcalins contenus dans la charge.

Pour compléter cette étude, il s'avérait intéressant de vérifier si un laitier synthétique contenant 3-6 ou 10 % de MgO pouvait faire varier la tension interfaciale entre le laitier et un alliage Fe-C à 3 %. On constate sur le tableau VII que la concentration de MgO n'a aucune influence sur la tension interfaciale. La figure 13 représente les valeurs obtenues de tension interfaciale et d'angle de raccordement en fonction de la teneur en MgO des laitiers.

4.2. Résultats concernant des laitiers contenant CaF₂ ou Na₂O sur du fer pur

Quelques essais ont été faits en ajoutant, soit 20 % de CaF₂, soit 20 % de Na₂O à un laitier CaO - SiO₂ (rapport CaO/SiO₂ \sim 1). Les résultats obtenus vers 1550°C montrent un étalement spectaculaire. La goutte de laitier contenant 20 % de spath-fluor s'étale complètement sur la surface du fer liquide en moins de 2 s ($\alpha \sim 1^\circ$) avec dégagement de fumée (départ de fluor). Le laitier avec 20 % de Na₂O s'étale un peu moins rapidement, l'angle visible α étant de l'ordre de 10° après 6 mn de contact. L'angle de raccordement de ce même laitier sur du fer solide vers 1450°C est de 17°.

Les études précédentes et en particulier celle des laitiers Al₂O₃ - CaO - SiO₂ sur des alliages Fe-C ont fait apparaître des difficultés expérimentales lorsque l'équilibre thermodynamique n'était pas encore atteint entre les phases en présence. Ceci nous a amenés à construire un nouvel appareillage qui devrait faciliter la détermination des grandeurs interfaciales et permettre par la même occasion l'étude de l'influence d'un transfert de matière sur l'évolution des grandeurs superficielles à l'interface métal - laitier liquides.

Au cours du montage et de la mise au point de ce nouvel équipement, l'étude de l'examen du contact d'un laitier Al₂O₃ - CaO - SiO₂ sur le Fe-O-S a été entreprise au moyen de la première méthode. Cependant, quelques essais concernant cette dernière étude ont pu être réalisés avec le nouvel appareil, qui est présenté dans le chapitre suivant ainsi que les perspectives qu'offre la méthode dans l'étude des états transitoires.

G. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE LA MÉTHODE DE LA GOUTTE IMMERGÉE

1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Le dispositif expérimental (figure 14) comporte les éléments suivants :

- un four vertical et ses accessoires,
- un ensemble radiographique.

Le four vertical de conception similaire à celui qui a été décrit dans la première partie, possède un résistor à mailles de W de 60 mm de diamètre et 200 mm de hauteur. Les points qui ont attiré notre attention sont essentiellement la faible inertie thermique due à cette catégorie de four et la faible quantité de matière absorbante sur le trajet des rayons X. En effet, la distance entre l'axe vertical du four et la plaque photographique (160 mm) doit être minimale afin d'obtenir une image de la goutte avec une bonne définition.

L'atmosphère régnant dans l'enceinte est constituée d'un mélange d'argon hydrogène (1 % H₂) produit par une ligne gaz identique à celle qui a déjà été décrite.

L'ensemble radiographique comprend un générateur Sélénix 530-1 D pouvant délivrer une puissance de 55 kVA et d'un tube radiogène MS 736 à anode tournante et à double foyer (0,3 mm et 1,2 mm). Cet ensemble permet de travailler durant des temps de pose courts (1 à 2 s) avec le foyer fin (0,3 x 0,3 mm²) sous tension assez faible (120 kV) mais forte intensité (100 mA).

Parmi les accessoires importants du four, il faut citer le dispositif à crémaillère qui assure la descente d'un petit creuset d'alumine contenant le fragment de métal à étudier. Le sas qui est aménagé sur la tête du four procure une grande souplesse d'emploi puisqu'il est possible d'introduire plusieurs creusets sans qu'il soit nécessaire de refroidir le four. Dans l'espace laboratoire, le creuset en Mo contenant le laitier peut être déplacé à volonté le long de l'axe vertical.

2. MODE OPERATOIRE

L'échantillon de métal de 2 à 3 g est placé dans un creuset cylindrique d'Al₂O₃ fritté sur un support légèrement concave également en alumine. Le creuset percé de 4 trous (Ø 8 mm) dans sa partie supérieure est suspendu à une tige de Mo qui peut coulisser dans la tête du four.

...

Le mélange d'oxyde exactement pesé (80 g) est mis dans un creuset en Mo ($\varnothing = 40$ mm et $h = 50$ mm) qui est posé sur un support . Lorsque la température stable de fonctionnement est atteinte, le creuset d'alumine contenant la goutte de métal est descendu sur le trajet des rayons X de manière à ce que la goutte puisse être radiographiée. Cette opération permet d'obtenir la tension superficielle du métal avant immersion dans le laitier.

On remonte ensuite le creuset de Mo de façon que le laitier liquide pénètre dans le creuset d'alumine par les trous percés à cet effet et recouvre la goutte métallique. Lorsque l'immersion est complète (~ 10 s), on redescend le creuset de Mo et on peut commencer à prendre les clichés de la goutte de métal sous laitier.

Généralement, la manipulation dure une vingtaine de minutes pendant lesquelles on prend 10 clichés. Pour s'assurer de la symétrie de la goutte, on peut faire pivoter le creuset autour de son axe vertical.

La température est prise avec deux couples thermo-électriques dont l'un pénètre par le dessus dans un trou borgne de la tige en Mo et se trouve à 2 cm de la goutte de métal. L'autre pénètre de la même façon par le dessous et se trouve à 2 cm du fond du creuset en Mo.

Les difficultés techniques provenaient surtout de la tenue des creusets d' Al_2O_3 . Les premiers essais ont d'abord montré que pour certains laitiers assez visqueux (20 % SiO_2 - 40 % CaO - 40 % Al_2O_3), le remplissage des creusets n'était pas possible par des trous de diamètre inférieur à 5 mm, bien qu'une dissolution du creuset ait été constatée. Initialement, le fragment de métal reposait directement au fond du creuset et pour des temps d'immersion importants, celui-ci subissait une attaque, plus particulièrement à la ligne de jonction des trois phases métal - oxyde solide - laitier. Dans certains cas, le fond du creuset, pourtant épais de 2 mm, s'est percé et la goutte de métal est tombée dans le creuset de Mo. C'est pour cette raison qu'un disque d' Al_2O_3 destiné à supporter la goutte de métal, a été fixé par un ciment au creuset. Des résultats satisfaisants sont obtenus également en utilisant des creusets plus épais.

3. MISE AU POINT DU DISPOSITIF RADIOGRAPHIQUE

Avant de définir le mode opératoire, une étude systématique de l'influence des facteurs sur la qualité des clichés a été entreprise avec une bille métallique. Le moyen d'investigation qu'est la radiographie requiert une parfaite connaissance des grandeurs dont dépend le rendu des détails et qui sont essentiellement le contraste et la définition.

Pour assurer à une radiographie une netteté satisfaisante et éviter des distorsions gênantes, il est nécessaire de réunir les conditions suivantes :

- un foyer fin assimilable à une source ponctuelle ;
- une source aussi éloignée que possible de l'objet ;
- une plaque photographique proche de l'objet, autant que le permettent les conditions pratiques ;
- une direction moyenne du faisceau perpendiculaire au plan sur lequel se forme l'ombre de l'objet.

Le contraste radiographique est la différence de densité entre deux régions du cliché ; il dépend du contraste du film et de celui de l'objet. On a remarqué que le contraste - objet, pour un objet donné, diminue au fur et à mesure que le pouvoir pénétrant des radiations qui le traversent augmente. C'est la raison pour laquelle on travaille avec une tension relativement faible (120 kV).

D'une manière générale, l'intensité du rayonnement E à une distance donnée est fournie par la formule :

$$E = k \frac{I \times t}{d^2}$$

où

- k dépend de la tension,
- I est le débit en mA,
- t est le temps d'exposition,
- d est la distance.

En faisant varier ces différents paramètres et après avoir dépouillé les clichés sur un densitomètre, notre choix s'est arrêté sur la distance de 1,5 m entre la source et l'objet. La distance entre l'objet et le film étant par construction du four 160 mm, nous avons pu estimer le flou du contour de la goutte avec un foyer de 0,3 mm, il est de 0,05 mm tandis qu'avec le foyer de 1,2 mm, il est voisin de 0,2 mm.

Dans le choix des films en radiographie, qui dépend de la priorité qu'il faut donner à la qualité de l'image vis-à-vis de la durée d'exposition, on aboutit presque toujours à un compromis. Après en avoir testé plusieurs, nous avons opté pour le film KODAK INDUSTREX A.

En définitive, dans les conditions précitées, pour la radiographie d'une goutte de métal sous laitier, les caractéristiques à respecter sont les suivantes :

$$\begin{aligned} U &= 120 \text{ kV} \\ I &= 100 \text{ mA} \\ t &= 2 \text{ s} \end{aligned}$$

En moyenne 2 mn de temps de refroidissement sont nécessaires entre deux clichés. ...

4. PRECISION DES RESULTATS

La détermination de la tension interfaciale par la méthode de la goutte immergée nécessite l'utilisation d'un agrandissement du cliché de la goutte afin de calculer la constante capillaire a^2 . On a choisi la méthode de DORSEY [43] transformée par KOZAKEVITCH [1] qui consiste à mesurer le diamètre équatorial $2r$ de la goutte agrandie, ainsi que la distance h de l'ombilic de la goutte au sommet d'un angle tangent à la méridienne. Après avoir formé le rapport $u = h/r$ pour 4 valeurs de l'angle, on accède à partir de tables, au facteur de forme δ de la goutte ainsi qu'à un paramètre p . La tension interfaciale est déduite finalement au moyen de la formule suivante :

$$\gamma = a^2 g (\rho_m - \rho_l)$$

où $a^2 = \frac{1}{\delta} \left(\frac{r x}{p y} \right)^2$ est la constante capillaire,

$(\rho_m - \rho_l)$ est la différence des masses volumiques du métal et du laitier,

r est le rayon équatorial,

p et δ sont les paramètres déduits des tables de BASHFORTH et ADAMS [13],

x est le diamètre réel d'une bille calibrée radiographiée et

y son diamètre agrandi.

La précision sur la tension interfaciale est estimée à 4 %. Elle est due essentiellement aux caractéristiques de définition du contour de la goutte, dont le flou mesuré à l'aide d'un densitomètre est de 0,4 mm. Signalons que si les manipulations sont réalisées en lumière visible (cas des mesures de tension superficielle) le flou est 10 fois plus faible.

H. ÉTUDE CONCERNANT LE CONTACT DE LAITIERS $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ AVEC DES ALLIAGES Fe-O-S

1. INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-S ET LE LAITIER $Al_2O_3 = 50$; $CaO = 50$

L'étude qui se poursuit actuellement sur l'examen du contact entre des alliages Fe-O-S et des laitiers du système $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ vers $1600^\circ C$ a débuté par la recherche d'un effet du soufre à l'interface entre des alliages Fe-S et du laitier $CaO - Al_2O_3$ dans un rapport voisin de l'unité.

Pour une variation de la teneur en S dans l'alliage de 40 à 1950 ppm on observe une augmentation de l'angle de raccordement de 56 à 82° et une diminution de la tension interfaciale de 1240 à 770 mJ.m^{-2} . Ceci tendrait à montrer qu'en l'absence de silice, le soufre est tensio-actif à l'interface métal - laitier (figure 15). Au cours de ces manipulations les teneurs en oxygène dissous sont toujours restées faibles ($\sim 80 \text{ ppm}$) (voir première partie du tableau VIII).

2. INFLUENCE DU SOUFRE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-S ET DES LAITIERS A TENEUR EN SILICE VARIABLE

2.1. Présentation des résultats

Pour savoir si la présence de SiO_2 dans le laitier modifie la tension interfaciale, nous avons répété les essais précédents avec des laitiers contenant respectivement 37 et 53 % de SiO_2 . L'alliage mère Fe-S (à 1 % S environ) a été préparé avec soin, de façon à ce que la teneur en oxygène dissous soit faible. Les teneurs obtenues sur les 13 alliages fer - soufre sont toutes comprises entre 20 et 45 ppm de O_2 (voir tableau VIII). L'allure des courbes (figures 16-17) confirme bien que le soufre dans le fer abaisse la tension interfaciale. En extrapolant aux très faibles teneurs de soufre, on retrouve les résultats obtenus sur le fer pur, à savoir que la silice abaisse la tension interfaciale. Cependant, au-dessus de 200 ppm de soufre, on constate que la présence de silice dans le laitier atténue l'abaissement de tension interfaciale ; en d'autres termes la silice retarderait la diffusion du soufre à travers la couche interfaciale.

On observe toutefois une inversion entre les courbes avec 37 et 53 % de SiO_2 . Ceci semblerait provenir de la formation de FeO dans le laitier qui est plus important avec un laitier à 53 % de SiO_2 (3,5 % FeO) qu'avec un laitier à 37 % de SiO_2 ($\sim 1,8$ % FeO). MUKAĪ et TSUCHIKAWA [44 - 45] ont récemment examiné la variation de l'angle de raccordement et de la tension interfaciale entre un laitier $CaO - SiO_2$ et du fer liquides en relation avec la direction du passage des ions fer. Dans le cas où le FeO passe du laitier vers le métal, l'angle de raccordement augmente brusquement pendant

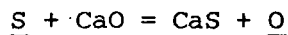
les 2 ou 3 premières minutes, puis se maintient sans changement ou augmente encore légèrement pour tendre vers une valeur constante. Si au contraire le FeO est formé dans le laitier, comme dans notre cas, l'angle de raccordement diminue rapidement pour se stabiliser au bout de 20 à 30 mn. Les résultats obtenus par ces auteurs [44 - 45] montrent une diminution de la tension interfaciale en fonction du pourcentage de FeO dans le laitier, quel que soit le sens de passage du fer à travers l'interface, ce qui pourrait expliquer la discordance des positions des deux courbes à 37 et à 53 % de SiO₂.

Pour confirmer ces résultats, citons également le travail de SAJDULIN et coll. [33] qui ont étudié l'influence de FeO dans un laitier Al₂O₃ - CaO - SiO₂ sur sa tension interfaciale avec le fer pur. Elle chute de 1220 mJ.m⁻² pour le laitier (Al₂O₃ = 20 ; CaO = 39,9 ; SiO₂ = 39,9 ; FeO = 0,2), à 230 mJ.m⁻² pour un laitier contenant 97,5 % de FeO. Avec l'introduction de FeO dans le laitier, le remplacement des ions aluminium, calcium et silicium par des ions fer a pour effet d'atténuer la dissymétrie du champ de force entre deux phases, ce qui occasionne une plus grande adhésion et de ce fait un abaissement considérable de la tension interfaciale.

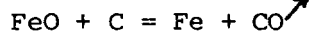
2.2. Evolution de la tension interfaciale en fonction du temps

La tension interfaciale varie peu au cours du temps et l'on ne trouve pas, contrairement à DERYABIN et coll. [46] qu'elle passe à un instant donné par un minimum.

KOZAKEVITCH [47], ainsi que les auteurs précédemment cités ont montré qu'avec du Fe-C-S au contact d'un laitier désulfurant, la tension interfaciale pouvait tomber à des valeurs très basses pour remonter ensuite à une valeur constante. L'abaissement de la tension interfaciale qui a lieu durant la première phase, correspond à la réaction :



L'oxygène dégagé à l'interface provoque le passage de FeO dans le laitier. La remontée de la tension interfaciale correspond à une seconde réaction qui ne s'amorce que plus tard :



DERYABIN et coll. [46] ont observé par rayons X avec du Fe-S un phénomène semblable, mais moins accentué, l'abaissement de tension interfaciale étant de l'ordre de 450 mJ.m⁻² au bout de 10 mn de maintien (voir tableau ci-après).

...

Temps (mn)	0	10	18	32	50	75
% S dans le laitier	0,05	0,08	0,13	0,13	0,16	0,17
% FeO dans le laitier	0,3	0,9	1,0	0,4	0,3	0,3
γ_{ml}	1220	760	840	950	1020	1030
Fe-S à 0,5 % S et laitier ($Al_2O_3 = 20$; $CaO = 40$; $SiO_2 = 40$) à $1550^\circ C$						

Ces auteurs pensent à une réoxydation du soufre et à une réduction du fer. Mais cette hypothèse est assez peu vraisemblable si l'on pense que pour éliminer le soufre sous une forme oxydée, une pression d'oxygène supérieure à 10^{-5} atmosphère est nécessaire.

Sur la figure 18 sont représentées les valeurs de la tension interfaciale, calculées à partir des mesures de l'angle visible α en fonction du temps, entre alliage Fe-S (à 0,3 et 0,5 % S) et deux laitiers $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$ (avec respectivement 40 et 54 % SiO_2). L'évolution de la tension interfaciale reste très faible, comparée à celle observée par DERYABIN et coll. pour une composition de laitier semblable.

Il faut noter que leurs manipulations ont été réalisées par la méthode de la goutte de métal immergée dans le laitier. Il est donc possible que la remontée de la tension interfaciale soit observable lorsque la quantité de métal est petite comparée à celle du laitier, mais que le phénomène n'apparaisse pas avec la méthode de la goutte de laitier posée sur le bain métallique.

3. INFLUENCE DE L'OXYGENE SUR LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DES ALLIAGES Fe-O-S ET DES LAITIERS $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$

Pour connaître l'influence de l'oxygène sur la tension interfaciale entre alliages Fe-O-S et laitiers $Al_2O_3 - CaO - SiO_2$, un certain nombre de manipulations analogues aux précédentes ont été réalisées avec un métal contenant en moyenne 160 ppm d' O_2 . Les valeurs de l'angle visible présentées dans le tableau IX sont dans l'ensemble plus faibles que celles obtenues avec peu d' O_2 , l'écart étant vraisemblablement dû à l'accroissement de la teneur en FeO dans le laitier.

...

Les influences individuelles de l'O₂ et du S sur la tension superficielle du fer ont été étudiées par un grand nombre d'auteurs et la comparaison des résultats de ces travaux montre que l'activité capillaire de chacun des deux éléments dans le fer est très élevée. Afin de déterminer la tension interfaciale, plusieurs mesures de tension superficielle, dans le système Fe-O-S, ont été réalisées, aux faibles teneurs en O₂. Dans un travail récemment publié, POPEL et coll. [4] sont les premiers, à notre connaissance, à avoir étudié l'influence combinée de l'O₂ et du S. Selon ces auteurs, chacun des deux éléments renforce l'activité capillaire de l'autre. Les résultats sont indiqués sur la figure 19.

Sur la figure 20 qui présente les valeurs obtenues sur le système Fe-O-S en comparaison avec les résultats de KOZAKEVITCH [1] et de POPEL [4] sur le Fe-S, il apparaît que la tension superficielle des alliages Fe-O-S est très peu influencée pour des teneurs en O₂ inférieures à 0,01 %. Les calculs de tension interfaciale ont cependant été effectués en choisissant la meilleure estimation des valeurs de tension superficielle de l'alliage (courbe de la figure 20). On retrouve alors la diminution de la tension interfaciale en fonction du soufre, qui avait été déjà observée dans les premiers essais. La figure 21 représente la variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration en soufre dans le métal, entre un laitier à 35 % de SiO₂ et des alliages contenant respectivement 40 ppm et 160 ppm d'oxygène. On constate sur ces courbes que la présence d'oxygène dissous dans le fer accentue la tensio-activité du soufre à l'interface.

Les teneurs en FeO trouvées dans le laitier après manipulation sont un peu plus importantes dans le cas où les concentrations en silice dans le laitier et en oxygène dans le métal sont plus élevées. Le tableau suivant, contenant une moyenne des résultats inscrits dans les tableaux VIII et IX, résume ces observations.

% O dans l'alliage	% SiO ₂ dans le laitier	% FeO dans le laitier
0,003	37	1,8
0,003	53	3,5
0,008	1,5	2
0,016	19,5	3
0,015	35	4,5

Ceci est en accord avec les caractéristiques connues du système CaO - SiO₂ - FeO²⁺ en équilibre avec le fer à 1550°C [49]. On voit en effet sur la figure 22, représentant les courbes d'iso-activité de FeO, qu'en dessous de 40 % en poids de FeO, pour une activité de FeO donnée, une augmentation du pourcentage de SiO₂ entraîne un accroissement de la teneur en FeO.

Au moyen de la méthode de la goutte immergée, nous avons mis en évidence la désulfuration d'une goutte de métal par un laitier sans avoir pu encore exploiter son incidence sur les grandeurs interfaciales. Quelques manipulations ont été réalisées avec des alliages Fe-O-S contenant jusqu'à 380 ppm d'oxygène, 750 ppm de soufre et un laitier riche en chaux. Les valeurs de tension interfaciale ont tendance à augmenter pendant les 20 mn que dure l'essai. La figure 23 représente l'évolution de la tension interfaciale métal - laitier liquides en fonction du temps de maintien, pour deux alliages de compositions différentes. Les analyses des échantillons métalliques figurant dans le tableau X indiquent une diminution importante des teneurs en soufre et en oxygène, tandis que la composition de la phase laitier varie sensiblement avec gain d' Al_2O_3 mais sans enrichissement en FeO. Dans cette méthode, le poids de la goutte métallique immergée est faible (2,5 g) en comparaison du poids de laitier (~ 8 g) contenu dans le petit creuset d'alumine, ce qui explique l'évolution rapide de la composition de l'alliage, en particulier des teneurs en soufre (mais aussi de la teneur en oxygène, en raison du faible potentiel d'oxygène de l'atmosphère du four).

Un certain nombre de manipulations ont été réalisées avec un laitier sans silice sur un alliage Fe-O-S dont les teneurs en oxygène sont comprises entre 200 et 800 ppm. Les résultats de tension interfaciale présentés dans le tableau XI ont été obtenus à partir des valeurs de tension superficielle de l'alliage tirées du travail de POPEL [4], bien que pour certains essais une estimation de ces valeurs ait dû être faite. Un abaissement important de la tension interfaciale a lieu comme cela a déjà été signalé en raison de la formation de FeO à l'interface métal - laitier. Pour bien montrer l'étalement d'une goutte au cours du temps, on a représenté sur la figure 24 l'évolution de l'angle visible pendant les 20 mn qu'ont duré les essais sur deux alliages Fe-O-S avec respectivement 420 et 810 ppm d' O_2 . L'analyse du FeO dans les laitiers après manipulations ont donné 8,1 et 24,5 % de FeO. Ceci semble confirmer que la présence de FeO dans le laitier a pour effet de réduire la dissymétrie du champ de forces à la frontière entre le fer et le laitier, et par conséquent d'accroître le travail d'adhésion et de diminuer l'énergie interfaciale.

I. CONCLUSIONS

Dans ce travail, deux appareillages destinés à la mesure de grandeurs interfaciales métal - laitier liquides ont été conçus et mis au point. Avec le premier, on mesure l'angle visible que fait une goutte de laitier maintenue à la surface d'un bain métallique et on détermine la tension interfaciale indirectement au moyen de la relation généralisée de YOUNG-DUPRÉ, appliquée à la ligne de jonction des trois phases métal, laitier et gaz. Avec le deuxième appareillage, c'est une goutte de métal immergée dans le laitier qui est radiographiée. La tension interfaciale est obtenue directement à partir de l'équation de la capillarité appliquée à la méridienne de la goutte.

Ces méthodes, bien que simples dans leur principe, nécessitent une étude systématique des facteurs qui risquent de perturber les mesures ; de plus lorsqu'elles sont, comme c'est le cas ici, appliquées à haute température, la composition des différentes phases (métal, laitier, réfractaires, gaz) doit faire l'objet d'une attention particulière si l'on veut éviter que certaines réactions ne se produisent.

