les céramiques réfractaires: des matériaux aux propriétés exceptionnelles face à des sollicitations extrêmes

publié le 26.05.26 |par jacques poirier

ce troisième article du dossier les céramiques réfractaires : des matériaux indispensables à l'industrie primaire présente les sollicitations thermochimique et thermomécaniques auxquelles ces matériaux doivent faire face. le lecteur est invité à consulter au préalable les deux premiers articles du dossier :

- **les céramiques réfractaires : introduction, description et classification**
- **les céramiques réfractaires : conception et fabrication**

1. introduction

les matériaux réfractaires sont soumis à des sollicitations extrêmes et variées. ils résisteront non seulement aux hautes températures, mais également à d'autres agressions :

- **la corrosion chimique [12] par les oxydes liquides, les sels fondus, les métaux en fusion, les gaz. les oxydes liquides et les sels fondus sont particulièrement agressifs. il s'agit par exemple des verres élaborés en four de verrerie ou des laitiers sidérurgiques qui surnagent en surface des bains de fonte et d'aciers fondus ou de la cryolithe utilisée dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium ;**
- **les dégradations thermomécaniques, en particulier les ruptures, l'érosion et le fluage. d'une importance particulière, les chocs thermiques provoquent des ruptures en relation avec les gradients thermiques qu'ils génèrent.**



figure 1 - échantillon usagé d’une "poche acier" au revêtement en béton d'alumine spinelle
échantillon usagé, dit "post-mortem", d’une "poche acier" dont le revêtement réfractaire est un béton d’alumine spinelle supportant les hautes températures. ce matériau est utilisé dans l’industrie sidérurgique comme revêtement de paroi des poches acier. la poche acier est un récipient en tôle soudée dont le rôle premier est de transporter l’acier liquide. elle est chemisée de plusieurs couches de matériaux réfractaires. la couche d’usure, couche directement en contact avec l’acier liquide, porte encore la trace de l’acier et des oxydes liquides en contact.

auteur(s)/autrice(s) : cyril fresillon / cemhti / cnrs images licence : reproduit avec autorisation source : cnrs images

pour faire face à ces sollicitations, on dénombre un grand nombre de matériaux réfractaires aux propriétés exceptionnelles, capable de résister aux mieux dans les différentes installations industrielles.

dans cet article, les sollicitations thermochimiques (corrosion) et thermomécaniques subies par les réfractaires seront détaillées et illustrées par quelques exemples de dégradations telles qu’on peut les observer sur les réfractaires après utilisation. puis, les propriétés d’usage pour répondre à ces sollicitations seront présentées.

2. les sollicitations thermochimiques – la corrosion

la corrosion des réfractaires à haute température résulte de toute une panoplie de réactions au contact des gaz, des verres et laitiers[1] ou des métaux liquides. ces réactions peuvent mettre en jeu des phases solides, liquides et gazeuses [13].

2.1. au contact des gaz [8]

les plus importantes sources de gaz sont les flux qui circulent dans les installations (tel que le flux de co dans les hauts-fourneaux) et l'air atmosphérique qui peut remplir les fours.

il y a aussi production d'espèces gazeuses dans les installations par des réactions de réduction des oxydes à haute température. l'importance de ces réactions dépend des oxydes, du niveau de température et des conditions redox. évacués dans les flux de gaz, ces polluants peuvent ensuite se condenser au sein des revêtements réfractaires qui présentent dans leur épaisseur un gradient de température et/ou un gradient de conditions redox.

en atmosphère réductrice, les réfractaires peuvent produire des composants gazeux par réactions de réduction, de dissociation et volatilisation. ceci occasionne des usures lentes de plusieurs années dans des revêtements. mis au contact de l'air, des réfractaires contenant du carbone peuvent cependant se décarburer à grande vitesse.

les corrosions par les gaz se produisent suivant plusieurs étapes :

- le transport du flux gazeux dans la porosité ouverte du réfractaire ;
- la condensation possible de ces gaz dans les épaisseurs des couches réfractaires soumises à des gradients de températures et/ou des gradients de pressions partielles d'oxygène ;
- les réactions chimiques avec la formation de nouvelles phases ; les produits de réaction peuvent être solides, liquides ou gazeux. bien souvent les réactions ont de nombreuses limites cinétiques et ne deviennent significatives qu'en présence de catalyseurs très spécifiques, tels que les oxydes de fer qui catalysent la réaction de boudouard : $2\ co(g) \rightarrow c(s) + co_2(g)$;
- la dissolution et/ou la désintégration du réfractaire.

la figure 1 présente à l'échelle d'une paroi réfractaire les phénomènes mis en jeu.

