Les céramiques réfractaires : rêver le futur par la recherche et l'innovation

Publié le 02.06.26 | Par Jacques Poirier

Ce quatrième article du dossier Les céramiques réfractaires : des matériaux indispensables à l'industrie primaire présente les recherches actuelles sur ces matériaux. Le lecteur est invité à consulter au préalable les trois premiers articles du dossier :

- **Les céramiques réfractaires : introduction, description et classification**
- **Les céramiques réfractaires : conception et fabrication**
- **Les céramiques réfractaires : des matériaux aux propriétés exceptionnelles face à des sollicitations extrêmes**

Projetons-nous maintenant vers le futur et vers les défis qui attendent les matériaux réfractaires. Ces défis étant extrêmement larges, il est impossible de couvrir l'ensemble du sujet. Nous les illustrerons par quelques exemples de recherche fondamentale et appliquée.

Il nous faut parler de techniques de laboratoire avancées, d'écoconception, d'autocicatrisation, de décarbonation, de big data, de modélisation et d'intelligence artificielle, appliqués au domaine des réfractaires. Voici quelques exemples de défis à relever et pour lesquels les recherches actuelles sont prometteuses.

1. Les défis actuels de la recherche en céramiques réfractaires

1.1. Comprendre la matière dans tous ses états à haute température

La Figure 1 présente une technique de laboratoire appelée : lévitation aérodynamique.

On maintient en lévitation sans contact, à l'aide d'un lévitateur, une petite goutte d'oxyde telle que l'alumine chauffée par des lasers à très haute température (1600 à 2800°C). Cette goutte d'alumine vibre avec une fréquence de vibration propre. À partir des données recueillies dans cette expérience, il est possible de déduire l'évolution de la viscosité de cette alumine en fonction de la température [16],[17]. La viscosité de ces phases liquides à haute température a un impact considérable sur l'imprégnation capillaire et la corrosion des réfractaires.

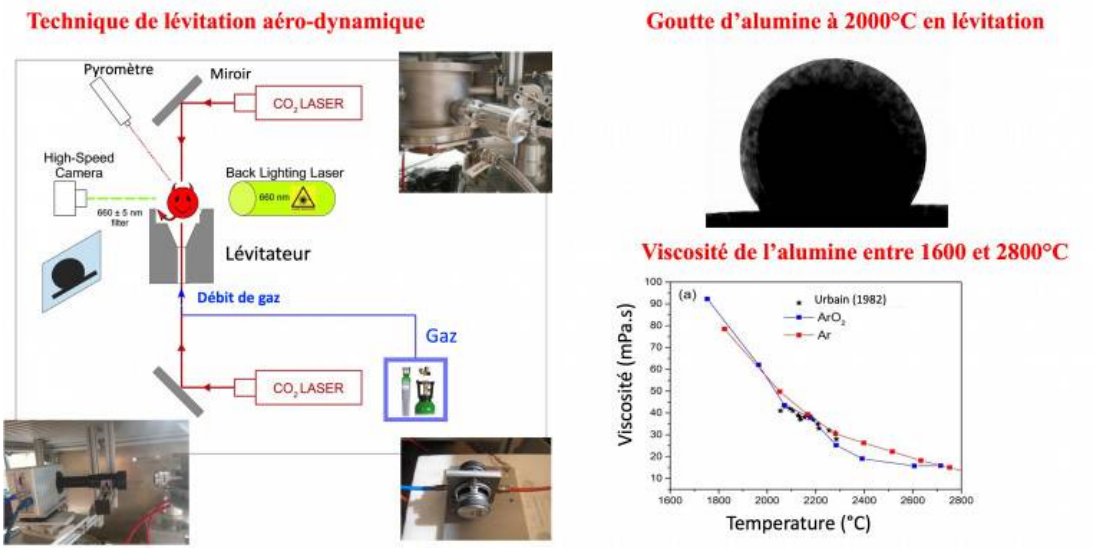


Figure 1 - Comprendre la matière dans tous ses états à haute température : détermination de la viscosité des oxydes liquides par la technique de lévitation aérodynamique.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.2. Étudier les cinétiques de corrosion des réfractaires par les oxydes liquides

Ce deuxième exemple (Figure 2) illustre l'utilisation de la diffraction des rayons X en température pour l'analyse *in situ* des phases minérales. Il s'agit de déterminer les cinétiques des réactions de corrosion entre un réfractaire à base d'alumine et un laitier à base d'alumine/chaux. [18].

