

# Les céramiques et les réfractaires indispensables à l'industrie primaire

*Jacques POIRIER est professeur émérite du laboratoire Conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation, UPR CNRS 30 79 à l'Université d'Orléans, fellow de l'European Ceramic Society et président du Groupe français de la céramique (GFC).*

Ce thème va nous conduire dans le monde des très hautes températures (**Figure 1**).

## 1 L'histoire des réfractaires

L'histoire des réfractaires s'enracine dans la nuit des temps. À l'origine, il y a eu la glaise calcinée par le feu du foyer. Les réfractaires sont liés à la conquête des hautes températures depuis que l'Homme a acquis la maîtrise du feu. La découverte du feu date d'il y a 790 000 ans (**Figure 2**). L'argile, trouvée en abondance (c'est l'un des premiers matériaux les plus

importants sur notre croûte terrestre), mélangée tout simplement avec de l'eau, puis cuite, va donner naissance au premier réfractaire, et à partir de là, à l'émergence d'une industrie clé.

Les performances de ces réfractaires doivent beaucoup aux savoir-faire du passé : d'abord aux métiers des arts céramiques, en particulier la faïence et la porcelaine, puis à l'industrie du bâtiment : briques de construction, terre cuite (**Figure 3**).

Mais c'est avec la sidérurgie qu'on pousse les limites d'usage des réfractaires au-delà des températures



Figure 1

Les très hautes températures.

Les réfractaires sont intimement liés à la conquête des hautes températures depuis que l'homme a acquis la maîtrise du feu

---

Argile trouvée en abondance  
mélangée avec de l'eau puis cuite

Naissance du 1<sup>er</sup> réfractaire  
Émergence d'une industrie-clé



Bol néolithique



Creuset en Plumbago

Figure 2

Les premiers réfractaires.

Les performances des céramiques réfractaires doivent beaucoup au savoir-faire du passé

---

D'abord aux métiers des arts céramiques, en particulier la faïence et la porcelaine



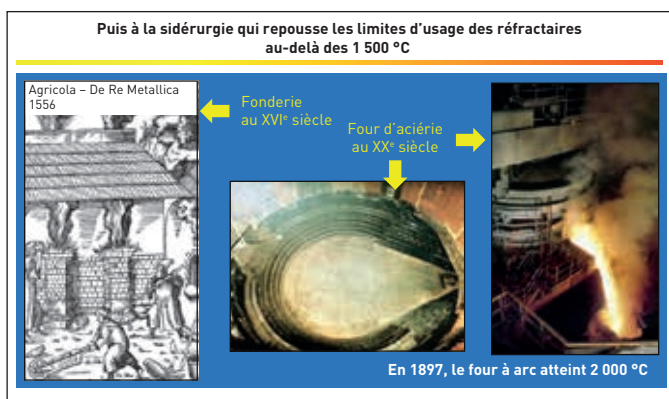
et aux industries du bâtiment (briques de construction, terre cuite, ...)

Figure 3

Application quotidienne des céramiques réfractaires.

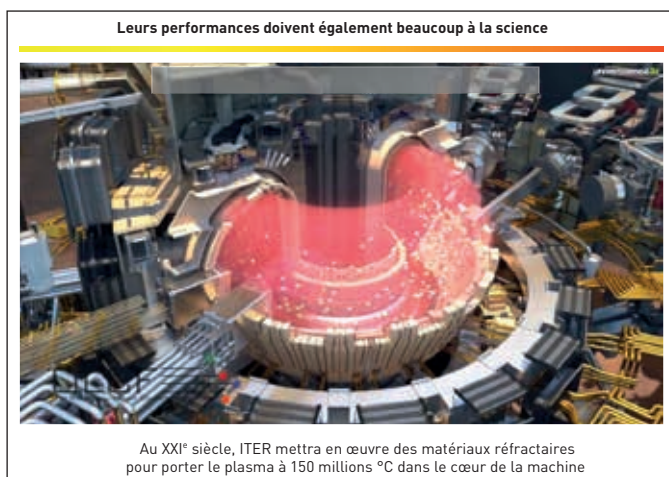
de 1 500 °C. La **Figure 4**, à gauche, présente une magnifique gravure extraite de *De Re Metallica* (1556), qui est un très bel ouvrage du maître de la métallurgie, Agricola. On y voit aussi (au centre) un four du XX<sup>e</sup> siècle. Sachez qu'en 1897, le four à arc a atteint la température de 2 000 °C.

Les performances des céramiques réfractaires doivent aussi beaucoup à la science : au XXI<sup>e</sup> siècle, ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) mettra en œuvre des matériaux réfractaires pour porter le plasma à 150 millions de degrés dans le cœur de la machine (**Figure 5**).



**Figure 4**

Évolution de la sidérurgie avec le temps.



**Figure 5**

Image d'un tokamak.

## 2 La demande de matériaux réfractaires dans les secteurs économiques clés

Les matériaux réfractaires répondent à une réelle demande de nombreux secteurs économiques clés (Figure 6).



Figure 6

Les secteurs économiques clés des réfractaires.

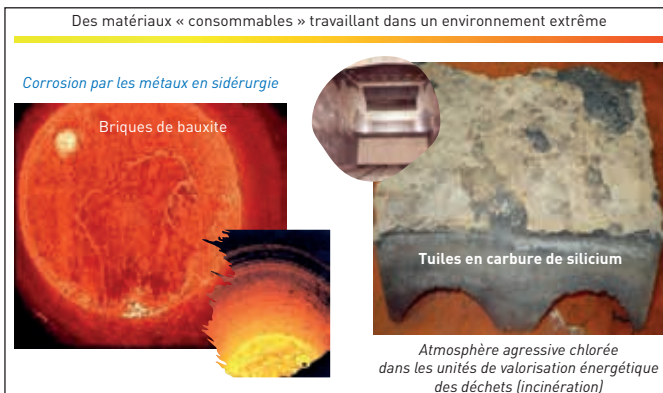


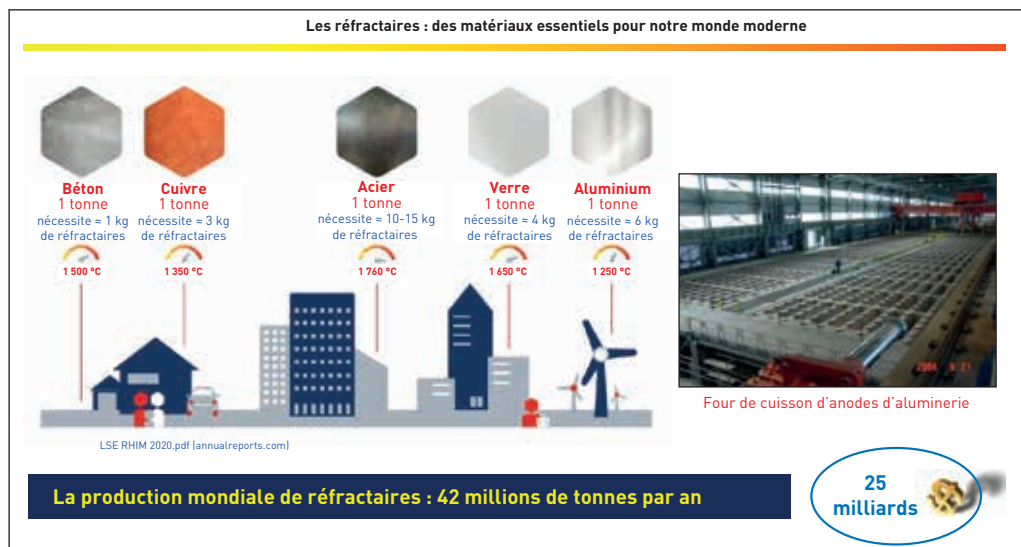
Figure 7

Conditions extrêmes de travail des matériaux réfractaires.

Ces matériaux sont des matériaux dits de grande diffusion, consommables, travaillant dans un environnement extrême. La Figure 7 montre à gauche la corrosion de briques de bauxite par les métaux en sidérurgie et, à droite, la corrosion des tuiles de carbure de silicium ainsi que le dépôt que l'on peut observer à leur surface dans des unités d'incinération de déchets où règne une atmosphère agressive chlorée.

La production mondiale des réfractaires est de 42 millions de tonnes par an pour un chiffre d'affaires d'environ 25 milliards de dollars. La sidérurgie, à elle seule, concentre 70 % de la production mondiale des réfractaires, dont 55 % en Europe. Ce sont des procédés fonctionnant à des niveaux de température qui peuvent atteindre 1 700 °C. Les matériaux réfractaires sont donc des matériaux essentiels pour notre monde moderne. Pour produire une tonne de béton, il faut 1 kg de réfractaire ; pour une tonne de cuivre, il en faudra 3 kg ; pour une tonne d'acier, c'est 10 à 15 kg (c'est énorme), le verre en nécessite 4 kg et l'aluminium 6 kg (Figure 8).

**Les matériaux réfractaires ont donc un impact stratégique considérable** : sans réfractaires, pas d'acier, pas de verre, pas de ciment, pas d'aluminium, bien sûr, pas de matériaux de construction, pas de voiture, pas d'avion, pas d'énergie... et notre vie serait sans doute triste ou du moins tout à fait différente de celle que nous avons actuellement (Figure 9).



**Figure 8**

Emploi des réfractaires dans la sidérurgie.



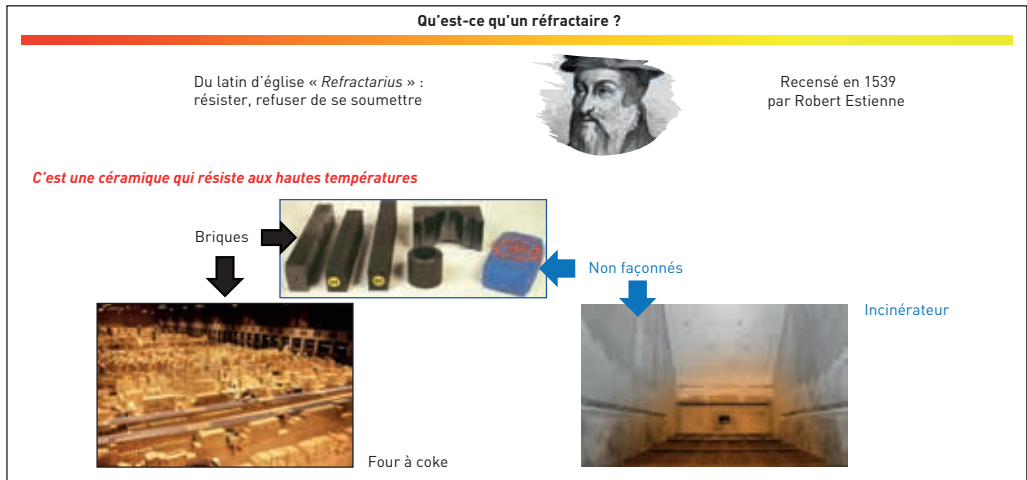
**Figure 9**

Un impact stratégique considérable.