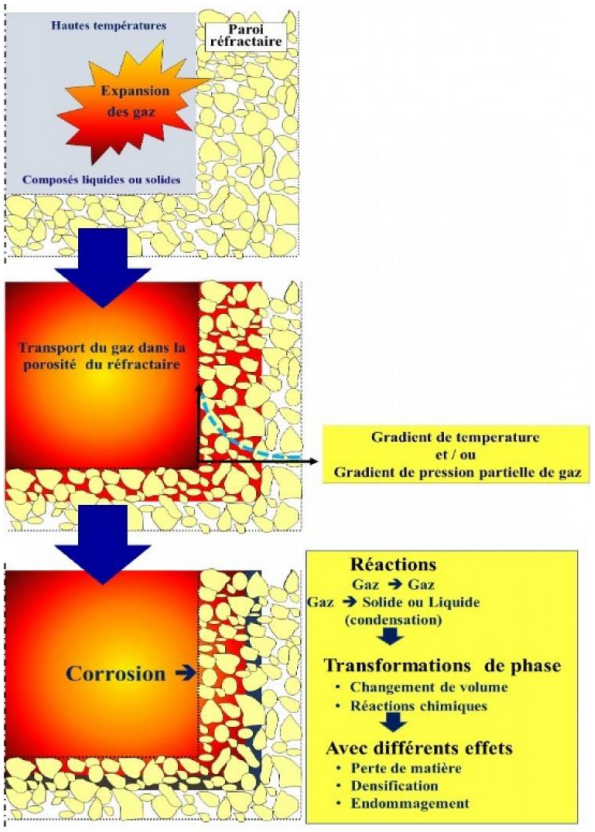


figure 2 - représentation des réactions de condensation des gaz/corrosion dans une paroi réfractaire.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

à titre d'exemple, la dégradation des réfractaires par les alcalins et le zinc dans les conditions des hauts-fourneaux est présentées ici. les alcalins, mais aussi le zinc, présents dans les charges (minerais agglomérés), se volatilisent et sont entrainés dans le flux de monoxyde de carbone $co_{(g)}$ traversant le haut-fourneau. la corrosion des réfractaires se produit au niveau des étalages et du creuset. le cas le plus spectaculaire est la formation d'une couche fragile, nommée « *brittle layer* » dans les creusets de haut-fourneau. au sein des blocs de carbone, la détérioration par précipitation de nouvelles phases solides conduit à l'arrêt des hauts-fourneaux après environ quinze à vingt ans (figure 2).

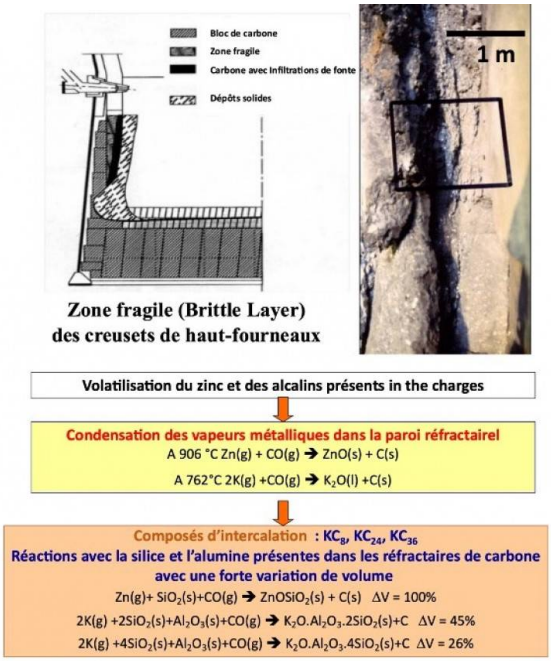


figure 3 - mécanismes de formation de la zone fragile (communément désignée par brittle layer) dans les creusets de haut-fourneau.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

les phases gazeuses alcalines et les vapeurs de zinc présentes dans les charges pénètrent dans le réfractaire. sous l'effet du gradient de température dans le réfractaire, les gaz se condensent à une température de 762°c pour les alcalins et 906°c pour le zinc. de nouvelles phases se forment : composés d'intercalation du carbone, silico aluminates de potassium et des silicates de zinc qui détériorent les réfractaires de carbone.

