

LES CERAMIQUES REFRACTAIRES DE L'ELABORATION AUX PROPRIETES D'EMPLOI

Jacques Poirier ^{1,2}

(1) CNRS-CEMHTI, 1D, av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2 France

(2) Université d'Orléans, Polytech' Orléans

E-mail: jacques.poirier@univ-orleans.fr

Résumé

Les réfractaires constituent une famille très étendue de céramiques. A ces matériaux, nous pouvons associer un certain nombre de mots clés caractérisant en quelque sorte leur complexité : hétérogénéité, diversité des assemblages agrégats / liaison / additifs, réseau capillaire, corrosion par des processus physico-chimiques hors équilibre, non linéarité du comportement thermomécanique, effet d'échelle. Apprécier l'aptitude d'un produit réfractaire dans un contexte industriel nécessite une approche technique pluridisciplinaire faisant appel à des connaissances de base en génie des matériaux et des procédés, en thermique, en thermomécanique et en physico-chimie des hautes températures.

Refractories are part of an extended family of ceramics. A certain number of key words characterizing in some way their complexity can be associated to these materials. These key words are: heterogeneity, diversity of aggregate/binder/additive assemblies, capillary network, corrosion through unbalanced physicochemical processes, non-linearity of the thermomechanical behavior and scale effect. Appreciating the aptitude of a refractory product in an industrial context requires a pluridisciplinary technical approach which requires basic knowledge in material and process engineering, thermics, thermomechanics and physicochemistry of high temperatures.

Mots clés: réfractaires, conception, sollicitations, usage

1. INTRODUCTION

Les réfractaires sont des matériaux de structure, consommables, travaillant à hautes températures dans un environnement sévère, qu'il s'agisse de la corrosion par les métaux fondus en sidérurgie ou par une atmosphère agressive chlorée dans les incinérateurs. L'importance stratégique de ces matériaux est considérable : ils répondent à une réelle demande de quatre secteurs économiques importants :

- les secteurs traditionnels des hautes températures, tels que la métallurgie^[1], l'industrie du verre, de la céramique et des matières premières qui visent en permanence une amélioration de leurs procédés d'élaboration et de leur rendement énergétique. La sidérurgie, à elle seule, représente de l'ordre de 60% de l'utilisation de ces matériaux ;
- l'environnement et plus particulièrement le domaine des traitements et la valorisation énergétique des déchets (incinération) ;

- la pétrochimie et le secteur émergent des biocarburants de 2^{ème} génération par la voie thermo-chimique ;

- l'énergie : les nouvelles filières de production d'énergie, de chaleur et d'électricité, telles que la production d'hydrogène ou les nouvelles générations des centrales nucléaires (EPR, génération IV) nécessitent la conception de revêtements réfractaires adaptés.

Sans ces matériaux de grande diffusion, notre vie quotidienne serait sans aucun doute beaucoup moins agréable. En effet, nous ne disposerions pas d'acier, de fonte, d'alliages métalliques, de verre, de céramiques, de ciment ou de cracking de pétrole... à un prix raisonnable.

L'amélioration de la performance des réfractaires a un impact important sur la productivité des industries utilisatrices, la sécurité du personnel et sur l'environnement (les réfractaires consommés sont difficilement recyclables) :

- le coût direct de la consommation des réfractaires est très élevé. Par exemple, ils représentent plus de dix pour cent des coûts de transformation d'une aciérie ;

- ces matériaux ont un rôle capital pour garantir la fiabilité des unités de fabrication et la sécurité du personnel. La défaillance d'un revêtement réfractaire est souvent la cause d'incidents majeurs : percées ou ruptures de pièces entraînant des arrêts de production, des dégâts généralement importants, des risques pour les personnes ;

- ils ont une contribution forte dans les procédés d'élaboration notamment métallurgiques ou verriers par leur influence sur la qualité des produits finis : composition et propreté inclusionnaire.

En dehors du niveau de température élevée et donc de l'infusibilité qui est le caractère principal de toutes les céramiques réfractaires, ces matériaux doivent posséder un nombre important de propriétés complémentaires pour résister aux sollicitations qu'ils subissent en service. Dans la mesure où leur comportement est principalement gouverné par des phénomènes de corrosion, la composition chimique, la minéralogie, la microstructure et la porosité sont des caractéristiques essentielles. La connaissance des propriétés thermomécaniques des matériaux et des sollicitations (choc thermique, érosion, blocage de dilatation...) des pièces et des revêtements soumis à des hautes températures sont également à considérer. Tous les matériaux réfractaires ont une caractéristique commune : leurs propriétés d'emploi sont fréquemment dépendantes de leur organisation à l'échelle mésoscopique, celle de la microstructure allant typiquement du micromètre au millimètre. Ce domaine intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique est le paramètre clé pour comprendre la plupart des propriétés et des mécanismes de dégradation des réfractaires^[2]. Après une présentation synthétique de la définition et de la fonction des produits réfractaires, le choix des réfractaires pour remplir cette fonction sera abordé. Les liens entre leurs propriétés d'emploi et les principaux domaines d'application seront décrits. Enfin, les procédés et les technologies de fabrication des réfractaires seront présentés en mettant l'accent sur les contraintes qui pèsent sur les procédés d'élaboration spécifiques aux réfractaires.

2. DEFINITION ET FONCTION DES CERAMIQUES REFRACTAIRES

2.1- Définition

Ethymologiquement, « réfractaire » vient du latin « refractarius », de refringer : briser, résister, refuser de se soumettre. Pour un matériau, sa signification est « qui résiste à de

hautes températures »^[3]. Mais que signifie une température élevée pour un matériau réfractaire ? Le verre pyrex, par exemple, est un matériau qui supporte des températures supérieures à 350°C et n'est pas considéré pour autant comme un matériau réfractaire. On voit donc que les températures auxquelles le matériau doit « résister » (c'est-à-dire conserver ses propriétés physiques et son intégrité) doivent se situer au-delà d'un certain seuil pour parler de matériaux réfractaires.

La réponse est fournie par la normalisation dans ce domaine :

« Les matériaux réfractaires sont des matières et produits autres que les métaux et alliages (sans que soient exclus ceux contenant un constituant métallique), dont la résistance pyroscopique* est équivalente à 1500°C au minimum » Norme AFNOR NF B 40-001.

** La résistance pyroscopique d'un matériau est la température à laquelle un échantillon de produit soumis à une élévation graduelle de température dans des conditions normalisées, se ramollit et s'affaisse sous son propre poids.*

Cette définition présente deux précisions importantes :

- l'exclusion, parmi les matériaux utilisés comme constituant principal, des métaux et des alliages ;
- les réfractaires sont constitués, dans leur grande majorité, de mélanges de composants cristallisés et vitreux.

2.2- Fonction assurée par les réfractaires

Les procédés à haute température conduisent à utiliser des enceintes ou des réacteurs, constitués de revêtements réfractaires. Les matériaux réfractaires sont donc présents au cœur (chaud) de la majorité des processus d'élaboration et de production d'énergie impliquant des températures allant de 1000°C à plus de 1700, voire 2000°C.