### 3 La conception des réfractaires : des matières premières aux microstructures

Le mot réfractaire a été recensé par Robert Estienne en 1539, il vient du latin d'église « *Refractarius* » qui veut dire

résister, refuser de se soumettre. Dans le cas d'une céramique, c'est une céramique qui résiste aux hautes températures, qui peut se présenter sous forme de briques ou de matériaux non façonnés, comme on peut le voir sur les deux exemples de la **Figure 10**



**Figure 10**

Exemples de réfractaires.

où l'on observe un four à coke qui est une véritable cathédrale de briques de silice, et un incinérateur construit à partir de bétons réfractaires.

Ces matériaux ont plusieurs fonctions :

- La première est de confiner la matière chaude et l'énergie.
- La deuxième est de protéger les installations industrielles et les hommes.
- La troisième est l'isolation thermique.

Les constituants des réfractaires sont issus de nombreuses matières premières minérales : bauxite, périclase (magnésie), kaolinite, graphite, silice, corindon, andalousite, chromite, carbure de silicium (**Figure 11**). Parmi ces matières premières, certaines sont relativement critiques telles que la magnésie, la bauxite ou le graphite. Ces matières premières minérales donnent naissance à six oxydes stables : l'alumine, la silice, la magnésie, la chaux,

le zircon et dans une moindre mesure l'oxyde de chrome (de moins en moins pour des raisons environnementales et de santé), plus du carbone, qui peuvent s'associer les uns aux autres pour former des oxydes mixtes, des composés définis, voire des carbures.

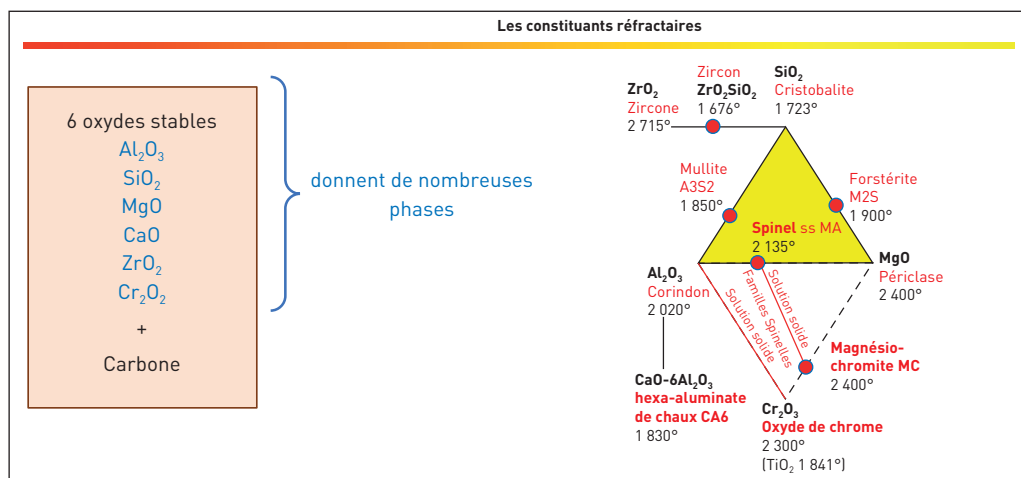
La **Figure 12** présente les nombreuses phases minérales pouvant être obtenues à partir de ces oxydes. Prenons le cas du sable, c'est-à-dire de la silice, plus exactement la cristobalite, qui fond à 1 723 °C, et du corindon (l'alumine), qui fond à 2 020 °C. Avec le mélange des deux, on peut obtenir un composé défini qui s'appelle la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) dont la température de fusion est de 1 850 °C.

De même, entre l'alumine, la magnésie ou l'oxyde de chrome, on peut définir toute une famille de spinelles (le groupe du spinelle rassemble des minéraux de formule  $\text{ROR}'2\text{O}_4$ ) ou de solutions solides.



**Figure 11**

Les constituants des réfractaires.



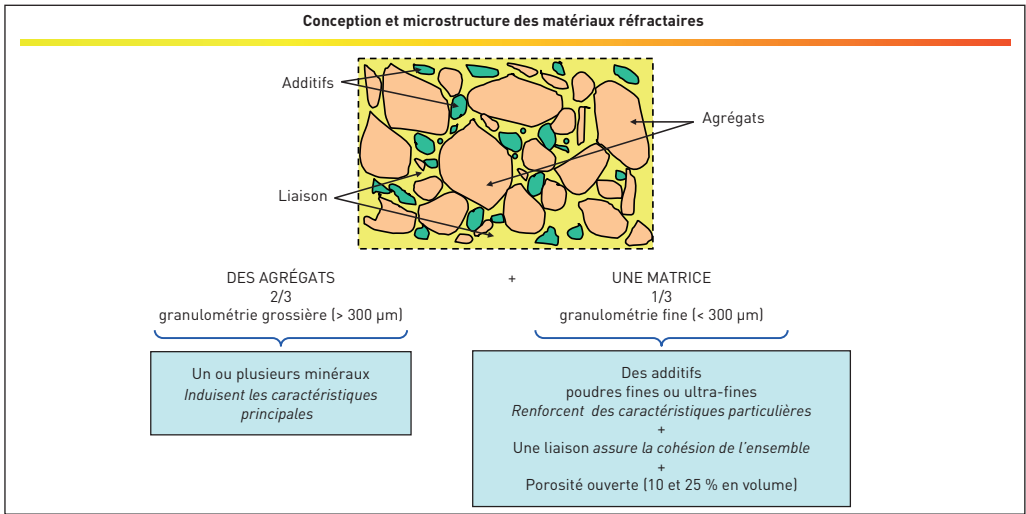
**Figure 12**

Différentes phases constituant les réfractaires.

En termes de microstructure, ces matériaux sont constitués d'agrégats et d'additifs formant un squelette de particules grossières liées par une matrice de granulométrie fine. Ce sont des matériaux hétérogènes, souvent polycristallins et polyphasés.

Les agrégats constituent les deux tiers du matériau avec

une granulométrie grossière. Ils vont induire les caractéristiques principales. La matrice de granulométrie fine est constituée d'additifs (ces poudres fines et ultrafines renforcent les caractéristiques particulières du réfractaire), d'une liaison qui assure la cohésion de l'ensemble et d'une porosité ouverte autour de 10 à 25 % (**Figure 13**).

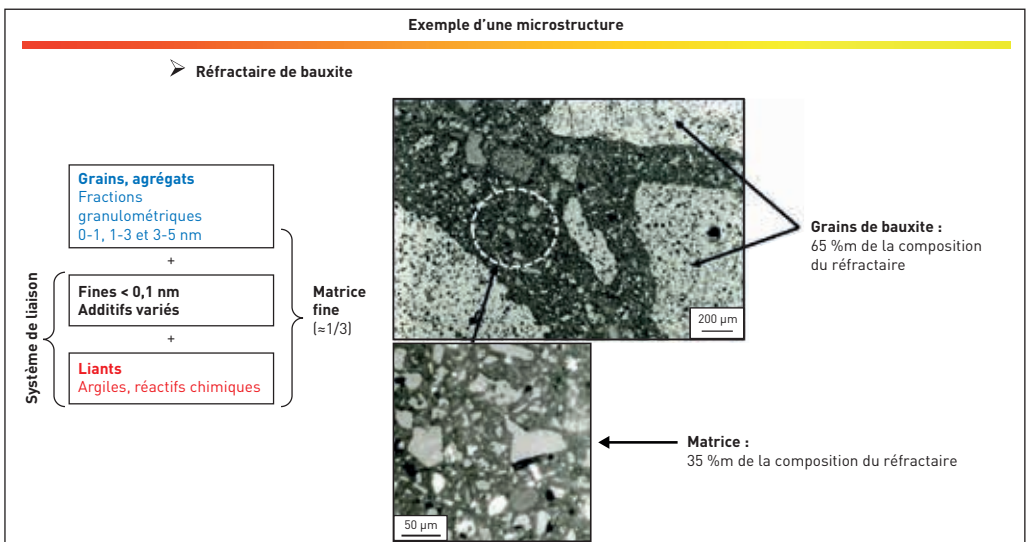


**Figure 13**

Organisation de la microstructure des réfractaires.

La **Figure 14** est un exemple de réfractaire de bauxite : on y observe les grains de bauxite (65 % de la composition du matériau), et la matrice qui est constituée de particules fines, d'additifs et de liant. Dans cet exemple, le liant est constitué d'argiles et de réactifs chimiques.

Quand on examine de plus près la matrice (**Figure 15**), elle apparaît constituée d'un liant phosphatique associé à 15 % de particules relativement fines d'argile, 5 % de bauxite de Guyane et 15 % d'alumine ultra fine, le tout donnant naissance à une porosité ouverte de 14 %. On notera également

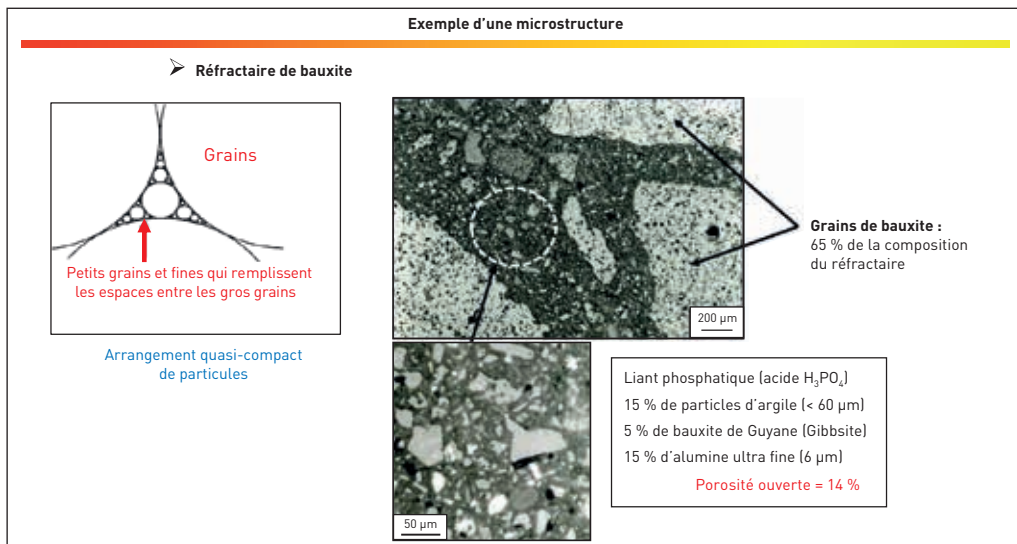


Matrice : 35 %m de la composition du réfractaire

**Figure 14**

Microstructure d'un réfractaire de bauxite.





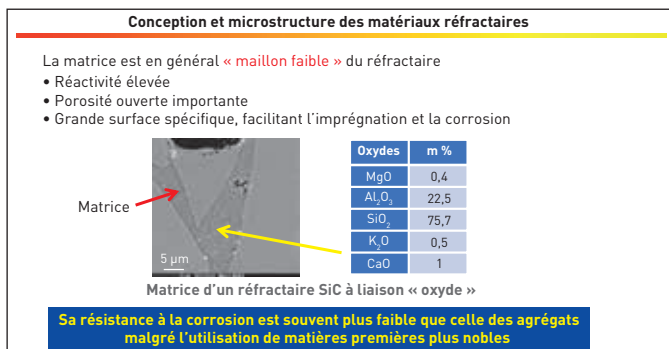
**Figure 15**

Zoom sur la microstructure d'un réfractaire de bauxite.

l'arrangement quasi compact de gros grains de bauxite entre lesquels on remplit les espaces par des moyens grains et, entre ces espaces, on mettra des particules fines et ultra-fines.