Cette recherche renseigne sur l'évolution des phases mettant en évidence la dissolution du réfractaire d'alumine en fonction du temps et la précipitation de l'hexa-aluminate de chaux qui va le protéger. Il y a donc bien dissolution et précipitation. D'un point de vue cinétique, on est relativement loin de l'équilibre thermodynamique, les conditions d'équilibre entre phases étant représentées sur la Figure 2 par des traits horizontaux en pointillé.

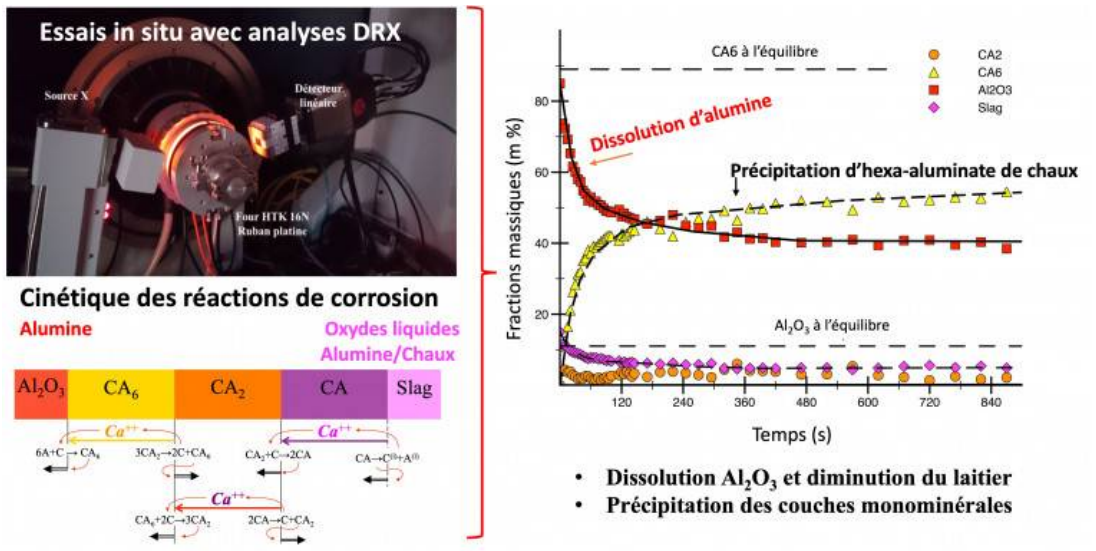


Figure 2 - Comprendre la matière et ses transformations à haute température : études de cinétique de corrosion par une technique avancée de diffraction des rayons X *in situ*.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.3. Des réfractaires autocicatrisants [19]

La Figure 3 présente un exemple de réfractaire autocicatrisant à base d'andalousite Al_2SiO_5. On voit clairement sur la photo de gauche une fissure initiale générée par un choc thermique. Sur la photo de droite, la fissure a disparu après deux heures à 1200°C : on a une cicatrisation de la fissure par cristallisation d'une phase secondaire qui est la mullite.