Les fonctions principales des matériaux réfractaires sont donc les suivantes :

- assurer la protection physique du personnel et des installations entre la matière chaude (le produit traité) et la carcasse extérieure de l'outil de traitement. Notons que la matière chaude peut se trouver sous toutes les formes habituelles : liquide, solide et gazeuse.
- réduire les pertes thermiques.

3. DESCRIPTION DES REFRACTAIRES

3.1- Classification

Quatre grands modes principaux de classification permettent une présentation rapide d'un produit réfractaire.

- Par la nature chimique et minéralogique
Il existe essentiellement trois grandes familles de réfractaires :

- les réfractaires acides du système silice - alumine ;
- les réfractaires basiques à base de magnésie, dolomie, chromite ;
- les réfractaires spéciaux: carbones, carbures, nitrures, spinelles, zircon sans oublier les matériaux ultra réfractaires tel que l'oxyde de thorium.

- Par leur masse spécifique et leur compacité
On distingue les produits denses et les produits légers (donc thermiquement isolants). Par définition, les produits légers isolants possèdent une porosité totale supérieure à 45% en volume.

- Par la forme. Il existe les produits façonnés, les produits non-façonnés, les produits semi-rigides.

Les produits façonnés se présentent sous la forme définitive dans laquelle ils seront mis en œuvre : il s'agit de briques ou de pièces de forme, de dimension et format divers.

Les produits non façonnés sont constitués de bétons, pisés, ciments, coulis, pâtes plastiques. Il s'agit en général de mélanges pulvérulents prêts ou non à l'emploi, livrés en sacs ou fûts et qui nécessitent donc une mise en forme avant emploi.

Les produits semi-rigides forment une catégorie de produits façonnés à part, pouvant être « déformés » au cours de leur mise en œuvre : il s'agit en général de matériaux à base de fibres céramiques livrés sous forme de nappes, de plaques, de panneaux ou de cordons.

- Par leur technologie de fabrication
On distingue deux modes principaux de fabrication :

-la fusion des matières premières permettant de produire des blocs ou pièces réfractaires électrofondus ;

-la transformation d'un produit pulvérulent constitué de particules non cohésives en un matériau consolidé. La cohésion du matériau réfractaire s'effectue par frittage ou par réaction chimique (à l'aide d'un liant organique, minéral ou hydraulique).

3.2- Conception et constituants des réfractaires^[4]

3.2.1. Les électrofondus

Les électrofondus sont les réfractaires de l'industrie verrière. Leur caractéristique

essentielle est une excellente résistance à la corrosion en raison de leur extrême compacité (la porosité est inférieure à 5% et même souvent 3%) et de la haute réfractarité des cristaux enchevêtrés qui les constituent. Par contre, ils sont très sensibles aux chocs thermiques, ce qui limite leur utilisation principalement aux fours de fusion du verre.

les électrofondus peuvent être subdivisés en cinq groupes en fonction de leur composition chimique : les réfractaires à base d'alumine, d'alumine-silice, alumine-zircon-silice (AZS), de zircon ou de chrome (principalement alumine-chrome ou chrome-magnésie).

Electrofondus du système alumine – silice

Obtenus par fusion de matières premières de bauxite et d'argile, ces réfractaires sont constitués de cristaux de mullite, de corindon et d'une phase vitreuse. Leur utilisation est assez limitée.

Alumine β électrofondue

Composé en totalité de cristaux d'alumine β , ce type de réfractaire a une excellente résistance à la corrosion par les vapeurs alcalines. Il est utilisé dans les superstructures des fours de verrerie.

Electrofondus du système alumine - zircon – silice (AZS)

Les produits AZS sont constitués de cristaux de baddeleyite (ZrO_2) et de corindon (Al_2O_3) associés à une phase vitreuse indispensable pour limiter les tensions internes générées par le polymorphisme de ZrO_2 . L'oxyde de zirconium confère au produit une excellente résistance à la corrosion par les verres fondus. On distingue deux types d'électrofondus AZS : les produits dont la teneur en ZrO_2 se situe entre 32-35 % et ceux qui contiennent 41% de ZrO_2 .

Electrofondus à haute et très haute teneur en zircon (HTZ et THTZ)

Ce n'est que dans les années 1980 que les électrofondus à très haute teneur en zircon (THTZ) ont été développés au Japon. Le caractère monophasé de la microstructure de ces réfractaires conduit à une composition homogène au sein des blocs électrofondus.

Electrofondus $Al_2O_3 - Cr_2O_3$

L'agressivité du verre « isolation » étant très supérieure à celle du verre sodocalcique, des réfractaires d'alumine-chrome s'écartant de la formule AZS ont été développés. Ils ont une structure très compacte constituée de cristaux de spinelles et de solutions solides $Al_2O_3 - Cr_2O_3$.

La figure 1 montre les microstructures de réfractaires alumine-zircon-silice et à haute teneur en zircon.

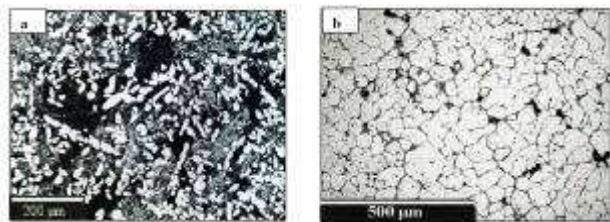


Fig.1 : Microstructures de réfractaires électrofondus : a) AZS, b) HTZ

3.2.2. Les réfractaires constitués de « particules cohésives »

Ces produits réfractaires sont des céramiques fortement hétérogènes, toujours polyphasées, comportant un squelette plus ou moins grossier (agrégats pouvant atteindre des tailles de quelques millimètres) lié par une matrice de granulométrie fine (schématiquement constituée d'une liaison et d'additifs).

Propriétés	Al ₂ O ₃ – SiO ₂	Al ₂ O ₃ B	AZS 32-36% ZrO ₂	AZS 39-41%ZrO ₂	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃
Composition (%)					
SiO ₂	16-20	0,1-0,2	11-17	10-13	1-3
Al ₂ O ₃	73-79	93-94,5	48-53	45-48	56-60
Fe ₂ O ₃	1,5-2,0	0,02>	0,15>	0,15>	5-7
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	26-28
ZrO ₂	0-3,5	-	32-36	39-41	-
MgO	-	0-0,1	-	-	5-7
Na ₂ O	-	5,0-6,5	1,1-2,0	1,0-1,3	-
Phase (%)					
Mullite	55-70	-	-	-	-
Alumine α	20-30	-	46-50	42-45	-
Alumine β	-	99-100	-	-	-
Baddeleyite	-	-	31-36	39-44	-
Spinelles	-	-	-	-	50-55
Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	60-70
Verres	10-15	0-1	17-21	15-17	0-3
Masse volumique apparente (Kg/m³)	2950-3100	2900-3100	3400-3550	3600-3700	-
Porosité apparente (%)	0,5-4	3-5	0-1	0-1	3-6
Résistance à la compression à froid (MPa)	250-300	20-70	200-500	200-500	150<
Conductivité thermique à 1000°C (W/m.K)	4,1-4,4	3,1-3,7	3,7-4,3	3,7-4,3	3-3,5
Dilatation thermique entre 25 et 1000°C (10⁻⁶/K)	5 – 6	6,5 – 7,5	6 – 8,5	6 - 9	7 - 9

Tableau 1: Caractéristiques principales de réfractaires électrofondus

S'ajoute à ces différents constituants une phase supplémentaire constituée par la porosité importante (ouverte et fermée) de la céramique qui contribue largement à fixer les propriétés du matériau (voir figure 2).