Lorsque les phases condensées en contact sont proches de l'équilibre thermodynamique, la première méthode est toute indiquée ; si, au contraire, on désire étudier l'influence d'un transfert de matière sur l'évolution des grandeurs superficielles à l'interface métal - laitier, c'est à la méthode par rayons X qu'il faut avoir recours. A l'issue de cette étude, on peut conclure que ces deux appareillages, présentant chacun des limitations, mais complémentaires l'un de l'autre, constituent un ensemble de choix pour la mesure des grandeurs interfaciales.

Après avoir déterminé les meilleures conditions opératoires pour chaque méthode, des mesures ont été réalisées sur l'interface entre des laitiers du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ et différents métaux liquides (fer pur, alliages Fe-C et Fe-O-S).

Sur le fer pur, on constate que la variation de la concentration en silice du laitier de 0 à 50 %, pour un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ voisin de l'unité provoque une diminution de la tension interfaciale de 1240 mJ.m^{-2} à 1000 mJ.m^{-2} , tandis qu'une variation de la teneur en alumine est sans influence sensible. Cependant, si le fer contient du carbone, l'augmentation de silice dans le laitier entraîne encore un abaissement de la tension interfaciale, mais d'autant moins accentué que l'alliage est plus riche en carbone. Pour un alliage Fe-C saturé, la tension interfaciale reste d'ailleurs sensiblement constante quelle que soit la teneur en SiO_2 du laitier. Il semble que la présence du carbone dans le métal fasse perdre à la silice dans le laitier son caractère tensio-actif, c'est-à-dire la tendance à l'étalement, donc au mouillage du laitier.

...

L'influence du carbone sur la tension interfaciale, dans un alliage Fe-C au contact d'un laitier sans silice est peu marquée puisqu'elle n'augmente que de 3,6 % lorsque la composition de C passe de 0 à 4,2 %. Par contre, celle du soufre dans un alliage Fe-S au contact du même laitier sans SiO₂ montre que le soufre est tensio-actif à l'interface ; la tension interfaciale tombe de 1240 à 800 mJ.m⁻² lorsque la teneur en soufre croît jusqu'à 0,15 %. Avec des laitiers contenant de la silice, la diminution de la tension interfaciale, quand le pourcentage de soufre croît, a un effet moins prononcé.

Les mesures effectuées sur des alliages Fe-O-S au contact de laitiers Al₂O₃ - CaO - SiO₂ montrent que l'activité interfaciale du soufre est renforcée par la présence d'O₂, ce qui est vraisemblablement dû à la formation de FeO dans le laitier qui a pour effet d'accroître le champ de forces à la frontière des deux phases et par conséquent de diminuer l'énergie interfaciale.

Pour compléter les résultats concernant les alliages Fe-O-S, il paraît nécessaire pour une étape ultérieure de réaliser des mesures de tension superficielle de ces alliages sur lesquels les influences combinées du soufre et de l'oxygène n'ont pas encore été bien étudiées.

Jusqu'à présent, la méthode indirecte s'est révélée d'une grande souplesse avec les systèmes simples pour lesquels la goutte de laitier s'étale peu, et les résultats obtenus avec des laitiers riches en silice devraient fournir des renseignements susceptibles de mieux expliquer les phénomènes de coalescence et d'élimination des inclusions silicatées, formées au cours d'un processus de désoxydation de l'acier. De même, le développement des mesures effectuées avec des laitiers contenant du CaF₂ ou du Na₂O, pour lesquels un étalement spectaculaire a été observé, devrait conduire à une meilleure compréhension du comportement d'un laitier de couverture sur un acier liquide coulé en continu ; le laitier doit en effet présenter une tendance au mouillage par rapport au métal, afin de favoriser la lubrification de la lingotière.

ANNEXE I

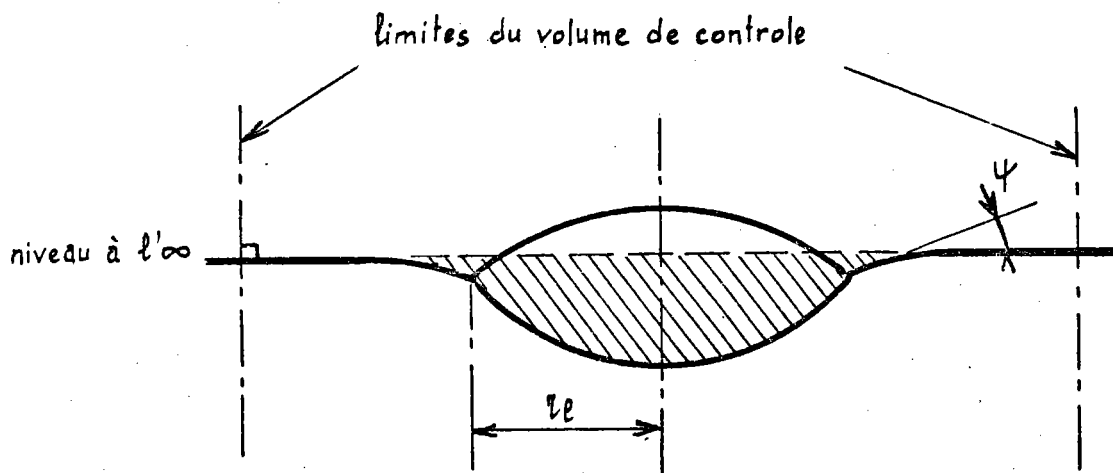
CONDITIONS DE VALIDITE DE LA MESURE DE L'ANGLE VISIBLE α

Les auteurs qui utilisent la méthode de la goutte posée font généralement l'hypothèse implicite que la surface libre du support liquide reste bien horizontale jusqu'à l'arête de la goutte. Cette hypothèse étant contestable, un programme de calcul a été réalisé pour vérifier ses conditions de validité.

La méthode de calcul, mise au point par GAYE [18] repose sur les hypothèses suivantes :

- les surfaces libres sont gouvernées par l'équation de capillarité ;
- la relation de YOUNG - DUPRÉ est satisfaite à la ligne de jonction des 3 phases ;
- la surface libre du liquide support n'est pas modifiée par la goutte (il n'y a pas formation d'un film tensio-actif à la surface du bain métallique).

La forme d'équilibre stable correspond à la valeur de l'angle ψ qui minimise l'énergie totale (énergie de surface + énergie potentielle) du système. Dans le programme de calcul, l'évaluation de l'énergie potentielle est faite par rapport à l'ordonnée correspondant au niveau à l'infini et pour le métal liquide, seule l'énergie potentielle du liquide déplacé par rapport à ce niveau est à considérer.



Ainsi, à partir des données γ_l , γ_m , γ_{ml} , ρ_l , ρ_m , r_l (rayon de la goutte) et de deux valeurs critiques de ψ (de préférence voisines et encadrant ψ_{eq}) le programme de calcul fournit directement le profil d'équilibre ainsi que le volume de la goutte, les aires des interfaces et les valeurs des divers termes d'énergie.

Les corrections à apporter dans quelques cas typiques de profils observés sont présentées sur le tableau suivant et la figure 25.

	α_{visible}	γ_m mJ/m ²	γ_l mJ/m ²	Valeurs dans l'hypothèse $\psi = 0$		Valeurs corrigées			Ecart	
				θ	γ_{ml}	ψ_{eq}	θ	γ_{ml}	$\Delta\theta$	$\Delta\gamma_{ml}$
1)	42,9°	1715	669	63,3°	1307	0,48°	64,45°	1316,6	1,15°	9,6
2)	28,8°	1681	612	43,2°	1182	0,21°	43,75°	1185	0,55°	3
3)	18,1°	1535	499	26,4°	1072	0,1°	26,7°	1072,8	0,3°	0,8
4)	9,4°	1444	457	13,75°	996	0,05°	13,95°	996,25	0,2°	0,25

Les résultats montrent que pour la plupart de ces expériences, l'approximation $\psi = 0$ est parfaitement justifiée, les corrections qu'il y a lieu d'apporter étant bien inférieures aux incertitudes expérimentales.

On remarque que la déformation de la surface libre du métal n'est pas localisée au voisinage immédiat de la goutte, ce qui rend l'observation direct du phénomène problématique. Ainsi, pour le premier cas traité, correspondant à une goutte de 5 mm de rayon, la surface libre du métal ne devient parfaitement horizontale qu'à une distance d'environ 30 mm du centre de la goutte.

La déformation du support liquide peut être causée par deux facteurs importants qui sont :

- la taille de la goutte,
- la différence de densité des deux liquides.

a) Dans le premier cas traité, on observe une augmentation rapide de la déformation du support liquide avec la taille de la goutte, puis un comportement asymptotique pour de larges gouttes (figure 26).

...

b) Une variation de l'écart de densité entre la goutte et le support liquide (les tensions superficielles et interfaciales et le rayon de la goutte étant fixés) a une influence marquée sur la déformation du support (voir figure 27), alors que la forme de la goutte elle-même n'est pas très fortement modifiée. En particulier, on peut théoriquement obtenir une émergence du métal liquide au voisinage de la goutte lorsque la densité de celle-ci est suffisamment faible. Inversement, une augmentation de la densité de la goutte accentue la dépression. Il est possible que, pour des laitiers ayant une densité plus élevée que ceux considérés ici (par exemple à forte teneur en oxydes de fer), les déviations par rapport aux valeurs dans l'approximation $\psi = 0$ soient importantes.

A N N E X E II

CALCUL THERMODYNAMIQUE RELATIF A LA MISE EN EQUILIBRE
DE BAINS METALLIQUES ET DE LAITIERS A BASE DE SILICE

Compte tenu de la fragilité de l'équilibre mécanique de la goutte de laitier à la surface du bain métallique, il est important, pour qu'une mesure soit convenablement réalisée, que les phases en présence soient proches de l'équilibre thermodynamique. Il est donc nécessaire d'examiner si ces conditions sont réalisées pour les essais considérés.

La valeur de la constante d'équilibre K d'une réaction susceptible de se produire est liée à l'enthalpie libre standard ΔG° de la réaction par la relation :

$$\Delta G^\circ = - RT \cdot \ln K$$

Elle est liée, d'autre part, aux activités des différents constituants pour une température et une pression données. D'une façon générale, les activités thermodynamiques des éléments dissous dans une solution diluée au-delà du domaine de validité de la loi de Henry, sont liées aux concentrations en poids par l'intermédiaire des coefficients d'interaction de WAGNER par l'expression :

$$\log a_i = \log (\% i) + \sum_j e_i^j (\% j) + \sum_j \sum_k r_i^{j,k} (\% j) \cdot (\% k)$$

Les coefficients du premier ordre e_i^j , qui suffisent très souvent à décrire le comportement des solutions diluées, en donnant une expression de l'action mutuelle entre atomes des différents solutés, sont définis par la relation :

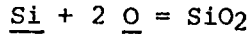
$$e_i^j = \frac{\partial \log f_i}{\partial (\% j)} \quad \text{où} \quad f_i = \frac{a_i}{\% i} \quad \text{est le coefficient d'activité.}$$

Les coefficients du deuxième ordre $r_i^{j,k}$ sont pour la plupart très petits aux faibles concentrations en éléments dissous, mais peuvent cependant être significatifs dans le cas de solutions diluées telle que le Fe-C.

...

1. APPLICATION AU CALCUL DE L'EQUILIBRE ENTRE LE FER ET UN LAITIER CONTENANT DE LA SILICE

La relation chimique qui a lieu s'écrit :



La constante d'équilibre a une température donnée est :

$$K = \frac{a_{\underline{\text{Si}}} \cdot (a_{\underline{\text{O}}})^2}{a_{\text{SiO}_2}}$$

$$\Delta G^\circ = - 2,30259 \text{ RT} \log \frac{a_{\underline{\text{Si}}} \cdot (a_{\underline{\text{O}}})^2}{a_{\text{SiO}_2}}$$

$$- \frac{\Delta G^\circ}{2,30259 \text{ RT}} = \log a_{\underline{\text{Si}}} + 2 \log a_{\underline{\text{O}}} - \log a_{\text{SiO}_2}$$

La réaction chimique de désoxydation par le silicium conduit à une valeur de la constante d'équilibre tirée de [53] :

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ}{2,30259 \text{ RT}} = - \frac{31\,040}{T} + 12,0$$

En négligeant les coefficients d'interaction du second ordre, les expressions qui fournissent les activités de l'oxygène et du silicium dissous dans le fer en fonction des concentrations en poids (résultats bruts d'analyses) sont :

$$\log a_{\underline{\text{Si}}} = \log (\% \text{ Si}) + e_{\text{Si}}^{\text{Si}} (\% \text{ Si}) + e_{\text{Si}}^{\text{O}} (\% \text{ O})$$

$$\log a_{\underline{\text{O}}} = \log (\% \text{ O}) + e_{\text{O}}^{\text{O}} (\% \text{ O}) + e_{\text{O}}^{\text{Si}} (\% \text{ Si})$$

où les coefficients d'interaction sont tirés du travail [53]

$$e_{\text{O}}^{\text{Si}} = - 0,14 ; e_{\text{O}}^{\text{O}} = 0 ; e_{\text{Si}}^{\text{O}} = - 0,25 ; e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0,32.$$

A 1600°C, on obtient l'expression suivante qui lie les concentrations en oxygène et en silicium dissous :

$$- 4,57024 = \log (\% \text{ Si}) + 2 \log (\% \text{ O}) + 0,04 (\% \text{ Si}) - 0,25 (\% \text{ O}) - \log a_{\text{SiO}_2}$$

...

En fin de réaction, les concentrations atomiques en oxygène et en silicium dissous sont :

$$\begin{aligned} (\% \text{ Si})_{\text{at}} &= x + \alpha & \text{où } \alpha &= \% \text{ atomique de silicium au départ} \\ (\% \text{ O})_{\text{at}} &= 2x + \beta & \beta &= \% \text{ atomique d'oxygène au départ} \\ & & x &= \% \text{ atomique de silicium transféré.} \end{aligned}$$

Afin de réaliser l'homogénéité avec la constante K, utilisons les concentrations pondérées :

$$\begin{aligned} (\% \text{ Si})_{\text{pds}} &= 28x + A \\ (\% \text{ O})_{\text{pds}} &= 32x + B \end{aligned}$$

Si les concentrations pondérales au départ sont :

$$A = 0,0036 \% \text{ en poids de silicium}$$

$$B = 0,0038 \% \text{ en poids d'oxygène}$$

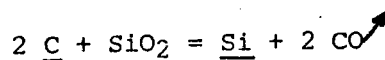
on obtient finalement l'équation :

$$\begin{aligned} -4,57024 &= \log(28x + 0,0036) + 2 \log(32x + 0,0038) + 0,04(28x + 0,0036) \\ &- 0,25(32x + 0,0038) - \log a_{\text{SiO}_2} \end{aligned}$$

La résolution de cette équation a été effectuée par approximation successive pour des valeurs de l'activité en SiO₂ dans le laitier variant de 0,025 à 0,4. L'ensemble des résultats est représenté sur les courbes figure 28. Les valeurs de l'activité en SiO₂ dans les laitiers Al₂O₃ - CaO - SiO₂ ont été tirées du travail de REIN et CHIPMAN [54].

2. APPLICATION AU CALCUL DE L'EQUILIBRE ENTRE UN Fe-C ET UN LAITIER SILICEUX

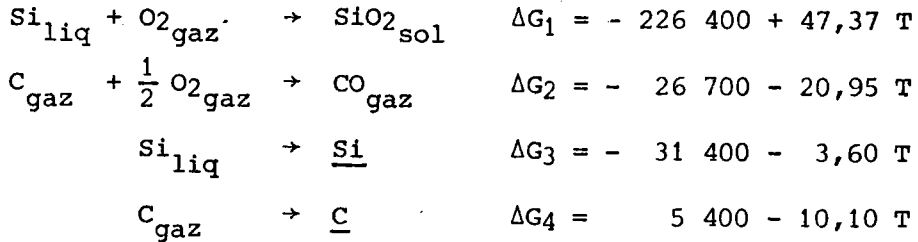
L'équation de réduction de la silice par le carbone est :



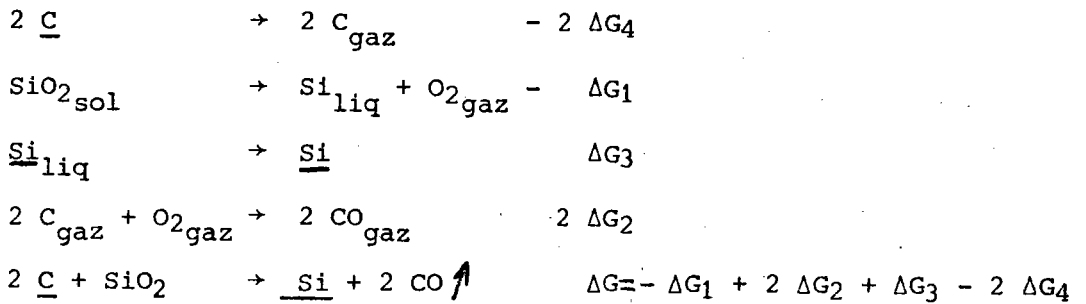
La constante d'équilibre de cette réaction pour une température donnée est :

$$K = \frac{a_{\text{Si}} \cdot (P_{\text{CO}})^2}{(a_{\text{C}})^2 a_{\text{SiO}_2}}$$

Déterminons K au moyen des enthalpies libres standards de formation et de dissolution :



Les enthalpies libres mises en jeu lors de la réaction sont :



$$\Delta G = 130\,800 - 72,67 T$$

La constante d'équilibre est :

$$\log K = - \frac{\Delta G}{2,3025 RT} = \frac{72,67}{2,3025 \times 1,987} - \frac{130\,800}{2,3025 \times 1,987} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\log K = 15,8833 - \frac{28\,588,625}{T}$$

A une température et sous une pression de CO données, il est facile de déterminer l'activité du silicium dissous au terme de la réaction entre un Fe-C et un laitier d'activité en SiO₂ connue.

Pour connaître la concentration en poids de silicium devant être introduite dans le Fe-C, afin que le système soit dans un état aussi voisin que possible de l'équilibre, utilisons les expressions qui donnent l'activité thermodynamique des constituants :

$$\log a_{\underline{\text{C}}} = \log (\% \text{C}) + e_{\text{C}}^{\text{C}} (\% \text{C}) + e_{\text{C}}^{\text{Si}} (\% \text{Si}) + r_{\text{C}}^{\text{C-C}} (\% \text{C})^2 + r_{\text{C}}^{\text{C-Si}} (\% \text{C}) (\% \text{Si}) + r_{\text{C}}^{\text{Si-Si}} (\% \text{Si})^2$$

$$\log a_{\underline{\text{Si}}} = \log (\% \text{Si}) + e_{\text{Si}}^{\text{Si}} (\% \text{Si}) + e_{\text{Si}}^{\text{C}} (\% \text{C}) + r_{\text{Si}}^{\text{Si-Si}} (\% \text{Si})^2 + r_{\text{Si}}^{\text{Si-C}} (\% \text{Si}) (\% \text{C}) + r_{\text{Si}}^{\text{C-C}} (\% \text{C})^2$$

Les différents coefficients d'interaction sont été tirés du travail de GAYE [55].

T°C Coeff. d'interaction	1400	1450	1475	1500	1600
$e_C^C = 0,0581 + \frac{158}{T}$	0,152541	0,1498	0,148489	0,147214	0,142457
$e_C^{Si} = - 0,008 + \frac{162}{T}$	0,088832	0,086022	0,084677	0,083371	0,078492
$e_{Si}^C = - 0,023 + \frac{380}{T}$	0,204137	0,197546	0,194391	0,191326	0,179883
$e_{Si}^{Si} = 0,089 + \frac{39}{T}$	0,112311	0,111635	0,111311	0,110997	0,109822
r_C^{C-C}	+ 0,00233				
r_C^{C-Si}	+ 0,0027				
r_C^{Si-Si}	+ 0,0007				
r_{Si}^{Si-Si}	- 0,0021				
r_{Si}^{Si-C}	- 0,0014				
r_{Si}^{C-C}	+ 0,0025				
log K	$15,8833 - \frac{28588,625}{T}$				
K	0,06239	0,1954	0,3375	0,574	4,1668

...

Exemple de calcul

Fe-C à 3 % et laitier à 30 % de SiO₂ ; $a_{\text{SiO}_2} = 0,085$

T = 1500°C et $p_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$; K = 0,574

Ce qui conduit aux expressions des activités, si l'on pose X = % Si :

$$\log a_{\underline{\text{C}}} = 0,93973 + 0,09147 X + 0,0007 X^2$$

$$\log a_{\underline{\text{Si}}} = \log X + 0,59648 + 0,10679 X - 0,0021 X^2$$

d'autre part :

$$a_{\underline{\text{Si}}} = \frac{K \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdot (a_{\underline{\text{C}}})^2}{(p_{\text{CO}})^2}$$

donc : $\log a_{\underline{\text{Si}}} = 2 \log a_{\underline{\text{C}}} - 1,31167.$

Après avoir combiné les trois expressions précédentes, on obtient l'équation :

$$\log X = 0,0035 X^2 + 0,076145 X - 0,02868.$$

Sa résolution graphique conduit au résultat : X = 1,164 % Si en poids.

L'ensemble des résultats concernant cet exemple de calcul est présenté sous forme de courbe sur la figure 29.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KOZAKEVITCH (P.) - URBAIN (G.)
 Mem. Sci. Rev. Metallurg. 58 (6) 401 1961
 (7) 517 1961
 12 931 1961
- [2] KOZAKEVITCH (P.)
 "Surface tension of liquid metals and oxide melts"
 Extrait du livre "Liquids : Structure, Properties Solid interactions"
 Elsevier Pub. Co Amsterdam, 1965.
- [3] KOZAKEVITCH (P.)
 "Surface activity in liquid metal solutions" Symposium on "Surface
 Phenomena of metals". Monograph n°28. Society of Chemical Industry
 London, p. 223-245. Sept. 1967.
- [4] POPEL (S.I.) - TSAREVSKII (B.V.) - PAVLOV (V.V.) - FURMAN (E.L.)
 Izv. Akad. Nauk SSSR, Met. (4), 54, 1975.
- [5] REHBINDER (P.A.)
 Z. phys. Chem. (A), 147, 194, 1930.
- [6] JOUD (J.C.) - EUSTATHOPOULOS (N.) - BRICARD (A.) - DESRE (P.)
 J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 70 (9), 1290, 1973.
- [7] JOUD (J.C.) - EUSTATHOPOULOS (N.) - DESRE (P.)
 J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 71 (4), 559, 1974.
- [8] ADAM (N.K.)
 "The Physics and Chemistry of Surfaces" éditée par Oxford University
 Press London 3ème édition (1941).
- [9] ADAMSON (A.W.)
 Physical Chemistry of Surfaces. Interscience Pub. New-York (1960).
- [10] KOZAKEVITCH (P.)
 Surface Tension, chapitre 9 dans "Physicochemical Measurements at High
 Temperatures" (J.O. Bockris, J.L. White et J.D. Mackenzie éd.),
 publié par Butterworth, London, 1959.
- [11] HONDROS (E.D.)
 "The Measurement of Liquid-Vapor and Solid - Vapor Surface Energies"
 dans Techniques of Metals Research. Vol. 4, Part. 2, p. 293-348,
 édité par R.F. Bunshah. Interscience Publishers (1970).