2.2. au contact des métaux liquides

les réactions principales font intervenir la réduction et la dissociation des oxydes du réfractaire, dont les éléments produits sont ensuite dissous dans les métaux. on peut prendre l'exemple de la réduction de sio_2 par un alliage fer-aluminium liquide et la dissolution finale de si dans le métal.

2.3. au contact des oxydes liquides (laitiers)

en pratique industrielle, la corrosion par les laitiers n'est jamais une simple dissolution des composants du réfractaire à l'interface réfractaire/laitier [14]. il y a toujours simultanément une infiltration plus ou moins profonde de la porosité ouverte des réfractaires et finalement une érosion de leur couche superficielle sous l'action des forces de friction exercées par le bain brassé dans le four [15].



figure 4 - échantillon usagé, dit «post-mortem», d'andalousite échantillon usagé, dit «post-mortem», d'andalousite, céramique réfractaire présentant une excellente résistance aux chocs thermiques et supportant les très hautes températures (jusqu'à 2000°c). cet échantillon a été utilisé en laboratoire comme creuset dans le but d'étudier ses phénomènes d'altération aux oxydes liquides ou laitiers (en bleu sur l'image). l'andalousite est utilisée dans les industries métallurgique (acier, aluminium), cimentière, céramique et verrière, où elle est le plus souvent utilisée sous forme de briques réfractaires.

auteur(s)/autrice(s) : cyril fresillon / cemhti / cnrs images licence : reproduit avec autorisation source : cnrs images

la microstructure d'un réfractaire corrodé par un laitier al_2o_3-cao à 1600°c illustre ces phénomènes de corrosion (figure 5).

on observe :

- une zone d'infiltration des liquides dans la porosité dans laquelle la microstructure du matériau est légèrement modifiée par dissolution des joints de grains ;
- une zone de dissolution de la couche infiltrée. on observe la précipitation de cristaux : corindon/hexa-aluminate de calcium cao- al_2o3/dialuminate de calcium cao-$2al_2o_3$. cette succession de couches minérales s'explique par l'existence de gradients de composition dans la phase liquide.

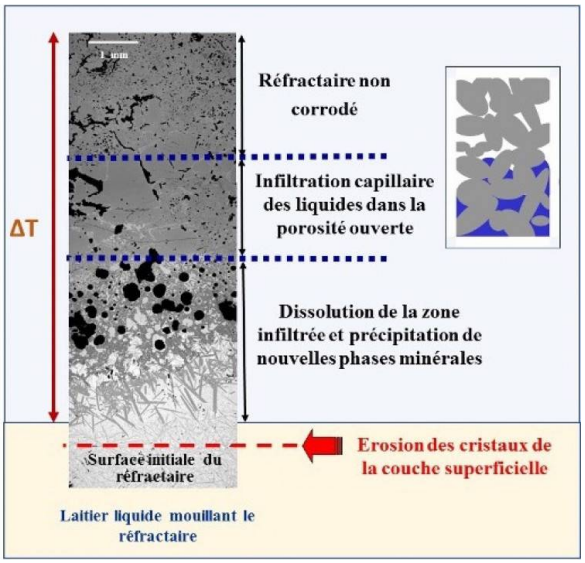


figure 5 - microstructure d'un réfractaire d'andalousite corrodé par un laitier al2o3-cao à 1600°c.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

3. les sollicitations thermomécaniques

les sollicitations thermomécaniques, imposées par les conditions d'utilisation, sont de deux types :

- celles dues aux efforts mécaniques à chaud: impact de charges solides, poids propre des outils, mouvement des charges liquides, mouvement de l'outil provoquant de nouvelles répartitions de charge ;
- celles dues aux conditions thermiques au cours du cycle de fonctionnement de l'outil ; ce sont les conditions aux limites thermiques imposées aux revêtements réfractaires aux interfaces avec la matière chaude et avec l'air ambiant. elles sont quantifiées par des températures, des vitesses de chauffage et de refroidissement (chocs thermiques plus ou moins violents), et des flux de chaleur entrants ou sortants.