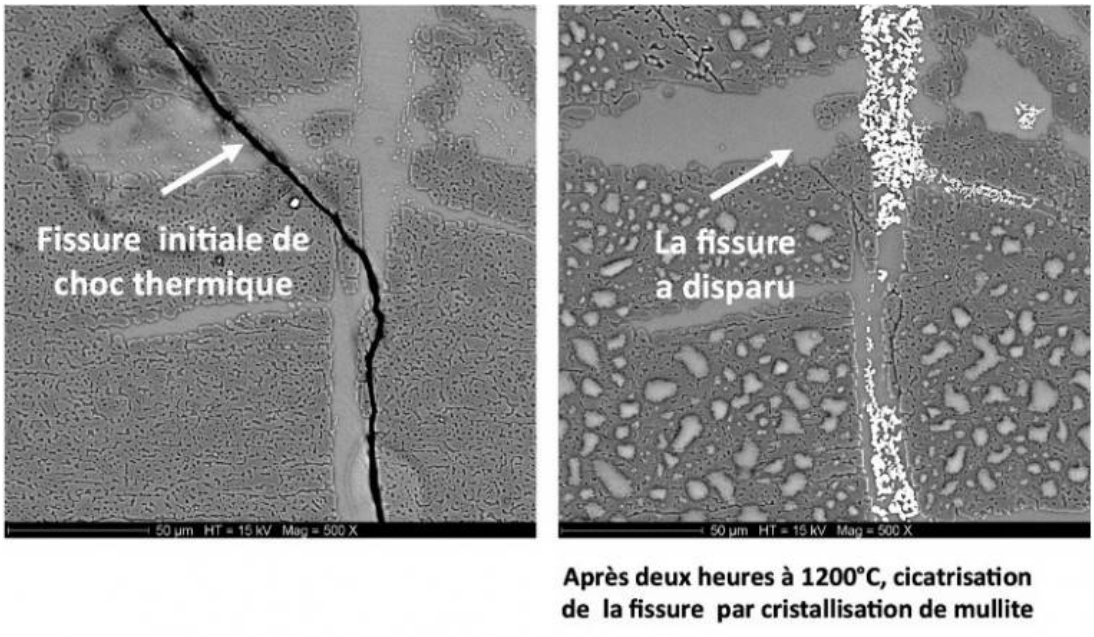


Figure 3 - Réfractaire autocicatrisant (*self healing*) à base d'andalousite Al_2SiO_5.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.4. Des matériaux réfractaires qui savent se protéger

Cet exemple concerne des réfractaires non façonnés (bétons réfractaires) alumine-magnésie formant des spinelles $MgO\text{-}Al_2O_3$ utilisés en poches à acier (Figure 4). La stratégie adoptée consiste à ralentir la corrosion du réfractaire par les oxydes liquides (laitiers[1] de sidérurgie de métallurgie secondaire) en maîtrisant à la fois la microstructure et les transformations de phases qui se produisent *in situ* en température [20]. La nature se protège elle-même : les grains d'alumine du réfractaire se protègent du laitier en formant sur leur surface une nouvelle phase d'hexa-aluminate de chaux qui les protège.

L'homme peut l'aider ! Les éléments très corrosifs du laitier (Fe, Mn) sont piégés dans les spinelles, limitant ainsi la pénétration du laitier en le rendant plus visqueux.

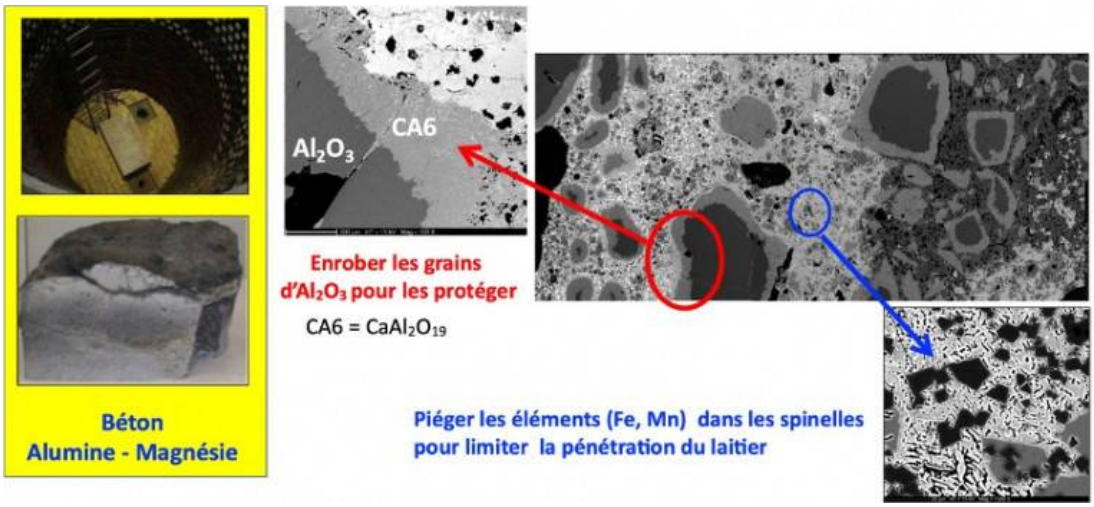


Figure 4 - Béton réfractaire d'alumine-magnésie se protégeant de la corrosion par un laitier sidérurgique.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.5. Des céramiques réfractaires avancées