- [12] ALLEN (B.C.)
 "The Surface Tension of Liquid Metals". dans "Liquid Metals" p. 161-212
 édité par S.Z. BEER. Marcel DEKKER inc., New-York (1972).
- [13] BASHFORTH (F.) - ADAMS (J.C.)
 "An attempt to test the theories of capillary action".
 CAMBRIDGE University Press, Londres (1883).
- [14] Van VLACK (L.H.)
 J. Metals 3, 251, 1951.
- [15] SMITH C.S.) - SPITZER (D.P.)
 J. Phys. Chem. 66, 946, 1962.
- [16] POPEL (S.I.) - ESIN (O.A.) - GELD (P.V.)
 Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 74 (6), 1067, 1950
 " " " " 75 (2), 227, 1950.
- [17] OGINO (K.) - ADACHI (A.)
 Technol. Rept. Osaka Univ. 16 (668), 289, 1965.
- [18] GAYE (H.)
 Rapport PCM.75 n°11 - IRSID, MAIZIERES-lès-METZ.
- [19] LUCAS (L.D.)
 Mem. Sci. Rev. Metallurg. 69 (5), 395, 1972
 " " " " 69 (6), 479, 1972.
- [20] KAMMEL, (R.) -- WINTERHAGER (H.)
 Z. Erzbergbau Metallhüttenw. 18, 9, 1965.
- [21] ADACHI (A.) - OGINO (K.) - SUETAKI (T.)
 Technol. Rept. Osaka Univ. 14 (614), 713, 1964.
- [22] KOJIMA (Y.)
 Trans. ISIJ, 11, 349, 1971.
- [23] LUCAS (L.D.)
 Communication personnelle.
- [24] DERYABIN (Yu.A.) - POPEL (S.I.) - DERYABIN (A.A.)
 Izv. V.U.Z. Chern. Metall. 17, (9), 162, 1974.
- [25] KOZAKEVITCH (P.) - LUCAS (L.D.)
 Rev. Metallurg. 65 (9), 589, 1968.

- [26] KINGERY (W.D.)
J. Amer. Cer. Soc. 42, 6, 1959.
- [27] ERSHOV (G.S.) - POPOVA (E.A.)
Russ. Metal. Min. 5, 38, 1963.
- [28] EVSEEV (P.P.) - FILIPPOV (A.F.)
Izv. V.U.Z. Chern. Metall. 10 (3), 55, 1967.
- [29] BOBKOVA (O.S.) - PETUKHOV (V.S.)
Sb. Tr. Tsent. Nauchn. Issled.
Inst. Chern. Met. 56, 30, 1967
56, 51, 1967.
- [30] KHLYNOV (V.V.) - ISOMOV (V.I.)
Izv. V.U.Z. Chern. Metall. 13 (10) 10, 1970.
- [31] KRUSINA (J.)
Hutn. Listy, 26 (9), 625, 1971
- [32] SMOLYARENKO (V.D.) - YAKUSHEV (A.M.) - EDNERAL (F.P.)
Izv. V.U.Z. Chern. Met. 8 (3), 36, 1965.
- [33] SAJDULIN (R.A.) - DERYABIN (A.A.) - POPEL (S.I.)
Izv. Akad. Nauk, SSSR, Metally, 5, 79, 1971.
- [34] OOI (H.) - NOZAKI (T.) - YOSKII (Y.)
Tetsu to Hagané, 58 (7), 830, 1972.
Trans. ISIJ, 14, 9, 1974.
- [35] BARYSHNIKOV (V.G.) - DERYABIN (A.A.) - POPEL (S.I.) - PANFILOV (A.M.)
Zh. Fiz. Khim, 46 (7), 1843, 1972.
- [36] WHALEN (T.J.) - KAUFMAN (S.M.) - HUMENIK (M.)
Trans. A.S.M., 55, 778, 1962.
- [37] BELTON (G.R.)
Met. Trans. 3 (6), 1465, 1972.
- [38] KAWAI (Y.) - MORI (K.) - KISHIMOTO (M.) - ISHIKURA (K.) - SHIMADA (T.)
Tetsu to Hagané, 60 (1), 29, 1974.
- [39] ADACHI (A.) - OGINO (K.) - SUETAKI (T.) - SAITO (T.)
Tetsu to Hagané, 51 (10), 1857, 1965.
- [40] MUKAI (K.) - KATO (T.) - SAKAO (H.)
Tetsu to Hagané, 59 (1), 55, 1973.

- [41] OGINO (K.) - HARA (S.) - ADACHI (A.) - KUWATA (H.)
Tetsu to Hagané, 59, (1), 28, 1973.
- [42] STEILER
Rapport PCM.75 RP.103, IRSID - MAIZIERES-lès-METZ.
- [43] DORSEY (E.)
J. Wash. Acad. Sci., 18, 505, 1928.
- [44] MUKAI (K.) - FURUKAWA (H.) - TSUCHIKAWA (T.)
Tetsu to Hagané, 60 (2) A7-A10, 1974.
- [45] MUKAI (K.) - TSUCHIKAWA (T.)
Tetsu to Hagané, 61 (4), 71, 1975.
- [46] DERYABIN (A.A.) - POPEL (S.I.) - SABUROV (L.N.)
Izv. A.N. SSSR, Metal. (5), 51, 1968.
- [47] KOZAKEVITCH (P.) - URBAIN (G.) - SAGE (M.)
Rev. Metallurg. 52 (2), 161, 1955.
- [48] GAYE (H.)
Rapport PCM.1976 . RE.337, p. 23.
- [49] TIMUCIN (M.) - MORRIS (A.E.)
Metal. Trans. 1, 3193, 1970.
- [50] SABUROV (L.N.) - POPEL (S.I.) - DERYABIN (A.A.)
Izv. VUZ, Chern. Metal. 14 (8), 14, 1971.
- [51] DERYABIN (A.A.) - SAIDULIN (R.A.) - POPEL (S.I.)
Zavod. Lab. 36 (3), 292, 1970.
- [52] FENZKE (H.W.) - MECHTOLD (H.)
Neue Hütte, 15 (6), 326, 1970.
- [53] JACQUEMOT (A.) - GATELLIER (C.) - OLETTE (M.)
Rapport PCM.72 RP.50 - IRSID, MAIZIERES-lès-METZ.
- [54] REIN (R.H.) - CHIPMAN (J.)
Trans. AIME, 233, 415, 1965.
- [55] GAYE (H.)
Rapport PCM.73 n°66, IRSID - MAIZIERES-lès-METZ.
- [56] COGHILL (W.H.) - ANDERSON (C.O.)
U.S. Bur. Mines. Tech. Paper. 262, 54, 1923.
-

Métal	T°C	Angle visible mesuré α	Angle calculé β	Angle de raccordement $\theta = \alpha + \beta$	Tension superficielle du métal γ_m mJ.m ⁻²	Tension interfaciale métal-laitier γ_{ml} mJ.m ⁻²	Travail d'adhésion $W = \gamma_m + \gamma_l - \gamma_{ml}$	Coefficient d'étalement $E = \gamma_m - \gamma_l - \gamma_{ml}$
CUÏVRE [17]	1420			92		1005		
CUÏVRE	1420	55,6	37	92,6	1215	1003	942	-518
CUÏVRE	1380	56,5	36,6	93,1	1223	1021	932	-528
NICKEL [17]	1540			58		1125		
NICKEL	1540	38,7	21	59,7	1758	1273	1215	-245
FER	1590	38,5	23,8	62,3	1600	1125	1205	-255

Laitier utilisé par OGINO et ADACHI: 50% Al₂O₃ - 45% CaO - 5% MgO (en poids)
Laitier utilisé dans le présent travail : 49% Al₂O₃ - 44% CaO - 7% MgO (en poids) avec $\gamma_L = 730$ mJ. m⁻²

TABLEAU I

Comparaison des résultats du présent travail avec ceux de OGINO et ADACHI [17]
obtenus sur un laitier de composition voisine.

	T °C	Angle visible α	Angle calculé β	Angle de raccordement $\theta = \alpha + \beta$	γ_m mJ.m ⁻²	γ_{ml} mJ.m ⁻²	Travail d'adhésion W = $\gamma_m + \gamma_l - \gamma_{ml}$	Coefficient d'étalement E = $\gamma_m - \gamma_l - \gamma_{ml}$
FER	1575	24,8	10,6	35,6	1570	1125	957	-69
COBALT	1565	62,4	15,4	77,8	1857	1683	687	-339
NICKEL	1530	32,8	11,7	44,4	1758	1356	911	-109
CUIVRE	1430	58,7	24,6	83,3	1213	1044	679	-341
Composition du laitier $1/3 Al_2O_3 - 1/3 CaO - 1/3 SiO_2$ $\gamma_L = 513$ mJ.m ⁻² vers 1550 °C								

TABLEAU II.

Valeurs de la tension interfaciale, du travail d'adhésion, du coefficient d'étalement et de l'angle de raccordement pour un laitier $1/3 CaO - 1/3 Al_2O_3 - 1/3 SiO_2$ en contact avec du fer, du cobalt, du nickel ou du cuivre

Composition du laitier (% en poids)			Angle visible	Angle de contact	unites : $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$		
SiO_2	CaO	Al_2O_3	φ°	θ°	Tension inter- -faciale γ_{ml}	Travail d'adhésion W_a	Coeff. d' étalement E
0	49,4	50,6	38,6	58,1	1241	1118	-220
10,8	44,1	45,1	28,8	43,2	1182	1111	-113
11	44,9	44,1	26,8	40,5	1167	1130	-102
19,7	40,3	40	26,1	39	1149	1081	-89
20,4	40,2	39,4	27,1	40,1	1166	1052	-94
26,2	35,5	38,3	24,4	35,6	1164	1025	-72
33,1	33,7	33,2	24,8	35,9	1125	957	-69
38,8	30,2	31	17,1	25	1072	962	-35
49,1	25,7	25,2	9,1	13,3	996	905	-9
39	30,2	30,8	15	22,7	1025	1018	-28
40	38,6	21,4	17,7	27,1	1023	1064	-40
40,1	48,8	11,1	19,6	29,7	1055	1058	-48
42,5	57,5	0	18,6	29	1041	1135	-48
11,6	51,6	36,8	39,7	58,6	1187	1001	-203
0	58	42	35,7	54,3	1210	1178	-198
5,5	34,5	60	46	67,1	1274	996	-280
0	36,4	63,6	44,8	65,9	1307	1077	-291
49,8	50,2	0	20,4	31,3	997	1038	-52
45,5	44,7	9,8	21,5	33	1010	1039	-59
39,1	42	18,9	20,5	31,6	1002	1050	-54
34,6	36,7	28,7	22,5	33,2	1057	958	-58
29,9	32	38,1	24,5	36,7	1088	995	-71

TABEAU III

Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface vers 1600°C d'un laitier $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ en contact avec du fer liquide.

TABLEAU IV

VALEURS DE TENSION INTERFACIALE FER-LAITIER CaO-Al₂O₃-SiO₂
D'APRES LA LITTERATURE

Auteurs	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	T °C	α degrés	Y _{mg} mJ.m ⁻²	Méthodes
SMOLYARENKO [32]	0	54,5	45,5	1600	55	1135	Goutte posée non maintenue
	6	51,2	42,8		53	1132	
	10	49	41		51	1120	
	15	46,3	38,7		50	1115	
	20	43,6	36,4		52,5	1131	
BARYSHNIKOV [35]	40	40	20		20	1150	R.X - Goutte à moitié immergée
KHLYNOV [30]	0	54,5	45,5		45	1420	Goutte de laitier maintenue sur large goutte métallique par support Al ₂ O ₃ ou SiO ₂
	30	40	30		25	1220	
	40	40	20		24	1220	
	60	27	13		7	1190	
SABUROV [50]	0	40	60	1650		1300	R.X - Goutte immergée
DERYABIN [51]	40	40	20	1530		1200	Poids de la goutte
FENZKE [52]	0	48,3	51,7	1600	64	1176	Goutte posée, non maintenue
	46,3	46,9	6,8		50	1071	
	54,27	13,07	32,66		42	1013	
	64,41	13,74	21,85		38	1053	
	40,1	24,41	35,49		52	1065	
	62,64	25,40	9,96		40	1022	
OOI [34]	40	40	20	1620		1144 ± 83	R.X - Goutte immergée
MUKAI [40]	0	50	50	1570	48,5	1253	Goutte posée, non maintenue
	5	47,5	47,5		44,5-47,2	1165-1232	
	10	45	45		46,7-43,7	1221-1209	
	15	42,5	42,5		43,7-42,9	1165-1214	
	30	35	35		34,4-35,9	1153-1151	
	45	55	0	1600		~ 1170	Goutte posée, maintenue avec fil de platine
	50	50	0			~ 1135	
	55	45	0			~ 1120	
	65	35	0			~ 1120	

TABLEAU V

VALEURS DE TENSION INTERFACIALE POUR DES LAITIERS
DU SYSTEME CaO-Al₂O₃-SiO₂ EN CONTACT AVEC DU FER-CARBONE
(D'après la littérature)

Auteurs	% C	γ_m	SiO ₂ %	CaO %	Al ₂ O ₃ %	FeO %	T°C	α degrés	γ_{mL} mJ.m ⁻²	Méthodes
ADACHI [21]	4,3	1200	55 50 45	45 50 55	0 0 0		1570	42 48 54	950 970 990	Méthode de la goutte posée non maintenue
ADACHI [39]	0,12		0 0 0	45 50 55	55 50 45		1540	$\theta \sim 78$ $\theta \sim 75$ $\theta \sim 73$	~ 1310 ~ 1260	- idem -
MUKAI [40]	0 0,68 1,13 2,4	1572 1600 1659 1605	0	50	50		1570	48,5 45,8 38,2 43,8	1253 1246 1228 1238	- idem -
BARYSNIKOV [35]	0 1 2 3 4,5	1590 1640 1610 1605 1625	40	40	20	0,24 0,20 0,18 0,17 0,14	1550	20 39 48 50,5 52	1150 1300 1345 1355 1385	Goutte de métal à demi-immergée observée par R.X
OGINO [41]	4,3	1640	37,6	46,3	16,1	0,02 0,06 0,085 0,11 0,20	1450	56,47 72,51 68,43 62,56 60,22	1446 1565 1532 1483 1459	Méthode de la goutte posée non maintenue, temps d'observation ~ 10 s
	4,3		46,8	35,7	17,5	0,02 0,05 0,08 0,13 0,20		45,02 54,33 63,38 52,26 51,21	1367 1439 1497 1414 1407	- idem -

Composition de l'alliage % C en poids	Composition du laitier (% en poids)							Angle visible initial α_1	Angle visible α à l'équilibre	Angle de contact θ à l'équilibre	Tension interfaciale γ_{ML} $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Travail d'adhésion W_a $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Coef. étalement E $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
	Avant manipulation			Après manipulation									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO						
0,19	0	49,8	50,2	0	49,8	50,2		39	40,2	60,4	1253	1103	- 235
0,31	0	49,8	50,2	0	49,8	50,2		44	41,3	61,8	1263	1092	- 246
0,30	5,5	49,3	45,2	4,5	49,8	45,7		42	41,2	60,8	1267	1056	- 234
0,30	9,8	45,3	45,0	9,1	45,6	45,3		40	40	58,5	1258	1033	- 211
0,29	20,0	40,2	39,8	16,8	41,8	41,4		36,4	36,4	50,8	1225	1004	- 164
0,28	35,5	34,5	30,0	29,3	37,7	31,6	1,4	25	29,6	42,6	1162	960	- 100
0,26	39,6	30,9	29,5	27,7	34,0	36,9	1,4	19	25,5	36,8	1148	973	- 73
0,28	42,6	57,4	0	39,0	57,5	2,5	1	33,5	33,2	50,4	1097	1036	- 146
0,23	50,3	49,7	0	40,4	53,9	5	0,7	22,5	30,2	44,7	1098	981	- 109
0,19	41,4	38,7	19,9	34,7	40,7	23,5	1,1	25,5	28,5	42,2	1112	1005	- 99
1,02	0	49,8	50,2	0	49,4	50,6		46,5	43,6	64,8	1278	1087	- 251
0,98	5,5	49,3	45,2	4	49,4	50,6		44,4	42,4	62,5	1272	1049	- 247
1,02	9,8	45,3	45	3,1	44,7	52,2		46	45,6	66,6	1304	1023	- 283
0,92	20,0	40,2	39,8	14,8	40,5	44,0	0,7	44	42,4	60,8	1259	967	- 221
0,89	50,3	49,7	0	33,2	53,3	12,6	0,9	29	35,4	51,2	1162	945	- 145
0,97	41,4	38,7	19,9	30,7	42,0	26	1,3	27	35	50,7	1168	960	- 144
2,28	0	50	50	0	49,4	50,6		45,5	42	63,1	1246	1082	- 256
2,28	0	50	50	0	49,4	50,6		48	47,7	69,9	1307	1021	- 317
2,05	5,5	49,3	45,2	2,0	48,5	48,5	0,9	47	42,2	62,9	1251	1065	- 251
2,23	9,8	45,3	45,0	4,0	42,4	53	0,5	53	48	69,5	1312	989	- 307
2,06	20,0	40,2	39,8	11	40,4	48,3	0,3	45	45	64,7	1282	969	- 255
1,94**	20,0	40,2	39,8	19,8	40,4	39,6	0,2	38	39,5	56,8	1246	978	- 190
1,96	50,3	49,7	0	35,6	55,8	6,3	1,3	50	46	67,9	1277	1029	- 295
1,98	41,4	38,7	19,9	37,8	39,6	21,5	0,9	41	44,8	63,2	1233	880	- 224
1,91	41,4	38,7	19,9	37,8	39,6	21,6	0,9	41	44,8	63,7	1200	878	- 226
1,89**	42,6	57,4	0	43,0	56,0	1	0	45	45	64,7	1225	925	- 243
1,85**	42,6	57,4	0	43,0	56,0	1	0	46	46	65,9	1234	916	- 252
1,98**	41,1	48,8	10,1	41,5	48,0	10,2	0,3	45	43,5	61,6	1225	894	- 212
1,9 **	41,4	38,7	19,9	41,5	39,3	19,1	<0,1	45	46	64,6	1247	871	- 233
3,10	0	50	50	0	49,6	50,4		53,6	47	69,3	1287	1028	- 310
3,10	5,5	49,3	45,2	1,3	48,5	48,5	1,7	50	46	67,9	1277	1029	- 295
3,07	9,8	45,3	45	4,3	44,3	50,7	0,7	47	46	67,3	1279	1007	- 285
3,07	20,0	40,2	39,8	7,8	41,8	49,7	0,7	46	48,8	70	1306	954	- 304
2,82**	9,8	45,3	45	11,3	44,6	44,1	<0,1	43,8	42,8	62,3	1261	1000	- 235
2,74**	20,0	40,2	39,8					46	46	64,9	1299	920	- 248
2,73**	41,1	48,8	10,1	41,5	47,5	10,8	0,2	44,5	44,5	63	1223	884	- 222
2,92**	36,7	51,3	12	37,6	50,1	12,3	0	59	51,8	71,6	1283	819	- 287
4,30	0	49,8	50,2	0	50,2	49,8		62	48	70,8	1284	1016	- 322
4,17	5,5	49,3	45,2	3,9	49,4	46	0,8	49	45,2	66,7	1256	1018	- 280
4,35	9,8	45,3	45	6,6	42,6	50	0,8	52	47	68,4	1273	980	- 290
4,42	20	40,2	39,8	6,7	41,5	51,7	0,1	51	46,7	71,9	1298	986	- 284
4,26	20	40,2	39,8	13,4					49,1	69,7	1291	910	- 290
3,7 *	9,8	45,2	45	11,3	43,1	45,3	0,3	48	44,5	64,5	1267	982	- 254
4,02**	20	40,2	39,8	19,8	40,5	39,7	0	50	48	67,3	1315	901	- 267
3,8 **	41,1	48,8	10,1	41,8	47,9	9,8	0,5	50,5	50,5	70,3	1262	830	- 276

* alliage à l'équilibre sous atmosphère de CO ($p_{CO} = 1 \text{ atm}$).

** angle visible immédiatement après contact laitier - alliage.

TABLEAU VI

Influence de la composition du laitier sur les propriétés de surface d'un laitier Al₂O₃ - CaO - SiO₂ en contact avec du fer-carbone liquide

TABLEAU VII

VALEURS DE LA TENSION INTERFACIALE, DU TRAVAIL D'ADHESION
 DU COEFFICIENT D'ETALEMENT ET DE L'ANGLE DE RACCORDEMENT
 POUR DES LAITIERS CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO
 DE BASICITE (CaO + MgO)/SiO₂ ~ 1,35
 EN CONTACT AVEC DU FER-CARBONE (~ 3 % C) à T = 1480°C

Composition de l'alliage		Composition du laitier (% en poids) après manipulation					Angle visible α°	Angle de contact θ°	Tension interfaciale (mJ.m ⁻²) γ _{ml}	Travail d'adhésion (mJ.m ⁻²) W _a	Coeff. étalement (mJ.m ⁻²) E
		% C en pds	% Si ajouté	MgO	SiO ₂	CaO					
2,92	1,63	0	37,6	50,1	12,3	0	51,8	71,6	1283	819	- 287
2,95	1,92	2,7	37	46,6	13,3	0,4	51,2	69,8	1268	834	- 272
3,08	1,92	5,5	37	43,4	13,8	0,3	50,5	70,1	1271	831	- 275
3,08	1,76	9,5	36,9	41,2	12,4	0	53,1	73,1	1295	807	- 299
3,08	1,76	10,1	36,6	40,4	12,9	0	53,2	73,2	1296	806	- 300

TABLEAU VIII

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU LAITIER
SUR LES PROPRIETES DE SURFACE D'UN LAITIER CaO-Al₂O₃-SiO₂
EN CONTACT AVEC DU FER-SOUFRE LIQUIDE

Composition de l'alliage après manip.		Composition du laitier (% en poids) après manipulation					Angle visible α°	Angle de contact θ°	Tension interfaciale $\gamma_{m\ell}$ mJ.m ⁻²	Travail d'adhésion W_a mJ.m ⁻²	Coeff. étalement E mJ.m ⁻²
S ppm	O ppm	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	S					
40	40		49,4	50,6			38,6	58	1241	1118	- 220
130	77	1,2	49,2	47,8	1,8		34,2	55,2	1037	1140	- 184
191	116	2,2	46,6	48,5	2,7	0,021	35	57,5	976	1108	- 192
410	63	0,9	49,7	48,4	1,0		42,8	71,8	930	1034	- 294
475	124	1,9	48,1	47,5	2,4	0,16	42	71,4	900	1035	- 285
830	55		48,1	46,8	5,1***		43	75,9	838	1022	- 314
1950	76		*				44,6	82	766	977	- 349
45	70	33,1	33,7	33,2			24,8	35,9	1125	957	- 69
108	31	32,6	33,7	31,6	2,1	0,044	26	37,4	1100	922	- 72
300	30	36,8	30,1	31,2	1,9	0,084	41,8	60,4	1042	818	- 182
550	47	32,6	36,2	29,6	1,6		50,3	73,8	1001	769	- 271
730	33	36,9	30,7	30,4	2,0	0,065	54,7	79	993	701	- 299
1850	43	34,9	30,8	32,3	1,9	0,032	57,9	85,7	924	673	- 345
3050	18	39,5	29,3	29,7	1,4	0,072	62,3	92,2	877	607	- 381
7000	36	39	31,6	27,4	1,9	0,092	59,5	93,4	763	615	- 373
91	42	45,4	27,5	24	3,1	0,007	24,5	34,8	1109	891	- 61
97	40	53,5	22,4	20	4,1	< 0,005	19,5	27	1120	845	- 35
295	24	51,3	22,6	22,4	3,6	0,005	35,5	50	1033	773	- 115
790	46	55,3	21,1	20,3	3,3	0,005	48,4	67,8	969	662	- 200
2630	29	50,9	21,0	24,5	3,6	0,015	54,8	80,2	849	621	- 271
4900	28	53,9	21,6	21,1	3,4	0,031	57,2	85,5	772	580	- 292
6050	36	54,4	21,1	21,0	3,4	0,038	58,6	87,7	762	564	- 304

** goutte partie de son ancrage

*** sous $p_{CO} = 1 \text{ atm.}$

TABLEAU IX

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU LAITIER
 SUR LES PROPRIETES DE SURFACE D'UN LAITIER CaO-Al₂O₃-SiO₂
 EN CONTACT AVEC DU FER-OXYGENE-SOUFRE : TENEUR EN OXYGENE $\sim 0,016 \pm 0,003 \%$

Composition de l'alliage après manipulation		Composition du laitier (% en poids) après manipulation					Angle visible α°	Angle de contact θ°	Tension interfaciale γ_{ml} mJ.m ⁻²	Travail d'adhésion W_a mJ.m ⁻²	Coeff. étalement E mJ.m ⁻²
S ppm	O ppm	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	S					
205	210	18,8	38,0	39,6	3,6	0,013	36	54,7	1036	967	- 163
325	120	19,4	39,1	38,5	3,0	0,026	44	67,0	1014	900	- 240
335	155	19,0	38,7	39,9	2,4	0,040	41	63,4	982	926	- 214
430	180	20,1	38,7	38,0	3,2	0,009	44	67,9	969	888	- 242
150	130	32,7	31,2	32,4	3,7	0,045	31	45,3	1080	932	- 108
180	135	35,4	29,4	30,9	4,3		35	50,3	1089	871	- 129
180	135	35,4	29,4	30,9	4,3		35,5	50,9	1092	868	- 132
260	160	36,5	29,5	29,1	4,9	0,005	32	47,6	996	897	- 113
310	185	34,5	30,2	30,6	4,7	0,030	37	55,0	993	869	- 151
450	175	36,6	29,4	29,1	4,8	0,005	38	57,1	942	842	- 158
455	165	33,4	31,5	30,6	4,5		43	64,1	972	822	- 202
750	170	35,6	29,0	28,3	7,1	0,01	35,5	55,7	845	864	- 146
810	195	*					41	63,7	875	836	- 194

* goutte partie de son ancrage, pas de dosage.