Cette définition de conception peut être considérée comme « universelle » à l'exception des réfractaires électrofondus. Le résultat de l'assemblage de ces constituants fait partie du savoir-faire de chaque fabricant.

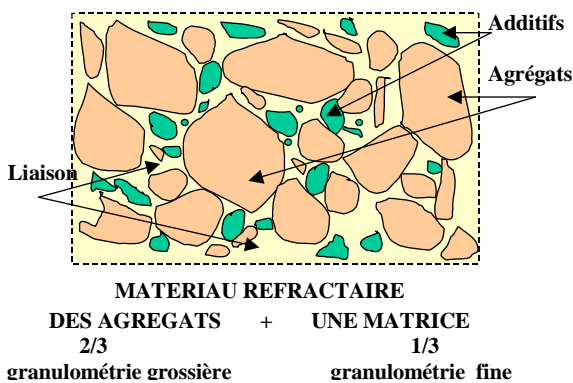


Fig.2 : Conception d'un réfractaire constitué de particules cohésives

Les agrégats

Ils sont en général constitués par un ou plusieurs minéraux, essentiellement des oxydes sous une forme cristallisée, qui confèrent le caractère principal (réfractarité et propriétés complémentaires) au produit fini. Ces minéraux constituent entre 70 et 100% de la composition du produit, en occupant bien souvent toute la répartition granulométrique et toujours la partie la plus grossière.

En fonction de leur origine et de leur mode de production, on distingue :

- les matières premières naturelles : elles sont pratiquement toujours impures et doivent donc être le plus souvent traitées ;
 - les matières premières synthétiques : elles présentent une très haute pureté et sont élaborées soit par traitement thermique à partir d'une matière première naturelle déjà transformée, soit par réactions physico-chimiques à partir de produits de synthèse.
 Le tableau 2 présente les principales matières

premières utilisées pour la fabrication des produits réfractaires.

Les différents systèmes de liaison

Les éléments de liaison constituent le moyen indispensable d'assurer en permanence la cohésion de l'ensemble des constituants des produits réfractaires.

Groupe	Matières Premières	Chimie de classement					Type
Système Silice-Alumine		Al₂O₃ SiO₂					
Alumine	Alumine tabulaire (frittée)	99					Synthétique
	Alumine calcinée	99					Synthétique
	Alumine électrofondue blanche	99					Synthétique
	Alumine électrofondue brune	94-96					Synthétique
	Bauxite réfractaire	82-89					Naturel
	Mullite frittée et électrofondue	72-78					Synthétique
	Cyanite	55-59					Naturel
Silice-Alumine	Andalousite	52-59					Naturel
	Chamottes d'argile	35-60					Naturel
	Argiles réfractaires	30-45					Naturel
	Bentonites – Pyrophyllites	20-35					Naturel
	Perlite – Vermiculite	9-12	40-75				Naturel
Silice	Quartzites	99					Naturel
	Silice vitreuse	99					Naturel
	Silice volatilisée	90-95					Synthétique
Systèmes basiques		MgO	CaO	SiO₂	Cr₂O₃	Al₂O₃	
Magnésie	Magnésie électrofondue	93-99					Synthétique
	Magnésie frittée terrestre	70-97	2-20	inf 20			Synthétique
Forstérite	Olivine	39-44		41-50		Naturel	
Dolomie	Dolomie frittée	38	59				Synthétique
Spinelle	Spinelle électrofondue	28-31			67-72		Synthétique
	Spinelle frittée	10-28			67-90		Synthétique
Chrome	Chromite	16-20			32-45	15-28	Naturel
	Co-clinker magnésie / chromite	55-60			15-20		Synthétique
	Oxyde de chrome vert				99		Synthétique
Autres		C	SiC	ZrO₂	CaO	Al₂O₃	
Carbone	Graphite	77-98					Naturel
	Noir de fumée	99					Synthétique
Carbure	Carbure de silicium	87-99					Synthétique
Zirconium	Sable de zircon						Naturel
	Zircone dense						Synthétique
	Zircone / Mullite électrofondue	35-37			46-52		Synthétique

Tableau 2 : Liste des principaux agrégats

En permanence, car cette cohésion doit être effective depuis la mise à froid jusqu'aux

températures d'utilisation et pendant toute la durée de vie du matériau. Une partie des

matières ajoutées comme liant n'a pas toujours un caractère réfractaire : en général, celles-ci sont additionnées en faible quantité et appartiennent toujours à la fraction fine de la granulométrie des produits finis. C'est évidemment logique puisqu'il s'agit d'une partie du matériau qui « enrobe » les agrégats et les additifs pour assurer la cohésion du matériau. Il existe quatre systèmes de liaison :

- la liaison céramique
- la liaison hydraulique : la liaison est assurée par l'hydratation d'un ciment réfractaire alumineux ajouté dans le produit. Ce ciment est constitué d'un mélange d'aluminates de calcium qui s'hydratent en présence d'eau à basse température, en provoquant le durcissement du matériau.
- les liaisons chimiques minérales
- les liaisons organiques : il s'agit de liaison « basse ou moyenne température ». On citera principalement les liants carbonés : brais de houille, goudrons et résines

thermodurcissables. Ces liaisons laissent au cours de la montée en température, des résidus de carbone très fins dans la porosité du produit fini et en améliorent ainsi la texture et la résistance à la corrosion.

Les additifs

La matrice est en général le maillon le plus faible du matériau. La tendance actuelle est de renforcer les caractéristiques de cette matrice par l'introduction de particules ou de poudres de synthèse, fines et ultra fines, ayant les caractéristiques suivantes :

- une grande pureté ;
- une distribution granulométrique étroite
- un fort rapport surface / volume et une grande réactivité chimique.

On trouvera, au tableau 3, quelques exemples non exhaustifs de propriétés apportées par les additifs.

Additifs	Propriétés associées
Chromite, mullite frittée et électrofondue, spinelle	Augmentation de la réfractarité
Aluminium métal (aux températures moyennes) Silicium métal (aux températures élevées) associés avec du carbone	Augmentation de la résistance mécanique à chaud
Carbure de silicium Graphite (anti-mouillant) Oxyde de chrome Zircone Spinelle Porteurs de carbone : noir de fumée, brai, résine	Augmentation de la résistance à la corrosion
Carbure de silicium Alumine électrofondue	Augmentation de la résistance à l'abrasion et l'érosion
Mullite Graphite Silice vitreuse	Augmentation de la résistance aux chocs thermiques
Carbure de silicium Graphite	Augmentation de la conductivité thermique
Produits pyrolyzables (création de porosité par ajouts divers)	Diminution de la conductivité thermique
Imprégnation par brai et goudron	Augmentation de la compacité et bouchage de la porosité
Argile (retrait) Cyanite, sable de quartz (gonflement)	Modification des dimensions à chaud
Argile, bentonite, produits organiques divers (plastifiants) Produits organiques divers (défloculants et fluidifiants)	Modifications rhéologiques

Tableau 3: Quelques exemples d'additifs et de leurs propriétés associées

Ces additifs dont la granulométrie moyenne est typiquement comprise entre 0,1 et 100 µm ont une très large diversité de composition et de minéralogie. On distingue deux types d'additifs : ceux de nature similaire et ceux de nature différente de celle des agrégats. En repoussant le plus loin possible les limites dimensionnelles des particules les plus fines et

en jouant sur leur nature (oxydes, nitrures, carbures, métaux) on améliore les propriétés d'usage.