Dans notre laboratoire (CEMHTI Orléans-CNRS), nous avons conçu, en partenariat avec un fabricant de réfractaires, un réfractaire à base de zircone (ZrO2) et de mullite ($3Al_2O_3\text{-}2SiO_2$) à partir de deux matières premières minérales : le zircon ($ZrSiO_4$) et l'andalousite (Al_2SiO_5) [21] . La difficulté majeure du zircon est que sa décomposition en zircone selon la réaction $ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$ se produit à une très haute température (1800°C), température incompatible avec les procédés habituels de fabrication des réfractaires (pour des raisons économiques et techniques). Lorsque le zircon est associé à l'andalousite, des éléments mineurs présents dans l'andalousite permettent une décomposition du zircon en zircone dès 1600°C (voir micrographie de la Figure 5). Ceci nous a permis de produire à une échelle industrielle, après beaucoup de persévérance (55 formulations prototypes ont été testées), des matériaux réfractaires ayant des propriétés mécaniques exceptionnelles et qui, en utilisation, ne présentent pratiquement pas d'infiltration par les laitiers (oxydes liquides) ni de fissures.

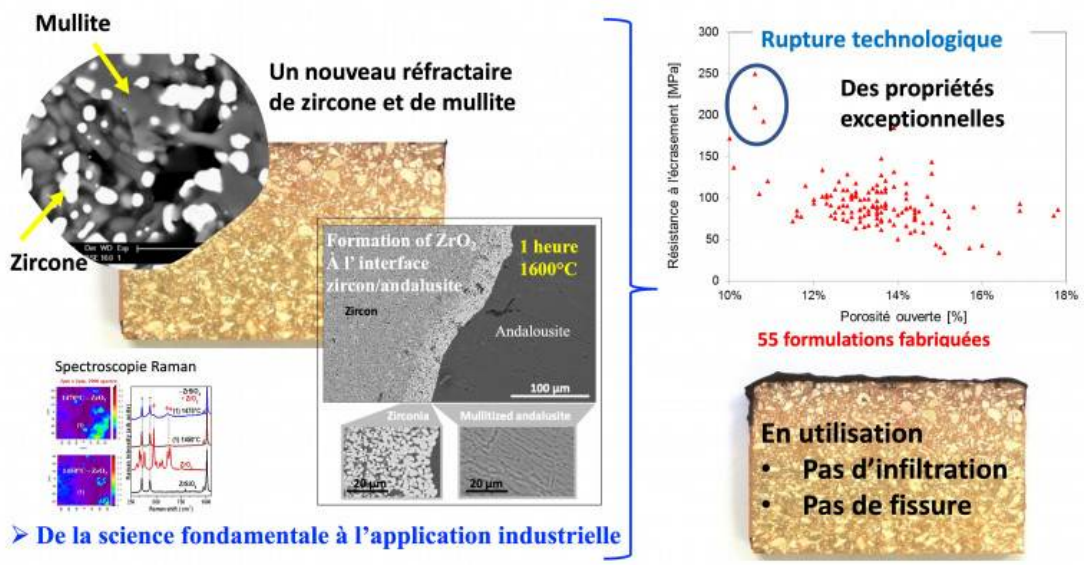


Figure 5 - Concevoir et développer de nouveaux matériaux (*advanced materials*) : réfractaire à base de zircone et de mullite.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.6. Des réfractaires non façonnés (bétons) sans ciment utilisant des nanoparticules

Cet exemple porte sur l'élaboration de réfractaires non façonnés (bétons réfractaires) sans ciment, mais en utilisant des nanoparticules. Il s'agit de gels, notamment des gels de microsilice, qui sont constitués de microsphères de 150 nm, à partir desquels des bétons réfractaires sans ciment sont élaborés. Ces bétons commencent à trouver des applications prometteuses, notamment dans les fours de cimenterie (Figure 6).

