

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Science de l'ingénierat
Département : Métallurgie et Génie des matériaux
Domaine : Science et technologies
Filière : Métallurgie
Spécialité : Génie Métallurgique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
Master

Thème:

ETUDE DES RÉFRACTAIRES DES CONVERTISSEURS

Présenté par : *MATOUH Mokdad Abdennour*

Encadrant : *SNANI Louafi*

Dr

Université de Annaba

Jury de Soutenance :

BOUDEBANE Said	Pr.	Annaba	Président
SNANI Louafi	Dr.	Annaba	Encadrant
BOUCIF DJamelAbdenacer	Dr.	Annaba	Examineur
BOUDEBANE Azzeedine	Dr.	Annaba	Deuxième examineur/Membre invité

Année Universitaire : 2019/2020

Thank

First and foremost, I thank Allah for completing this work.

*I thank also my professor SNAÏJ Louafi for his guidance
and advices during this work and through all the years of my
study.*

*I would not forget my teachers and professors of the university
and the years before it.*

At the end, thanks for my friends.

Dedicating

I dedicate this work to:

In the first place my parents

Also to my sisters

And to my all family

sommaire

I. Contents

I.	Contents	4
I.	Généralités sur les réfractaires	1
I.1.	Introduction :	1
I.2.	Définition:	1
I.3.	Les exigences générales des briques réfractaires :.....	2
I.4.	Processus de fabrication :	3
I.4.1.	Traitement des matières premières:	5
I.4.2.	Mélange:	5
I.4.3.	Mise en forme:	5
I.4.4.	Séchage:.....	6
I.4.5.	Cuisson:	6
I.4.6.	Finition:	6
I.4.7.	Inspection:	6
I.4.8.	Essai:	6
I.5.	Classification des briques réfractaires :.....	7
I.5.1.	Introduction :	7
I.5.2.	Classification basée sur la nature chimique :.....	7
I.5.3.	Par la forme :.....	9
I.5.4.	Les produits semi-rigides:	10
I.5.5.	Classification basée sur le lieu d'utilisation :.....	10
I.5.6.	Classification basée sur la composition chimique :	10
I.6.	Microstructure des réfractaires:	12
II.	Description du convertisseur et les réfractaire utilisés dans l'industrie des aciers :.....	16
II.1.	Description du convertisseur :.....	16
II.2.	Cornue:.....	16
II.3.	Réfractaire utilisés dans l'industrie des aciers :.....	18
II.3.1.	Réfractaires en magnésie :.....	18
II.3.2.	Réfractaires magnésie – carbone :	29
III.	Causes de la dégradation des réfractaires :.....	43
III.1.	Corrosion des céramiques réfractaires :	43
III.2.	Corrosion cause par le laitier :.....	44
III.3.	Abrasion des céramiques réfractaires :.....	45
III.4.	Les contraintes du revêtement:	46

III.4.1. Sollicitations par zone:.....	47
IV. Les techniques de la protection :	50
IV.1. Le tartinage ou "coating" :.....	50
IV.2. Le gunitage :	50
V. Partie pratique:	54
V.1. Introduction:	54
V.2. Mesures par laser du processus d'usure pendant la campagne du convertisseur :...	54
V.2.1. Observations:	56
V.3. Evolution de la tenue des Convertisseurs :.....	56
V.4. Conclusion :.....	58

Tableau des figures:

Chapitre I

Figure I. 1 : Réfractaires de forme et non façonnés	3
Figure I. 2 : Schéma de fabrication réfractaire	5
Figure I. 3 : Schéma de la microstructure de brique réfractaire.....	13
Figure I. 4 : Schéma de la microstructure d'un réfractaire.....	13

Chapitre II

Figure II. 1 : convertisseur.....	16
Figure II. 2 : Les différentes zones du convertisseur	17
Figure II. 3 : Diagramme de phase de la magnésie avec de la chaux (CaO) et de l'oxyde de fer (Fe ₂ O ₃) [1].	26
Figure II. 4 : Diagramme de phase de la magnésie avec SiO ₂ [1].....	27
Figure II. 5 : Organigramme de fabrication du réfractaire MgO – C.....	37
Figure II. 6 : Effet des éclaboussures de scories dans le convertisseur en acier sur la profondeur de la couche oxydée du réfractaire MgO – C [1].....	39
Figure II. 7 : Détails du convertisseur en acier et de la poche en acier pour l'application du réfractaire MgO – C.....	41