Ces poudres permettent d'optimiser la microstructure des céramiques réfractaires à l'échelle micronique ou submicronique.

Une microstructure d'un réfractaire à base d'agrégats bauxite est montrée à la figure 3.

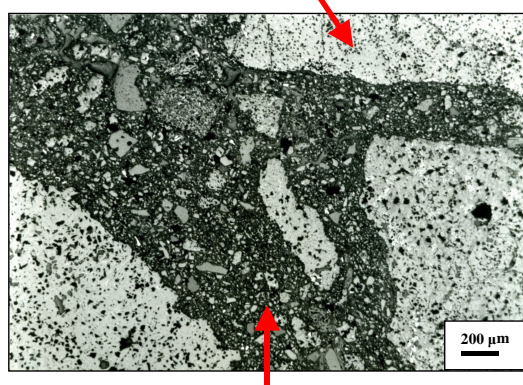
La matrice de ce réfractaire à haute teneur en alumine a une granulométrie inférieure à 100 µm. Elle est composée de :

- 15% de fines d'argile réfractaire de granulométrie inférieure à 60µm ;
- 5 % de bauxite de Guyane dont la composition minéralogique est la gibbsite, de granulométrie inférieure à 90µm ;
- 15% d'alumine ultra-fine, calcinée et rebroyée de très haute pureté (% Al₂O₃ > 99,3%) et de granulométrie moyenne 6µm.

L'ajout de cette poudre d'alumine ultra-fine permet d'abaisser sensiblement la porosité du réfractaire comparativement à un réfractaire identique dans lequel sont incorporés 10% (au lieu de 5%) de bauxite fine de Guyane et 10% d'alumine fine de granulométrie moyenne : d₅₀ = 45 µm.

Cette porosité ouverte diminue de 16 à 14 % après cuisson à 1500°C pendant 5h.

**Agrégats de bauxite :
65 % m de la composition**



Matrice : 35% de la composition

- Une liaison phosphatique (acide H₃PO₄)
- Des additifs de granulométrie < 100 µm
 - 15% d' argile (kaolin < 60 µm)
 - 5% de bauxite de Guyanne (gibbsite)
 - 15 % d'alumine ultrafine calcinée et rebroyée : d_{50%} = 6 µm / 100% < 45 µm

Fig.3 : Microstructure d'un réfractaire à haute teneur en alumine

4. PROPRIETES D'USAGE

La combinaison des constituants agrégats / liaison / additifs a pour but d'adapter les caractéristiques du matériau aux conditions d'utilisation^[5].

Ainsi un produit réfractaire ne résistera pas uniquement « aux hautes températures », mais également à d'autres agressions :

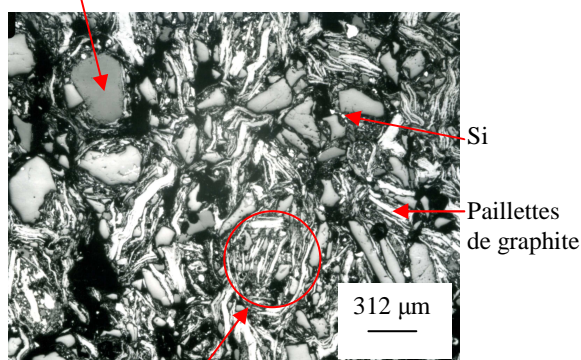
- la corrosion chimique;
- l'érosion mécanique à chaud ;
- les chocs thermiques ;
- les sollicitations mécaniques.

Il n'est pas rare de nos jours que certains produits contiennent un grand nombre de

constituants au moment de leur production. Cela montre à quel point le savoir-faire et la technicité des fabricants a évolué afin de répondre au mieux aux besoins spécifiques des utilisateurs et d'accroître la tenue en service des revêtements réfractaires. Les réfractaires sont devenus des matériaux de haute technologie, faisant appel aux techniques les plus modernes de préparation des poudres (par exemple la granulation), de façonnage (tel que le pressage isostatique) et de cuisson (sous atmosphère contrôlée développant un frittage réactif). A titre d'exemple, la figure 4 présente la microstructure d'un réfractaire d'alumine graphite, façonné par pressage isostatique, utilisé pour la réalisation de pièces de coulée continue en aciérie.

Ce matériau contient plusieurs ajouts notamment de l'alumine micronisée (<10µm), des fondants (borax Na₂B₄O₇) permettant la formation de phases fusibles pour réduire la perméabilité et des poudres de silicium (<75µm) utilisées pour augmenter la résistance à l'oxydation du carbone, réduire la perméabilité et augmenter les propriétés mécaniques à chaud.

**Agrégats : corindon brun
et zircone mullite électrofondue**



Matrice

- Liaison : carbone (pyrolyse d'une résine phénolique)
- Additifs
 - Graphite
 - Alumine tabulaire
 - Corindon brun
 - Silicium métal
 - Alumine micronisée
 - Fondant K₂OAl₂O₃SiO₂

Fig.4 : Microstructure d'un réfractaire d'alumine graphite

Apprécier l'aptitude à l'emploi d'un produit réfractaire dans un contexte industriel défini est une démarche technique difficile. Il faut connaître les caractéristiques du matériau et en évaluer l'effet sur le comportement en

service. La connaissance des propriétés d'emploi du matériau commence par ses matières premières: en effet un réfractaire garde, par la nature même de son procédé de fabrication, la mémoire de ses matières premières. Dans la mesure où le comportement du réfractaire est principalement gouverné par des phénomènes de corrosion et d'imprégnation capillaire, la composition chimique, la porosité ouverte (volume et répartition en taille des pores) et la microstructure sont des paramètres essentiels. Il s'agit de prendre en compte l'agencement des différents constituants :

- la répartition des phases minéralogiques ;
- la nature et la distribution des impuretés ;
- la répartition de la granulométrie ;
- la taille des cristaux dans les agrégats frittés ;
- la répartition des défauts internes, des microfissures, de la porosité ;
- le développement des liaisons ;
- la localisation de certains ajouts.

On retiendra que les matières premières sont des opposants à la corrosion, la porosité en est le cheminement, les phases secondaires en sont les freins ou les accélérateurs suivant leur disposition, leur nature et leur répartition. Ces caractéristiques sont à compléter par des propriétés thermiques et thermomécaniques qui permettent d'évaluer la résistance des matériaux aux sollicitations du même nom.