TABLEAU X

EVOLUTION DES COMPOSITIONS DE L'ALLIAGE ET DU LAITIER
METHODE PAR RAYONS X

	Composition du laitier (% en poids)				Composition de l'alliage Fe-O-S (% en poids)		Temps de maintien (mn)	γ_{ml} $mJ.m^{-2}$
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	S	O		
Avant manipulation	5,7	47,5	46,7	0	0,075	0,017	16	~ 1160
Après manipulation	5,5	43,2	51,3	≤ 0,1	0,012	0,004		
Avant manipulation	5,7	47,5	46,7	0	0,048	0,013	20	~ 1220
Après manipulation	5,9	40,9	53,1	≤ 0,1	0,007	0,005		

TABLEAU XI

EVOLUTION DE L'ANGLE VISIBLE AU COURS DU TEMPS
 POUR DES LAITIERS CaO-Al₂O₃-SiO₂ EN CONTACT AVEC DU Fe-O-S LIQUIDE
 (TENEUR EN OXYGENE SUPERIEURE A 0,02 % EN POIDS)

Composition de l'alliage après l'essai		Composition du laitier après l'essai (% en poids)					Angle visible initial α_i	Angle visible α^{***}	Angle de raccordement θ	Tension superf. du métal (estimée) γ_m mJ.m ⁻²	Tension interfaciale $\gamma_{m\ell}$ mJ.m ⁻²	Travail d'adhésion W_a mJ.m ⁻²	Coeff. étalement E mJ.m ⁻²
S ppm	O ppm	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	S							
350	235	0,6	47	46,8	5,5	0,066	36,5	31	65,5	1060	600	1120	- 80
190	275	0,6	46	46,2	7,2	0,020	38	29	60,5	1100	613	1147	- 79
340	345	0,3	46,6	46	7,1	0,062	23,5	(36)	76	990	599	1051	- 269
160	380	*					36	16	39,6	1050	454	1256	- 64
210	420	0,6	45,9	45,4	8,1	0,027	36	22	53,2	1020	477	1203	- 117
620	550	0,1	43,1	42	14,7	0,072	37	25	67,7	(900)	411	1149	- 171
625	590	*					41	25	67,7	(900)	411	1149	- 171
155	810	29,1	22,7	23,7	24,5	0,015	44	15	28	1095	603	1017	- 33

* goutte partie de son ancrage.

*** angle dmesuré après environ 25 mn de contact.

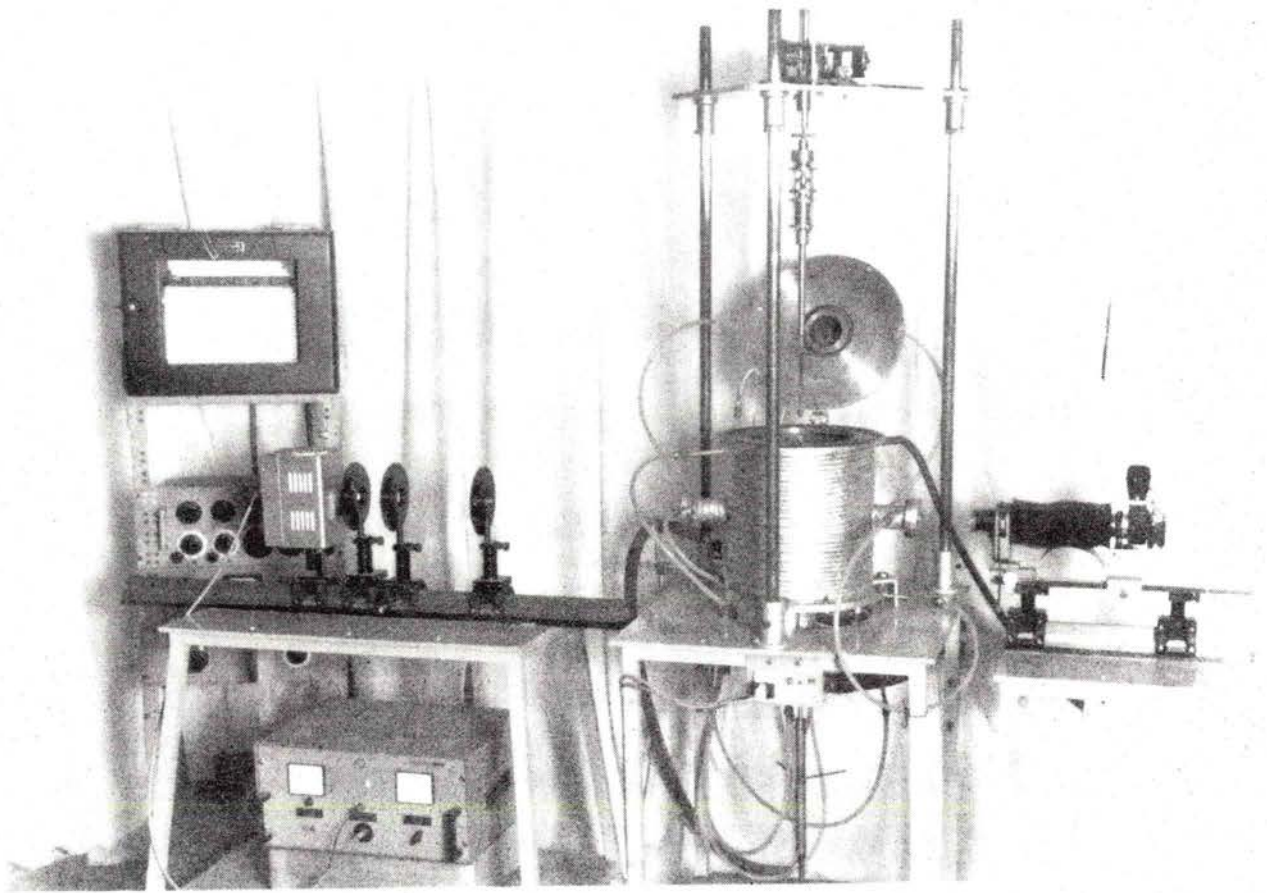


Fig .1 Photographie d'ensemble du dispositif expérimental .

Méthode de la goutte de laitier posée
sur la surface du métal liquide .

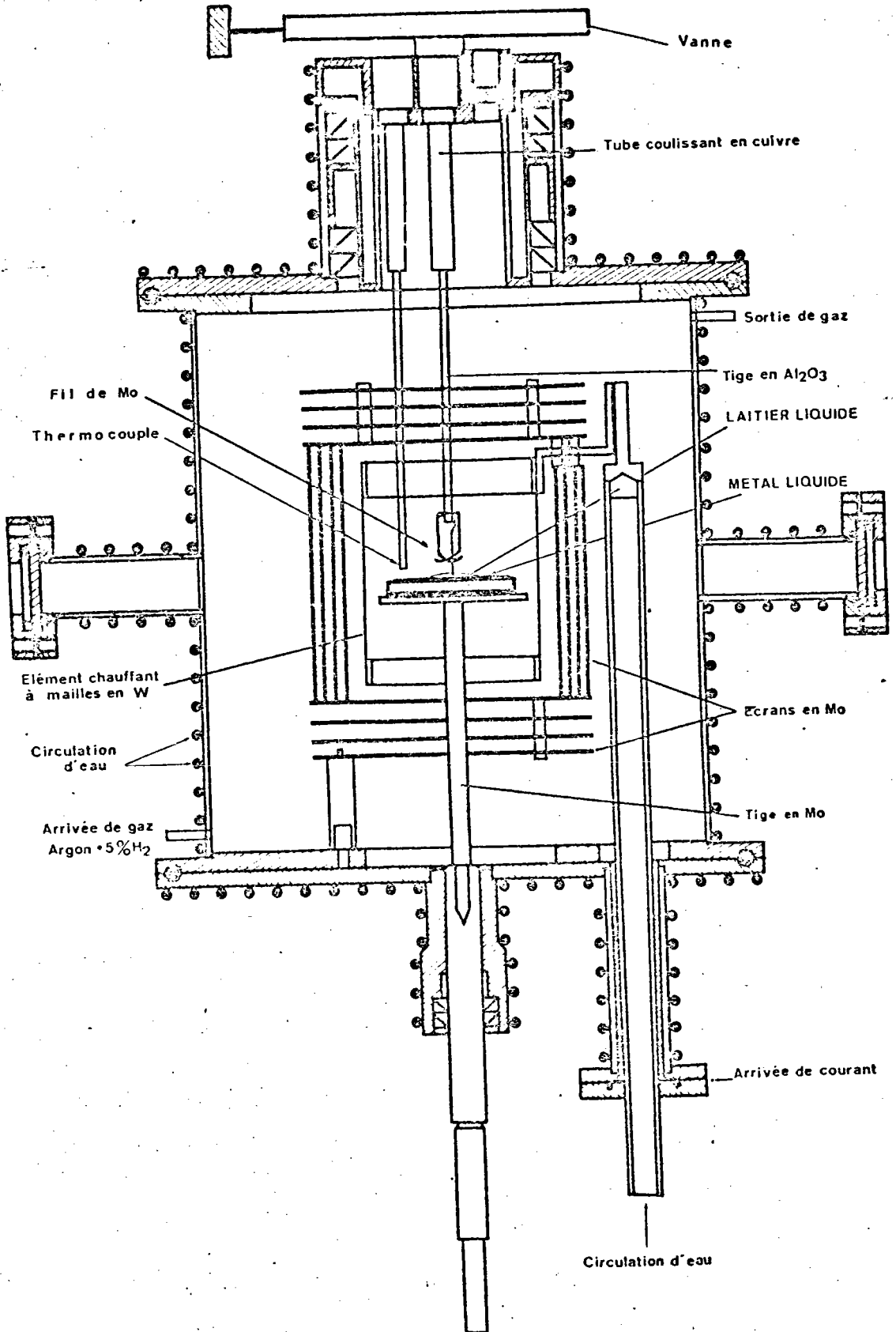
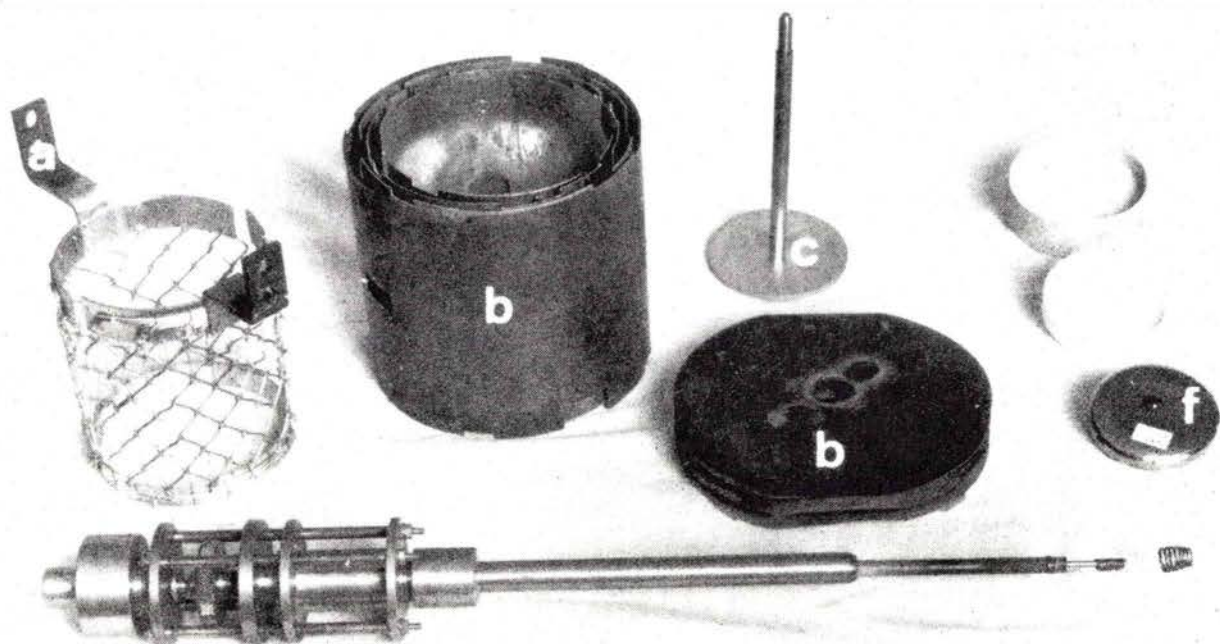


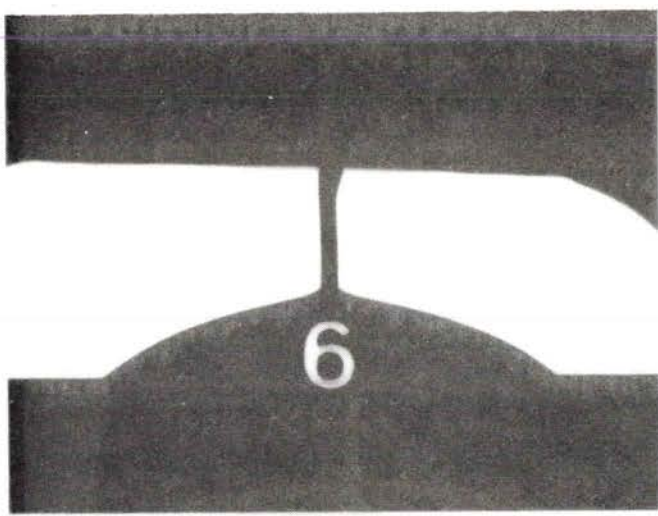
Fig.2 Schéma du four destiné à la détermination des grandeurs superficielles entre métal et laitier liquides.

(Méthode de la goutte de laitier déposée à la surface du métal liquide .)

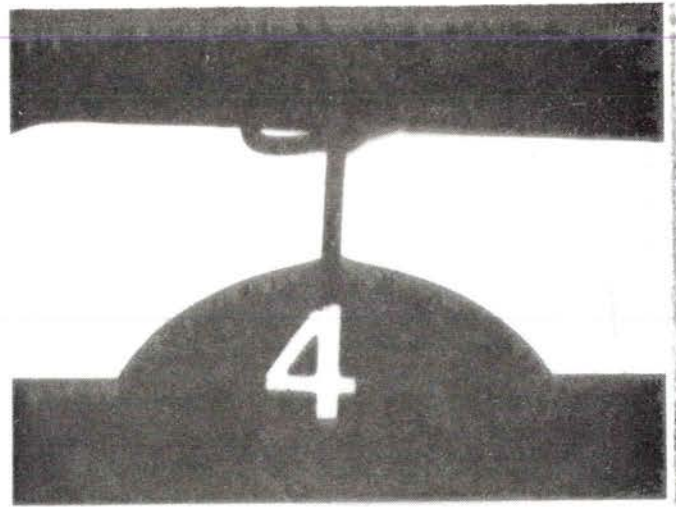


- a élément chauffant en mailles de tungstène .
- b écrans en molybdène ,
- c support du creuset ,
- d creuset de protection en alumine poreuse ,
- e creuset en alumine frittée ,
- f métal contenu dans le creuset ,
- g système coulissant pour descendre la goutte de laitier .

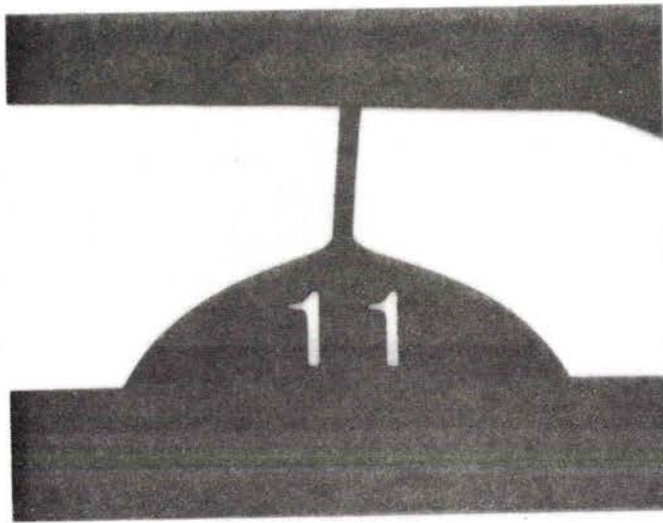
Fig. 3 Ensemble des éléments du four .



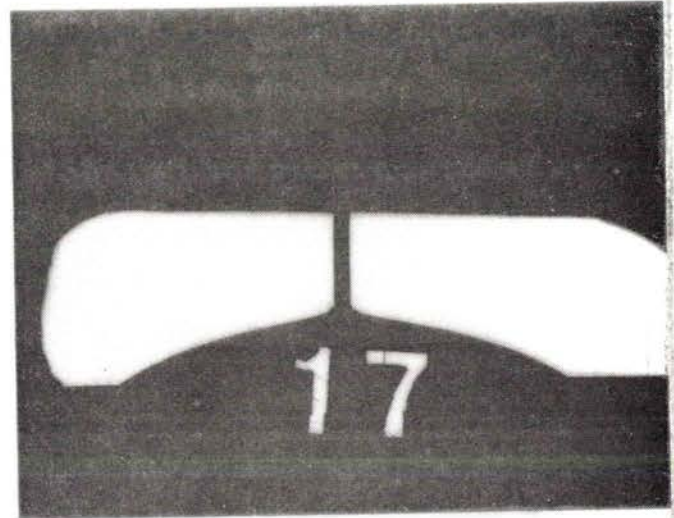
$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 - \frac{1}{3}\text{CaO} - \frac{1}{3}\text{SiO}_2$ sur Ni



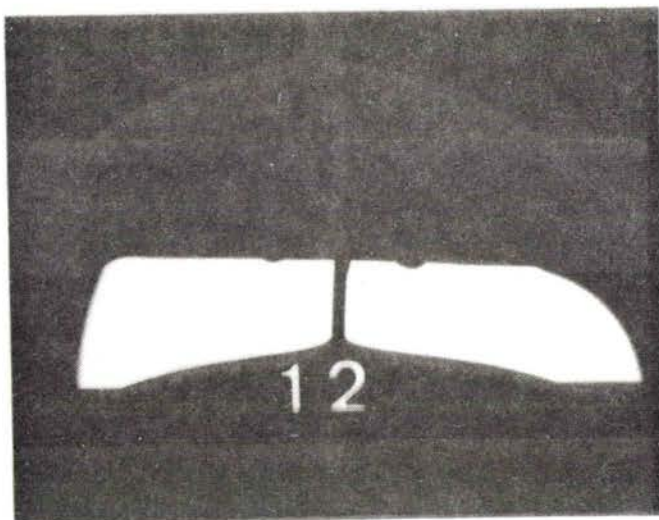
$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 - \frac{1}{3}\text{CaO} - \frac{1}{3}\text{SiO}_2$ sur Cu



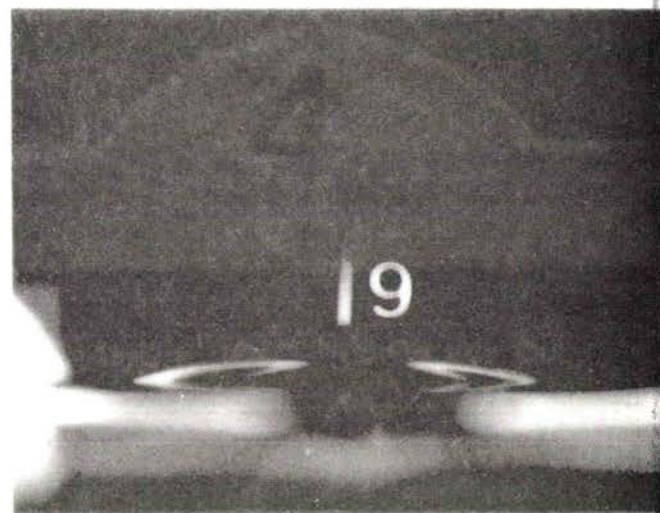
49% Al_2O_3 - 44% CaO - 7% MgO sur Co



50% Al_2O_3 50% CaO sur Fe

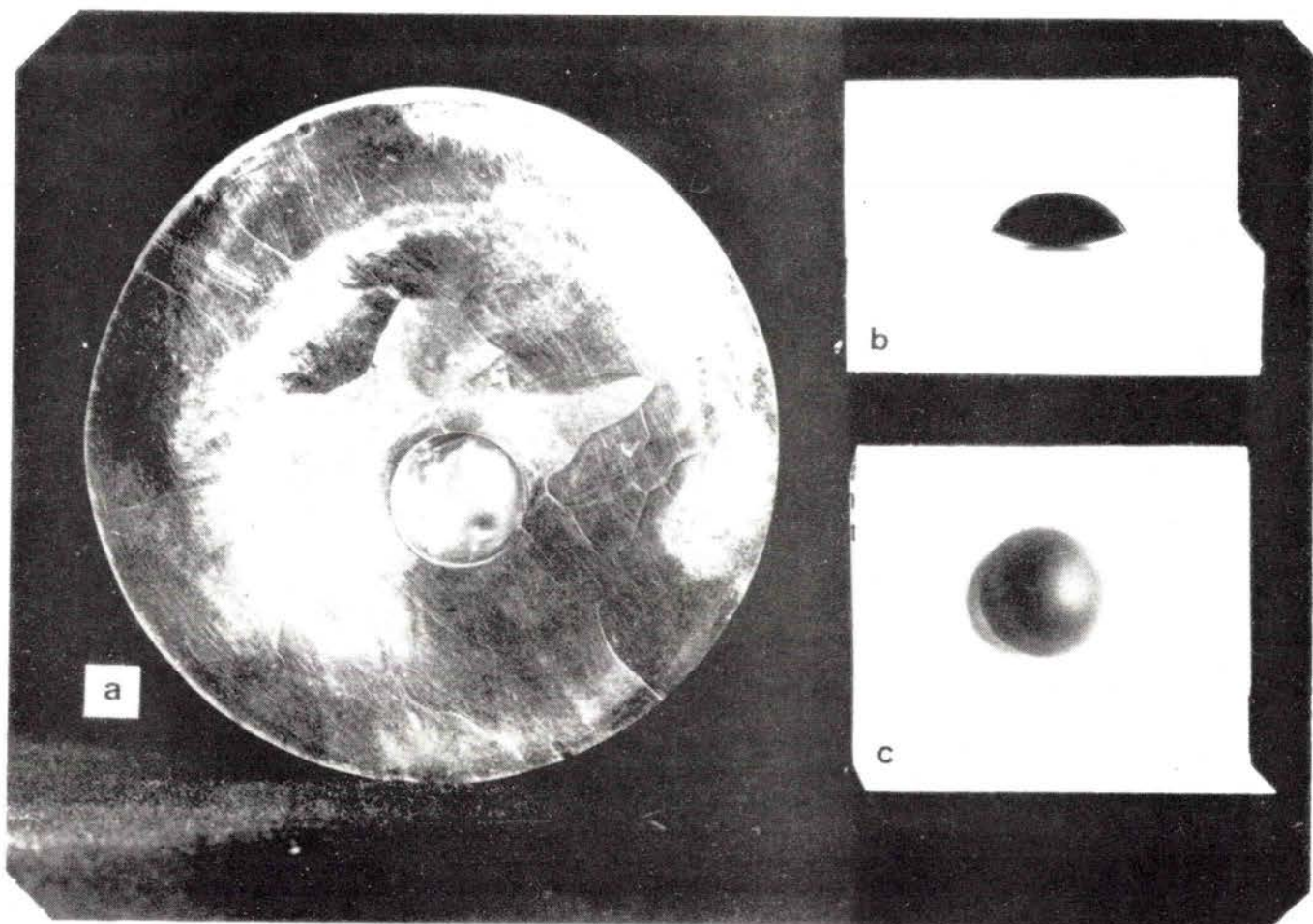


$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 - \frac{1}{3}\text{CaO} - \frac{1}{3}\text{SiO}_2$ sur Fe



$\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 - \frac{1}{3}\text{CaO} - \frac{1}{3}\text{SiO}_2$ sur Fe
sans éclairage

Fig. 4 Exemples de clichés photographiques de gouttes de laitier sur métal liquide.