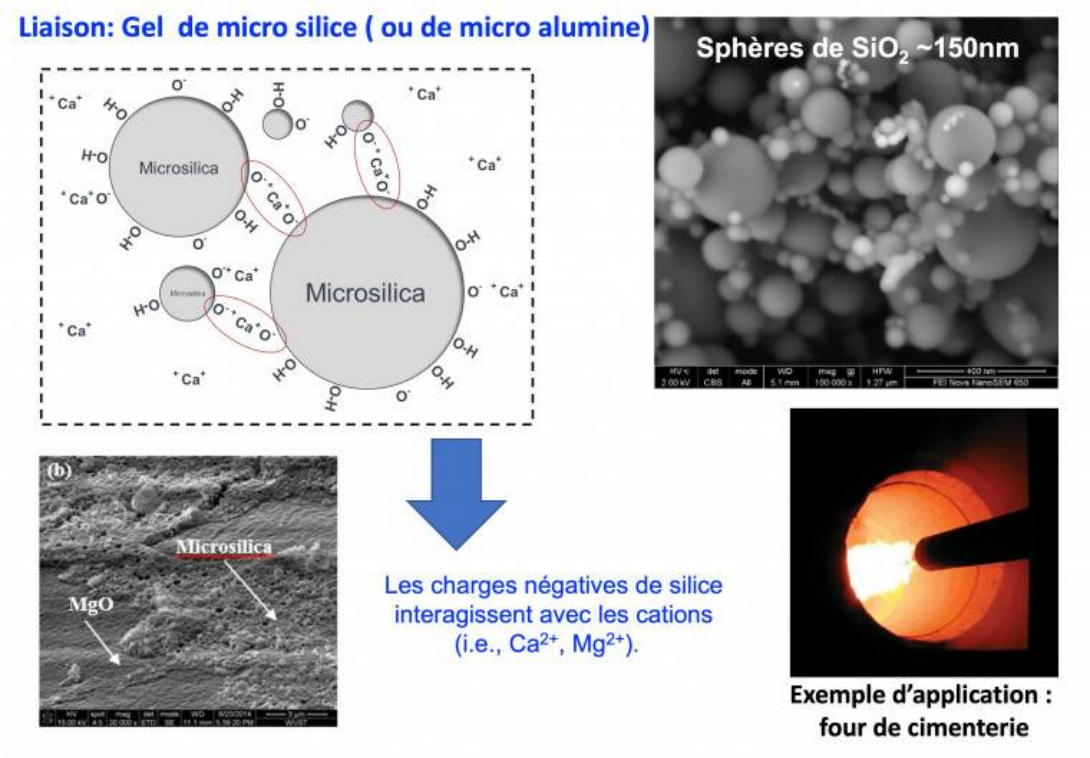


Figure 6 - Utilisation de nanoparticules : développer des bétons réfractaires sans ciment [22].

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.7. Modélisation du comportement thermomécanique des réfractaires en utilisation [23]

L'exemple résumé à la Figure 7 concerne le domaine de la valorisation énergétique des déchets ménagers (l'incinération). Le réfractaire utilisé dans la chambre de combustion de l'incinérateur est une tuile en carbure de silicium. Un code de calcul par éléments finis a été utilisé pour modéliser le comportement thermomécanique des réfractaires et étudier les effets de couplage entre thermique, mécanique et chimie [24], [25]. Le profil thermique dans la tuile, la cinétique d'oxydation du carbure de silicium, et l'effet de cette oxydation sur les contraintes et les déformations thermomécaniques de la tuile qui sont représentés sur cet exemple.