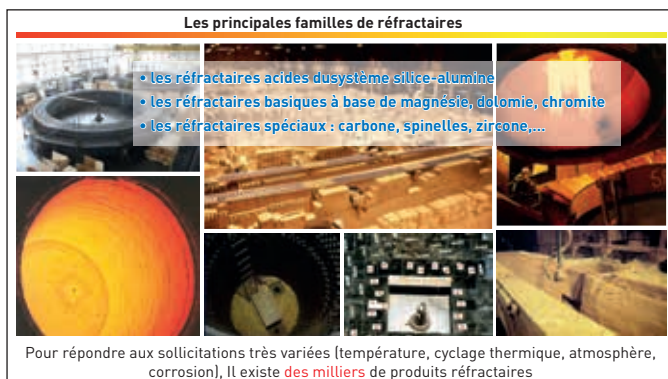
La matrice est le maillon le plus faible du réfractaire. À cause de sa réactivité, de sa porosité et de sa grande surface spécifique, sa résistance, notamment à la corrosion, sera souvent plus faible que celle des agrégats, malgré

l'utilisation de matières premières plus nobles (Figure 16). Il y a trois grandes familles de réfractaires : les réfractaires qualifiés d'acides (c'est un terme qui peut paraître un peu impropre, mais en réalité ce n'est pas tout à fait le cas) du système silice-alumine, les réfractaires basiques à base de magnésie, de dolomie et de chromite, et les réfractaires spéciaux (carbone, spinelles, zircones...). La Figure 17 montre la très



**Figure 16**

La matrice est le maillon faible du réfractaire.



**Figure 17**

Les principales familles de réfractaires.

grande variété des applications de ces réfractaires, qui vont du creuset de hauts fourneaux à la poche à acier. Cela va nécessiter de concevoir des produits réfractaires extrêmement différents pour répondre à des sollicitations très variées (températures, cyclage thermique, atmosphère, tenue à la corrosion). En pratique, on dénombre des milliers de produits réfractaires différents.

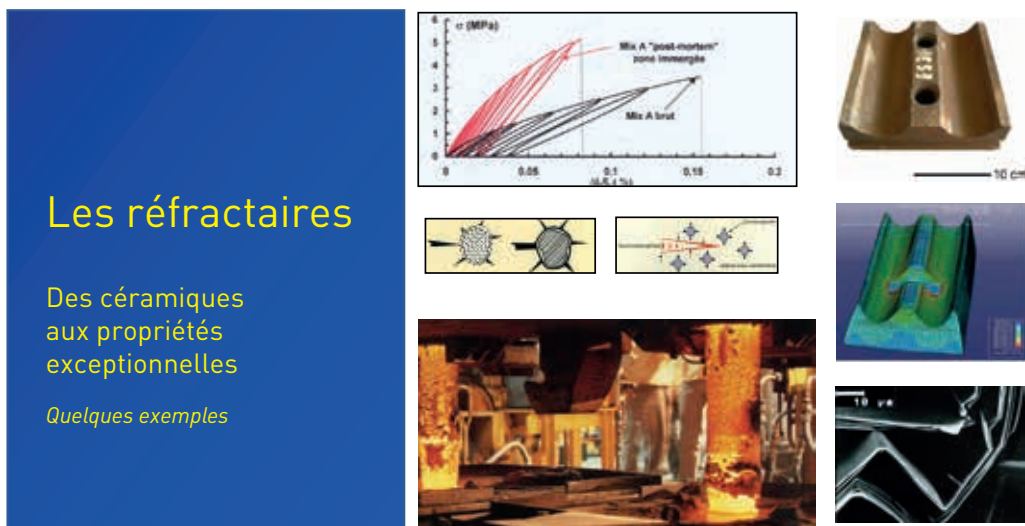
#### Quelques exemples de céramiques réfractaires aux propriétés exceptionnelles

Avant d'évoquer les défis futurs auxquels seront confrontés les réfractaires, examinons les propriétés exceptionnelles de ces céramiques à travers quelques exemples.

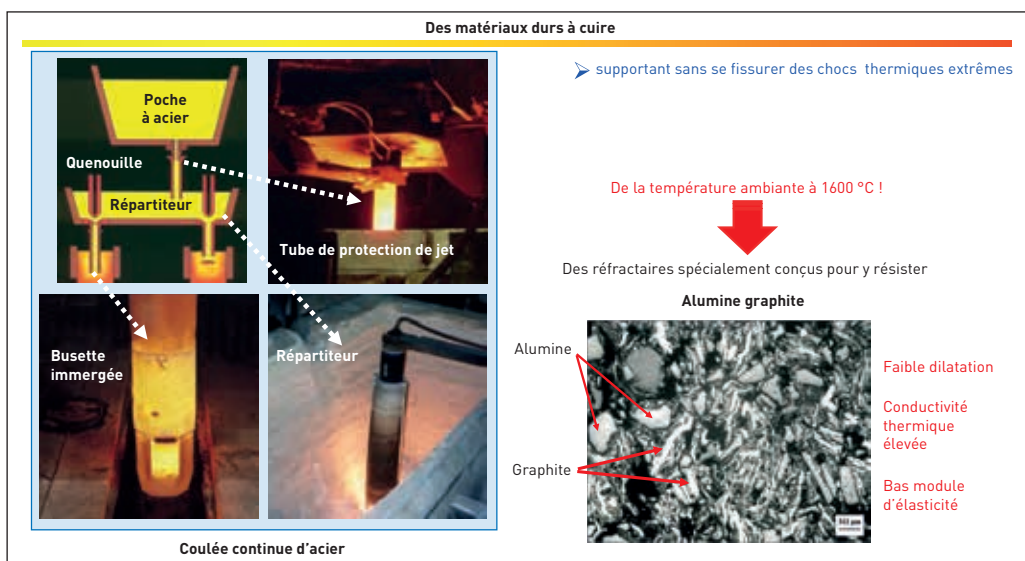
Sur la droite en bas de la **Figure 18**, on peut voir des plis qui sont en réalité des feuillettes de graphite qui ont subi des sollicitations thermomécaniques et qui ont su s'adapter aux contraintes qui leur ont été imposées.

**Ces matériaux réfractaires doivent supporter, sans se fissurer, des chocs thermiques extrêmes.** C'est le cas pour l'exemple de la **Figure 19** 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 1 600 °C sans dégradation, car ils sont spécialement conçus pour y résister. Pour cela, ils ont des 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 19**). 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.

**Ces matériaux doivent supporter la corrosion due en partie aux oxydes liquides qu'on appelle les laitiers.**



**Figure 18**  
Exemples de céramiques aux propriétés exceptionnelles.



**Figure 19**  
Exemple de réfractaire résistant aux chocs thermiques extrêmes.

La **Figure 20** est un exemple d'imprégnation réactive d'un réfractaire d'alumine par des oxydes liquides agressifs. Sur la partie droite de la **Figure 20**,

trois zones ont été caractérisées : à une corrosion initiée en surface du réfractaire succède une zone réactionnelle avec des phénomènes de

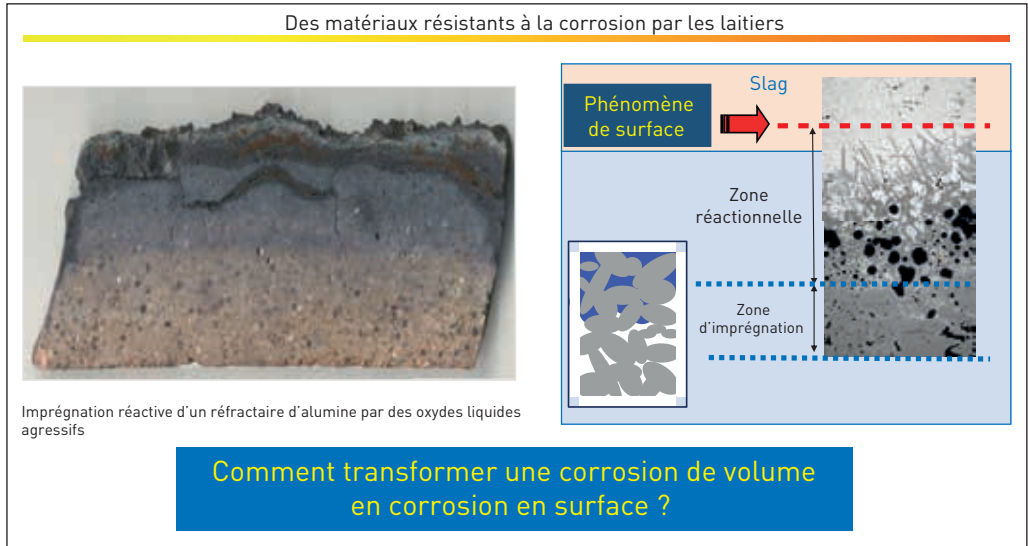


Figure 20

Corrosion par les laitiers d'un réfractaire d'alumine.

dissolution et de précipitation, puis, dans la zone un peu plus basse, des phénomènes d'imprégnations capillaires. On constate que le volume affecté par la corrosion est important, ce qui soulève la question suivante : **comment transformer cette corrosion de volume en corrosion de surface ?**

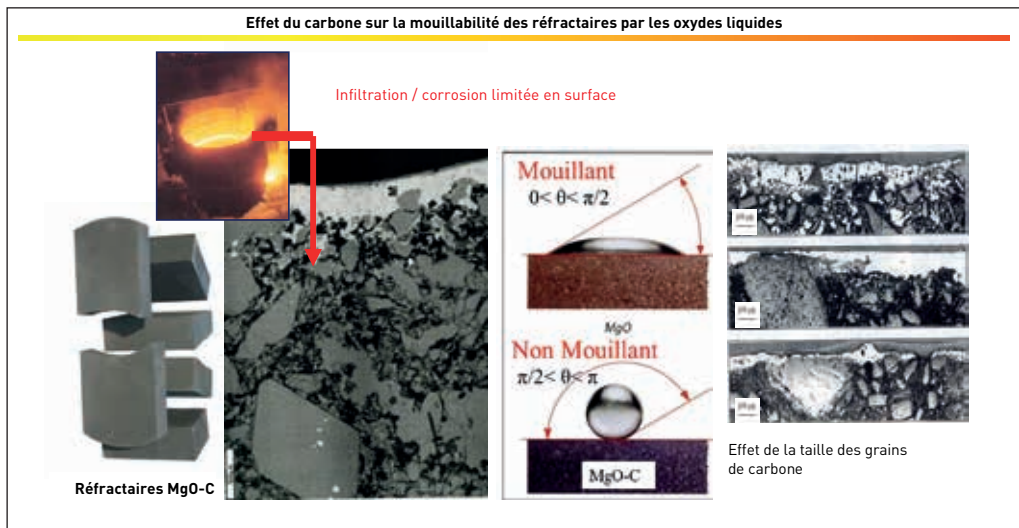
**L'effet du carbone sur la mouillabilité<sup>1</sup> des réfractaires par les oxydes liquides est bénéfique.** L'exemple de la **Figure 21** est un réfractaire MgO-C. La partie supérieure du schéma central de la **Figure 21** montre un réfractaire de magnésie mouillé par les oxydes liquides : quand on ajoute du carbone à la magnésie (partie inférieure), son effet non mouillant va se traduire par une infiltration extrêmement limitée de ces réfractaires.