- a. surface de Co solidifié avec l'empreinte de la goutte,
- b. profil de la goutte,
- c. vue de dessus de la goutte.

Fig. 5 Aspects d'une goutte de laitier solidifiée sur du cobalt

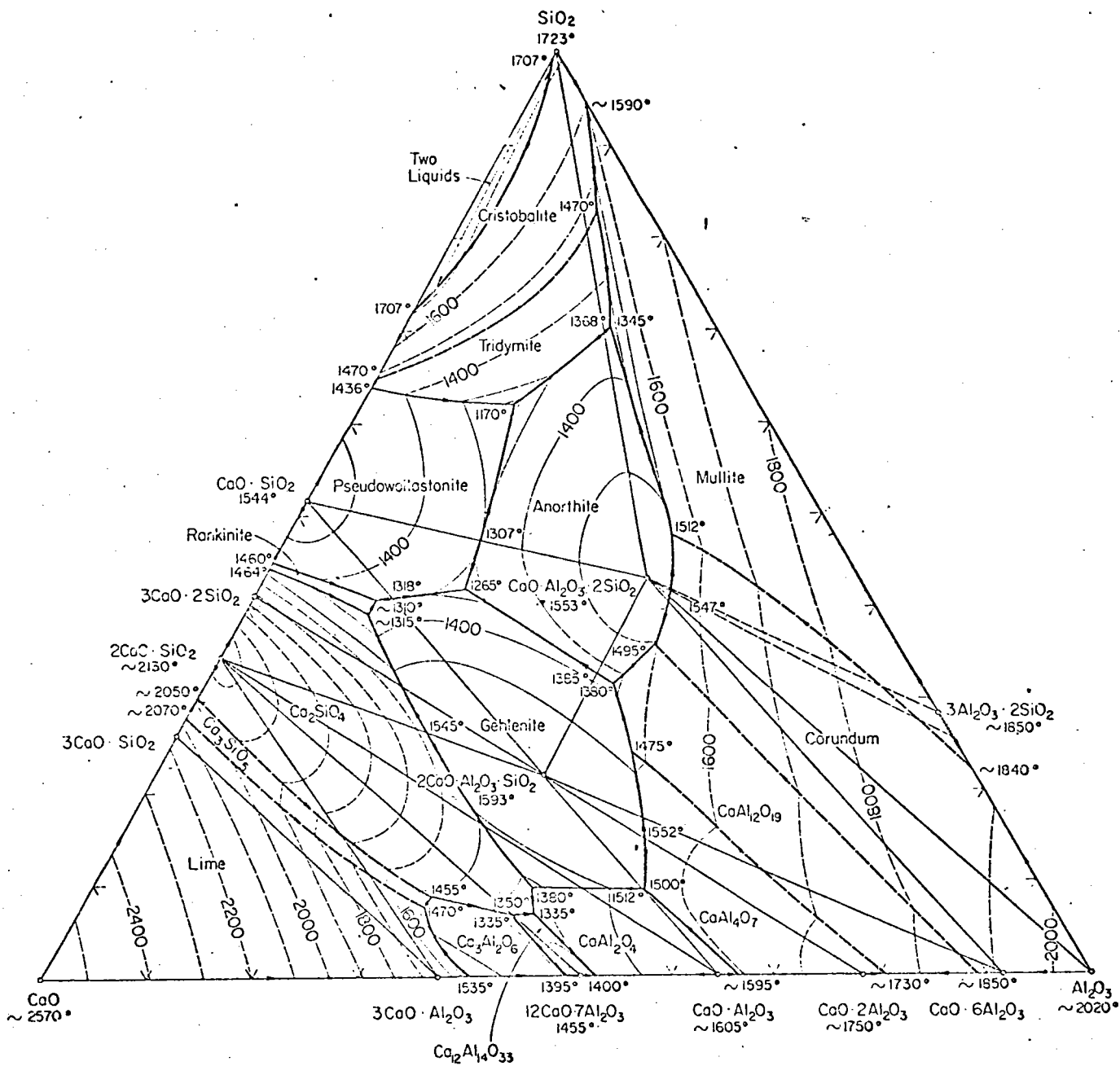
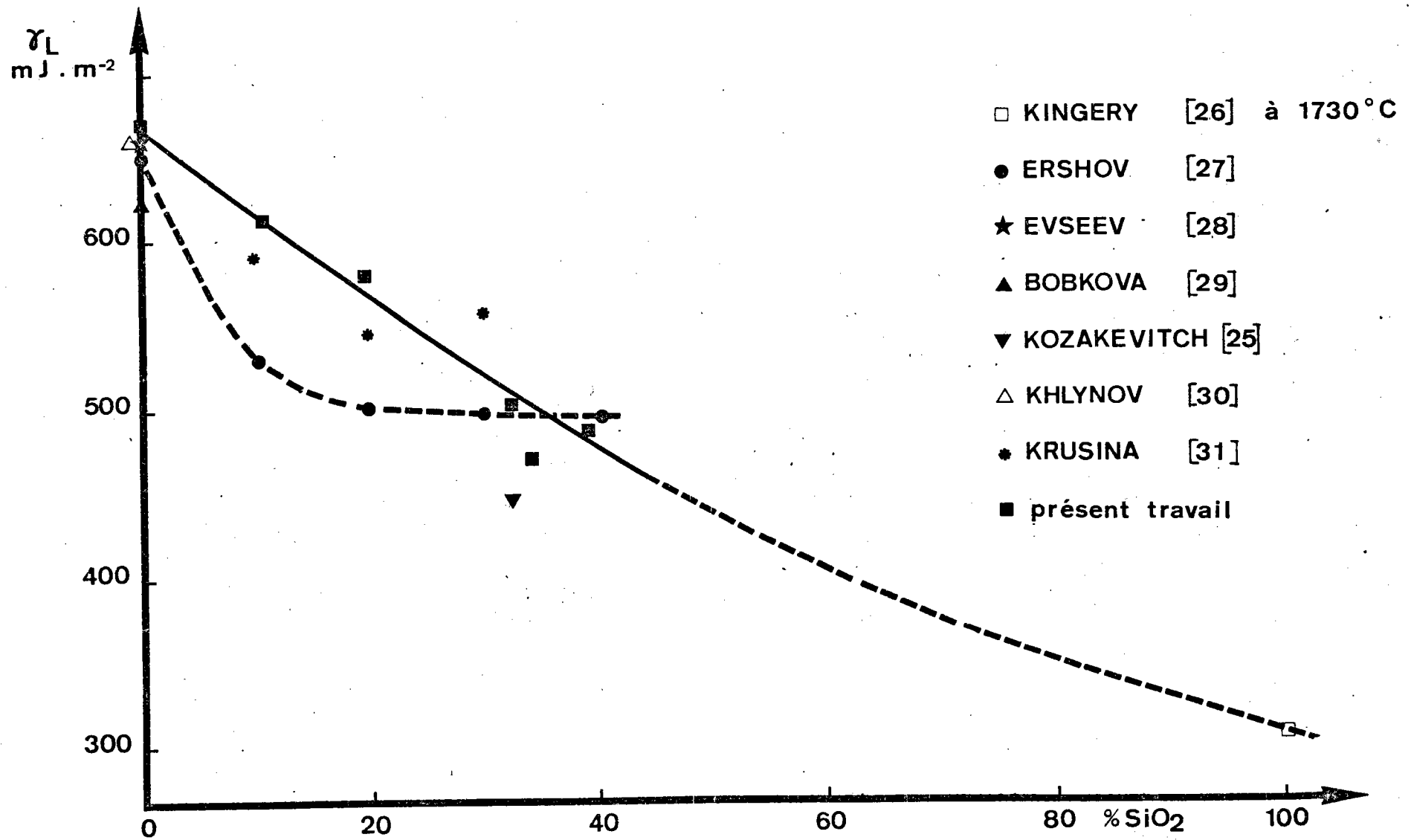


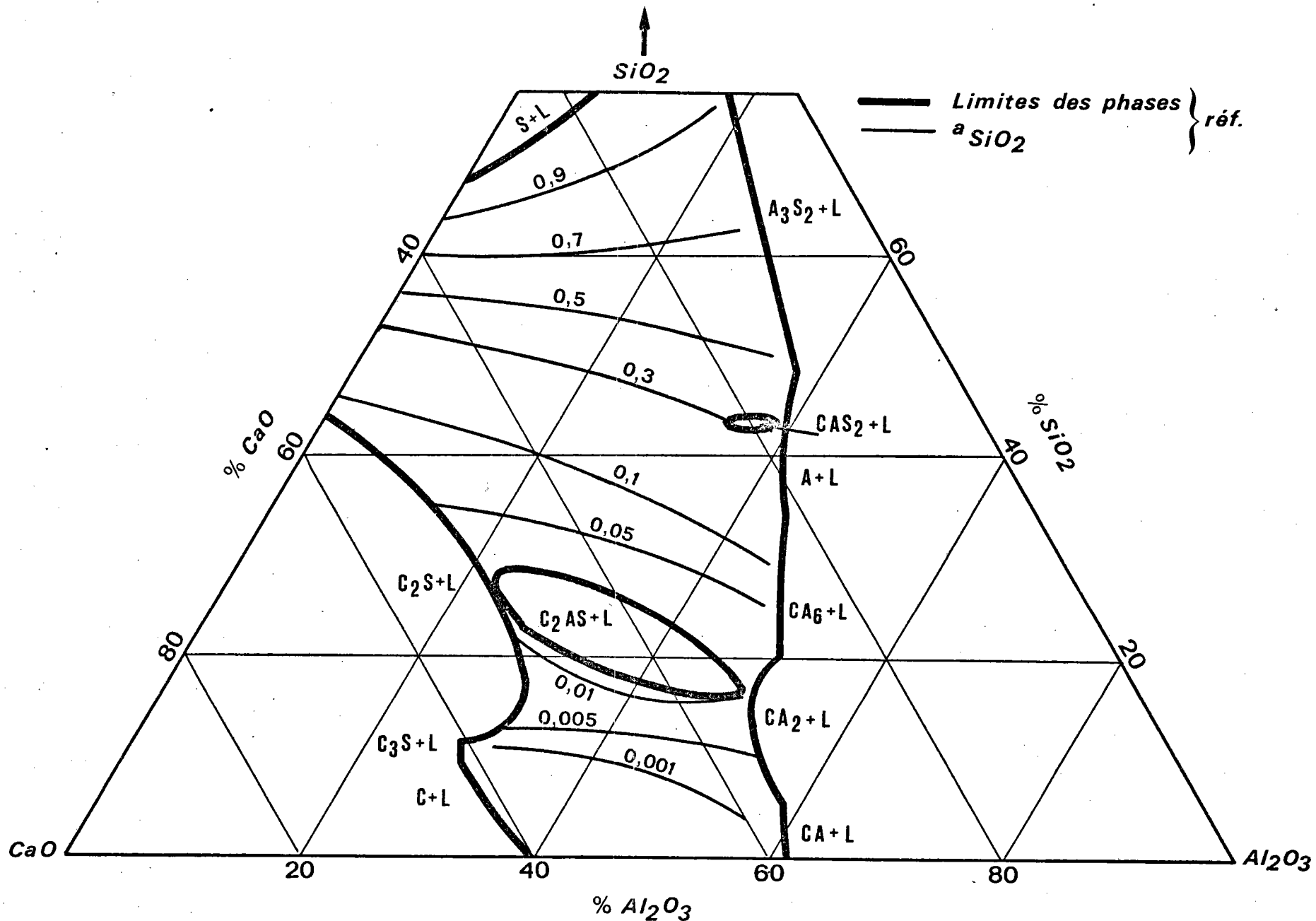
Figure 6

Diagramme de phases
Système CaO - Al₂O₃ - SiO₂
d'après E.F. OSBORN et A. MUAN



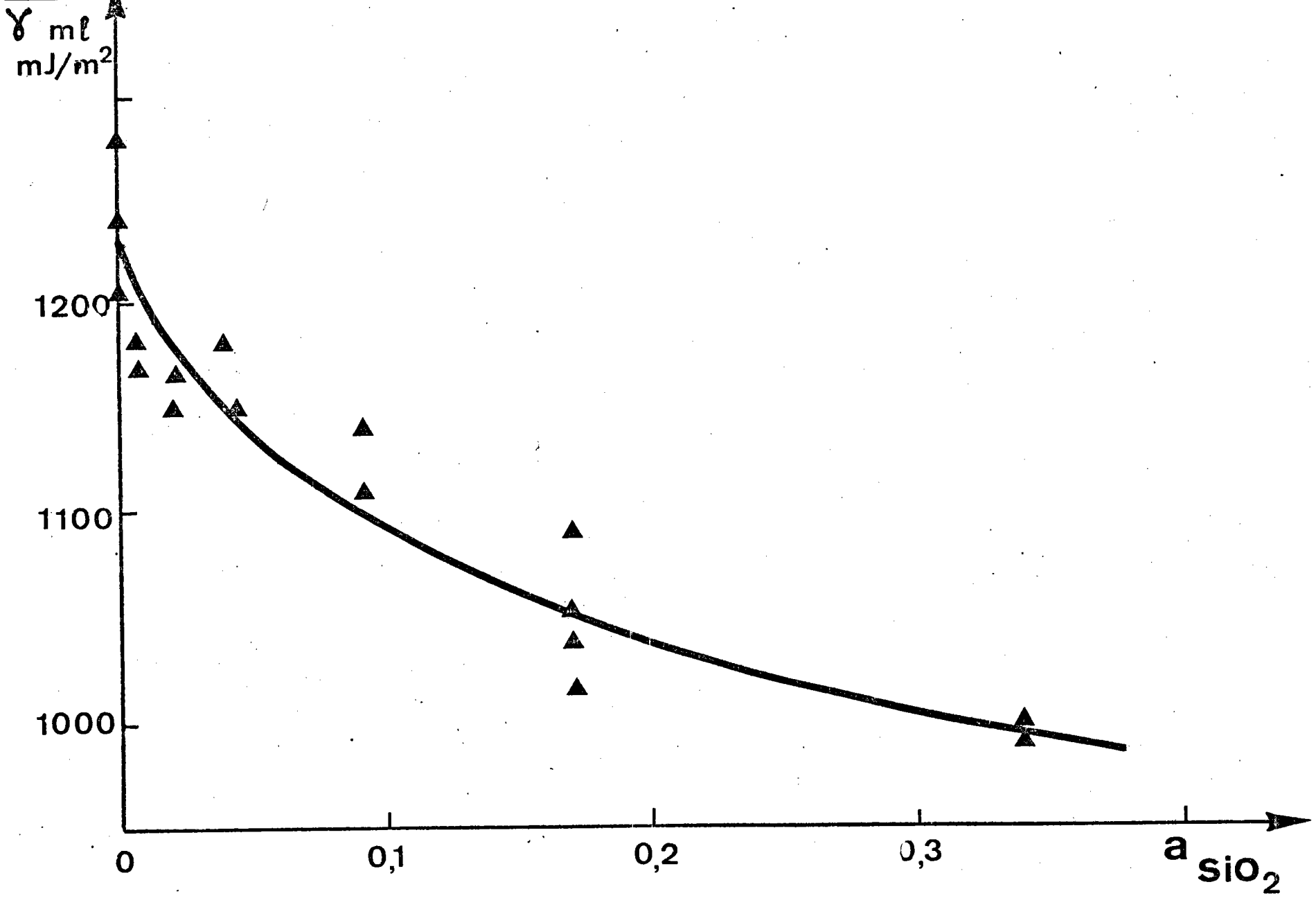
Influence de la silice sur la tension superficielle de laitiers ternaires Al₂O₃-CaO-SiO₂ à 1550°C (avec Al₂O₃/CaO~1).

Fig. 7

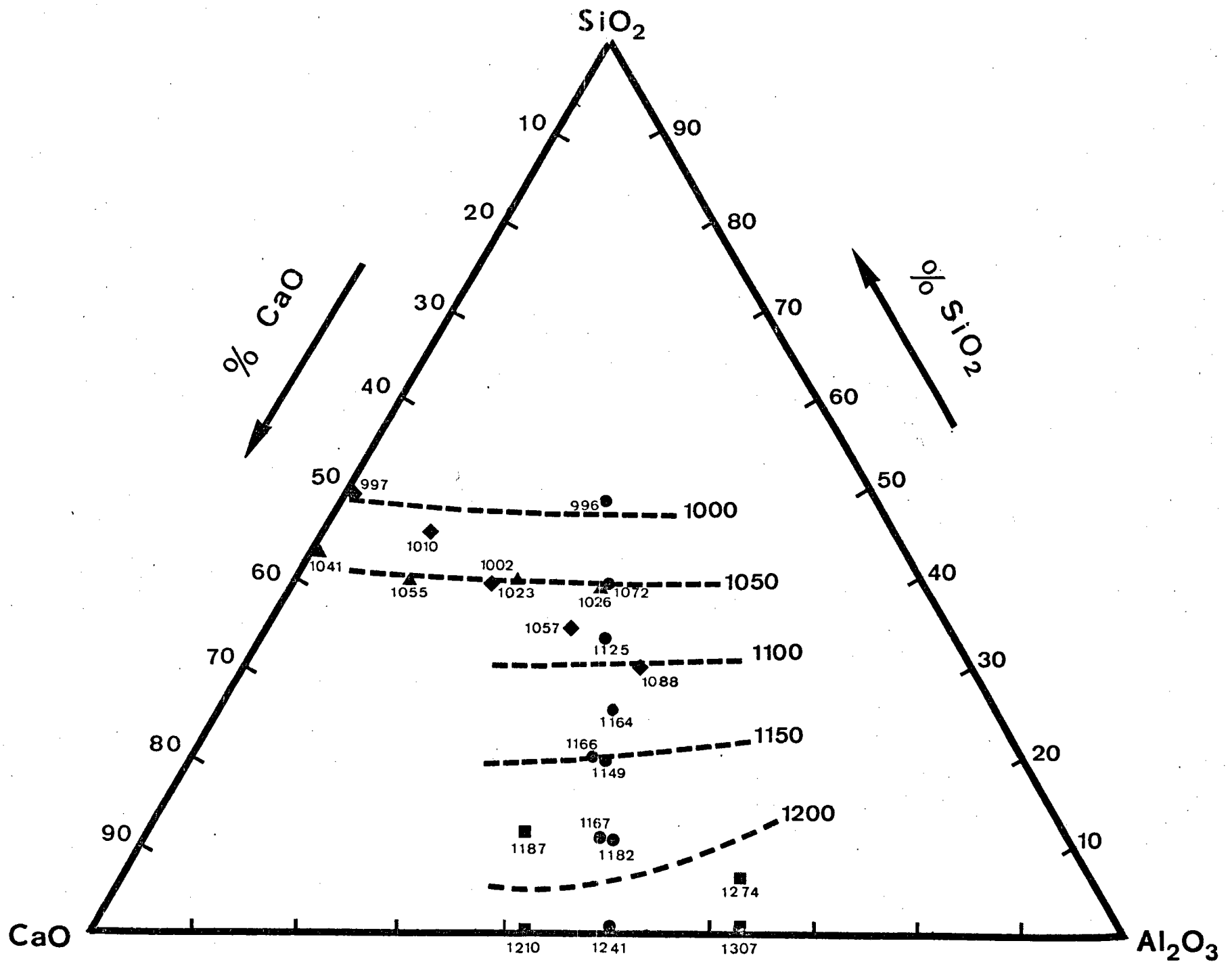


Système CaO - Al₂O₃ - SiO₂ à 1550 °C

Fig. 8



Tension interfaciale γ_{ml} fer-laitier liquides en fonction de l'activité de SiO_2 dans le laitier.