les matériaux réfractaires doivent supporter, sans se fissurer, des chocs thermiques extrêmes. c'est le cas pour l'exemple de la figure 4 qui montre une coulée continue d'acier juste avant la solidification totale de l'acier. les matériaux utilisés subissent un choc thermique extrême, de la température ambiante à 1600°c sans dégradation, car ils sont spécialement conçus pour y résister. pour cela, ils ont de faibles coefficients de dilatation, des conductivités thermiques élevées, des bas modules d'élasticité. l'exemple présenté est un mélange d'alumine et de graphite dont la structure est très hétérogène (figure 4). ce sont des matériaux présentant volontairement de nombreux « défauts » tels que des microfissurations, de nombreuses interfaces entre les agrégats et les additifs, pour permettre une bonne tenue aux chocs thermiques.

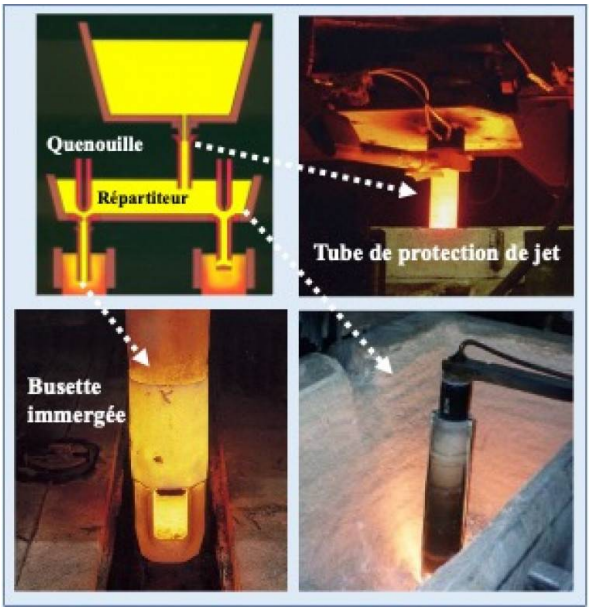


figure 6 - réfractaires soumis à des chocs thermiques lors de la coulée continue de l'acier.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

le comportement des réfractaires ,soumis à ces sollicitations thermomécaniques, se caractérise par [2]:

- l'endommagement : il a lieu à l'échelle de la microstructure du matériau, au niveau des agrégats et de la liaison et se traduit par une perte de rigidité et par une fragilisation. les conséquences seront une grande sensibilité du matériau à des sollicitations de type érosion ou choc mécanique. ce type de dégradation n'est pas observable à l'œil nu.
- l'écaillage : il s'agit d'une dégradation en surface des réfractaires qui affecte des épaisseurs de quelques millimètres à quelques centimètres. l'écaillage se traduit par une perte de matière consécutive à la propagation d'une fissure parallèle à la surface chaude du réfractaire. le volume de matière perdue est important relativement à la taille de la microstructure, mais reste faible en regard du volume du revêtement réfractaire. l'écaillage est le plus souvent observé lors de l'établissement des régimes thermiques avec de fortes variations de température en face chaude du réfractaire.
- la rupture : elle résulte de la propagation d'une macrofissure en profondeur dans le réfractaire. en pratique, la rupture se traduit par des pertes de matière d'épaisseur de plusieurs centimètres à une dizaine de centimètres.

suivant le comportement mécanique des réfractaires et de la conception des maçonneries, les conditions d'utilisation vont produire des dégradations qui affectent le réfractaire à différentes échelles : à l'échelle du matériau, de la pièce ou de la brique et au niveau du revêtement..

la figure 5 présente un exemple de ruptures de réfractaires qui contribuent fortement à l'usure.



figure 7 - exemples de fissures et ruptures de briques.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

il s’agit d’une poche d’acier avec revêtement de magnésie-carbone. plusieurs rangs montrent la rupture d’une couche superficielle de briques, classiquement nommée « écaillage ». le revêtement subit un choc thermique ascendant qui peut générer des contraintes thermomécaniques suffisantes pour écailler le revêtement.