1. Propriété d'un matériau au contact d'un liquide (forme des gouttes résultant de l'affinité liquide/solide).

On peut jouer sur la taille, la nature, la microstructure pour limiter fortement cette imprégnation comme on peut le voir sur les exemples de réfractaires MgO-C qui se situent à droite de la **Figure 21**.

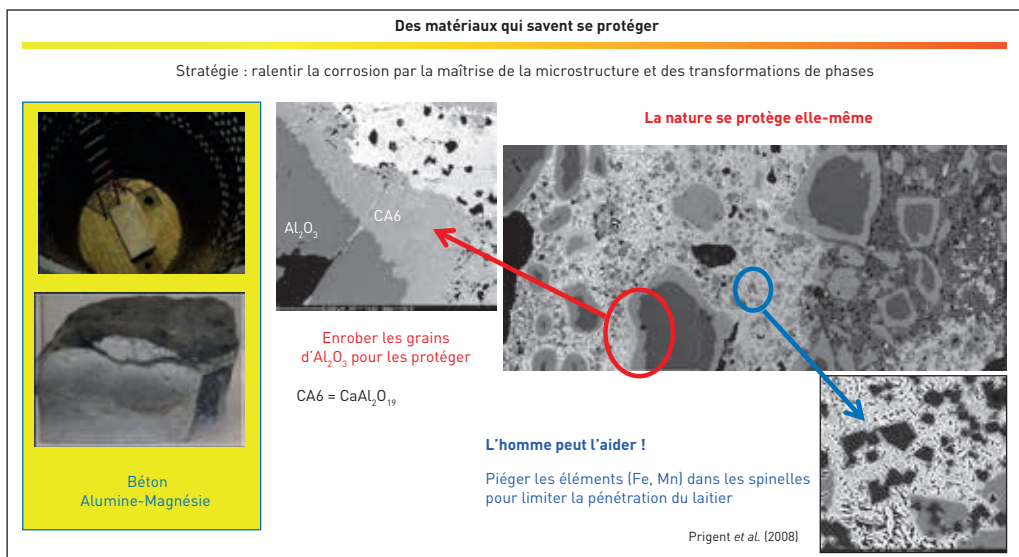
**La nature se protège elle-même : la corrosion est ralentie par des transformations de phases.** La **Figure 22** présente un béton alumine-magnésie. Le cercle rouge sur la **Figure 22** montre que les agrégats d'alumine vont naturellement se protéger des laitiers en précipitant à leur surface de l'hexaaluminate de chaux qui va les protéger de la corrosion.

**Mais l'homme peut aider ce phénomène naturel en introduisant des composés qui forment des spinelles  $MgOAl_2O_3$**  (parties en noir fléchées par le cercle bleu) qui vont piéger les éléments oxydes de fer et oxydes de manganèse présents dans le laitier (éléments qui



**Figure 21**

Effet du carbone sur la mouillabilité des réfractaires magnésie-carbone.



**Figure 22**

Des matériaux pouvant se protéger eux-mêmes.

rendent le laitier relativement fluide) pour épurer ce laitier et, à partir de là, limiter son imprégnation par un accroissement de sa viscosité.

**Les matériaux réfractaires avancés** sont des matériaux actuellement développés en laboratoire (**Figure 23**) en vue d'applications industrielles.

Dans notre laboratoire, nous avons développé, en partenariat avec un fabricant de réfractaires, un réfractaire de zircon mullite à partir de deux matières premières : le zircon et l'andalousite. Le problème du zircon est que sa décomposition en zircon se produit à une très haute température (1 800 °C), incompatible avec les procédés de fabrication des réfractaires (pour des raisons économiques et techniques). Mais, quand le zircon est associé à l'andalousite, des éléments présents dans l'andalousite permettent une décomposition du zircon en zircon dès 1 600 °C (micrographie de la **Figure 23**). Ceci nous a permis de produire à une échelle industrielle, après beaucoup d'efforts (55 formulations prototypes ont été testées), des matériaux présentant des propriétés mécaniques exceptionnelles, et qui,

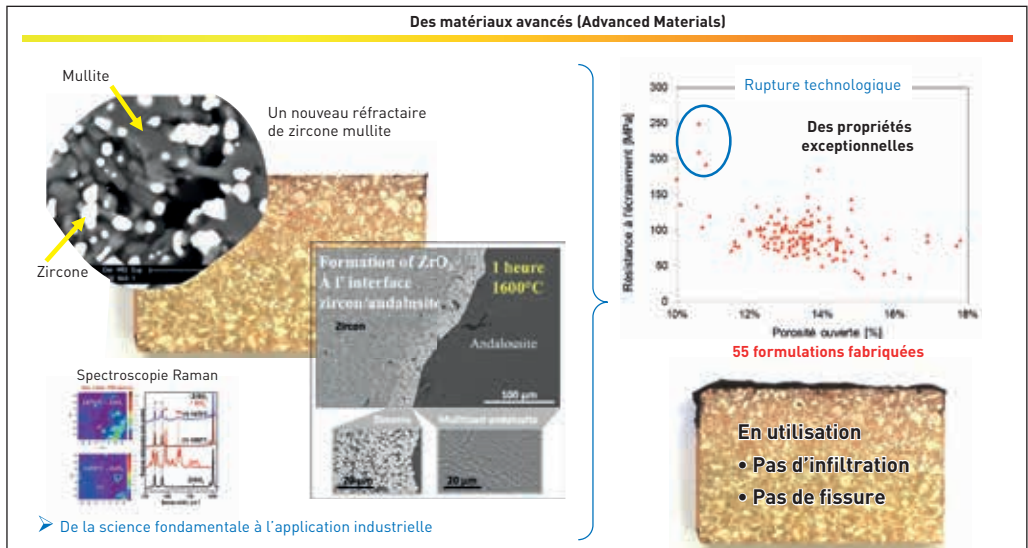
en utilisation, n'ont pratiquement pas d'infiltration par les laitiers (oxydes liquides), ni de fissures.

## 5 Comment limiter la dégradation des matériaux réfractaires ?

### 5.1. L'observation des échantillons : les expertises industrielles

Les matériaux réfractaires subissent des dégradations : il faut commencer par une expertise extrêmement fine pour connaître les mécanismes à l'origine des dégradations pour déterminer quel remède doit être appliqué.

Quelques exemples de dégradation sont présentés sur la **Figure 24**. On observe des ruptures, de la fusion, de l'érosion, de l'écaillage, de la corrosion localisée, de l'imprégnation,



**Figure 23**

Un nouveau réfractaire avancé de zircon mullite.



Figure 24

Exemples de dégradation des réfractaires.

des transformations, des coups de sabre.

Sur la **Figure 25**, on peut voir un réfractaire utilisé en sidérurgie (transport de la fonte en poche tonneau) et des réfractaires de laboratoire qui ont subi une dégradation quasiment totale par un simple gaz, le monoxyde de carbone.

Le monoxyde de carbone, à une température entre 400 et 900 °C, se décompose pour donner du carbone et du CO<sub>2</sub>. Ce carbone pénètre dans la porosité du réfractaire, va y croître. Cette croissance est catalysée par les oxydes de fer naturellement présents dans le réfractaire, ce qui entraîne



Figure 25

Destruction d'un réfractaire sous atmosphère de CO à haute température.

une destruction un peu longue mais radicale.

Dans le cas de la **Figure 26** où l'on est en présence d'une atmosphère de CO et d'hydrogène, les particules qui catalysent la croissance du carbone sont des nanoparticules carbures de fer. Ces dernières vont dissoudre le carbone issu de la décomposition du CO, et, par un phénomène de nucléation<sup>2</sup> et de croissance, elles vont donner naissance à des nanofibres de carbone qui auront un effet extrêmement destructeur et rapide.

Comprendre les dégradations pour améliorer les performances est un problème difficile qui s'apparente à l'archéologie ; cette sentence d'Edgard Poe : « L'important, le principal est de savoir ce qu'il faut observer », s'applique à ce problème.

L'observation des réfractaires passe d'abord par de l'expertise

2. Formation, dans un milieu de structure et de compositions définies, de germes constituant des centres de développement d'une nouvelle structure physique ou chimique.

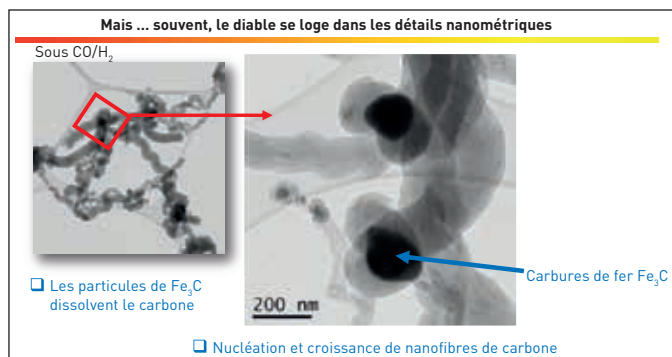


Figure 26

Processus de destruction d'un réfractaire en présence de CO et H<sub>2</sub>

industrielle, complétée par une approche globale : observer l'installation industrielle, observer le revêtement, observer la brique, observer la microstructure. Cette approche est donc multi-échelle dans un facteur 10<sup>7</sup> : de la dizaine de mètres au micromètre.

## 5.2. Caractérisations des dégradations

### 5.2.1. Expérimentation en laboratoire

Après l'observation des dégradations, il faut les caractériser (**Figure 27**) pour en comprendre l'origine. Cette démarche passe par de l'expérimentation en laboratoire : des essais classiques de comparaison entre différents produits réfractaires, ou bien des essais *in situ* instrumentés notamment pour déterminer les cinétiques<sup>3</sup> de dégradation.

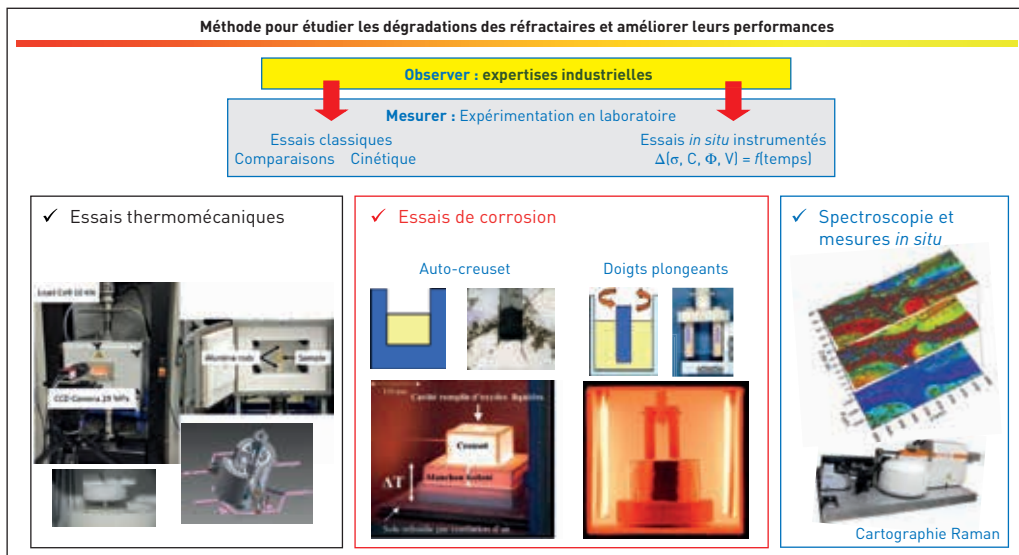
### 5.2.2. Caractérisation des échantillons corrodés

Un réfractaire d'andalousite corrodé par un laitier alumineux est pris comme exemple sur la **Figure 28**.