Chapitre III

Figure III. 1 : Principales zones d'usure d'un convertisseur de type L.E.T.	47
Figure III. 2 : convertisseur chauffé pour l'utilisation.	48
Figure III. 3 : convertisseur avec réfractaire usé.....	48

Chapitre IV

Figure IV. 1 : Cuve sous pression utilisable en conjonction avec le shooter	51
Figure IV. 2 : Shooter.....	52

Chapitre V

Figure V. 1 : Mesures par laser du processus d'usure pendant la campagne du convertisseur.	55
Figure V. 2 : Durée de vie du convertisseur par année.	56
Figure V. 3 : Meilleure résultats par fournisseur et par années.	57

List des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1: Classification des réfractaires	7
Tableau I. 2 : Phases communes trouvées dans les microstructures réfractaires.....	12
Tableau I. 3 : Listes de quelques types d'agrégats.....	14
Tableau I. 4 : Exemples de liants utilisés dans les réfractaires	14
Tableau I. 5 : Quelques exemples d'additifs et leurs propriétés associées	15

Chapitre II

Tableau II. 1: Effet du rapport de silice de chaux sur la formation de composé dans les réfractaires de magnésie [1].....	24
---	----

Key words:

Refractories; refractory bricks; converter; degradation; lifetime.

Resume :

This work is aiming to study the degradation of converter revetement and the causes of it like corrosion and mechanical chocs.

Mots clé :

Réfractaires; briques réfractaire; convertisseur; dégradation; durée de vue.

Resume :

Dans ce travail, nous allons étudier le revêtement réfractaire du convertisseur et des causes qui raccourcissent sa durée de vie.

Chapitre I :

Généralités sur les

réfractaires

I. Généralités sur les réfractaires

I.1. Introduction :

Une longue chaîne de transferts est nécessaire pour fabriquer de l'acier dans l'industrie traditionnelle, en commençant par l'extraction du minerai de fer puis en le transformant en fonte, dont une partie est transférée au convertisseur pour fabriquer de l'acier. Toute cette chaîne n'aurait pas été achevée sans les revêtements réfractaires qui protègent les équipements. Les réfractaires agissent comme «l'épine dorsale de l'industrie» car ils sont essentiellement nécessaires pour soutenir la production de tous les produits de base et essentiels fabriqués à des températures élevées, comme le fer et l'acier, l'aluminium, le cuivre, le ciment, le verre, les produits chimiques et pétrochimiques, la céramique, etc.

Dans ce travail, nous allons étudier le revêtement réfractaire du convertisseur et des causes qui raccourcissent sa durée de vie. Le chapitre I contient la définition, la classification et le processus de fabrication des réfractaire et leur microstructure ; dans chapitre II nous avons la description du convertisseur et les briques réfractaires utilisées dans l'industrie des aciers ; dans chapitre III nous avons étudié certains facteurs qui raccourcissent la durée de vie des briques réfractaires et enfin dans le chapitre IV nous avons présenté les techniques utilisées pour augmenter la durée de vie des briques réfractaires.

I.2. Définition:

Le mot «réfractaire» vient du mot latin refractarius, qui signifie têtu ou obstiné. Dans le dictionnaire anglais de Webster, le réfractaire est défini comme un matériau qui ne se déforme pas ou ne change pas chimiquement de manière significative à des températures élevées. Dans d'autres dictionnaires classiques également, les réfractaires sont définis comme des matériaux difficiles à travailler et particulièrement résistants à la chaleur et à la pression [1].

Selon la spécification ASTM C71, les réfractaires sont définis comme «des matériaux non métalliques ayant les propriétés chimiques et physiques qui les rendent applicables aux structures ou comme composants de systèmes. Et selon la compréhension générale, les réfractaires sont des matériaux inorganiques non métalliques adaptés à une utilisation à des températures élevées dans la construction de fours. Bien que leur fonction principale soit de résister aux températures élevées

sous une charge élevée, ils sont également appelés à résister à d'autres influences destructrices pendant le traitement thermique, telles que la pression d'abrasion, les attaques chimiques et les changements rapides de température. En termes pratiques, les réfractaires sont les produits utilisés pour tout traitement à haute température pour isoler le système, introduire des résistances à l'érosion – corrosion – abrasion contre les conditions du processus et sont fabriqués principalement à partir de minéraux non métalliques. Ils sont conçus et traités de telle manière qu'ils deviennent résistants à l'action corrosive et érosive des gaz chauds, des liquides et des solides à des températures élevées dans différents types de fours et de fours [1].