4. propriétés d’usage d’un matériau réfractaire [7]

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. la figure 6 présente les différents paramètres influençant l’usure des réfractaires.

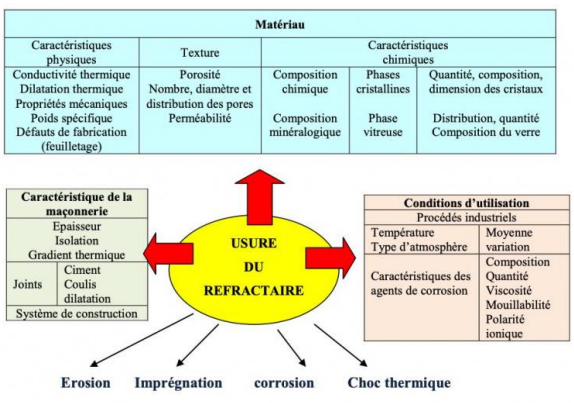


figure 8 - différents paramètres influençant l’usure des réfractaires.

auteur(s)/autrice(s) : jacques poirier licence : cc-by-nc-nd

apprécier l’aptitude à l’emploi d’un matériau réfractaire dans un contexte industriel défini est une démarche technique difficile, qui conduit souvent à des compromis entre la résistance à la corrosion et la résistance mécanique ; d’où la nécessité d’une optimisation *via* le développement d’une grande diversité de produits. il faut connaître les caractéristiques du matériau et en évaluer l’effet sur le comportement en service. la connaissance des propriétés 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, la composition chimique, la porosité ouverte (volume et répartition en taille des pores) et la microstructure sont des paramètres essentiels. il s’agit également 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 ;
- les variations locales de composition chimique ;

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, le comportement thermomécanique 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.

5. références

[1] propriétés et applications des céramiques

sous la direction de p. boch

traité mim - mécanique et ingénierie des matériaux

éditions hermes science publications (isbn 2746201925), 319 p., paris, 2001.

[2] science et technologies céramiques

édité par le groupe français de la céramique, sous la direction de g. fantozzi, s le gallet, j.c. nièpce, edp sciences (isbn 9782759804283), 834 p., 2009.

[3] j. poirier,

céramiques réfractaires

n 4804, éditions techniques de l’ingénieur, paris (2014)

[4] m. e. levin, r. c. robbins, f. h. mc murdie

phase diagrams for ceramists, volume i, the american ceramic society, inc (1964)

[5] refractory castable engineering

a. p.d. luz, m.a.l. braulio, vl c pandolfelli

editor: michel rigaud

göller verlag gmbh, germany, (isbn 978-3-87264-004-8), 2015

[6] ph. blumenfeld, j. poirier

des hauts-fourneaux aux coulées continues : du process métallurgique aux céramiques réfractaires adaptées , n 4850, éditions techniques de l'ingénieur, paris (2022)

[7] céramiques industrielles

sous la direction de g. fantozzi, j.c niepce, g. bonnefont

collection : technique et ingénierie, dunod, (isbn 97821005972222, 2013

[8] ph. blumenfeld, j. poirier

des hauts-fourneaux aux coulées continues : propriétés d'emploi et choix optimal des céramiques réfractaires

n 4851, éditions techniques de l'ingénieur, paris (2022)

[9] p. boisse, a. gasser, j. poirier, j. rousseau

simulations of thermomechanical behavior of composite refractory linings,

composites part b: engineering, 32 [5] 461-474 (2001)

[10] a. gasser, p. boisse, y. dutheillet, j. poirier

experimental and numerical analyses of thermomechanical refractory lining behaviour,

journal of materials: design and applications (imeche), 215 [part l] 41-54 (2001)

[11] n. schmitt, a. burr, y. berthaud, j. poirier

micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics,

mechanics of materials, 34 725-747 (2002)

[12] j. poirier, p. lefort, s. valette stéphane

corrosion des céramiques, cor 401, éditions techniques de l'ingénieur, paris (2018)

[13] corrosion of refractories: the fundamentals, fire compendium series, volume 2-a, göllerverlag j. poirier, m. rigaud, (2017)

[14] w.e. lee and s. zhang - melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, international materials reviews, 44 [3] 77-104 (1999).