À partir de la micrographie du réfractaire d'andalousite corrodé par un laitier alumineux (en haut de la **Figure 28**), l'analyse de l'évolution des phases minérales (en rouge) et des compositions des liquides (alumine, silice et chaux) à l'interface laitier-réfractaire à haute température (1 600 °C) a pu être faite et comparée à l'image que l'on observe sous le microscope. Le bas de la **Figure 28** montre les phases minérales qui se développent

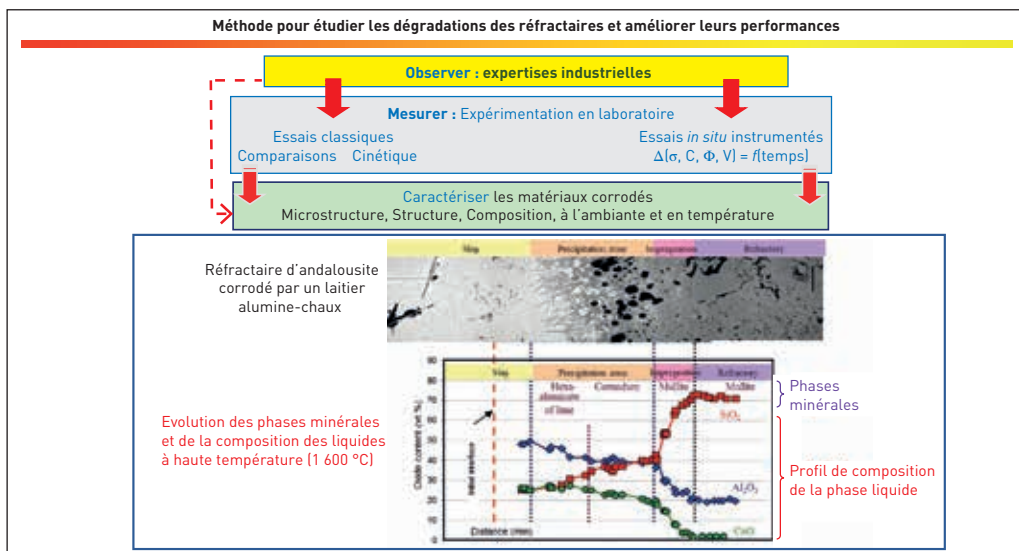
3. Vitesse de réaction.





**Figure 27**

Les méthodes d'étude de la dégradation des réfractaires.



**Figure 28**

Caractérisation d'un réfractaire corrodé.

ainsi que le profil de composition de la phase liquide à l'interface.

**Des calculs thermodynamiques permettent ensuite de prédire la nature des phases** comme on peut le voir sur la **Figure 29** dans le

cas d'un « slag<sup>4</sup> » produit par des cendres de biomasse où les conditions d'atmosphère peuvent totalement modifier la nature des phases présentes.

4. Scories ou laitiers.

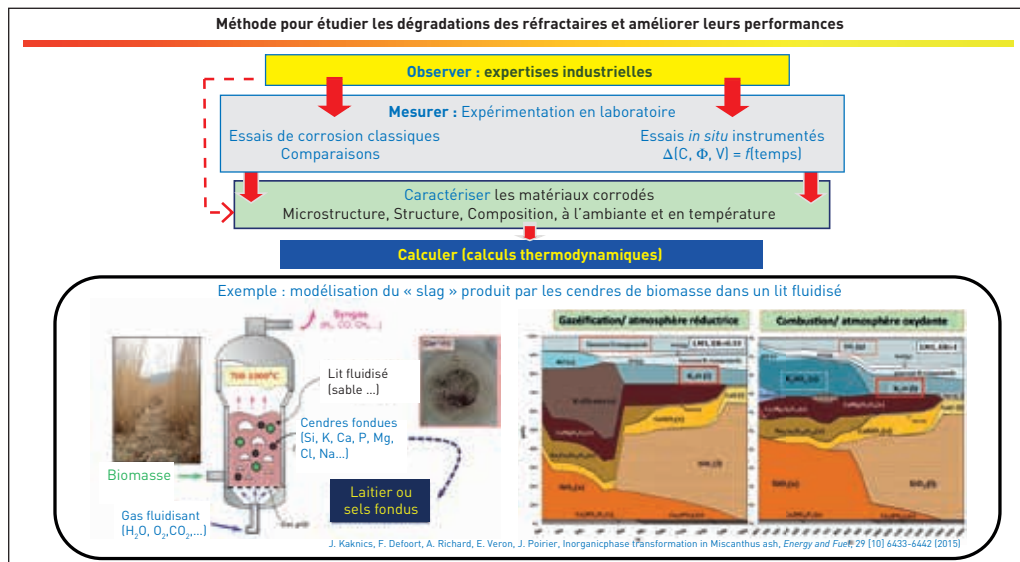


Figure 29

Modélisation (par des calculs thermodynamiques) des scories produites par les cendres de biomasse dans un lit fluidisé, selon que l'atmosphère est réductrice ou oxydante.

### 5.2.3. Identification des mécanismes de dégradation

Prenons le cas de la **Figure 30** dans un four rotatif pour lequel le mécanisme de dégradation mis en jeu est relativement simple : infiltration, formation de fissures, croissance des fissures et écaillage.

La caractérisation des matériaux corrodés faite, il faut modéliser le système. L'exemple de la modélisation des réactions est présenté sur la **Figure 31** avec la détermination des cinétiques réactionnelles de formation de la forstérite (à droite), obtenues à partir d'une étude *in situ* par spectroscopie Raman<sup>5</sup> (à gauche).

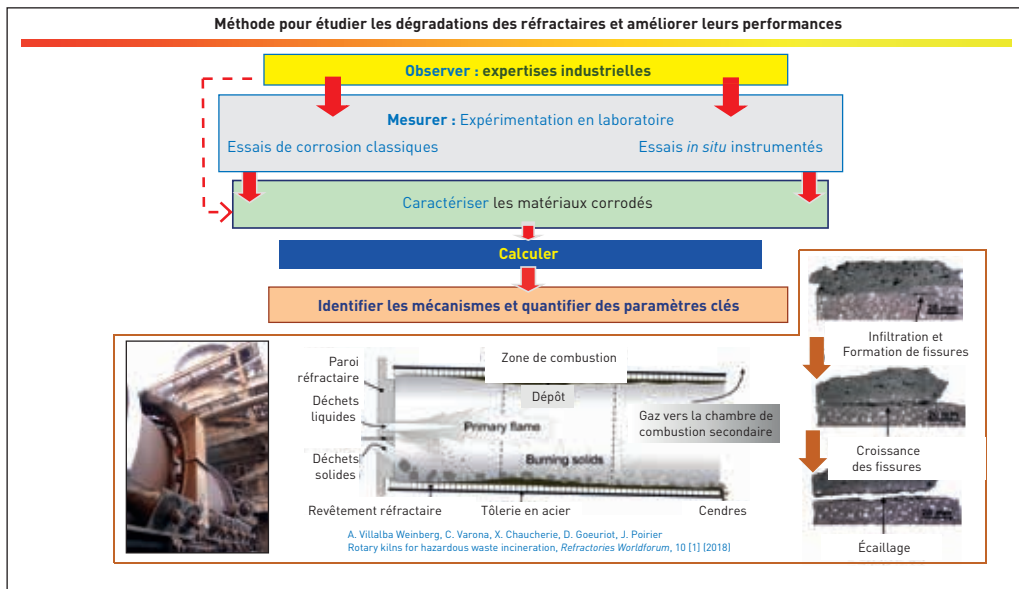
La modélisation permet aussi de prédire la durée de vie à une échelle industrielle, comme

sur la **Figure 32** qui présente un modèle statistique d'usure multivariable de convertisseurs d'aciérie. Ce modèle prend en compte les caractéristiques des matériaux et les conditions de process. Ce type de modélisation est un outil opérationnel pour les opérateurs des convertisseurs d'aciérie.

### 5.2.4. Amélioration des performances et développement de nouveaux matériaux

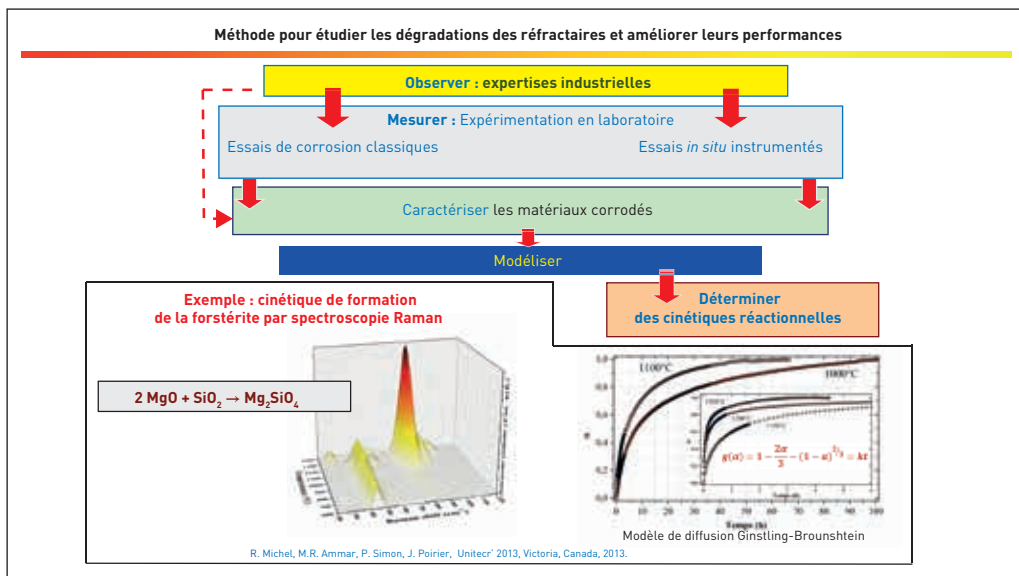
Le point le plus important, le plus critique et souvent le plus négligé, est de valider les choix faits à l'issue des études précédentes par des essais industriels avec des mesures rigoureuses et scientifiques. La **Figure 33** présente l'exemple d'un matériau de référence pour un four d'incinération, pour lequel une nouvelle qualité de matériau apporte manifestement une performance supérieure.

5. Une lumière monochromatique diffusée à travers un matériau permet de déterminer certaines de ses propriétés.



**Figure 30**

Identification des mécanismes de dégradation dans un four rotatif.



**Figure 31**

Modélisation des phénomènes de dégradation.