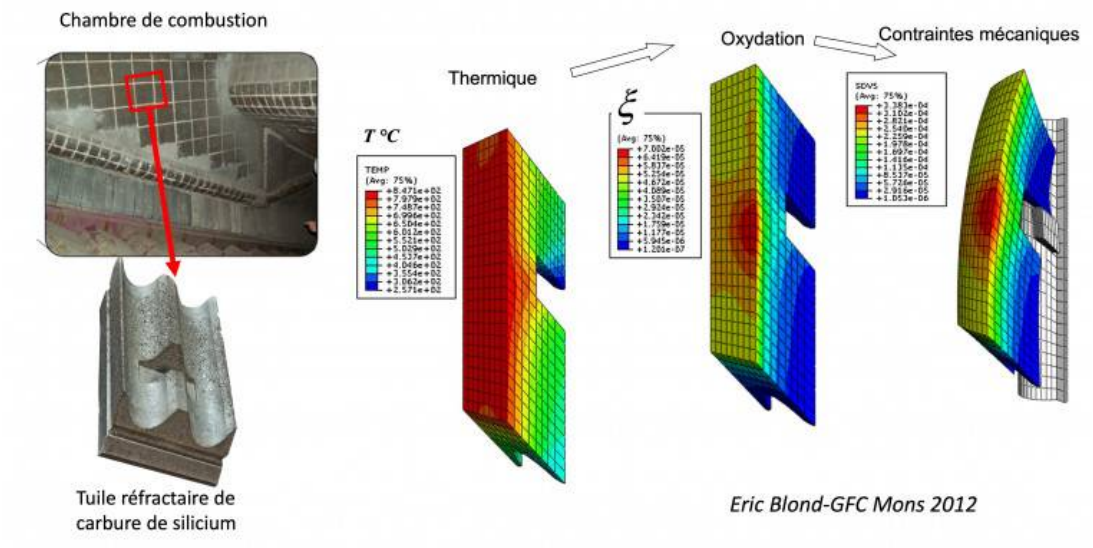


Figure 7 - Modéliser le comportement thermo-chimio-mécanique des réfractaires en utilisation.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.8. Le recyclage des réfractaires

40% à 60% des réfractaires, après leur utilisation, sont mis en décharge ou ne sont pas valorisés. Il est donc très important de promouvoir l'économie circulaire et de valoriser ces matières premières secondaires par un tri, une collecte, découpe, broyage... pour obtenir des poudres ou des grains que l'on fritte dans les fours afin de les réutiliser comme réfractaires (Figure 8). Les industriels des réfractaires adoptent de plus en plus cette démarche.



Figure 8 - Démarche de recyclage et de réutilisation des réfractaires usagés.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

1.9. Les réfractaires et l'Intelligence artificielle

Comme tous les matériaux, le réfractaire est complexe. L'intelligence artificielle et le traitement des données peuvent apporter beaucoup à l'amélioration des performances des réfractaires, en utilisant les bases de données, le *data mining*, les statistiques, l'*e-learning*, le *machine learning*. Les recherches actuelles s'intéressent aux applications de l'intelligence artificielle et du traitement des données appliquées aux matériaux réfractaires.

À titre d'illustration, on citera les articles et communications référencés [26] , [27], [28] dans la bibliographie de cet article. Notamment, [27] présente un exemple d'intelligence artificielle qui a été utilisé dans le domaine des masses de bouchage de hauts-fourneaux, avec toutes les différentes étapes : *brainstorming*, collecte des données, mise en forme des données, analyse des données, validation et implémentation.

1.10. Réduction des émissions de CO_2 [29],[30]

Le dernier défi extrêmement important est la décarbonation des industries des hautes températures responsable de 18% des émissions de CO_2, ce qui constitue un défi majeur pour le futur. L'hydrogène présente un grand intérêt, en substitution des énergies fossiles qui sont utilisées actuellement, pour alimenter en énergie décarbonée les unités industrielles et contribuer à la décarbonation des procédés. L'exemple le plus emblématique est la fabrication de l'acier : pourquoi ne pas réduire les minerais de fer par l'hydrogène décarboné ?

La Figure 9 schématise une unité de fabrication sidérurgique , appelée complexe sidérurgique. On peut y reconnaître le stockage des matières premières : minerai de fer et charbon, les fours à coke, les hauts-fourneaux, l'aciérie, les laminoirs...

Les bases de la sidérurgie sont très simples puisque basées sur deux réactions chimiques : l'oxydation du carbone par l'oxygène qui produit du CO et la réduction des oxydes de fer par le monoxyde de carbone pour former du fer avec un peu de carbone, ce qui s'appelle l'acier, avec production de CO_2. Cette usine sidérurgique, en réalité, est une usine à production de CO_2, puisque pour une tonne d'acier, on produit 1,8 tonne de CO_2, et, en 2022, la sidérurgie mondiale a produit 2,6 milliards de tonnes de CO_2, soit entre 7 et 9% des émissions mondiales, ce qui est colossal.