Les réfractaires doivent être chimiquement et physiquement stables à des températures élevées. Selon l'environnement d'exploitation, ils doivent être résistants aux chocs thermiques, chimiquement inertes et / ou avoir des plages spécifiques de conductivité thermique et de coefficient de dilatation thermique [2].

Bien que ces définitions identifient correctement les caractéristiques fondamentales des réfractaires - leur capacité à confiner des substances à haute température - les réfractaires comprennent une large classe de matériaux ayant les caractéristiques ci-dessus à des degrés divers, pour des périodes de temps variables et dans des conditions variables. Il existe une grande variété de compositions réfractaires fabriquées dans une large gamme de formes, tailles et formes, qui ont été adaptées à une grande variété d'applications. Le dénominateur commun est que chaque fois qu'un réfractaire est utilisé, il sera soumis à des températures élevées [1].

I.3. Les exigences générales des briques réfractaires :

- capacité à résister à des températures élevées et à piéger la chaleur dans une zone limitée comme un four,
- capacité à résister à des changements brusques de température,
- capacité à supporter une charge dans des conditions de service,
- capacité à résister à des produits chimiques et abrasifs action des matériaux tels que le métal liquide, les scories liquides et les gaz chauds, etc. entrant en contact avec les réfractaires,
- capacité à résister à la contamination du matériau avec lequel il entre en contact,

- capacité à maintenir une stabilité dimensionnelle suffisante à des températures élevées et après / pendant des cycles thermiques répétés,
- capacité à conserver la chaleur,
- capacité à résister à la charge et aux forces abrasives,
- faible coefficient de dilatation thermique [2].

I.4. Processus de fabrication :

Les réfractaires sont produits sous deux formes de base, façonnés (briques) et non façonnés (monolithiques) comme le montre la figure I.1.



a) Réfractaires monolithiques

b) Réfractaires en forme (briques)

Figure I. 1 : Réfractaires de forme et non façonnés

[Source: JRSUK 2008].

Les réfractaires façonnés peuvent être fabriqués dans les processus froids ou chauds par pressage, estampage, extrusion, coulée ou par des procédés de fonderie via la fusion de poudres constituantes en liquide, puis la coulée dans des moules. Ces produits sont utilisés pour former les revêtements de fours, de murs et de carrelages de divers équipements travaillant à hautes températures. Les réfractaires non façonnés sont également connus sous le nom de monolithiques, y compris les mortiers. Les monolithiques représentent 60% de la production de réfractaires et sont utilisés temporairement pour l'entretien des revêtements de fours. L'avantage majeur des réfractaires monolithiques est qu'ils n'ont presque jamais besoin d'exigences élevées en énergie pour leurs processus de fabrication tels que le façonnage et le pré-cuisage. De cette façon, une quantité considérable de main-d'œuvre et d'énergie requise peut être économisée en utilisant des monolithiques au lieu de réfractaires façonnés (Banerjee et al. 1998). La fabrication de réfractaires implique quatre processus comme le montre la figure 2.4, ce sont le traitement des matières premières, le

formage, la cuisson et le traitement final. Le traitement des matières premières comprend le concassage et le broyage des matières premières, suivi si nécessaire de la classification des tailles, des processus de calcination et de séchage. La matière première traitée peut ensuite être mélangée à sec et mélangée avec d'autres minéraux et composés chimiques et préparée sous forme de réfractaires monolithiques. Le formage consiste à mélanger les matières premières et à les mouler dans les formes souhaitées. Ce processus se produit généralement dans des conditions humides. Le processus de cuisson consiste à chauffer le réfractaire à des températures élevées dans un four tunnel continu pour former la liaison céramique donnant au produit ses propriétés réfractaires. La dernière étape de transformation implique le broyage ou le conditionnement final direct [U.S Environmental Protection Agency 2008]. Les briques réfractaires sont généralement fabriquées en utilisant des procédés de traitement pour poudre ou de coulée par fusion. Le procédé de traitement des poudres conduit à une microstructure compliquée composée de grosses particules de grains réfractaires de remplissage maintenues ensemble par une matrice de liaison continue contenant souvent une porosité importante en raison de la grande distribution des tailles de particules. Les briques réfractaires produites par le traitement des poudres peuvent être installées dans leurs conditions de service en tant que situations cuites ou non cuites (préfabriquées) [Lee et Phill 1994].