On citera :

- le coefficient de dilatation ;
- la conductivité thermique et la chaleur spécifique ;
- le module d'élasticité ;
- la résistance mécanique en compression, traction, flexion ;
- le fluage et d'une manière plus générale les lois de comportement mécanique qui intègrent les phénomènes de viscoplasticité et d'endommagement.

Le comportement thermomécanique des réfractaires se caractérise par deux effets majeurs :

- des effets non linéaires et viscoplastiques qui s'expliquent par deux mécanismes: l'endommagement qui apparaît à basse température et des relaxations de contraintes dont l'origine est souvent due à l'écoulement de phases vitreuses à haute température;
- une dissymétrie entre traction et compression. En fait, il existe une zone où le comportement des réfractaires est symétrique en traction/compression. Cette zone, qui correspond au domaine élastique, est de très faible amplitude.

A titre d'exemple la figure 5 montre une courbe expérimentale contrainte - déformation d'un

réfractaire non façonné (béton à ultra basse teneur en ciment).

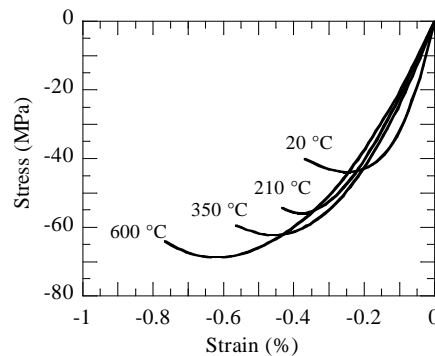


Fig.5 : Courbe contrainte-déformation d'un réfractaire non façonné (essais de compression)

Ces propriétés thermomécaniques qui varient avec la température impliquent une activité soutenue dans le domaine des essais mécaniques, la prise en compte progressive de conditions de sollicitations de plus en plus complexes et l'intégration des microstructures. L'usure des réfractaires a principalement deux origines: la corrosion et les dégradations thermomécaniques. En pratique, dans les installations industrielles, ces deux modes de dégradation sont souvent associés. Par exemple, l'imprégnation d'un laitier dans la porosité d'un réfractaire conduit à une corrosion chimique qui transforme profondément la nature et l'agencement des phases et s'accompagne d'une modification des propriétés thermomécaniques du matériau. Les utilisateurs constatent alors que la couche imprégnée est fréquemment éliminée par rupture qualifiée « d'écaillage structurel » qui limite la durée de vie du revêtement. A titre d'illustration, examinons les dégradations des réfractaires à haute teneur en alumine utilisés dans les poches à acier. En service, ces réfractaires sont imprégnés par les laitiers constitués d'oxydes liquides (figure 6). Dans la zone imprégnée, des fissurations sont observées qui provoquent un écaillage de la surface de la céramique



Fig. 6 : Imprégnation et écaillage de réfractaires dans une poche à acier

Cette corrosion par les laitiers engendre la formation de plusieurs zones successives (figure 7.) :

- Une zone de laitier
- Une zone de précipitation formée de couches minérales néoformées : corindon / hexa-aluminate de calcium / dialuminate de calcium. Cette succession de couches

minérales s'explique par l'existence de gradients de composition dans la phase liquide.

- Une zone d'imprégnation, dans laquelle la microstructure du matériau est légèrement modifiée par la pénétration du laitier dans les joints de grains.

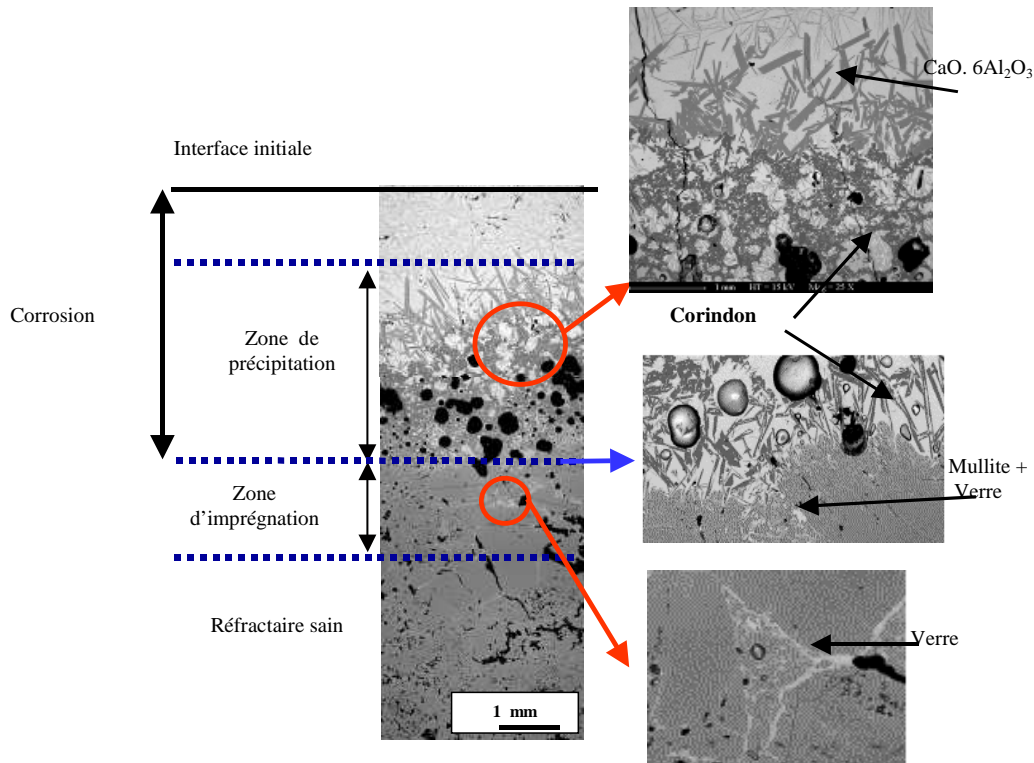


Fig. 6 : Profil de corrosion et structure des zones de précipitation et d'imprégnation dans une brique d'andalousite après attaque par un laitier Al_2O_3 - CaO (A/C = 1 en poids)

La corrosion et les dégradations thermomécaniques peuvent être accélérées ou retardées en fonction de nombreux paramètres concernant le matériau, la maçonnerie et les conditions d'utilisation dont il convient d'évaluer l'importance.

Pour comprendre et trouver une parade aux phénomènes de corrosion il faut :

- faire appel à des notions de base de thermodynamique. Les lois de la chimie et notamment de la thermodynamique sont incontournables. On doit les utiliser pour éviter des erreurs trop courantes. Il s'agit de prédire les états d'équilibre entre les agents d'agression (gaz / métal / laitier / charges solides) et le matériau réfractaire ;
- intégrer les facteurs de cinétique liés au caractère transitoire des réactions mises en jeu par la prise en compte de la microstructure du matériau et des paramètres de viscosité, tension superficielle et de mouillabilité des laitiers ;

- prendre en compte le caractère particulier des produits réfractaires qui sont des matériaux poreux et hétérogènes associant différents constituants.