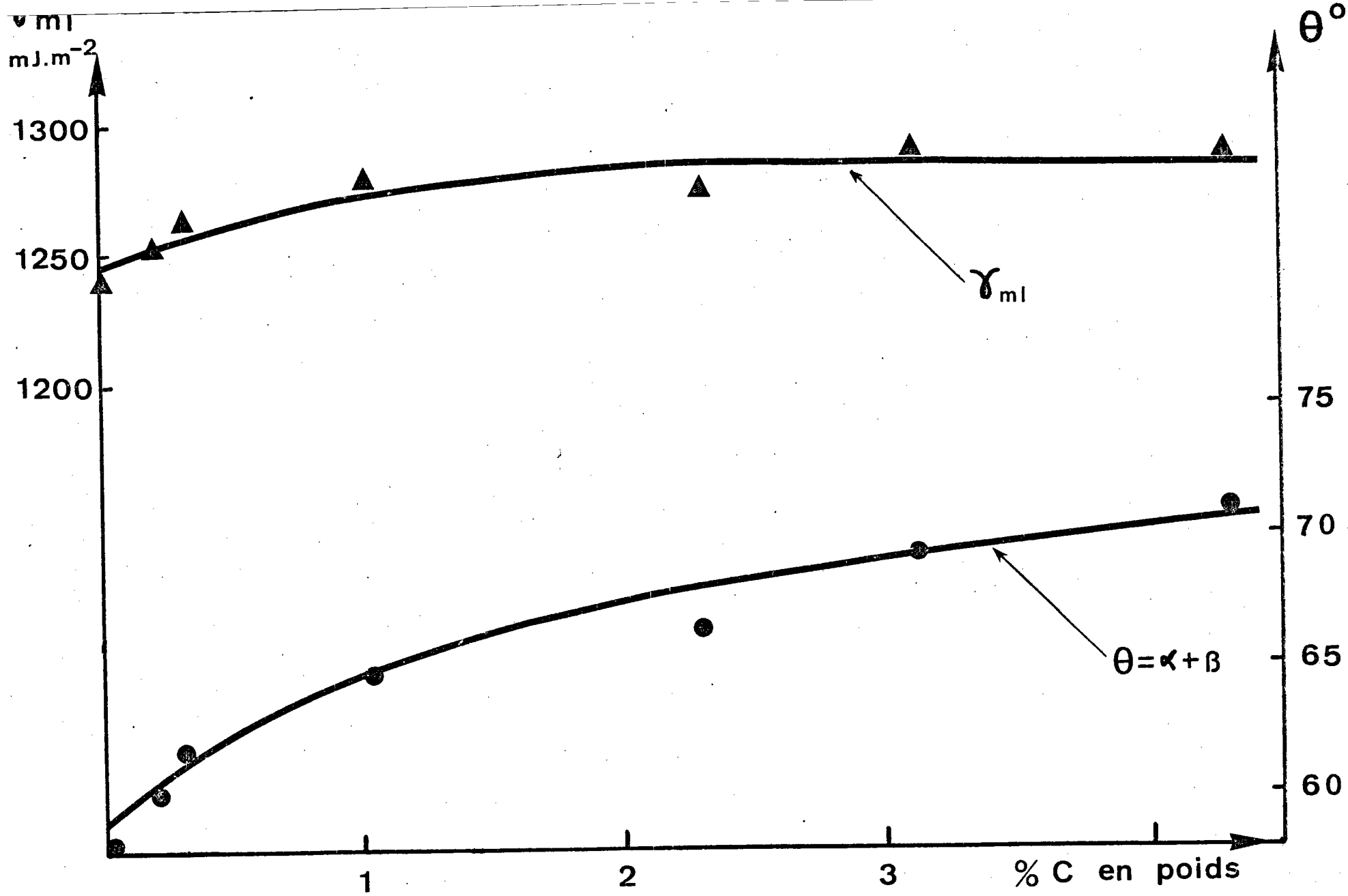
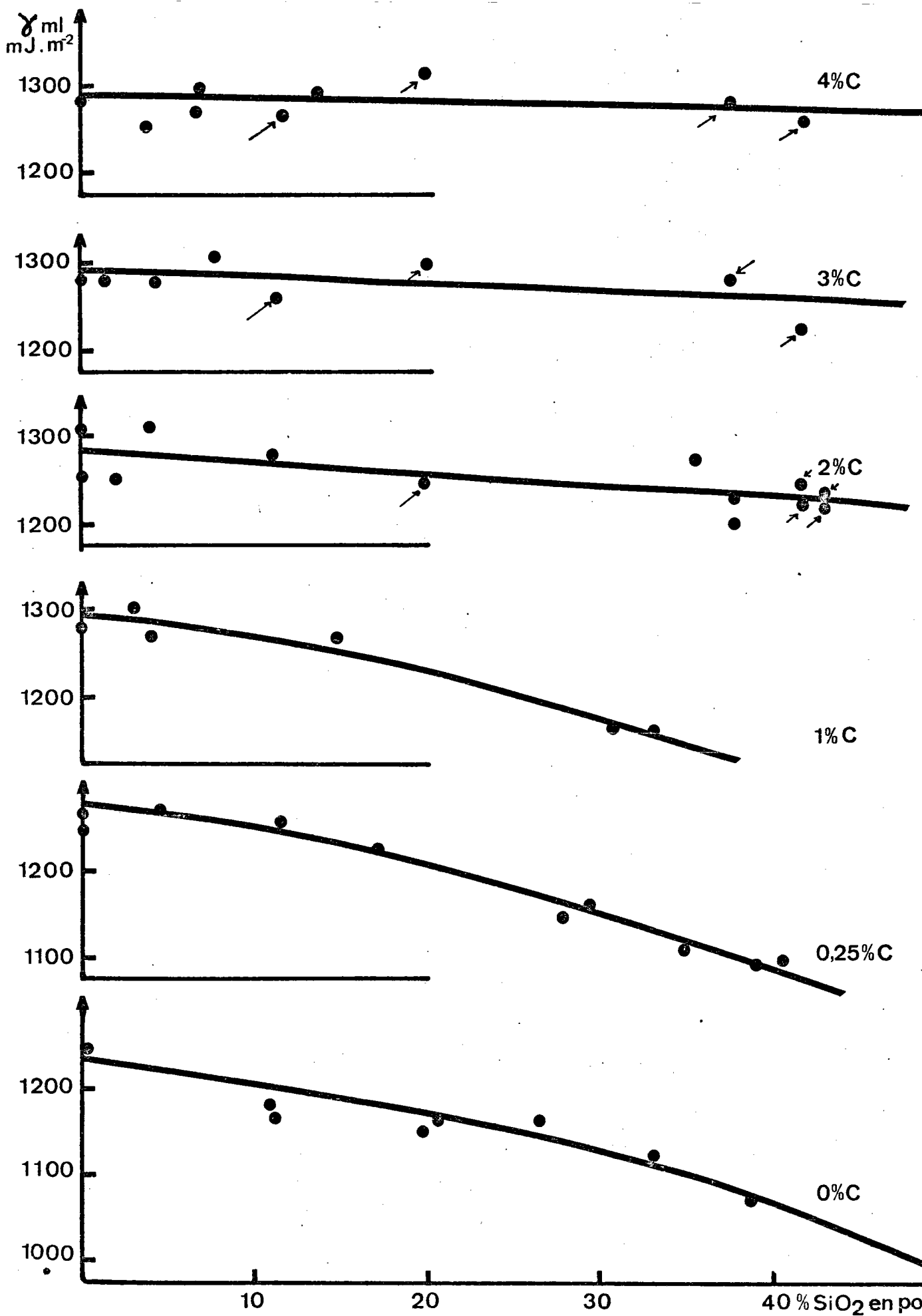


Fig.11 Propriétés interfaciales du système alliages Fe-C / laitier CaO (50%) - Al_2O_3 (50%) vers 1600°C .



Tension interfaciale γ_{ml} entre alliages Fe-C et laitiers $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

(les flèches indiquent les valeurs obtenues à l'équilibre sous une atmosphère de CO)

Fig.12

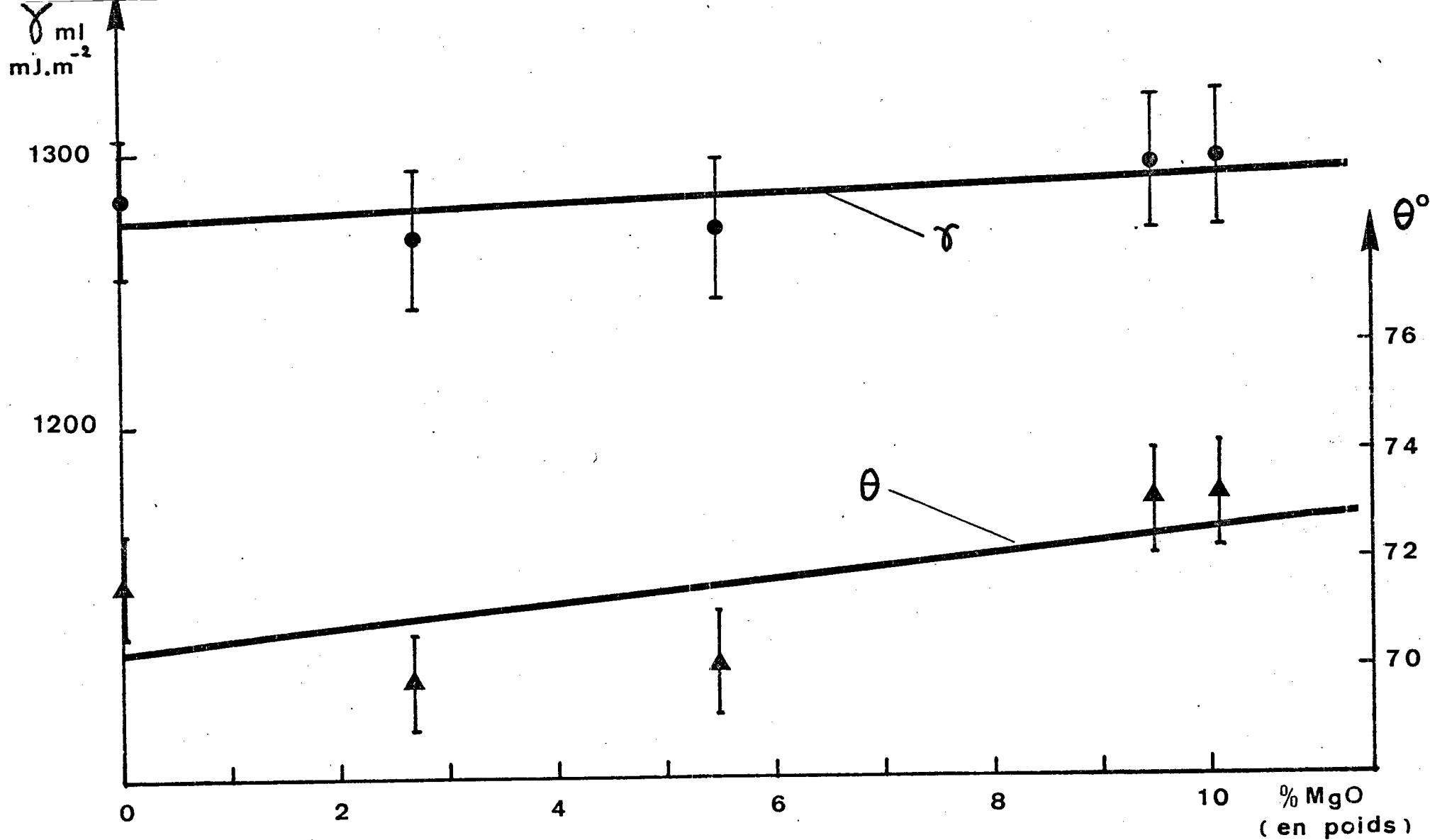


Fig. 13 Tension interfaciale γ ml et angle de raccordement θ pour des laitiers $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ de basicité constante au contact de fer-carbone (-3% C).

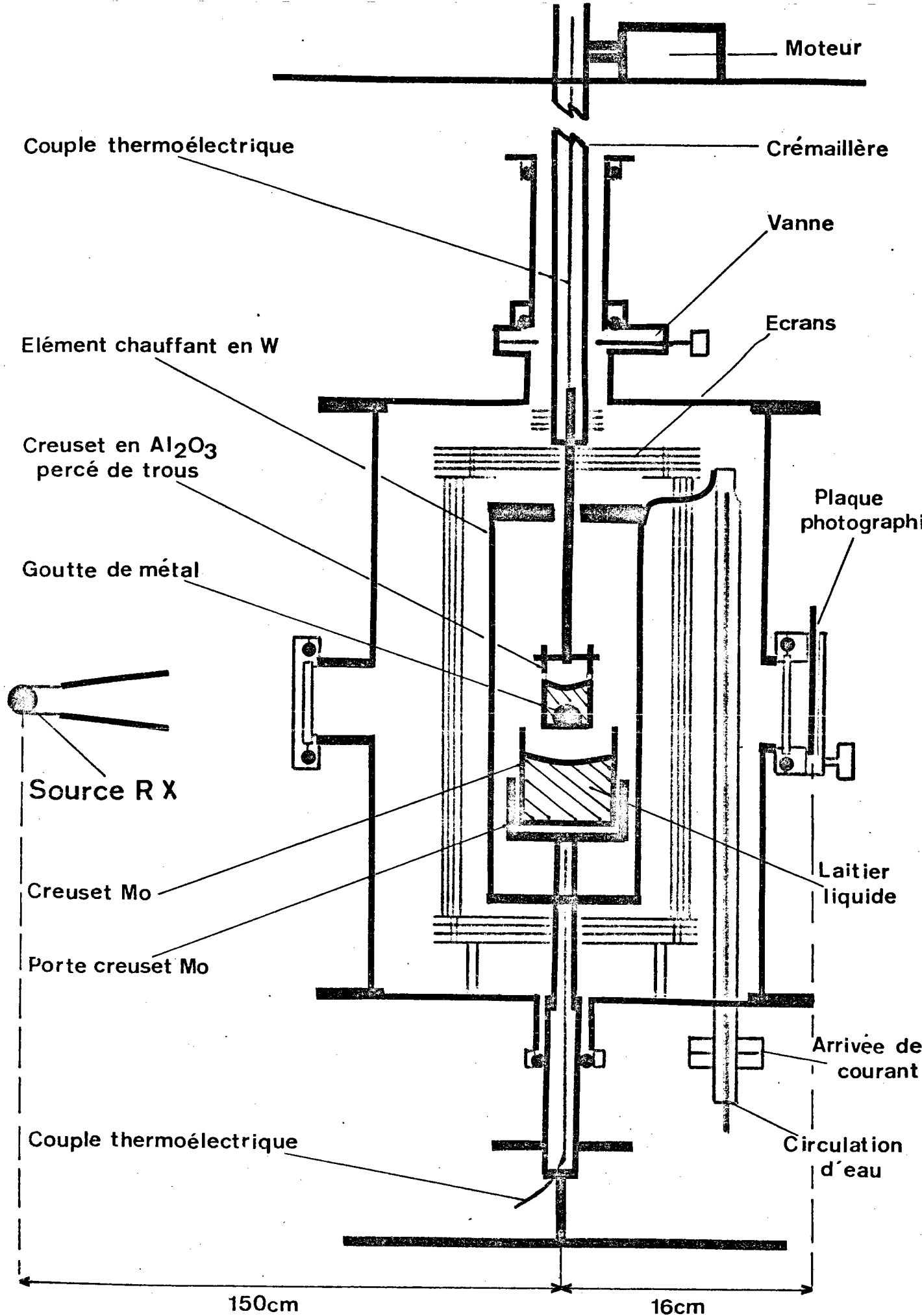


Fig. 14 Schéma général de l'appareil utilisant la méthode de la goutte de métal immergée dans le laitier.

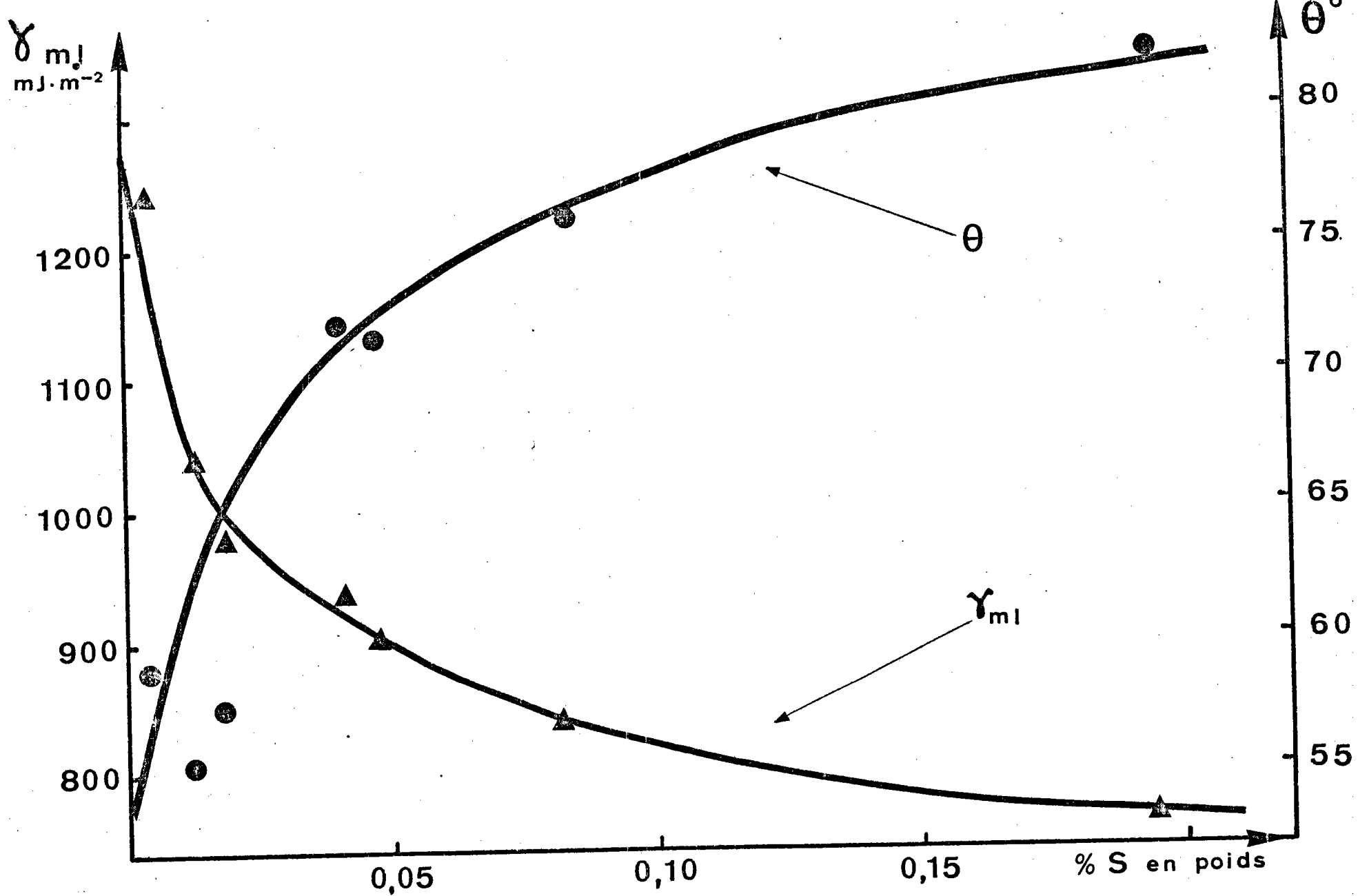
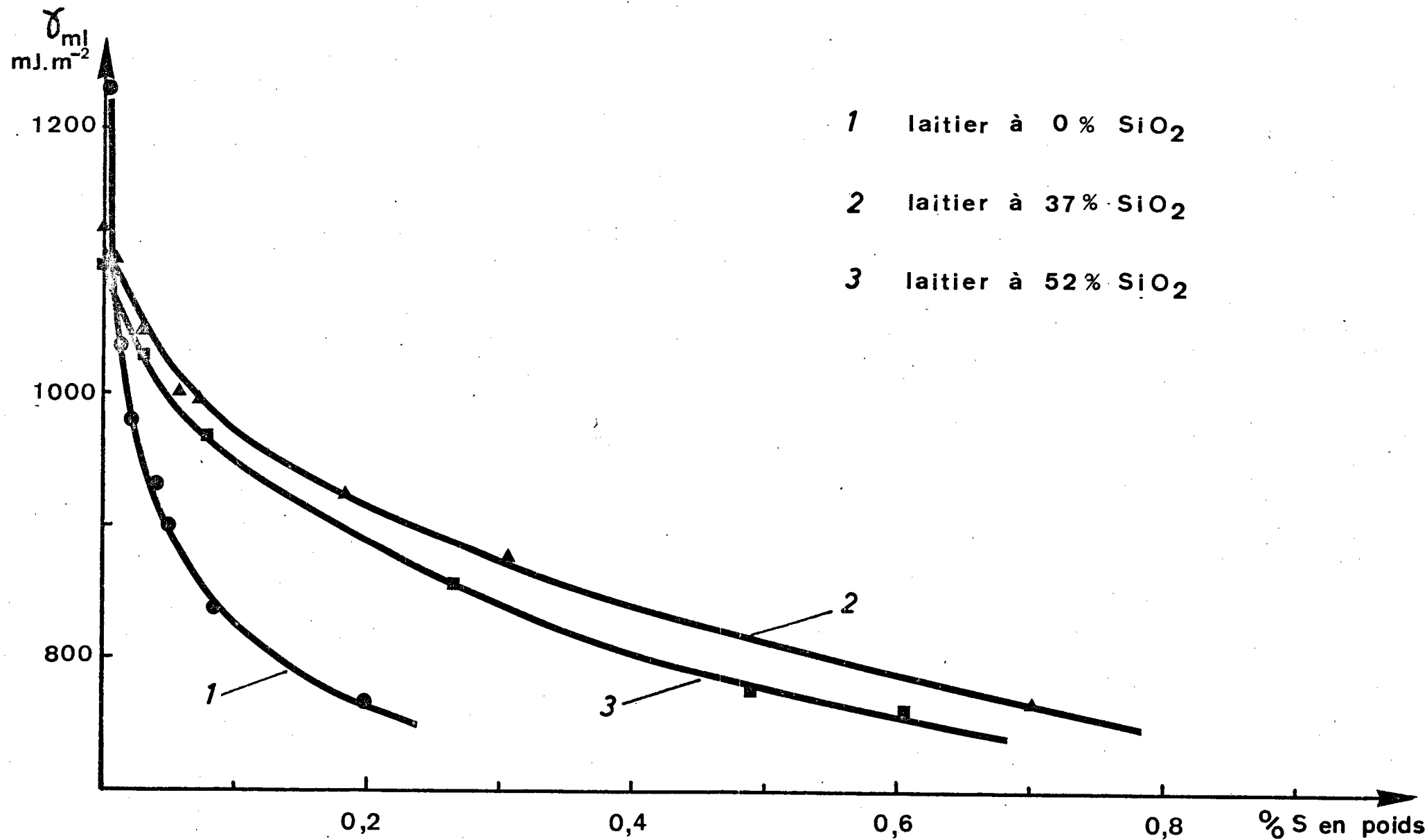
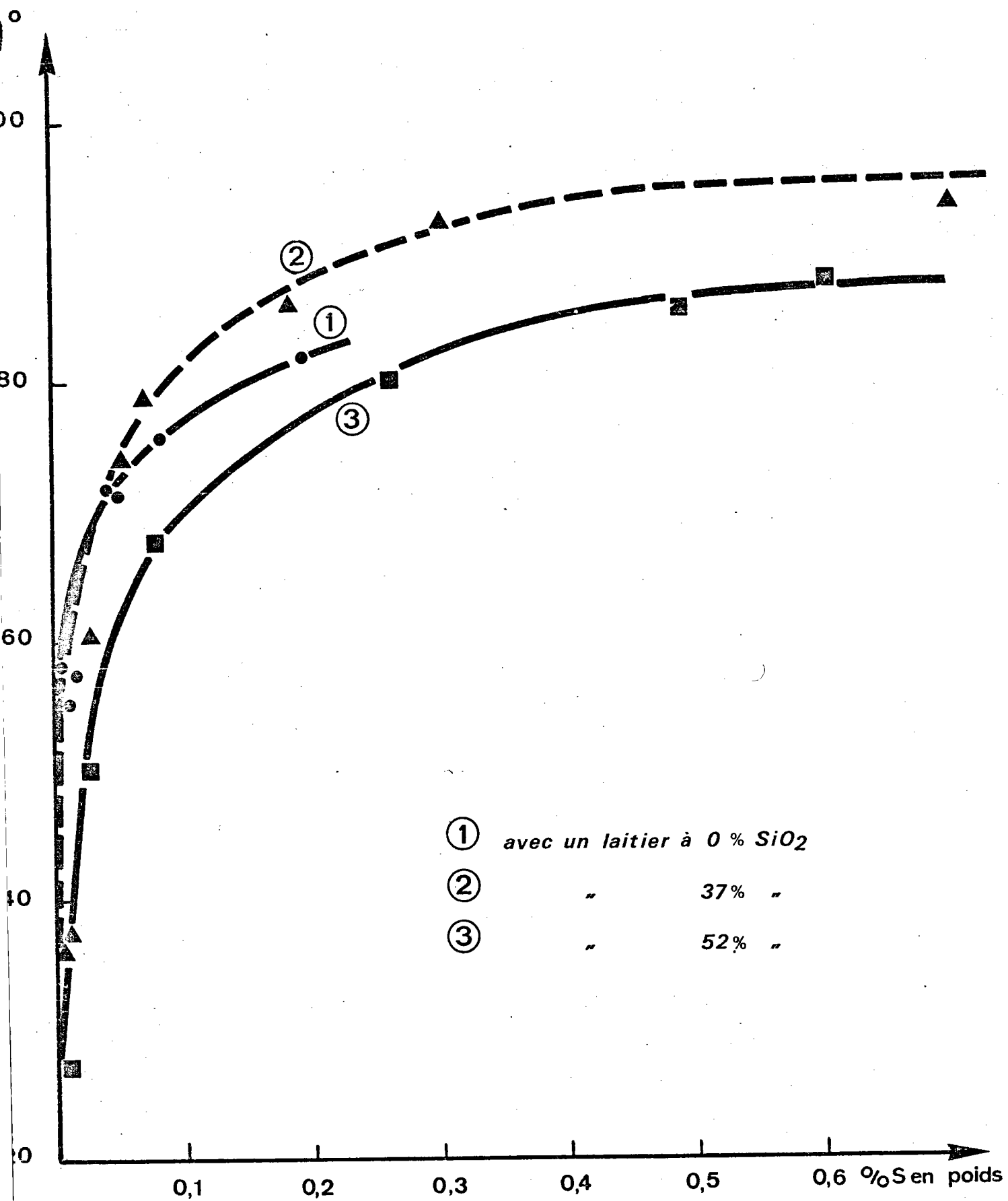


Fig.15 Influence du soufre sur l'angle de raccordement et la tension interfaciale du fer liquide au contact d'un laitier $\text{CaO}(50\%)-\text{Al}_2\text{O}_3(50\%)$