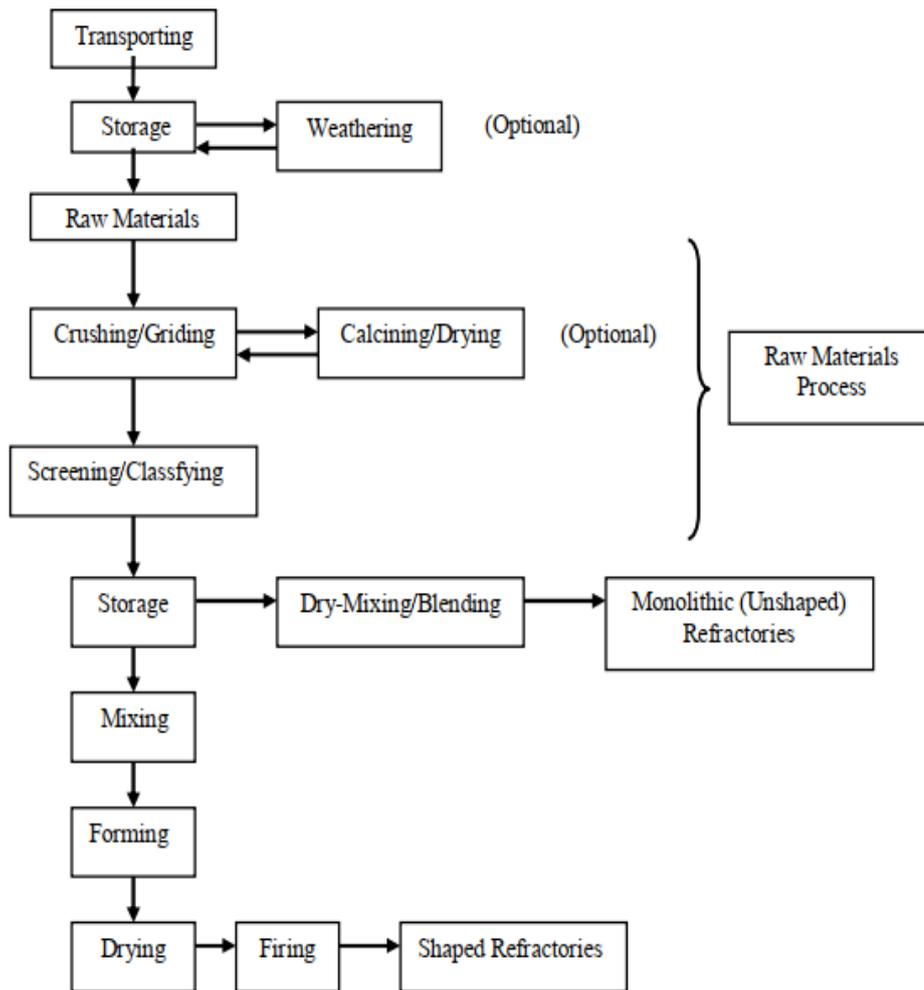


Figure I. 2 : Schéma de fabrication réfractaire

[Source: U.S. Environmental Protection Agency 2008].

I.4.1. Traitement des matières premières:

La matière première de la brique réfractaire est traitée pour éliminer les impuretés [3].

I.4.2. Mélange:

Ensuite, les matières premières traitées sont mélangées dans un mélangeur à contre-courant pendant 10 à 20 minutes [3].

I.4.3. Mise en forme:

La mise en forme se fait par pressage ou coulée. La méthode de mise en forme dépend de :

- Présence d'eau.
- Dimension et taille.
- Productivité [3].

I.4.4. Séchage:

Le séchage est effectué pour éliminer les molécules d'eau physiquement combinées. Le séchage se fait en 2 étapes.

- Séchage naturel
- Séchage au four.

Le séchage naturel est effectué pendant 48 heures à température ambiante.

Le séchage au four se fait à 150-250 ° C pendant 20 à 30 heures. Le séchage se fait lentement pour éviter la formation de fissures [3].

I.4.5. Cuisson:

La cuisson est effectuée pour éliminer l'eau combinée chimiquement et pour augmenter la résistance de la brique réfractaire [3].

I.4.6. Finition:

Le processus de finition consiste à couper, fraiser, percer. Il est idéal pour enlever ou lisser n'importe quelle surface [3].

I.4.7. Inspection:

Les briques réfractaires cuites sont inspectées visuellement pour la présence de fissures ou de défauts

I.4.8. Essai:

Les briques réfractaires inspectées sont ensuite testées pour vérifier si elles ont une propriété spécifique pour être utilisées dans certains domaines [3].