Dans la plupart des cas, on ne peut pas éviter les méthodes de simulation (essais de corrosion en laboratoire) permettant d'orienter les choix des réfractaires. Cependant la réalité industrielle est complexe. L'examen des réfractaires usagés à différentes échelles, associé à des techniques d'analyse (chimie, diffraction X, microscopie électronique) est indispensable pour identifier les mécanismes et orienter les solutions.

Pour expliquer et éviter les dégradations thermomécaniques, il faut :

- étudier les états de contraintes et leurs conséquences pour l'intégrité des revêtements et des pièces réfractaires, de manière à prévoir les comportements en service ;
- concevoir des solutions techniques

assurant la maîtrise des phénomènes mécaniques.

La quantification des sollicitations thermomécaniques joue donc un rôle central. L'outil correspondant est la modélisation par éléments finis. La modélisation s'est considérablement développée en raison de la mise sur le marché d'ordinateurs puissants accessibles aux laboratoires et de la large diffusion de logiciels adaptés.

Un second outil, plus traditionnel conserve toute son importance : l'observation. C'est en effet l'observation associée, le cas échéant, à des mesures qui permet d'identifier les dégradations thermomécaniques et d'orienter les actions.

5. EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Des exemples de matériaux réfractaires utilisés dans différents secteurs industriels : cimenterie, électrometallurgie, sidérurgie, chimie, incinération sont présentés ci dessous.

5.1- Utilisation des réfractaires du système silice - alumine

Il s'agit d'une famille très étendue constituée de :

- réfractaires de silice ($\text{SiO}_2 > 93\%$) dont les caractéristiques essentielles sont une résistance exceptionnelle aux chocs thermiques pour des températures supérieures à 800°C et un faible fluage. Ils sont utilisés comme voûtes de four de fusion de verrerie, coupes de cowpers, fours à coke ;

- réfractaires argileux ($20\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 45\%$). Ils se caractérisent par une dilatation et une conductivité thermique faibles. Les applications principales concernent la construction des fours : à anode, à coke ..., hauts fourneaux, cowpers, revêtements de sécurité des poches à acier, cimenterie, isolation des fours de verrerie ;

- réfractaires à haute teneur en alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 45\%$). La résistance à la corrosion et la réfractarité augmentent avec la teneur en alumine. Leurs applications concernent les hauts fourneaux (mullite, corindon), les cowpers (andalousite), la cimenterie (bauxite), la chimie (mullite, corindon), l'incinération (corindon)...

Le tableau 4 donne les caractéristiques principales de quelques produits réfractaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2. Utilisation des réfractaires basiques

Ils se caractérisent par une réfractarité élevée et une très bonne résistance à la corrosion par les oxydes liquides (laitiers). Ils sont utilisés en convertisseur, four électrique (magnésie), poche à acier (magnésie, dolomie), fusion des métaux non ferreux Cu et Pb (magnésie chrome), fours rotatifs de cimenterie (magnésie chrome, magnésie spinelle, dolomie). utilisation dans un dégazeur d'acier sous vide (RH/OB).

5.3. Utilisation des réfractaires spéciaux : exemple des réfractaires de carbure de silicium

Le carbure de silicium est un produit de synthèse obtenu à haute température au four électrique : c'est le procédé ACHESON. Le principe est la réduction, à haute température, de la silice par le carbone. La réaction de base est : $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$

Les réfractaires à base de carbure de silicium sont principalement utilisés dans les incinérateurs, les cuves d'électrolyse de l'aluminium et les hauts-fourneaux.

Il existe au moins quatre type de réfractaires SiC :

- carbure de silicium à liaison silicate d'alumine
- carbure de silicium à liaison nitrure de silicium
- carbure de silicium directement lié ;
- carbure de silicium à liaison SiAlON.

Ces réfractaires sont constitués d'agrégats de SiC et d'une matrice de granulométrie fine qui constitue la liaison et représente environ 20 % du produit. Suivant les cas, on aura :

- de l'argile plus ou moins dopée en Al_2O_3 ou de la silice et de l'alumine, en proportion définie permettant la formation de mullite après cuisson ;
- des poudres de silicium associées à des particules fines de carbure de silicium (avec un adjuvant de protection et un autre de compactage) ;
- des poudres de silicium, d'alumine, et éventuellement aluminium (avec adjuvants).

Le type de cuisson dépendra du produit à réaliser :

- concernant les produits à liaison argileuse ou mullitique, la cuisson sera réalisée dans un four classique à une température de l'ordre de 1400°C ;
- pour les cuissons où le développement de la liaison nitrurée a lieu durant la cuisson, les fours seront spéciaux, à atmosphère contrôlée d'azote. Le début de nitruration se situe à 1300°C et la cuisson est conduite jusqu'à 1450°C environ ;
- pour les liaisons SiC-SiC, une atmosphère neutre est nécessaire.

Type de produit	Argileux	HTA Groupe 1	Alumine / Carbone
Liaison Traitement	Céramique Cuisson	Céramique Cuisson	Carbone Polymérisation
Matières premières Agrégats et additifs	Chamotte d'argile	Bauxite	Alumine électro-fondue Graphite Silicium
Liant	Argile	Argile	Résine
Analyse chimique (%)			
Al ₂ O ₃	42	79,5	85
SiO ₂	54	14	0,9
Fe ₂ O ₃	1,5	1,6	0,7
TiO ₂	1,4	2,9	0,8
Si	-	-	2
C	-	-	9
Autres	1,1	2	1,6
Phases minéralogiques	Mullite Cristoballite Corindon Phase vitreuse	Corindon Mullite Phase vitreuse	Corindon Graphite Silicium
Propriétés physiques et thermiques			
Masse volumique apparente (Kg/m ³)	2250	2750	3090
Porosité ouverte (%)	16,5	20	10,5
Résistance à la compression (MPa)	65	90	59
Affaissement sous charge (°C) (sous 0,2 MPa déterminée à T 0,5)	1450	1460	-
Variation permanente de dimension à 1450°C/5h (%)	+ 0,1	+ 3	0
Dilatation thermique à 1000°C (%)	0,65	0,71	0,7
Conductivité thermique à 1000°C (W/m.K)	1,4	2,2	4
Chaleur spécifique moyenne Entre 20-1000°C (KJ/Kg.K)	1,06	1,10	1,11

Tableau 4 : Caractéristiques de quelques matériaux réfractaires SiO₂-Al₂O₃

6. PRINCIPES DE FABRICATION DES CERAMIQUES REFRACTAIRES

6.1. Les réfractaires électrofondus

Le procédé d'électrofusion permet d'obtenir des céramiques plus denses, par comparaison aux réfractaires frittés. Cette technique consiste à fondre, en four à arc, des matières premières de grande pureté puis à couler les oxydes liquides dans des moules isolants (généralement constitués de sable siliceux aggloméré par des liants organiques ou inorganiques). Le refroidissement, lent et contrôlé, peut durer plusieurs jours ou semaines, afin de limiter le développement de contraintes internes dans les blocs coulés de grandes dimensions (typiquement de 1 à 2m de haut), mais aussi dans le but de minimiser les quantités de phase vitreuse et permettre la cristallisation.

Les pièces présentent après défournement des formes complexes.