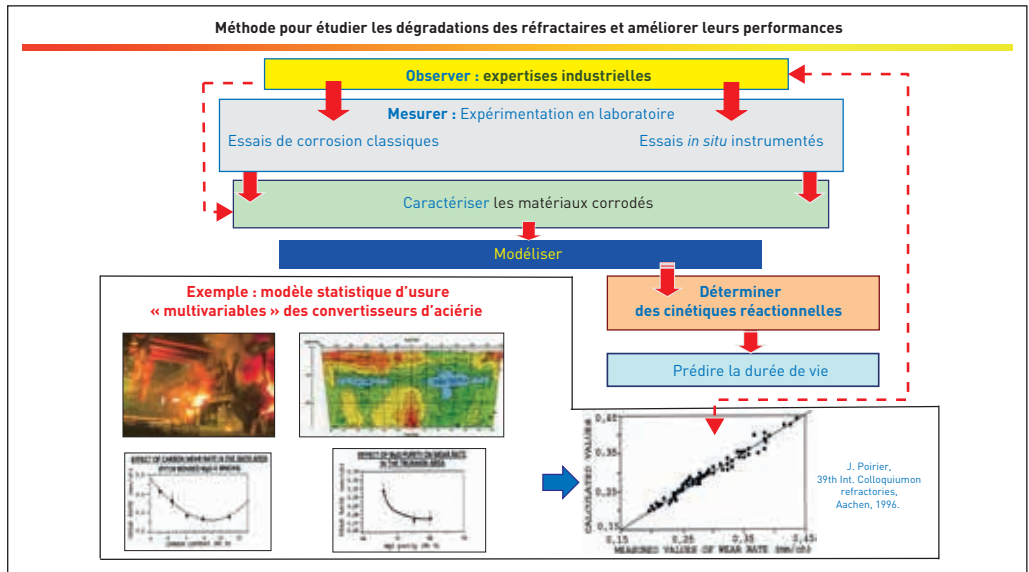


Figure 32

Modèle statistique d'usure multivariable des convertisseurs d'aciérie.

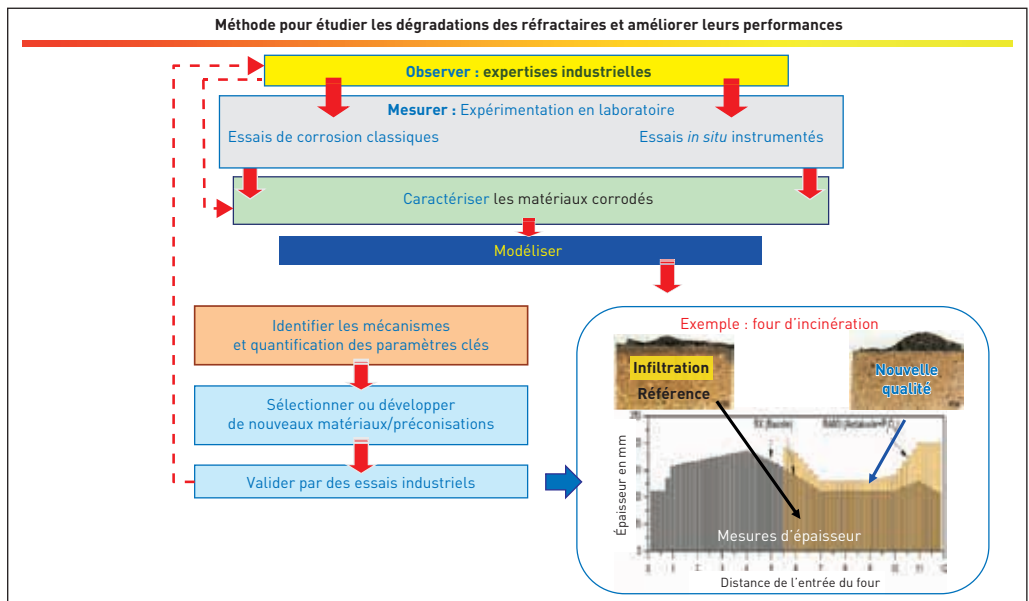


Figure 33

Validation des propositions d'amélioration des performances des matériaux réfractaires par des essais industriels.

## 6 Les facteurs clés de progrès pour le futur

Le moteur des progrès futurs est le couple recherche et formation.

Considérons quelques exemples de thématiques de recherches.

### 6.1. Comprendre la matière dans tous ses états à haute température

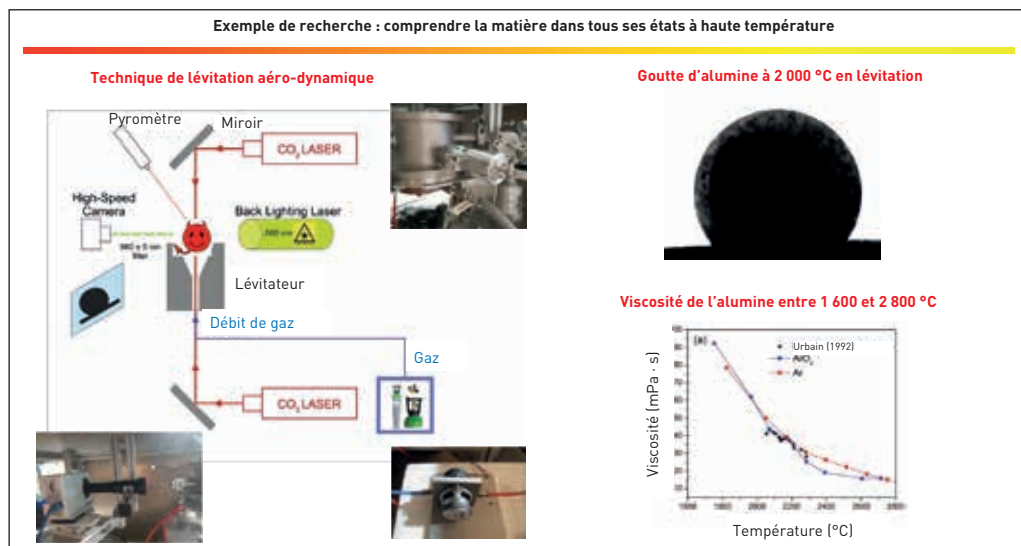
La **Figure 34** présente une technique de laboratoire appelée lévitation aérodynamique. On maintient en lévitation sans contact une petite goutte d'alumine chauffée à 2 000 °C par des lasers avec un lévitateur à très haute température. Cette goutte d'alumine va vibrer avec une fréquence de vibration propre. À partir des données recueillies dans cette expérience, on va pouvoir en déduire la viscosité de cette alumine

en fonction de la température.

**La viscosité de ces phases liquides à haute température a un impact considérable sur l'imprégnation capillaire et la réactivité de nos réfractaires.**

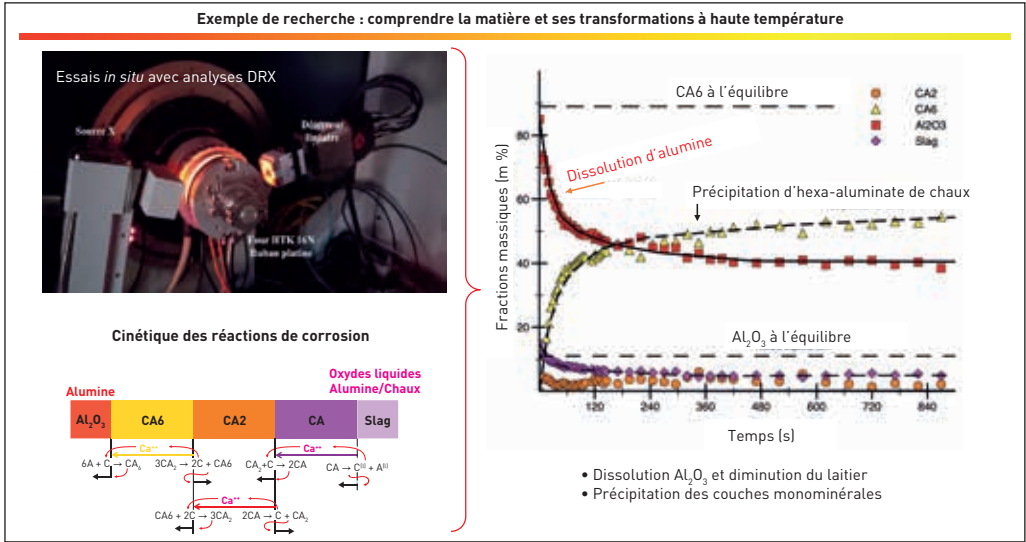
Un deuxième exemple (**Figure 35**) est l'utilisation de l'analyse par diffraction des rayons X *in situ* pour déterminer les cinétiques des réactions de corrosion entre un réfractaire à base d'alumine et un laitier à base d'alumine/chaux.

Cette étude renseigne sur l'évolution de la dissolution du réfractaire d'alumine en fonction du temps, et la précipitation de l'hexa-aluminat de chaux qui va le protéger. D'un point de vue cinétique, on est relativement loin de l'équilibre thermodynamique puisque cet équilibre est représenté par ces traits horizontaux en pointillé. Il y a donc bien dissolution et précipitation.



**Figure 34**

Comprendre la matière dans tous ses états à haute température par la technique de lévitation aérodynamique.



**Figure 35**

Études de cinétique de corrosion par analyses DRX *in situ*.

### 6.2. Modélisation du comportement thermomécanique des réfractaires en utilisation

L'exemple résumé sur la **Figure 36** concerne le domaine de l'incinération. Le réfractaire est une tuile en carbure de silicium utilisée dans une chambre de combustion. C'est 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 mécaniques de la tuile, qui est représenté sur cet exemple.

### 6.3. Formation : transmettre oui... mais comment ?

La formation, et donc la transmission du savoir et des compétences, sont peut-être le point le plus fondamental à prendre en compte pour

que dans le futur on puisse répondre aux attentes.

Un exemple intéressant, qui a été réalisé à l'initiative de quelques collègues, a été la création d'une fédération internationale de recherche et d'éducation dans le domaine des réfractaires, intitulée FIRE. C'est une entité indépendante, une association loi 1901, qui a permis l'association de 25 partenaires, universitaires et académiques, pour promouvoir la formation des étudiants dans le domaine des réfractaires, et qui permet à des sociétés de réfractaires différentes, voire concurrentes, de pouvoir partager des savoir-faire et mettre en commun des moyens pour le bien de notre métier (**Figure 37**).

Cette fédération permet l'échange d'étudiants dans les universités du monde

Exemple de recherche : modéliser le comportement thermomécanique des réfractaires en utilisation

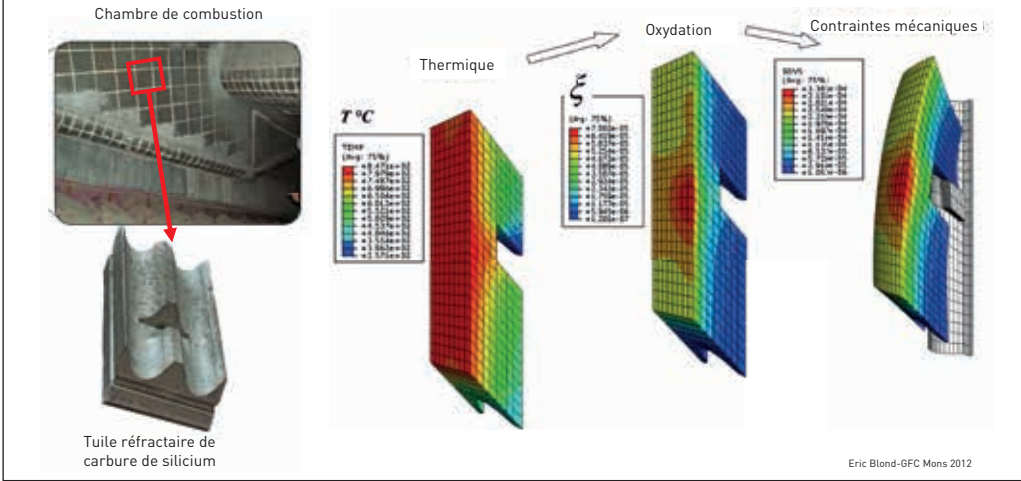


Figure 36

Exemple de modélisation thermomécanique.

