

ETAIN 1995

MATIÈRES PREMIÈRES : teneur moyenne de l'écorce terrestre : 3 ppm.

Minerai : cassitérite (SnO₂).

Le minerai est extrait de :

- Gisements primaires, dans des veines associées à des roches granitiques. La cassitérite est souvent associée à d'autres minerais (Ag, Bi...). Les gisements boliviens sont de ce type.

- Gisements alluvionnaires formés après altération physique et chimique des roches primaires, transport et dépôt : représentent environ 80 % de la production mondiale. Les gisements du Sud-Est asiatique et du Brésil sont de ce type. Certains de ces gisements se trouvent au-dessous du niveau de la mer. La teneur des minerais exploités peut être très faible : 0,01 % de Sn. Ils sont exploités par dragage (à l'aide de dragues à godets, jusqu'à 140 godets par drague, qui peuvent extraire jusqu'à 1000 t/h à 50 m de fond), ou par désagrégation des sables stannifères à l'aide de lances à haute pression d'eau (40 % de l'extraction mondiale est réalisée selon cette méthode).

La cassitérite peut fixer, en substitution dans sa structure cristalline, jusqu'à 4 % de tantale. Cela est le cas dans les gisements de Thaïlande, Malaisie et Indonésie. Lors des opérations métallurgiques de réduction du minerai, le tantale se retrouve dans les scories. Cette source représente environ 200 t/an soit 30 % de la consommation mondiale de tantale

Minéralurgie : la concentration des minerais alluvionnaires est effectuée soit par pompes à graviers (ensemble de bacs de lavage dans lesquels circule le mélange cassitérite, sable et eau; la cassitérite, plus dense, s'accumulant au fond des bacs), soit à l'aide de bacs à piston (dont le fond est un tamis recouvert de cuboïdes d'aciers au travers desquels par pompage, la cassitérite passe alors que le sable et l'argile flottent). Les concentrés ont des teneurs qui peuvent atteindre 76 % de Sn (sous forme de SnO₂).

Productions minières : en 1995, en t de Sn contenu. Monde (1994) : 180 300, Union européenne (Portugal, Royaume-Uni) : 6 520.

Chine (1994)	54 100	Australie	7 600
Indonésie	47 300	Malaisie	6 500
Pérou	22 300	Portugal	4 600
Brésil	19 400	Russie	4 100
Bolivie	14 410	Viet Nam (1994)	4 000

- Le n°1 brésilien est la société Paranapanema (avec en particulier la mine de Pitinga) qui produit 68 % de l'étain brésilien. On estime que les garimpeiros (petits mineurs)

extraient 7 000 t de Sn contenu qu'ils revendent en contrebande, 30 % au-dessous des cours officiels, aux grandes compagnies.

- La Bolivie a été jusqu'en 1978 le deuxième producteur mondial (30 000 t/an) derrière la Malaisie (record de production en 1972 : 70 830 t). La mine la plus importante, Siglo XX, actuellement fermée, située à 4 700 m d'altitude possède 800 km de tunnels et atteint une profondeur de 800 m. La teneur du minerai qui était de 3 % avant la nationalisation de 1952, atteint actuellement 0,4 %. On estime que les stériles rejetés lors des traitements antérieurs contiennent 90 millions de t de minerai à 0,4 % alors que dans la mine il ne resterait que 45 millions de t de minerai ayant la même teneur.

- Les États-Unis possèdent un stock considérable d'étain, de l'ordre de 170 000 t, constitué, pour des raisons stratégiques, au cours de la deuxième guerre mondiale à l'aide d'étain bolivien. Ils ont entrepris de le liquider à raison de 3 000 t/an.

La crise de l'étain de 1985 : jusqu'à la crise de 1985, le marché de l'étain était stabilisé, avec succès, par le Conseil International de l'Étain (réunissant 22 pays producteurs et consommateurs), à l'aide d'un stock régulateur permettant de soutenir les cours de l'étain. Le 24 octobre 1985, le directeur du stock régulateur après des achats très importants (153 000 t de stock) afin de soutenir les cours devant l'afflux de l'offre, principalement brésilienne, se déclare en faillite (1 milliard de £ de dette) et cesse de soutenir les cours qui étaient de 8 500 £/t au London Metal Exchange (LME). Après l'arrêt des cotations au LME, les cours au marché libre ont chuté à 3 500 £/t en avril 1986. La cotation au LME, exprimée en \$/t, a repris le 3 juillet 1989. Elle varie entre 6 000 et 7 000 \$/t.

MÉTALLURGIE : le concentré (SnO_2) est réduit en étain qui est ensuite raffiné.