L'utilisation dans les fours verriers qui nécessite un pré-montage des blocs électrofondus suivant leur disposition le long des parois, sur la sole, en superstructure ou en voûte, requiert un usinage des pièces afin de mieux disposer les joints. L'usinage sert aussi à éliminer les zones de concentration de défauts (retassures).

Ce procédé d'élaboration est très pointu notamment pendant la phase de solidification :

- un refroidissement trop rapide ou des gradients de température peuvent générer des tensions et provoquer des ruptures aux arêtes et aux coins de la pièce coulée ;
- le passage du liquide au solide se produit avec un retrait considérable et une forte tendance à former des cavités de retrait

(retassure). Dans un certain nombre d'applications, la retassure est généralement éliminée, et pour cela, les blocs sont surdimensionnés. Dans d'autres cas, le bloc entier est utilisé, mais la retassure est disposée de manière à éviter tout contact possible avec le verre. Il existe plusieurs procédures de coulage visant à diminuer l'amplitude, à éliminer ou à localiser la retassure à l'endroit désiré.

- les blocs coulés peuvent présenter une inhomogénéité dans la composition chimique et la taille des cristaux en fonction de la localisation. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer les disparités de composition. Citons
- les différences de densité, qui favorisent la sédimentation des éléments les plus lourds ;
- les courants de convection ;
- l'enrichissement progressif du liquide en éléments à points de fusion plus faibles.

6.2. Les réfractaires frittés

Les procédés de fabrication des produits réfractaires frittés sont très variés[6] : ils vont d'un simple mélange de poudre à partir de granulats classés à des procédés élaborés pouvant inclure des cuissons réactives sous atmosphère contrôlée.

- en atmosphère réductrice, s'il s'agit par exemple de produit d'alumine carbone pour développer une liaison de type SiC par réaction à haute température entre le silicium et le carbone ;

- en atmosphère d'azote, s'il s'agit de former des nitrures : Si_3N_4 , AlN ou SiAlON.

A quelques exceptions près (andalousite, graphite naturel, chromite, zircon), les réfractaires frittés sont constitués d'agrégats pré-stabilisés par cuisson à très haute température (supérieure à la température d'utilisation) pour éviter un risque de variation dimensionnelle due à un post frittage de densification. Les matières premières sont garanties par leur composition chimique, mais aussi par leur masse volumique apparente et leur porosité sur grains ou sur pellets. Ces matières premières réfractaires sont variées et peuvent être associées pour réaliser un réfractaire performant. Les matières premières sélectionnées et pesées sont introduites, avec un ordre déterminé, dans un mélangeur pour obtenir une répartition homogène. La répartition granulaire des matières premières est déterminée à l'aide de modèles d'empilement (modèles de Furnas, Hughan, Andreasen, Fuller-Bollomey) afin d'atteindre une compacité maximale.

La mise en forme est réalisée selon plusieurs techniques :

- pressage unidirectionnel à l'aide de presses hydrauliques ou à friction ;

- pressage isostatique pour certaines pièces de grandes dimensions et/ou des pièces creuses (tube de protection de jet, busette immergée, ...)

- moulage par extrusion ou coulage en barbotine (techniques peu utilisées).

Suivant les types de produits, les réfractaires subiront après façonnage des traitements thermiques appropriés destinés à leur donner des caractéristiques, en l'état de livraison, les rendant aptes à l'utilisation.

Il s'agit :

- de cuissons oxydantes (liaisons céramiques). Des fours tunnels de grande capacité, chauffés au gaz et utilisés pour les fabrications de grande série peuvent atteindre des températures de l'ordre de 1600/1650°C en zone de cuisson. D'autre part, des fours intermittents permettent de répondre aux besoins de diversification et de petites séries. Selon les applications, ils peuvent atteindre des températures supérieures à 1700°C.

- de cuissons sous atmosphère contrôlée (liaisons carbures et nitrures). Différentes techniques existent telles que :

- la cuisson en caisson, à une température supérieure à 1450°C, de réfractaires noyés dans une poudre de coke. Ce traitement concerne les produits à liaison carbone développant du carbure de silicium par la réaction $Si + C \rightarrow SiC$

- la cuisson sous azote permettant de développer une liaison de Si_3N_4 , SiAlON ou AlN par nitruration in situ de Si et/ou Al.

- de traitements de consolidation. Certains réfractaires argileux et à haute teneur en alumine sont livrés à l'état dit « cru ». Ils sont en fait traités thermiquement pour les sécher et faire réagir les liants chimiques afin de consolider leurs propriétés mécaniques. Cette opération se fait en séchoir tunnel ou intermittent (température entre 120 et 150°C) et/ ou en four de traitement thermique basse température (tunnel ou intermittent) à environ 300 à 400°C.

- de polymérisation. Les réfractaires carbonés à liaison carbone (brai ou résine) sont traités thermiquement pour développer la liaison et éliminer les volatiles. Ce traitement se fait :

- à basse température (120/150°C) pour la polymérisation des résines et le séchage des réfractaires. Elle est effectuée en étuve permettant ainsi d'extraire et de traiter les composés volatils, notamment les phénols.

- à plus haute température 350/400°C pour la polycondensation des brais et l'élimination des volatiles

Pour optimiser les matériaux, des traitements complémentaires peuvent être appliqués tels que :

- une post imprégnation aux goudrons ayant une teneur en carbone résiduelle la plus élevée possible ;
- un usinage pour obtenir des cotes précises ;
- un émaillage pour éviter l'oxydation de certaines pièces carbonées.

7. MISE EN ŒUVRE DES MACONNERIES REFRACTAIRES

Les revêtements réfractaires sont schématiquement répartis en deux familles (figure 7) :

- les maçonneries cylindriques : elles ont un axe de révolution et sont soumises à un flux thermique radial ;
- les maçonneries de type mur : elles sont planes et soumises à un flux thermique perpendiculaire à leur surface.

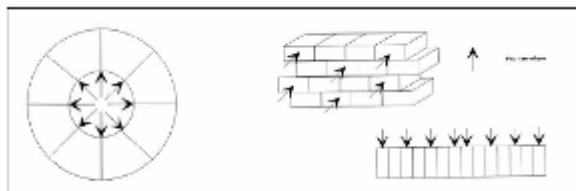


Fig.7 : Maçonnerie cylindrique et de type plan

La plupart des installations comportent les deux types de maçonnerie : cylindrique pour la paroi et de type mur pour le fond. A titre d'exemple, la figure 8 montre un revêtement réfractaire de poche à acier. Le fond est de géométrie plane, la paroi est cylindrique.

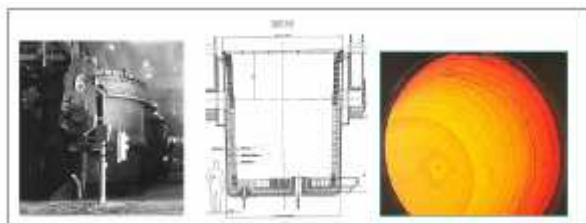


Fig.8 : Poche à acier : toilerie, plan de maçonnerie et revêtement réfractaire

La différence de dilatation entre l'acier et les matériaux réfractaires entraîne l'apparition de contraintes d'origine thermique qui peuvent provoquer la fissuration du garnissage.