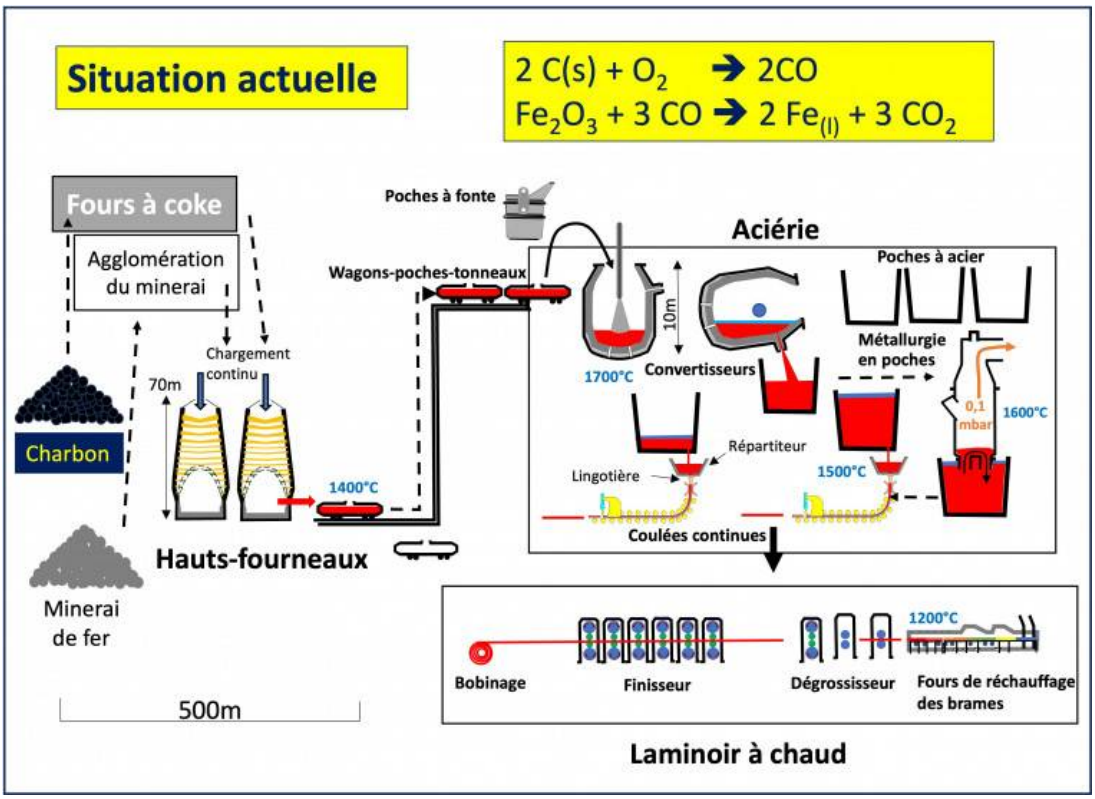


Figure 9 - Schéma d'un complexe sidérurgique [6].

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

Le défi futur est une diminution en 2030 de 30% des émissions de CO_2 pour atteindre la neutralité carbone en 2050, grâce à un acier « vert ». Pour cela, au lieu de réduire les oxydes de fer par le monoxyde de carbone, on utilise une réduction par l'hydrogène : il n'y a plus qu'une seule réaction pour former du fer et de l'eau (Figure 10). L'usine est alors totalement transformée : il n'y a plus de hauts-fourneaux mais une unité appelée « unité de réduction directe » et des fours électriques associés à une unité de production d'hydrogène.

Cette technologie « DRI » de réduction directe basée sur l'hydrogène est résumée sur la Figure 10. L'hydrogène est introduit dans un préchauffeur et envoyé dans le réacteur dont la température se situe entre 500 et 1200°C. On introduit le minerai de fer et on obtient des minerais de fer pré-réduits, qu'on appelle des DRI (« Direct Reduction Iron »), à travers la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de fer.