Réduction : par pyrométallurgie en présence de carbone et de chaux (fondant) dans des fours réverbères (les plus utilisés) ou des fours électriques. Dans les fours réverbères, la réduction vers 1300-1400°C dure environ 15 heures. La plupart des impuretés se retrouvent dans les scories. L'étain brut est coulé en brames.

Raffinage : selon diverses méthodes.

- Par chauffage à 300°C dans des creusets en fonte et insufflation d'air comprimé ou de vapeur d'eau.

- Par liquation : Sn qui fond à 232°C est placé sur la sole inclinée d'un four réverbère chauffé à une température légèrement supérieure à 232°C. Sn fond et coule en se débarrassant des impuretés non fusibles.

- Par électrolyse à anode soluble : les anodes en Sn brut sont placées dans un électrolyte acide. Les cathodes sont des feuilles minces de Sn pur. On obtient ainsi Sn à 99,99 %.

Productions métallurgiques : y compris la production de deuxième fusion, en 1994, en t. Monde : 204 200 t, Union européenne : 500 t.

Chine	67 800	Brésil	19 400
Malaisie	38 000	ex URSS	12 200
Indonésie	31 100	Thaïlande	7 600
Bolivie	20 000	Mexique	2 300

- En 1996, les exportations chinoises ont été de 40 000 t.

Recyclage : l'étain utilisé dans le fer-blanc peut être récupéré par traitement dans la soude chaude (70°C), avec ou sans ajout d'oxydants. L'acier n'est pas attaqué et l'étain est dissous à l'état d'ion stannate. L'électrolyse des solutions d'attaque permet d'extraire l'étain. Cette technique de récupération n'est pas, actuellement, utilisée en France. On récupère le fer blanc pour recycler l'acier qui représente 99,7 %, en poids, du fer blanc. En 1995, aux Etats-Unis, recyclage de 12 000 t d'étain dont 7 600 t provenant de déchets usagés.

SITUATION FRANÇAISE :

Pas de mines d'étain (la mine de Saint Renan, en Bretagne, produisait 500 t/an), ni de production métallurgique d'étain primaire en France.

L'étain récupéré à partir de déchets et de vieilles matières est obtenu, sous forme d'alliages destinés, principalement, à la fabrication de soudures. Production de 3 440 t en 1993.

- Importations (1994) : 9 200 t (Malaisie : 19 %, Indonésie : 28 %, Chine : 19 %, Bolivie : 14 %).

- Fabrication de sels d'étain sur le site de Rhône-Poulenc à Clamecy (58), par la société allemande Goldschmidt AG.

UTILISATIONS :

Consommations : en 1994, en t. Monde : 206 500, Union européenne : 55 600.

États-Unis	33 000	Royaume-Uni	10 400
Japon	28 700	Corée du Sud	9 800
Chine	25 500	France	9 200
Allemagne	18 200	Taiwan	7 900

Secteurs d'utilisation : estimation en France, en 1992.

Fer-blanc, étamage	37 %	Étain ouvré	12 %
Soudures	18 %	Chimie et poudre	10 %

Utilisations diverses :

Fer-blanc : voir ce chapitre.

Métal et alliages :

- Dans la fabrication du verre plat selon le procédé "float glass" (verre flotté), en présence d'une atmosphère non oxydante (diazote ou dihydrogène). Le rôle de Sn fondu (il y a 1500 t de Sn par ligne de fabrication) est de supporter le verre à des températures où il serait normalement marqué de façon permanente par une surface solide. Le verre ainsi obtenu ne demande plus de polissage ultérieur.
- Les capsules de surbouchage des vins de qualité étaient jusqu'au 1er janvier 1993 en triplex Sn/Pb/Sn. Le plomb était coulé en continu puis laminé jusqu'à atteindre 0,2 mm. Lors des opérations de laminage, des feuilles très minces d'étain étaient plaquées sur chaque face. Depuis 1993, l'utilisation du plomb est interdite et les capsules Pb-Sn sont, en partie, remplacées par des capsules tout étain, dont la masse, pour certains fabricants, est passée de 10 à 4,5 g. Les sociétés Cebal (Pechiney), Duvicq (Ramondin), Le Bouchage Métallique, Quibel, produisent environ 2 milliards de bouchages et de capsules en étain par an, soit une consommation d'environ 5 000 t d'étain/an.
- Alliages de brasure : l'étain mouille et adhère à la plupart des métaux à des températures largement inférieures à leur point de fusion. L'alliage le plus courant est un binaire Sn-Pb. Le point de fusion minimum est de 183°C pour la composition : Sn : 62 %, Pb : 38 %. L'aluminium peut être brasé avec des alliages Sn-Zn (par exemple : Sn : 70 %, Zn : 30 %). L'alliage utilisé pour les brasures en plomberie est à 70 % en Pb et 30 % en Sn. Le brasage des circuits imprimés est réalisé automatiquement, par exemple, par des machines à la vague. Le marché mondial des brasages Sn-Pb est de l'ordre de 60 000 t de Sn/an.
- Alliages fusibles : à 96°C (Bi : 52,5 %, Pb : 32 %, Sn 15,5 %), à 70°C (Bi : 49,5 %, Pb : 27,3 %, Sn : 13,1 %, Cd : 10,1 %). Les alliages fondant en dessous de 70°C contiennent de l'indium. L'alliage Sn : 50 %, In : 50 %, fondant à 127°C est utilisé pour réaliser des liaisons verre-métal pour le vide poussé.
- Alliages antifrictions : dans les coussinets et paliers. De trois types :
 - Métaux blancs : riches en Sn (Sn : 90 %, Sb : 7 %, Cu : 3 %), riches en Pb (Pb : 84 %, Sb : 10 %, Sn : 6 %) ou intermédiaires (de 20 à 75 % de Sn et de 10 à 65 % de Pb).
 - Alliages Al-Sn : à 20 % de Sn et 1 % de Cu. Utilisés pour les paliers de véhicules industriels.
 - Coussinets en bronze : le bronze phosphoreux (10 % de Sn et 0,5 % de P) peut supporter des charges importantes et des hautes températures (paliers de laminoirs). Le bronze à 10 % de Sn et 10 % de Pb est utilisé dans les machines outils, les équipements électriques et ferroviaires.
 - Bronzes : ce sont probablement les plus anciens alliages utilisés. L'étain apporte de la dureté au cuivre. Les alliages à 1-3 % de Sn sont utilisés dans des applications