Formation : transmettre oui ... mais comment ?



Figure 37

Federation for International Refractory Research and Education.

entier, des projets de recherche collaborative, des publications et ouvrages, des *Summer Schools* (écoles d'été), des séminaires.

Mais la formation, c'est avant tout transmettre : transmettre aux opérateurs, transmettre

sur le terrain et transmettre finalement aux opérateurs et aux ouvriers. Les actions de formation pour les opérateurs sont un point essentiel pour améliorer la compétence, partager l'expérience, mettre en place une méthode et une

démarche, transmettre des connaissances, transmettre un savoir-faire et informer de l'avancement de la recherche et du développement.

## 7 Rêver le futur

Projetons-nous maintenant vers le futur et vers les défis qui nous attendent notamment en termes de matière première et en termes de réduction de CO<sub>2</sub>. Il nous faut donc parler d'éco-conception, d'auto-cicatrisation, de décarbonation, de big data, de modélisation et d'intelligence artificielle, appliqués au domaine des réfractaires (*Figure 38*).

### 7.1. Des réfractaires auto-cicatrisants

La *Figure 39* présente un exemple de réfractaire auto-cicatrisant. On voit clairement sur la photo de gauche une fissure initiale par choc thermique. Sur la photo de droite, la fissure a disparu après deux

heures à 1 200 °C : on a une cicatrisation de la fissure par cristallisation d'une phase secondaire qui est la mullite.

### 7.2. Des bétons réfractaires sans ciment utilisant des nanoparticules

Le deuxième exemple est l'élaboration de réfractaires non façonnés (bétons réfractaires) sans ciment, en utilisant des nanoparticules. Ce sont des gels, notamment des gels de microsilice, qui sont constitués de microsphères de 150 nm, à partir desquels on est capables d'élaborer des bétons réfractaires sans ciment qui commencent à trouver des applications notamment dans les fours de cimenterie (*Figure 40*).

### 7.3. Des réfractaires bio-inspirés de la nacre

Le troisième exemple est inspiré de la nature (*Figure 41*). C'est une nacre constituée de tablettes d'alumine de quelques

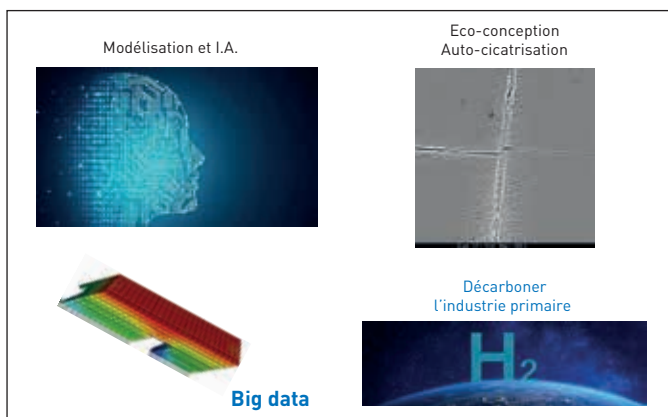
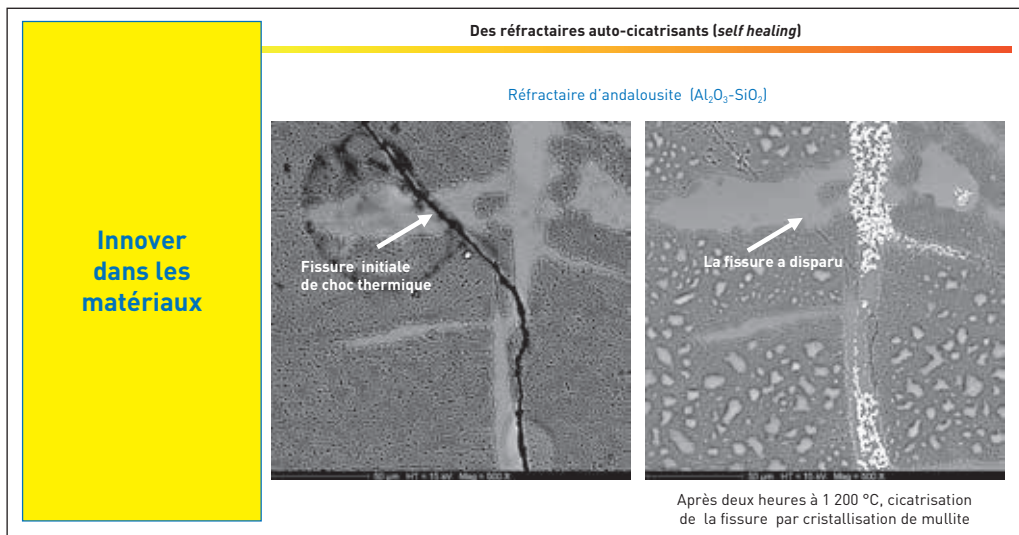


Figure 38

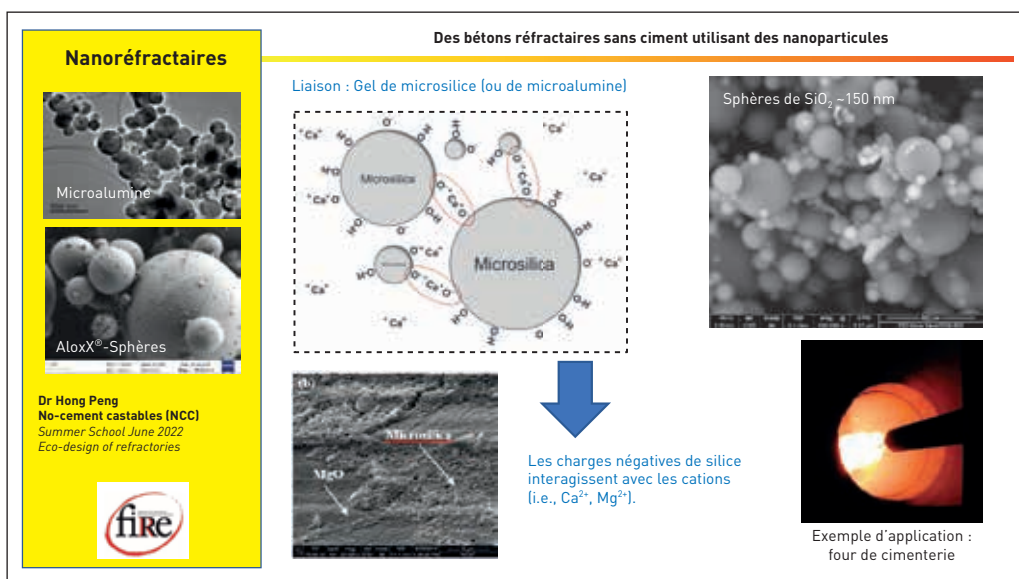
Les réfractaires et le futur.





**Figure 39**

Des réfractaires auto-cicatrisants.

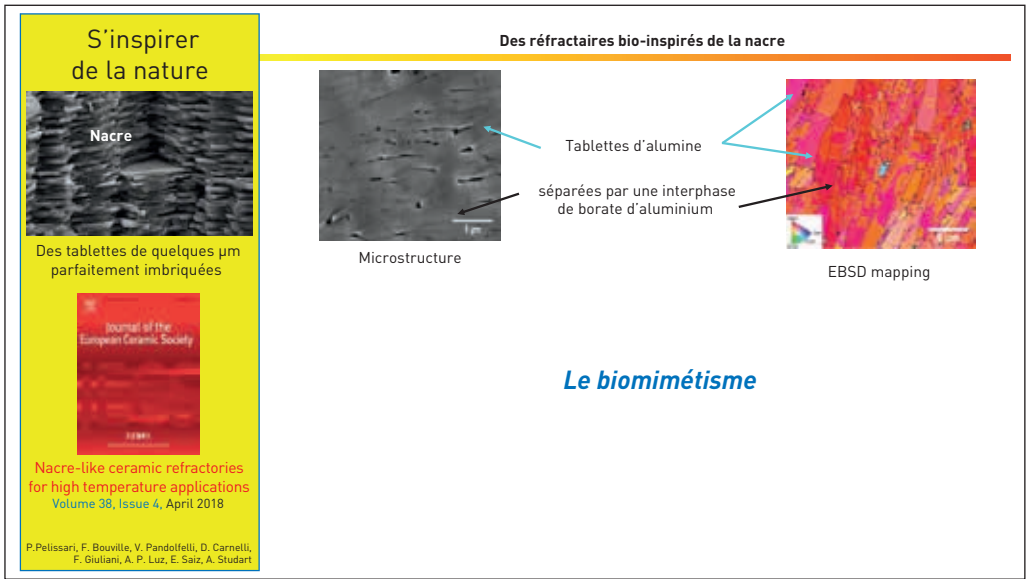


**Figure 40**

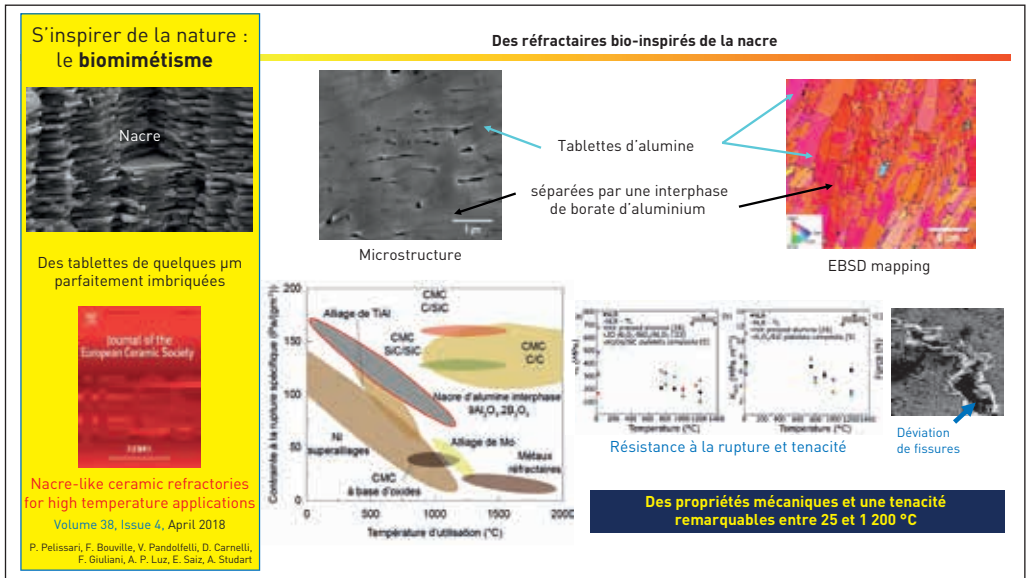
Des bétons réfractaires sans ciment.

nanomètres, parfaitement imbriquées comme on le voit sur la partie gauche de la **Figure 41**. Ces tablettes constituent une microstructure et sont séparées par une interphase de borate d'aluminium.