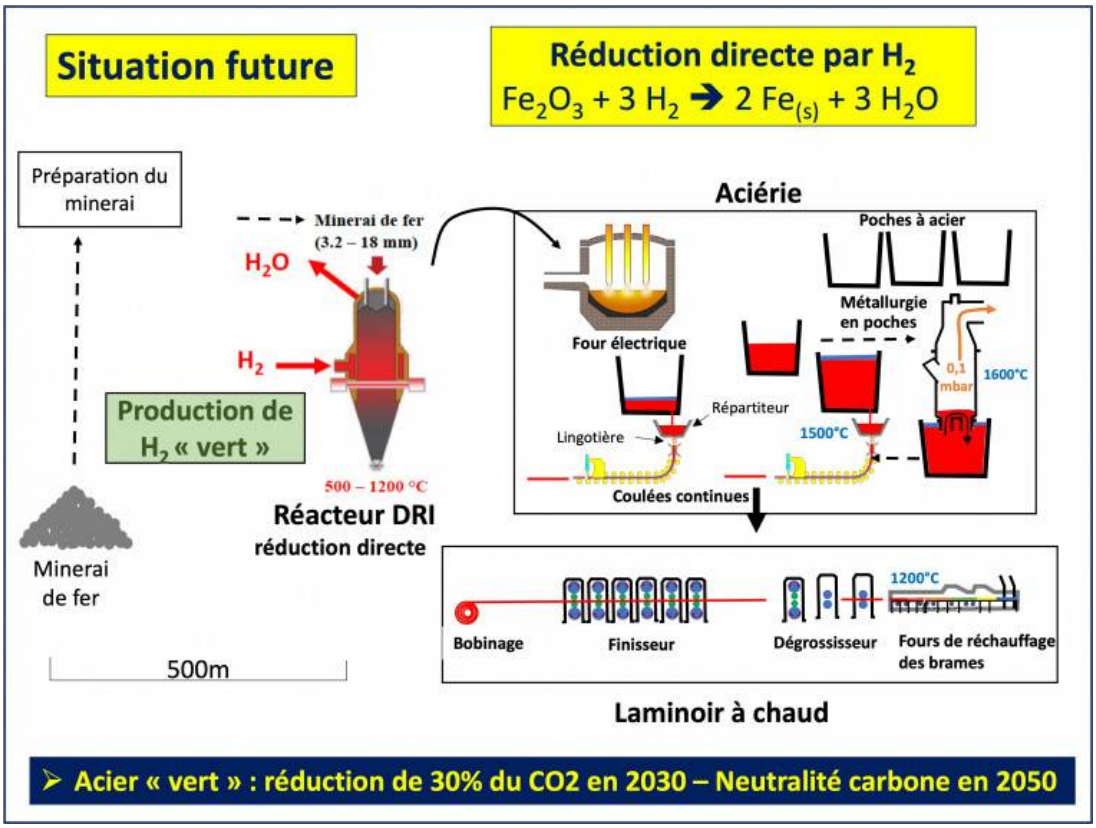


Figure 10 - Usine future de production d'acier.

Auteur(s)/Autrice(s) : Jacques Poirier – Licence : CC-BY-NC-ND

Ces nouveaux procédés vont impacteront l'industrie des réfractaires, notamment parce que les réfractaires peuvent être corrodés par le dihydrogène. Celui-ci peut également réduire la silice.

Cette corrosion sera associée à des attaques par les acides, à de l'abrasion et des contraintes thermomécaniques. Actuellement des équipes de Recherche et Développement réfléchissent au choix optimal des réfractaires à utiliser pour la production de cet acier « vert », qui devrait s'orienter plutôt vers des réfractaires à base d'alumine. L'hydrogène vert est une piste prometteuse pour la transition énergétique : le succès n'est pas une option. En revanche, un champ étendu de progrès scientifiques et technologiques reste à réaliser pour faire aboutir des filières matures et compétitives.

2. Conclusion

Les céramiques réfractaires, soumises à des conditions extrêmes, subissent des sollicitations très variées. Malgré le travail considérable de recherche et d'optimisation des matériaux, il est impossible de concevoir des produits capables de résister à toutes les sollicitations. Le choix d'un matériau réfractaire reste donc délicat, car il faut réaliser la meilleure combinaison possible de propriétés face à une série de sollicitations et de mécanismes d'usure. C'est le travail permanent des réfractoristes qui, dans une perspective de progrès continu, doivent mettre en œuvre des solutions réfractaires, dont certaines peuvent être en concurrence, et les tester par des essais permettant d'évaluer les vitesses d'usure.

3. 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–SiO2 and CaO–SiO2–Fe2O3 slags derived by aerodynamic levitation. The behavior of Fe3+ 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 Al2O3-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

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

RELECTURE SCIENTIFIQUE ET MISE EN LIGNE

Emma Monnier

Stagiaire au sein de l'équipe éditoriale du site 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.