électriques, à 3-8 % de Sn dans les ressorts d'appareillages chimiques, les boulons, dans les pompes, à 10-12 % de Sn dans des engrenages, à 23 % de Sn pour la fabrication des cloches. Les alliages à 8-10 % de Sn et 2-4 % de Zn (bronze à canon) sont plus faciles à couler et sont utilisés en robinetterie.

- Poteries à l'étain : de composition : Sn : 92 %, Sb : 6 %, Cu : 2 %.
- Alliages pour l'aéronautique : Sn entre à 1-2,5 % dans des alliages de titane-aluminium (2,25-5 %).

Composés chimiques : () estimation des consommations mondiales annuelles.

- Oxyde d'étain (SnO_2) (4 000 t) : insoluble dans les verres il est utilisé, à des teneurs de 4-8 %, comme opacifiant des glaçures céramiques. Des films très minces (100 nm), transparents, d'oxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin accroître leur résistance mécanique de surface. Des dépôts plus épais (1 μm), sont, après dopage, conducteurs de l'électricité et sont déposés sur des pare-brise chauffants d'avions, des cellules photoélectriques, des verres rendus ainsi antistatiques. Ils permettent également de réfléchir les radiations infrarouges tout en laissant passer la lumière visible (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres). Ses propriétés semi-conductrices le font employer comme capteur à gaz. Il est utilisé, sous forme frittée, comme électrode, afin de chauffer, dans des fours électriques, le verre au plomb qui est conducteur au-dessus de 800°C. Les électrodes pèsent de 5 à 50 kg. L'oxyde d'étain et de vanadium est utilisé en catalyse hétérogène pour l'oxydation des composés aromatiques (benzène, toluène...).

- Chlorure d'étain (SnCl_4) (3 300 t, non compris la production d'organoétain) : c'est le composé de départ pour la fabrication des organoétains. Utilisé également pour déposer l'oxyde d'étain sur le verre, par pyrolyse, en présence d'air, vers 500-600°C. Utilisé comme catalyseur dans les réactions de Friedel-Crafts d'acylation, d'alkylation et de cyclisation.

- Stannates alcalins (3 700 t) : utilisés comme source d'étain dans les étamages électrolytiques.

- Stannates de zinc ($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ et ZnSnO_3) utilisés comme ignifugeant de polymères synthétiques.

- Octoate stanneux (Étain (II) 2-éthylhexoate : $\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$) (3 000 t) : utilisé comme catalyseur pour la production de mousses flexibles de polyuréthane.

- Organoétains : les dialkylétain diisooctylthioglycolates sont utilisés, à des teneurs de 1-1,5 %, comme stabilisant thermique du PVC. Cette application consomme 30 000 t/an, soit les 2/3 de la production mondiale d'organoétains. Le dilaurate de dibutylétain, $(\text{nC}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$, est utilisé, à des teneurs de 0,1-1 %, comme catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs silicones vulcanisant à la température ordinaire (RTV) ainsi que comme catalyseur dans la production de

mousses rigides de polyuréthane. L'oxyde de tributylétain (TBTO, $((n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$) est un fongicide utilisé pour la préservation du bois (1 300 t).