Influence du soufre sur la tension interfaciale entre Fe-S et laitier CaO-Al₂O₃-SiO₂

Fig. 16



Influence du soufre sur l'angle de raccordement θ entre Fe-S et laitier $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Fig.17

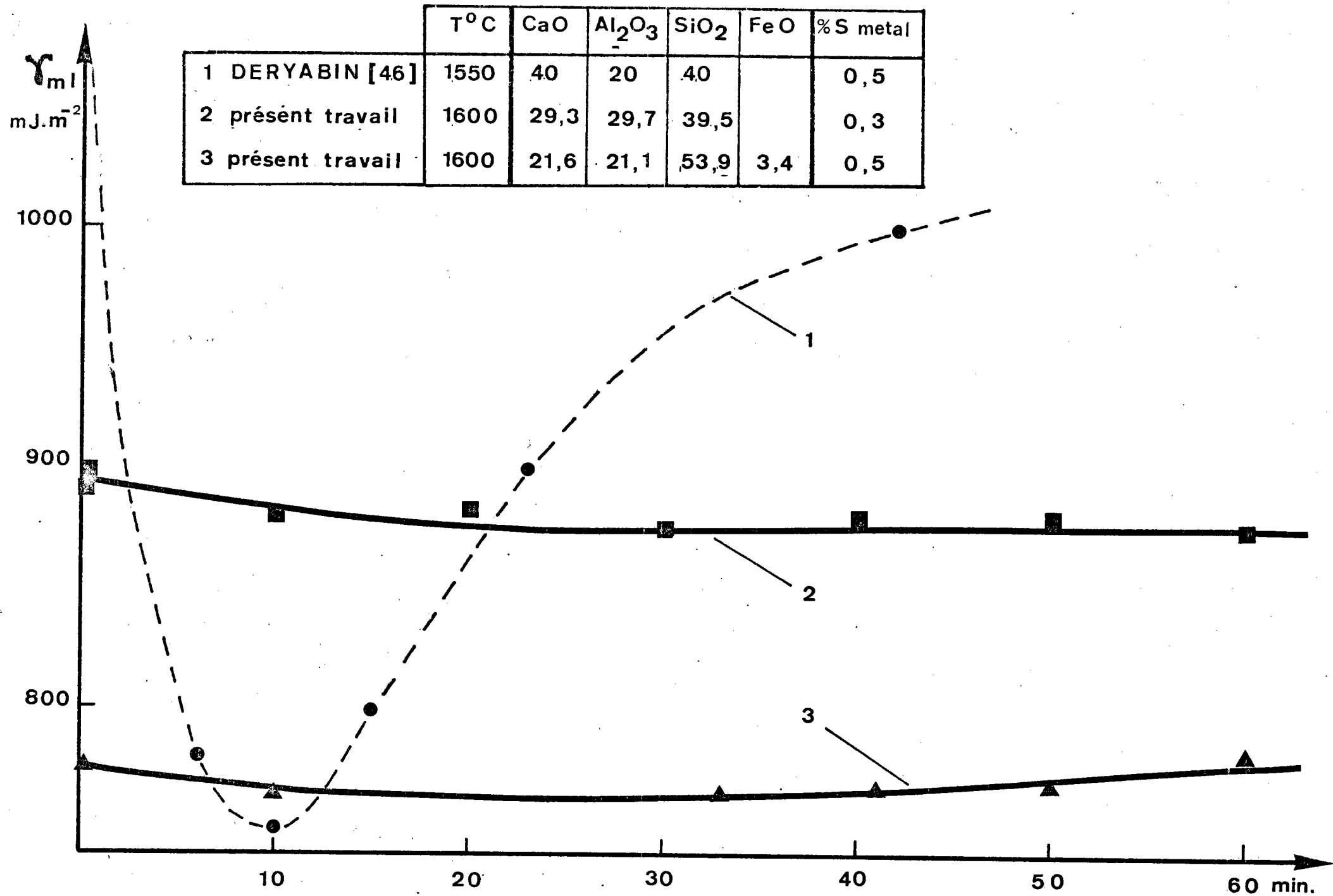


Fig. 18 Evolution de la tension interfaciale au cours du temps entre un alliage Fe-S

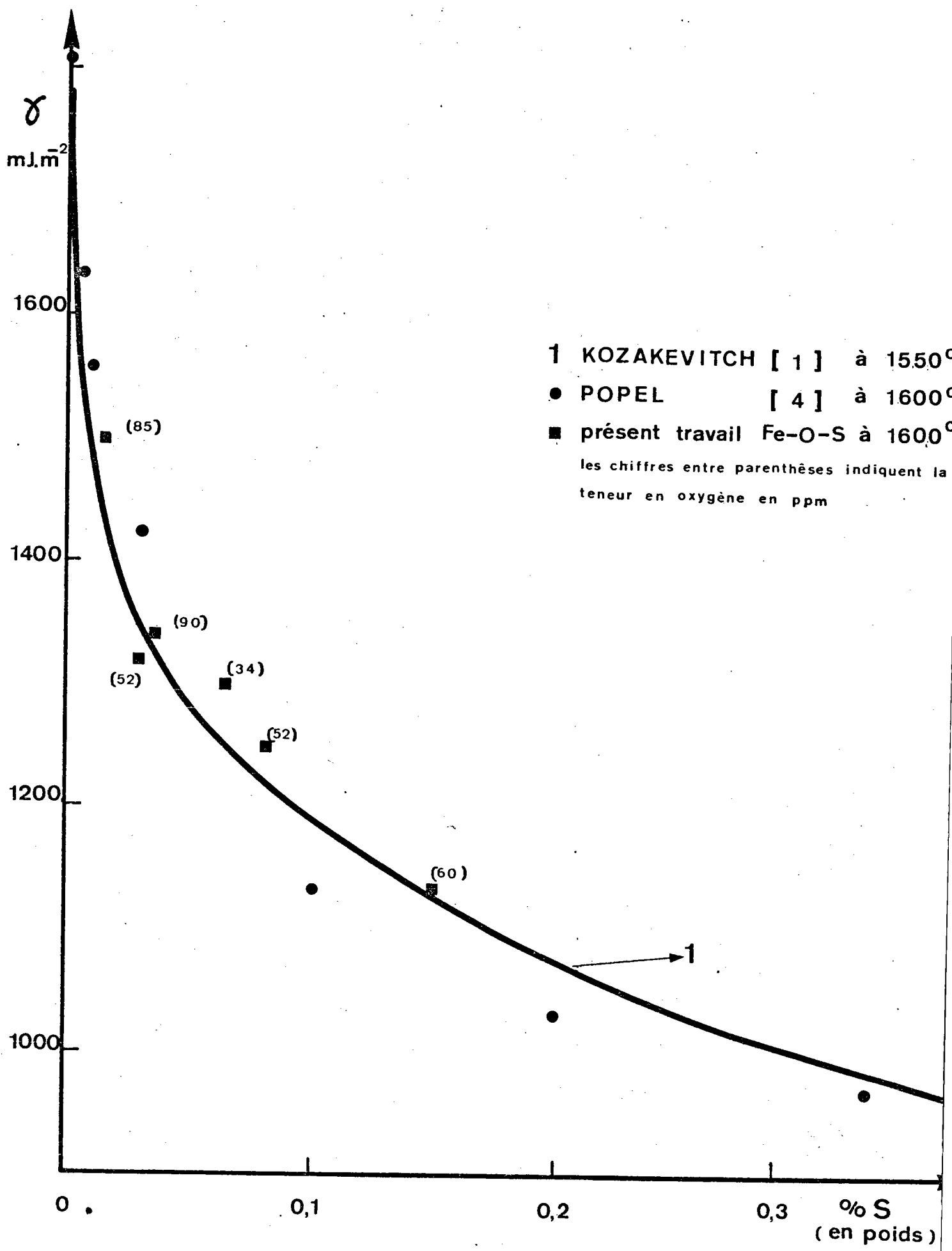


Fig. 20 Tension superficielle d'alliages fer-soufre.

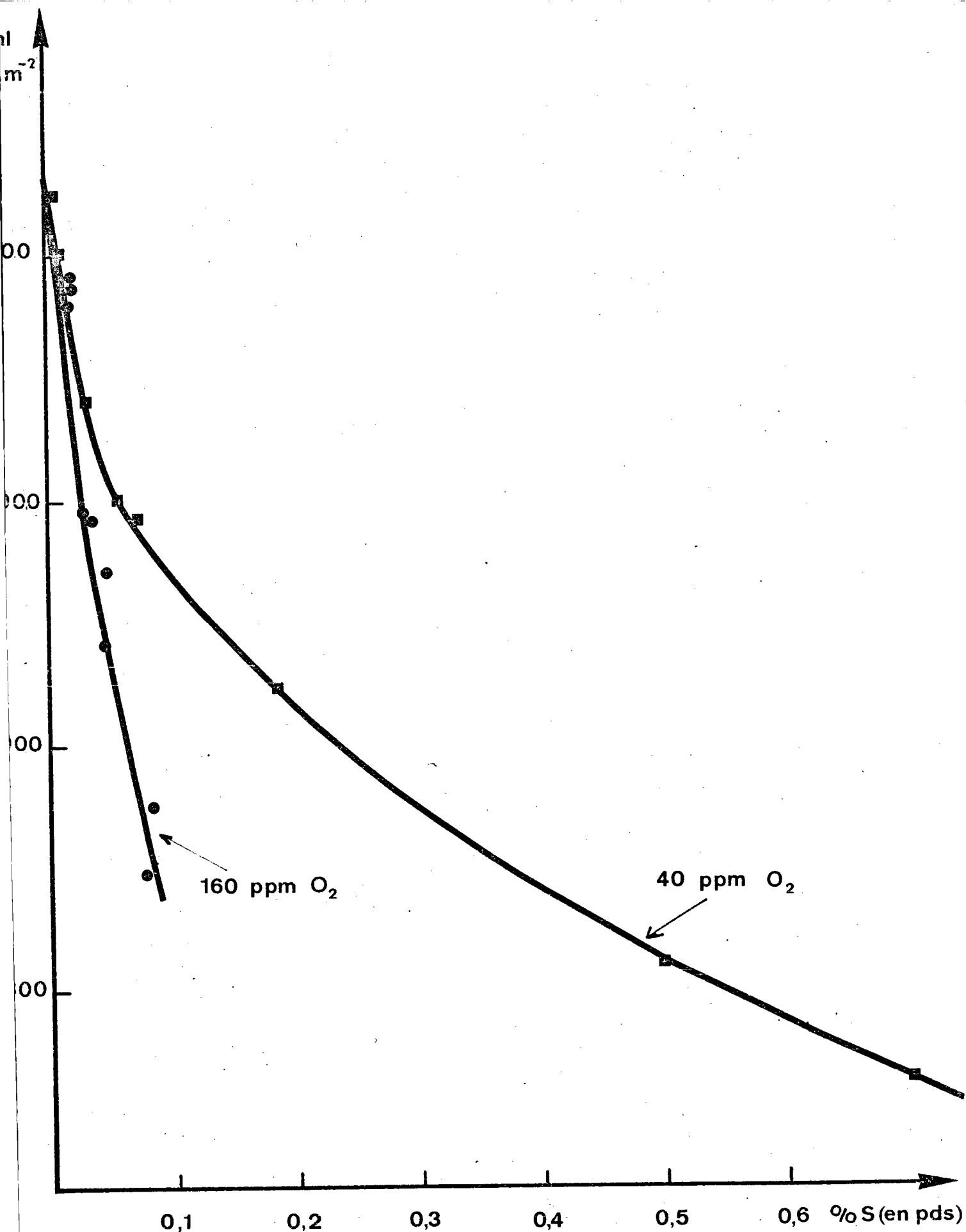
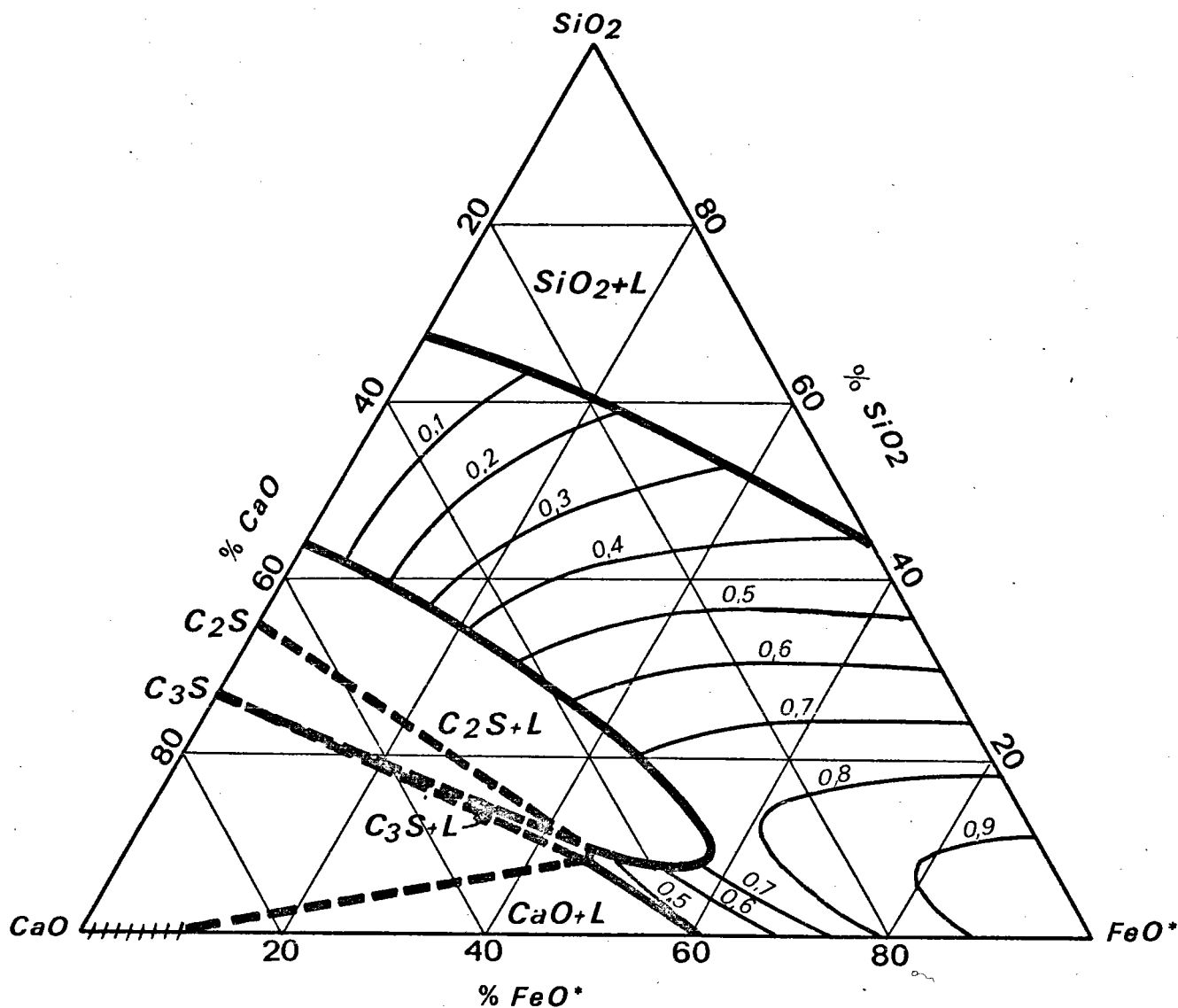


Fig. 21 Tension interfaciale entre des alliages Fe-O-S et un laitier $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ à 35% de SiO_2 en poids.



== limites des phases

— a_{FeO} ; état de référence "FeO" liquide en équilibre avec Fe

Systeme CaO - SiO₂ - FeO* en équilibre avec Fe à 1550 °C (recalculé d'après

Section isotherme du diagramme de phases et courbes d'iso-activité de FeO

Fig. 22

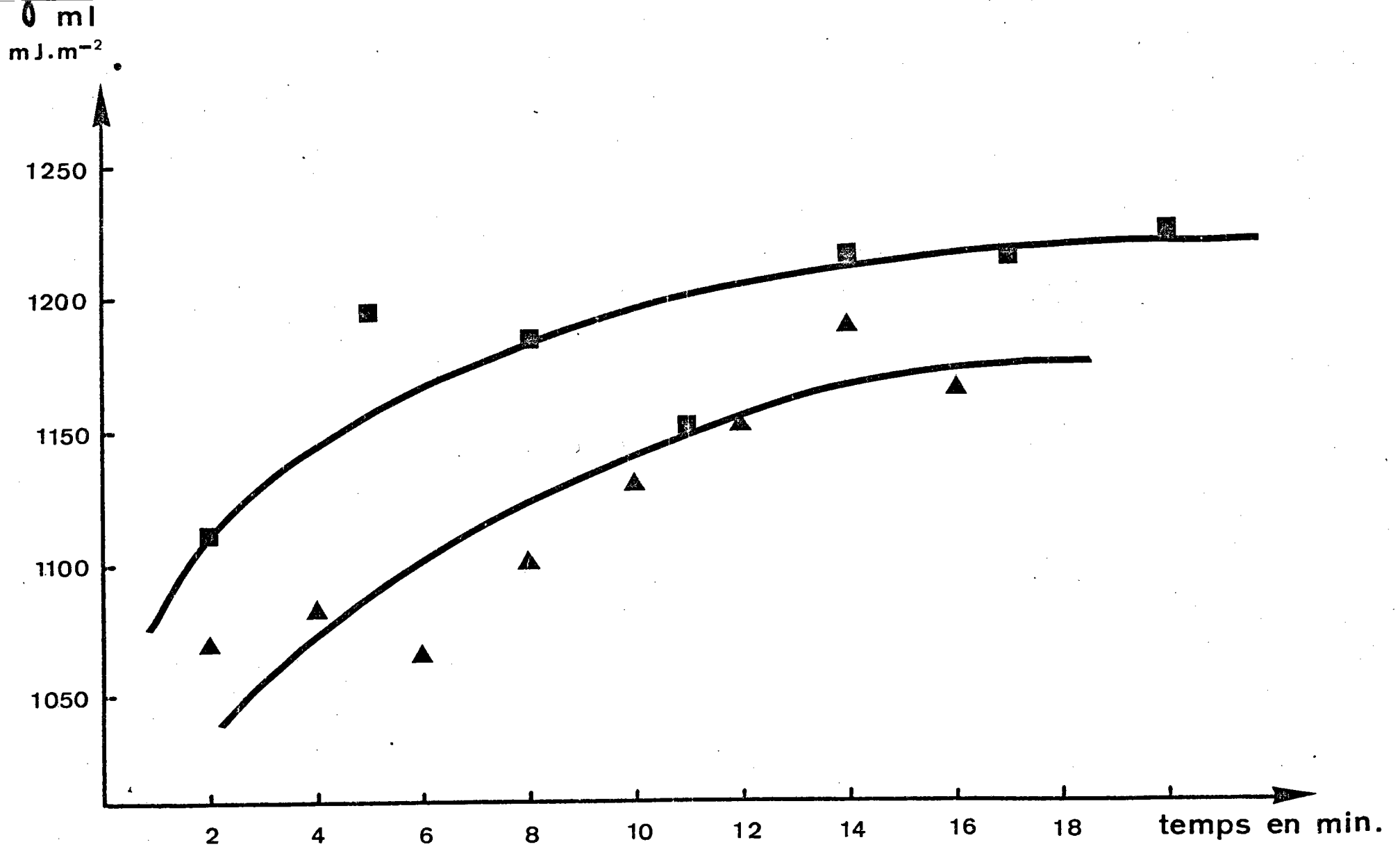


Fig. 23 Evolution de la tension interfaciale métal-laitier en fonction du temps (par rayons X)
 (les compositions des alliages et du laitier sont inscrites dans le tableau XI)

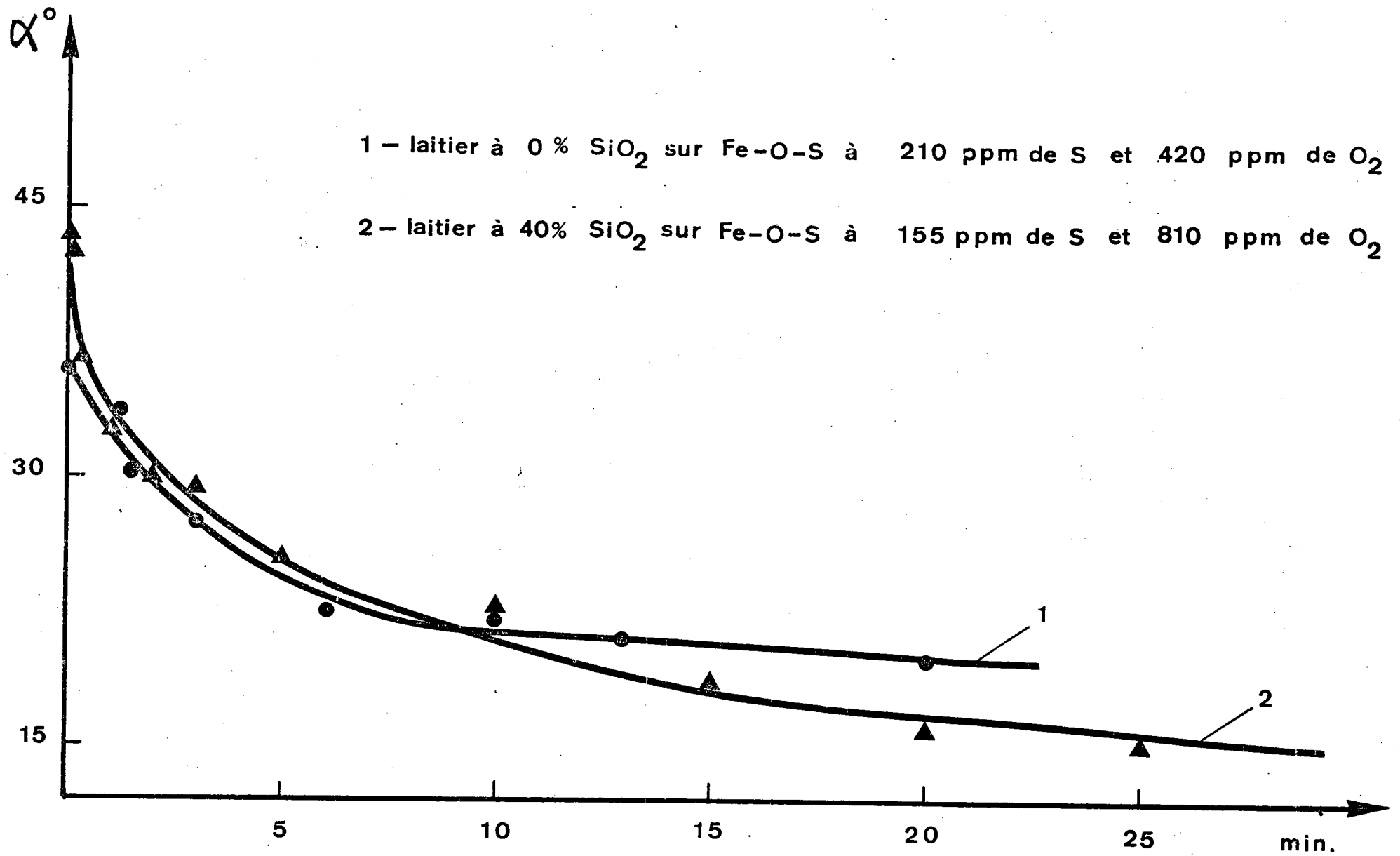


Fig.24 Evolution de l'angle visible α au cours du temps.

Laitier à 0% et 40% SiO_2 sur Fe-O-S.