Ces réfractaires présentent des caractéristiques intéressantes dans leur limite d'emploi qui est entre 25 °C et 1 200 °C (**Figure 42**). Leurs propriétés mécaniques sont supérieures à celles des



**Figure 41**  
*S'inspirer de la nature pour faire des nouveaux réfractaires.*



**Figure 42**  
*Propriétés mécaniques de nouveaux réfractaires bio-inspirés des nacres.*

superalliages. Ils ont des propriétés de résistance à la rupture et de ténacité<sup>6</sup>

tout à fait intéressantes ou remarquables comparative-ment à d'autres matériaux réfractaires, et permettent notamment les déviations de fissures.

6. Capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure.

#### 7.4. Le recyclage des réfractaires

Il faut savoir que 40 % à 60 % des réfractaires, après leur utilisation, restent en place ou ne sont pas forcément valorisés. Il faut donc promouvoir l'économie circulaire et valoriser ces matières premières par un tri, une collecte, découpe, broyage... pour obtenir des poudres ou des grains que l'on peut friter dans les fours pour les réutiliser (**Figure 43**).

#### 7.5. Les réfractaires et l'Intelligence artificielle

Comme tous les matériaux, le réfractaire est complexe, et donc l'intelligence artificielle et le traitement des données peuvent apporter beaucoup à l'amélioration de ses performances, à travers les bases de données, le data mining, les

statistiques, le e-learning, le machine learning. La **Figure 44** présente un exemple d'intelligence artificielle qui a été utilisé dans le domaine des hauts fourneaux, avec toutes les différentes étapes : brainstorming, collecte des données, mise en forme des données, analyse des données, validation et implémentation.

#### 7.6. Décarboner la sidérurgie

Le dernier exemple extrêmement important est la décarbonation de la sidérurgie, une industrie des hautes températures responsable de 18 % des émissions de CO<sub>2</sub>, ce qui constitue un défi majeur pour le futur. L'hydrogène peut apporter beaucoup, en substitution des énergies fossiles qui sont utilisées actuellement, pour alimenter en énergie décarbonée les unités industrielles



**Figure 43**

Le recyclage des réfractaires.

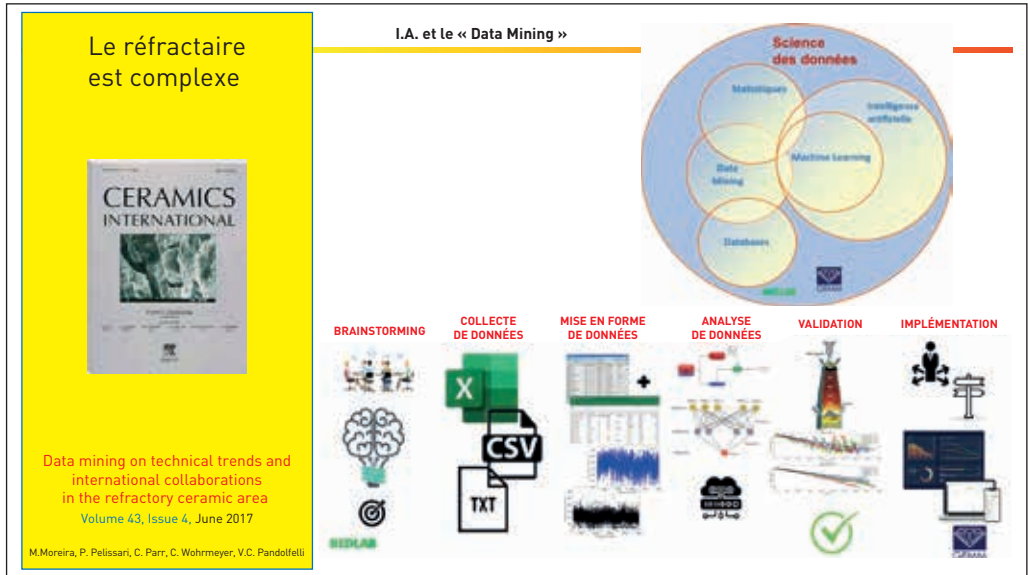


Figure 44

Exemple d'application de l'intelligence artificielle.

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 45** schématise une unité de fabrication

sidérurgique, appelée complexe sidérurgique, dont l'étendue est gigantesque : environ 7 km de long. 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...



Figure 45

Unité de fabrication sidérurgique actuelle.

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<sub>2</sub>. Cette usine sidérurgique, en réalité, est une usine à production de CO<sub>2</sub> puisque, pour une tonne d'acier, on produit 1,8 tonne de CO<sub>2</sub>, et, en 2022, la sidérurgie a produit 2,6 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub>, soit entre 7 et 9 % des émissions mondiales, ce qui est colossal.

Le futur c'est une diminution en 2030 de 30 % du CO<sub>2</sub> produit pour atteindre la neutralité carbone en 2050, grâce à un acier « vert ».

Dans ce cas, au lieu de réduire les oxydes de fer par le monoxyde de carbone, on utilise une réduction par l'hydrogène : on n'a plus qu'une seule réaction pour former du fer et de l'eau (Figure 46). L'usine est alors totalement

transformée, il n'y a plus de hauts-fourneaux, il y a une unité qu'on appelle 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 47. L'hydrogène est introduit dans un préchauffeur et envoyé dans le réacteur dont la température se situe entre 500 et 1 200 °C. On introduit le minerai de fer et on obtient des minerais de fer pré-réduits, ce qu'on appelle des DRI (*Direct Reduction Iron*), à travers la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de fer.

Ces nouveaux procédés vont impacter les réfractaires, notamment parce qu'on aura de la corrosion par l'hydrogène qui va réduire la silice, et aussi par le monoxyde de carbone, parce qu'on en aura toujours un petit peu, par les acides, par l'abrasion, par les contraintes thermomécaniques... Actuellement, des équipes de Recherche et

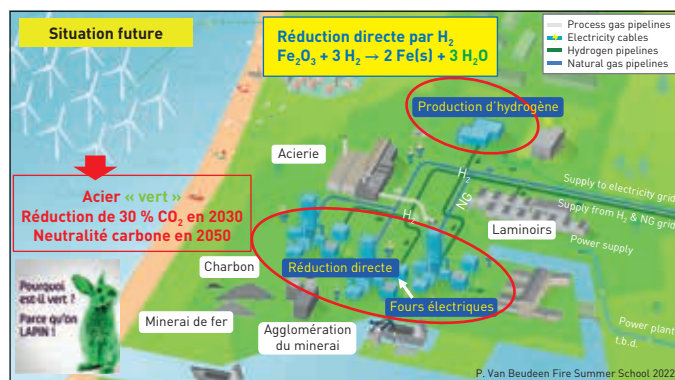


Figure 46

Unité sidérurgique du futur.

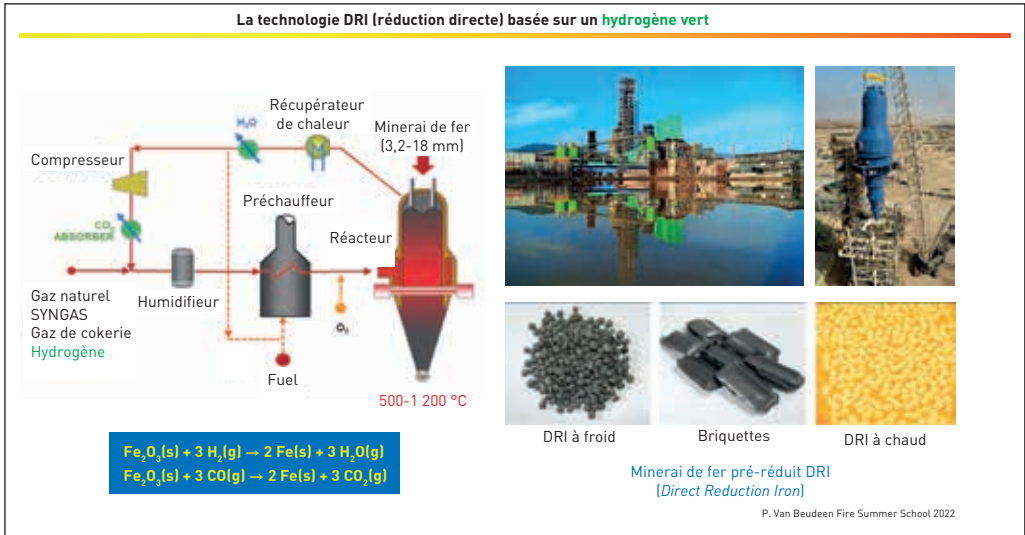


Figure 47

La technologie DRI.

développement réfléchissent au choix optimal de réfractaires à utiliser 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.

## Conclusion

Reprenons pour conclure une citation de Pierre Dac : « C'est en voulant connaître toujours davantage qu'on se rend compte qu'on ne sait pas grand-chose. »

**Si nous parvenons à mieux comprendre les sciences et techniques des céramiques hautes températures, qui sait ce dont nous serons capables pour l'avenir des industries de hautes températures.**

Pour terminer, juste pour le plaisir des yeux, voici quelques microstructures de réfractaires (**Figure 48**) qui montrent que la science et l'art se marient très bien.

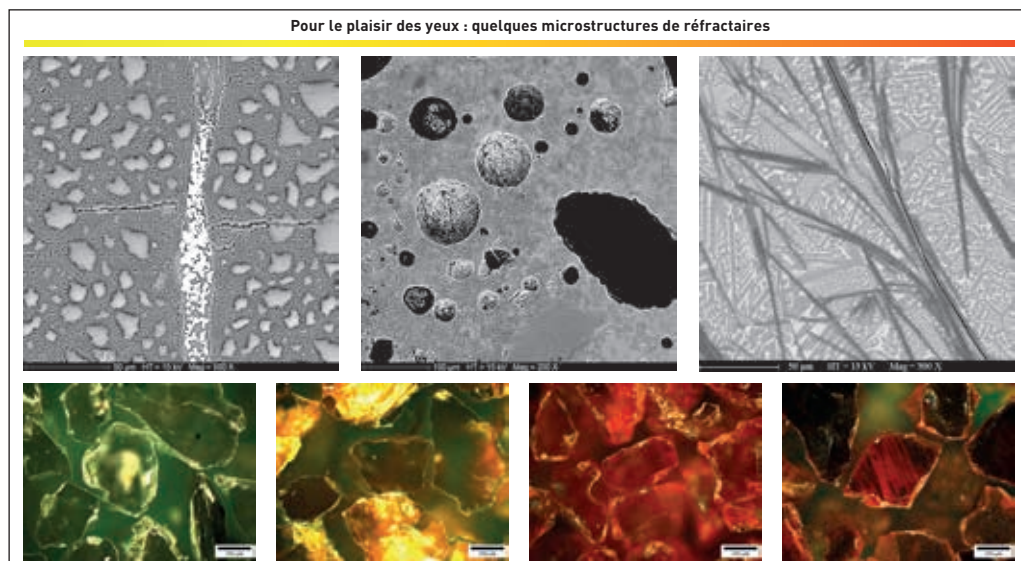


Figure 48

Microstructures de réfractaires.