Concevoir une maçonnerie consiste à définir le format et l'agencement géométrique des briques ou pièces, le dimensionnement des joints éventuels, la nature des matériaux de jointoiment, dans le but de maîtriser le comportement thermomécanique de l'ensemble. Le

mécanisme principal qui gouverne le comportement thermomécanique des maçonneries réfractaires est le blocage de dilatation. Il s'agit d'une limitation des déplacements due aux interactions entre les différents éléments constitutifs de la maçonnerie [7]. Ces interactions s'effectuent au travers des joints et interfaces. Les maçonneries réagissent aux régimes thermiques transitoires en deux étapes :

- dans un premier temps, chaque brique ou élément se déforme de manière autonome sans interaction avec ses voisins. Cela se traduit pour les briques et plus généralement pour les pièces parallélépipédiques par des tensions parallèles au flux thermique ;
- dans un deuxième temps, les interactions deviennent significatives et on observe des comportements spécifiques aux assemblages : ruptures, soulèvements, flambages accompagnés de compression dans les plans normaux à la direction des flux thermiques.

Le comportement thermomécanique présente également la caractéristique d'être non linéaire : il n'y a pas proportionnalité entre déformation et contrainte en tout point. Ceci résulte notamment des joints et des interfaces. La majorité des problèmes thermomécaniques rencontrés concernent les maçonneries excessivement bloquées. Il est donc souhaitable d'évoluer vers des maçonneries moins contraintes et donc plus stables. La conception de telles maçonneries doit concilier la réduction des tensions thermiques et des compressions induites par le blocage, avec des impératifs de maintien en place des revêtements pendant les manipulations des outils, et la limitation des joints auxquels sont associés des risques d'infiltration et de corrosion.

La conception de ces structures réfractaires est habituellement basée sur l'expérience et par essais-erreurs (modifications suite à des problèmes rencontrés). Généralement, seules les parties métalliques, supports des garnissages, sont calculées et le réfractaire est appliqué sur la paroi de façon assez empirique. Pourtant, ce matériau est très fortement sollicité compte tenu des niveaux de température. Il s'endommage souvent de façon importante et sa durée de vie est essentielle pour le fonctionnement correct de l'installation. Une conception rationnelle basée sur un calcul de dimensionnement et de fiabilité des garnissages réfractaires est nécessaire en particulier pour la réalisation de nouvelles installations aux performances accrues. Le calcul de structures réfractaires peut être abordé à

différentes échelles : celle du matériau, celle des constituants tels que les ancres, les tubes, les joints ou les briques (échelle locale) et celle de la structure elle-même (figure 9). Les outils numériques, tels que les calculs par éléments finis apportent une aide à la conception de structures réfractaires permettant le choix des matériaux et le dimensionnement de ces structures en prenant en compte les propriétés thermomécaniques des réfractaires.

A titre d'exemple, la figure 10 montre un calcul par éléments finis d'une poche à acier. La difficulté du calcul est principalement liée à une bonne définition des sollicitations thermiques qui sont très sévères (cycle de remplissage de la poche en acier liquide à 1650°C,

rayonnement, convection, ...), à une bonne prise en compte du comportement des matériaux (évolution des caractéristiques avec la température, endommagement et à une bonne prise en compte de la fermeture des joints (contact, frottements et thermomécanique couplée).

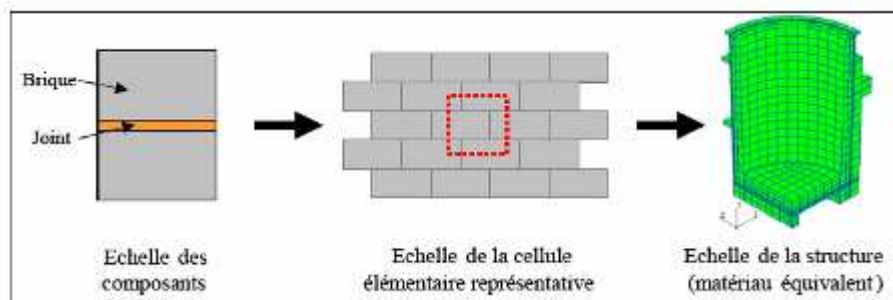


Fig. 9. Les différentes échelles d'une structure réfractaire

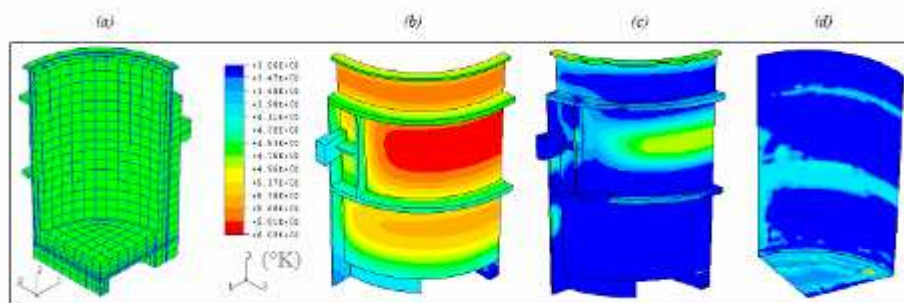


Fig.10. Calcul d'une poche à acier
maillage du quart de la structure, b) températures en tolérie, c) zones plastifiées en tolérie, d) zones endommagées dans la couche de sécurité

8. CONCLUSION

Apprécier l'aptitude d'un produit réfractaire dans un contexte industriel nécessite une approche technique pluridisciplinaire faisant appel à des connaissances de base en génie des matériaux et des procédés, en thermique, en thermomécanique et en physico-chimie des hautes températures. L'amélioration de la longévité des réfractaires passe par les axes de progrès suivants :

- des critères de choix des matériaux basés sur une meilleure connaissance des sollicitations ;
- des propriétés d'emploi en constante amélioration ;
- le développement de nouveaux matériaux ;
- la maîtrise des contraintes thermomécaniques dans les revêtements ;
- une mise en œuvre soignée des réfractaires

9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.E. Houssa A review of the non-ferrous refractories market, *Industrial Minerals*, July 1999.
- [2] Schmitt N. : Thermomécanique et couplages multiphysiques dans les céramiques réfractaires et les simulations de procédés de fabrication de pièces, mémoire d'habilitation à diriger les recherches, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2008.
- [3] Carniglia S.C., Barna G.L., *Handbook of Industrial Refractories Technology : Principles, types, properties and applications*, Noyes Publications, 1992.
- [4] *Ceramics Materials : Processes, Properties and Applications*, Edited by P. Boch and J.C. Niepce (chap. 10) : Refractory materials ISTE Ltd (ISBN 9781905209231), 512p., 2007.
- [5] G. Aliprandi, *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, éditions Septima Paris, 1979.
- [6] Chester J.H., *Refractories : production and properties*, London : The Iron and Steel Institute, 1973.
- [7] Schacht Ch.A., *Refractory linings : Thermomechanical design and applications*. Mechanical engineering, Dekker M. INC., New York, 1995.