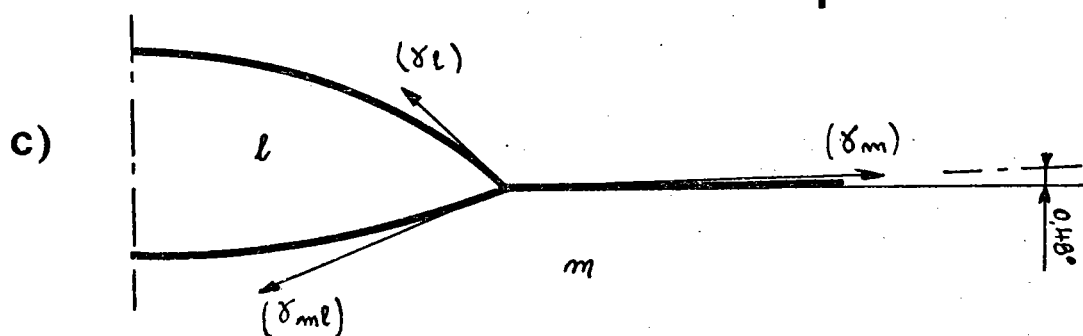
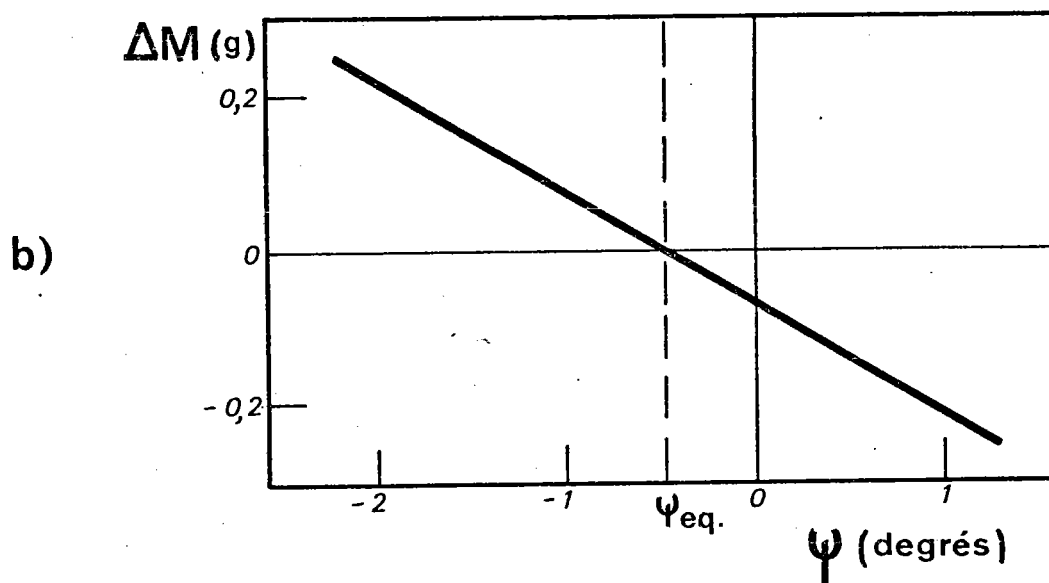
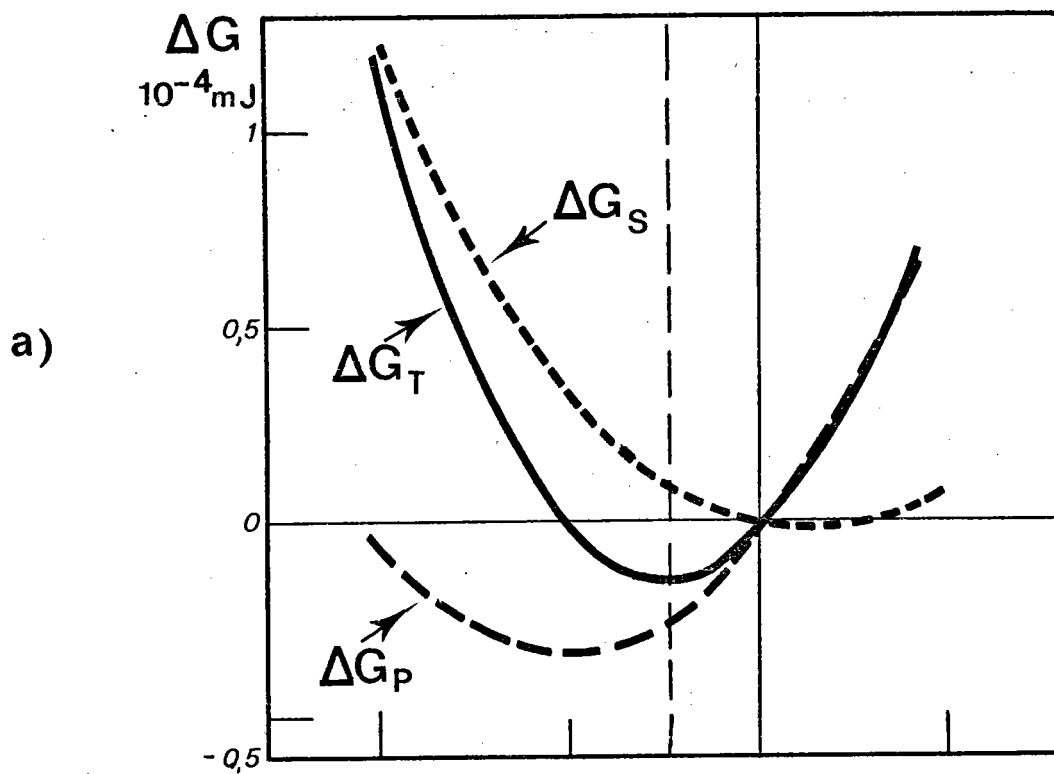


Figure 25 - Calcul de la forme d'équilibre d'une goutte déposée sur un support liquide.

$$\gamma_l = 669 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \gamma_m = 1715 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \gamma_{ml} = 1307 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\rho_l = 2,78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \rho_m = 7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \text{volume de } l = 0,111 \text{ cm}^3$$

- a) Variation de l'énergie du système $\Delta G = G(\psi) - G(\psi = 0)$ en fonction de l'angle ψ . ($\psi < 0$ correspond à une dépression du support au voisinage de la goutte, $\psi > 0$ à une émerision);
 b) Variation de $\Delta M =$ masse de m déplacée - masse de l en fonction de ψ ;
 c) Profil d'équilibre calculé de la goutte.

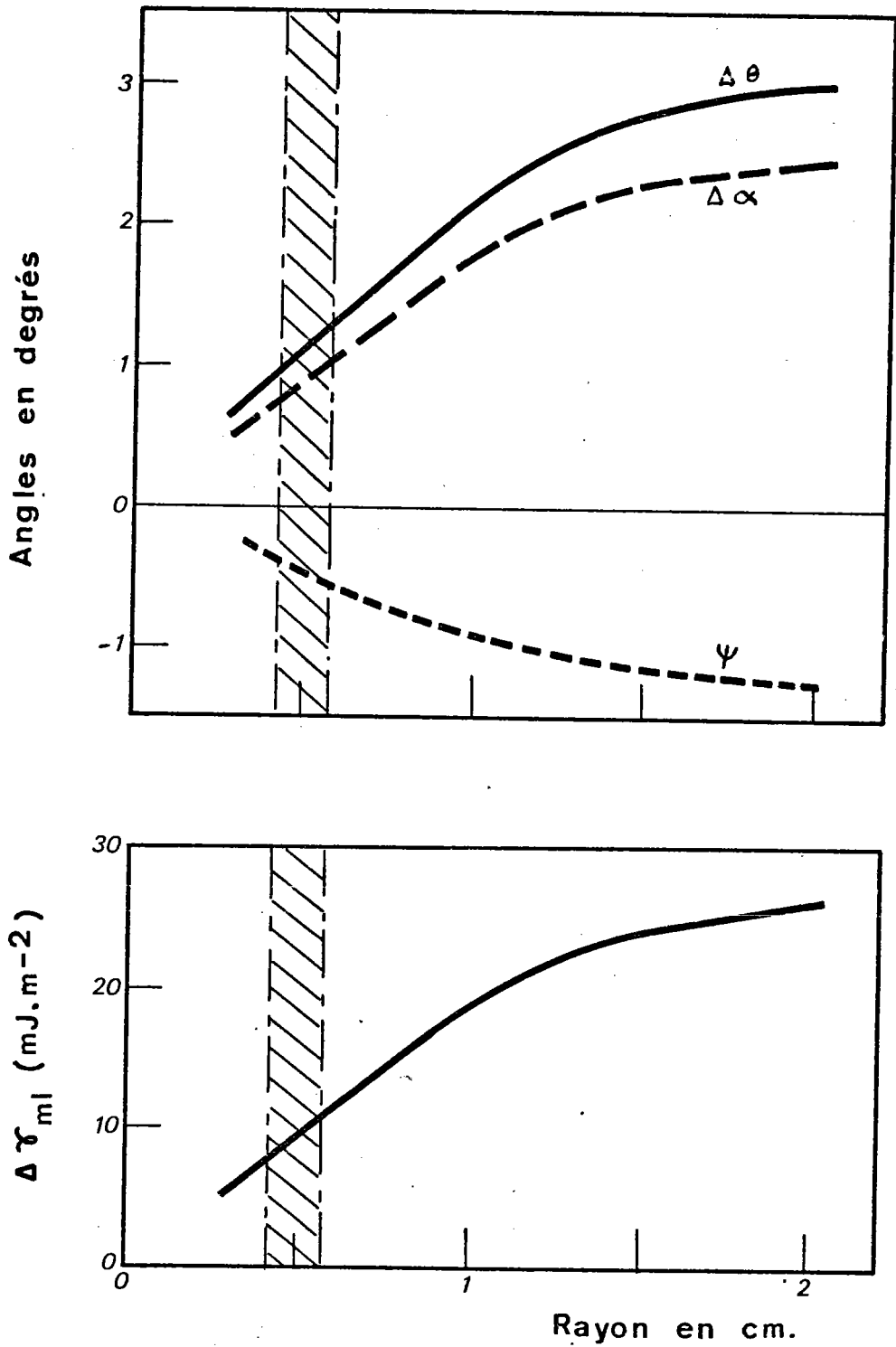


Figure 26 : Corrections à apporter en fonction du rayon de la goutte.

$$\gamma_l = 669 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \quad \gamma_m = 1715 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \quad \gamma_{ml} = 1307 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\rho_l = 2,78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \quad \rho_m = 7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

La zone hachurée représente le domaine de taille de gouttes dans les expériences réalisées lors de ce présent travail.

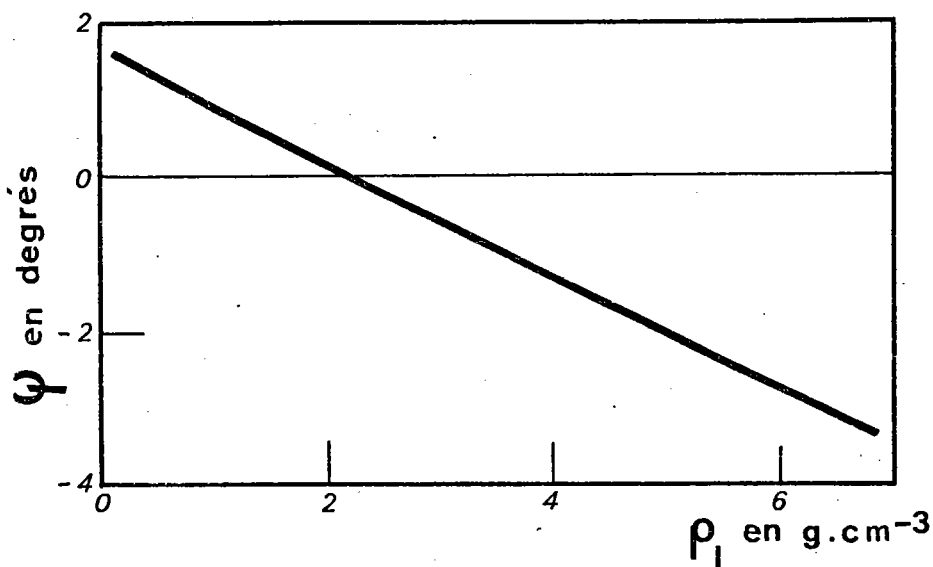
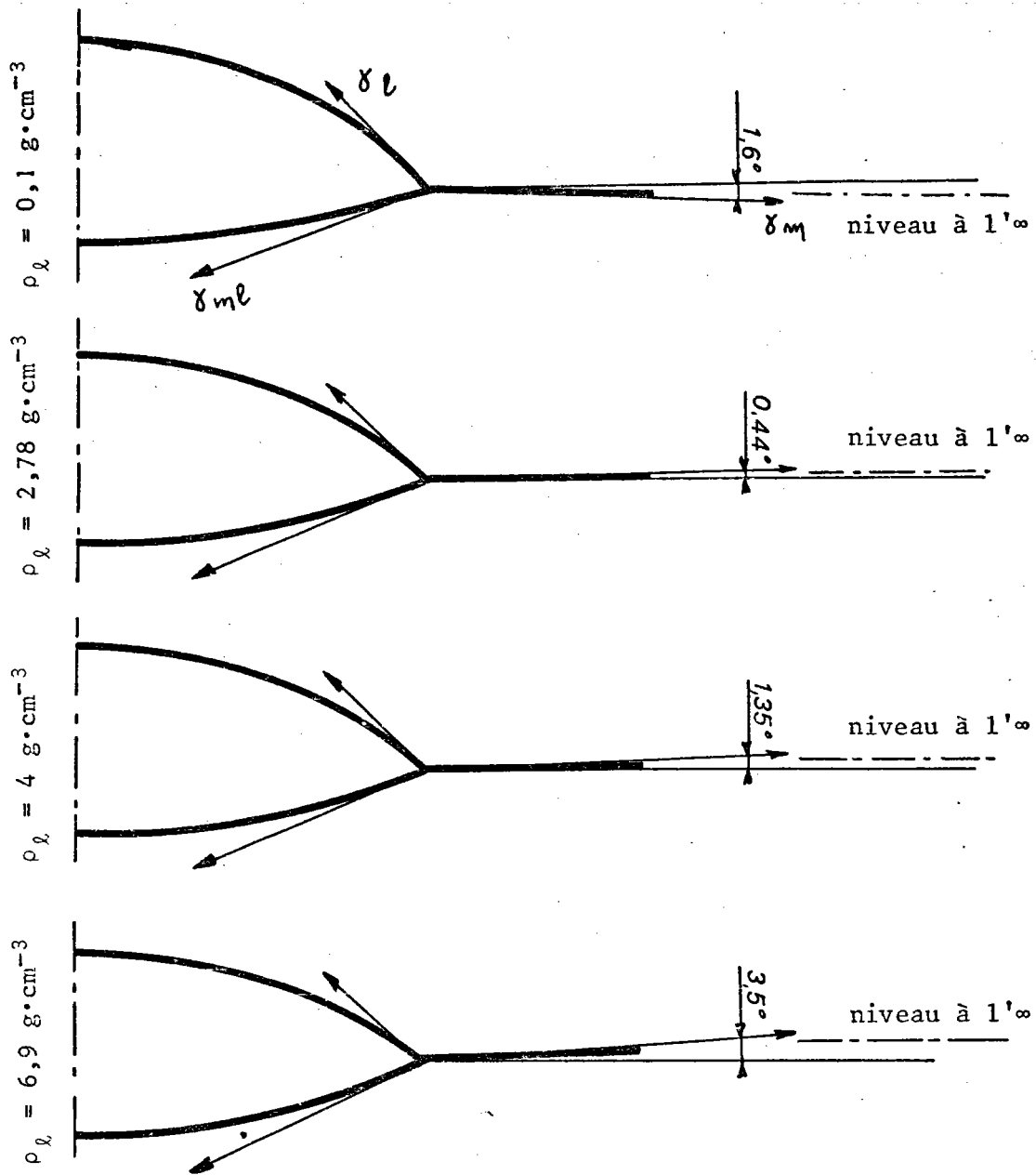


Figure 27 - Effet de la différence de densité des deux liquides sur la déformation du support (les angles $\psi < 0$ correspondent à une dépression, $\psi > 0$ à une émergence).

Paramètres inchangés :

$$\gamma_l = 669 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \gamma_m = 1715 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2} ; \gamma_{ml} = 1307 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\rho_m = 7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \text{ rayon de la goutte} = 0,5 \text{ cm.}$$

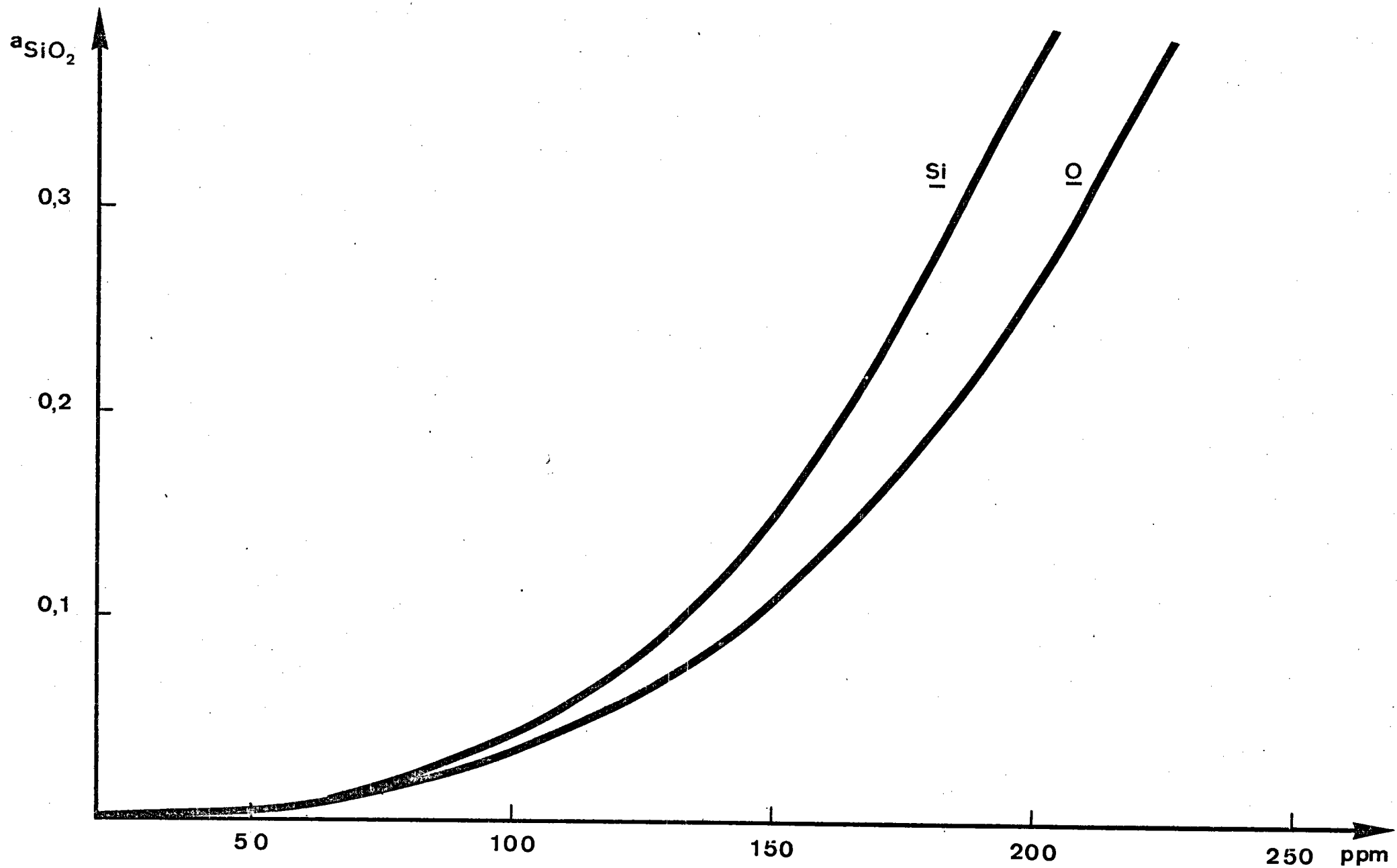


Fig. 28 Teneur en O et en Si dissous dans un fer en équilibre avec un laitier

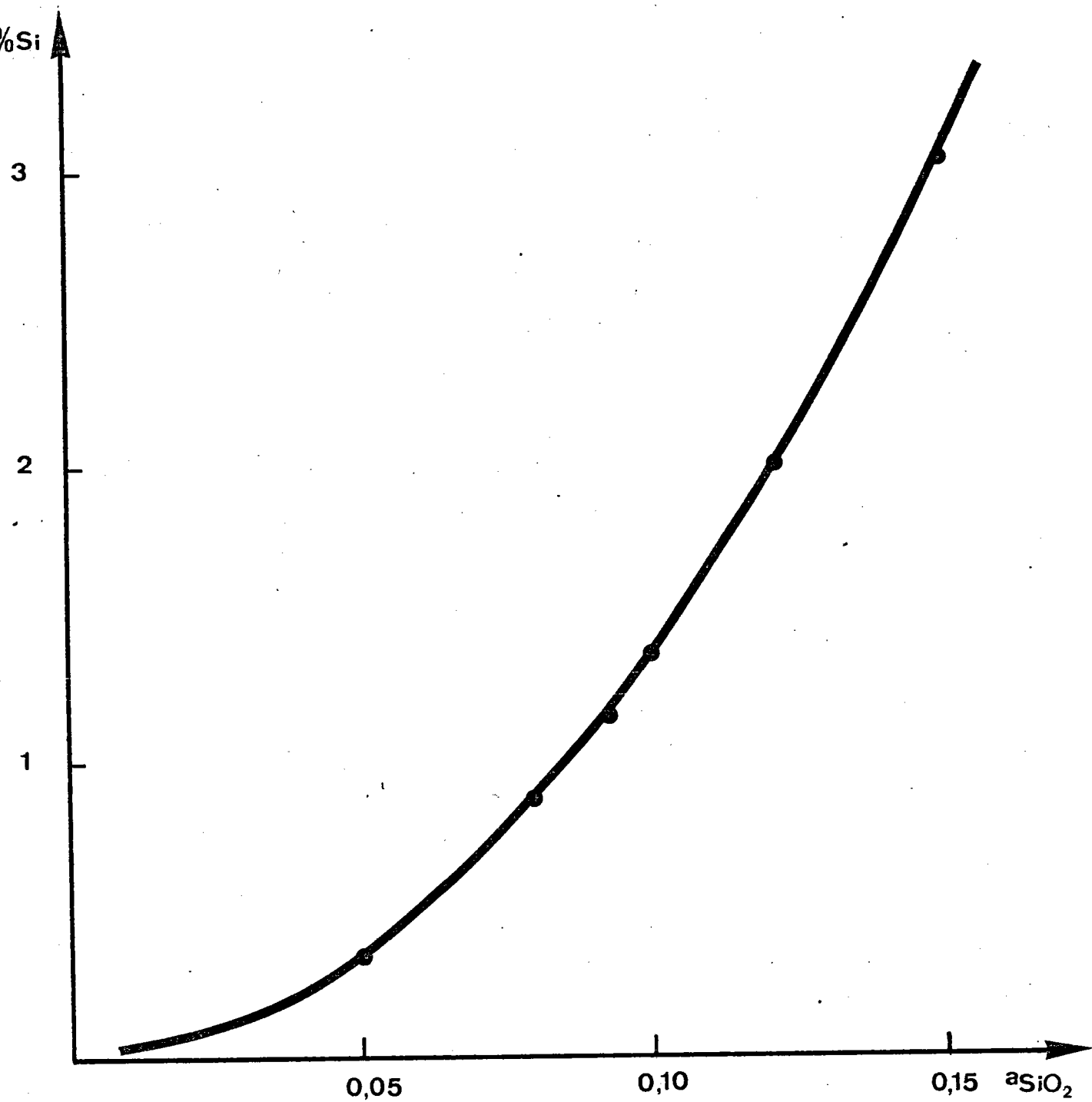


Fig. 29 Teneur en silicium à ajouter au Fe-C (3% C)
pour être en équilibre avec un laitier d'activité
en silice connue. ($T = 1500^{\circ}C$; $P_{CO} = 1 \text{ atm.}$)