[15] j. poirier, m.l. bouchetou, f. qafssaoui and j.p. ildefonse

analysis and interpretation of refractories microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides, journal of the european ceramic society, 28 [8] 1557-1568 (2008).

[16] c. denier, z.zhang, e de bilbao.

thermophysical properties of liquid zirconia measured by aerodynamic levitation at high temperature, international journal of thermophysics, 44 [8] (127 (2023)

[17] e. cheremisina, z. zhang, e. de bilbao, j. schenk

density, viscosity and surface tension of high-silicate cao-sio$_2$ and cao-sio$_2$-fe$_2$o$_3$ slags derived by aerodynamic levitation. the behavior of fe^{3+} in high-silicate melts

ceramics international 49(3), 4460-4472 (2023)

[18] e. de bilbao, m. dombrowski, h.pilliere, j. poirier

time-resolved high-temperature x-ray diffraction for studying the kinetics of corrosion of high-alumina refractory by molten oxides

corrosion science 139 346-354 (2018)

[19] m.l. bouchetou, j.p. ildefonse, j. poirier, p. daniellou

mullite grown from fired andalusite grains: the role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetic of mullitization. consequences on thermal shock resistance.

ceramics international, 31 [7] 999-1005 (2005)

[20] j. berjonneau, p. prigent, j. poirier

thermodynamic modelling of the corrosion of al_2o_3-mgo refractory castables by secondary metallurgy slags in the steel ladles, ceramics international, 35 [2] 623-635 (2009)

[21] a. v. villalba weinberg, d. goeuriot, j. poirier, c. varona, x. chaucherie

mullite–zirconia composite for the bonding phase of refractory bricks in hazardous waste incineration rotary kiln, journal of the european ceramic society 41 995-1002 [2021]

[22] h. peng

recent progress in microsilica-gel bonded no-cement castables

ceramics international, 49 [14] part b, 24566-24571 (2023)

[23] e. blond, a. k.nguyen, e. de bilbao, th.sayet, a. batakis

thermo-chemo-mechanical modeling of refractory behavior in service: key points and new developments, international journal of applied ceramic technology 17 1693-1700 (2020)

[24] e. de bilbao, p. prigent, c. mehdi-souzani, m.-l. bouchetou, n. schmitt, j. poirier, e. blond, measurement of the volume expansion of sic refractories induced by molten salt corrosion journal of ceramic science and technology, 4 (4), (2013).

[25] e. blond

modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures

habilitation à diriger des recherches, université d’orléans, 10 novembre 2010.

[26] m.moreira, p. pelissari, c.parr, c.wohrmeyer, v.c.pandolfelli

data mining on technical trends and international collaborations in the refractory ceramic area

volume 43, issue 4, ceramics international, 2017

[27] m.santos, v. pandolfelli,

challenges for data mining and machine learning in the refractory industry and end-users

fire-ecers summer school: eco design of refractories, aachen, 2022

[28] m. rigaud, j.poirier, m.huger, t.tonnesen, v. pandolfelli

a refractory engineering program for the 21st century

open ceramics 15 100387 (2023)

[29] p. van beurdeen

management and production of iron by h2 – consequences for refractories

fire-ecers summer school: eco design of refractories, aachen, 2022

[30] j. poirier

hydrogen: an issue and a new challenge for the durability of refractories

proceeding of unitecr 2023 (unified international technical conference of refractories),

26th – 29th september 2023, frankfurt am main, germany

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

jacques poirier

jacques poirier est professeur émérite à l'université orléans, au laboratoire cemhti-cnrs.
il a été ingénieur sidérurgiste de 1983 à 2020 et professeur des universités de 2001 à 2020.
jacques poirier effectue ses recherches sur les céramiques réfractaires, il a publié plus de 140 papiers et a déposé 14 brevets. il est également président du groupe français de la céramique.

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

emma monnier

stagiaire au sein de l'équipe éditoriale du site culturesciences-chimie

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

claire vilain

responsable éditoriale de culturesciences-chimie

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

creative commons - attribution - pas d'utilisation commerciale - pas de modifications

notes

1 **le laitier correspond aux scories qui sont formées en cours de fusion ou d'élaboration du métal par voie liquide. il s'agit d'un mélange composé essentiellement de silicates, d'aluminates et de chaux, avec divers oxydes métalliques, à l'exception des oxydes de fer.**