Les briques réfractaires sont également produites par coulée fondue (électro coulage ou électro fusion) processus de fabrication. Ce processus implique l'utilisation d'un four à arc électrique pour fondre les matières premières réfractaires, puis les matériaux fondus sont versés dans des moules en sable. La méthode de fusion donne une microstructure semblable à un métal coulé, y compris au niveau de la porosité et peu de phase vitreuse. Pour cette raison, les briques fondues sont utilisées dans les

applications où une résistance extrême à la corrosion est requise car la pénétration du liquide est limitée par une telle microstructure [Lee et Phill 1994].

I.5. Classification des briques réfractaires :

I.5.1. Introduction :

Les réfractaires sont utilisés dans toutes sortes d'industries ayant des fours pour réduire les pertes de chaleur. Les propriétés réfractaires utilisées requises pour chaque four varient en fonction de l'application. Ainsi, différents réfractaires sont utilisés pour fournir des propriétés uniques [3].

I.5.2. Classification basée sur la nature chimique :

Tableau I. 1: Classification des réfractaires [Source: Lee and Phill 1994].

Classification chimique	Type réfractaire	Constituants chimiques de base
Acide	Silice SiO ₂	SiO ₂
	Argiléréfractaireacide	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (poids<% 50 Al ₂ O ₃)
	Haute alumine	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (poids>% 50 Al ₂ O ₃)
basique	Magnésie	MgO
	Magnésie-chromite	MgO-Cr ₂ O ₃ (poids> 50% MgO)
	Chromite-Magnésie	MgO-Cr ₂ O ₃ (poids<50% MgO)
	Magnésie-Spinelle	MgO.Al ₂ O ₃
	Forstérite	2MgO.SiO ₂
Neutre	Mullite	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
	Carbone	C
Spéciale	Zircone	ZrO ₂
	Carbure de silicium	SiC
	Nitrure de silicium	Si ₃ N ₄

I.5.2.1. Réfractaires acides:

Les réfractaires acides sont ceux qui résistent à toutes les conditions acides comme scories, fumées et gaz à haute température. Mais ils sont facilement attaqués par n'importe quel laitier ou environnement basique. En présence d'éléments basiques, les réfractaires acides réagissent rapidement avec lui, provoquant une corrosion massive dans le revêtement réfractaire et entraînant une très mauvaise durée de vie du revêtement [4].

Ces réfractaires ne sont utilisés que dans les zones où les scories et l'atmosphère sont acides. Des exemples de réfractaires acides sont les suivants:

1-Silice(SiO_2)

2-Argile réfractaire

Les deux réfractaires contiennent de la silice comme matériau principal et dans un environnement basique à haute température, ils réagiront et formeront divers silicates. Ces composés de silicate ont des points de fusion bas et réagissent en outre avec la structure réfractaire solide, provoquant une usure du réfractaire et une détérioration drastique du revêtement réfractaire. Par conséquent, tout réfractaire acide fonctionne mieux dans un environnement acide [4].

I.5.2.2. Réfractaires neutres:

Les réfractaires neutres sont chimiquement stables aux acides et aux bases et sont utilisés dans les zones où les scories et l'atmosphère sont acides ou basiques. Par conséquent, ces types de réfractaires sont les plus couramment préférés. Mais beaucoup de réfractaires qui se comportent comme neutres à basse température se comportent avec certains produits chimiques à haute température. D'où un réfractaire neutre, utile pour les environnements très agressifs à haute température, est rare. Les exemples typiques de ces matériaux sont les suivants:

1. Carbone ou graphite (le plus inerte)

2. Alumine (Al_2O_3)

3. Chrome / oxyde de chrome (Cr_2O_3)

Parmi ces matériaux, le graphite est le moins réactif et est largement utilisé dans les fours métallurgiques où le processus d'oxydation du carbone peut être contrôlé.

L'alumine et le chrome sont stables à basse température mais à haute température, ils se comportent un peu acide et réagissent avec des matériaux basiques très résistants. Par conséquent, à des températures élevées, leur neutralité chimique n'est plus valable.

I.5.2.3. Réfractaires basiques:

Les réfractaires basiques sont les matériaux qui sont attaqués par des composants acides mais stables contre les scories alcalines, la poussière, les fumées et les environnements à des températures élevées. Étant donné que ces réfractaires ne réagissent pas avec les scories alcalines, ils sont d'une importance considérable dans les procédés de base de fabrication de l'acier, les opérations métallurgiques non ferreuses et les industries du ciment. Les réfractaires basiques importants les plus courants sont les suivants:

1. Magnésie (MgO)
2. Dolomie (CaO·MgO)

Les réfractaires basiques ne sont jamais utilisés dans des conditions acides, où ils seront emportés très rapidement en formant des silicates à bas point de fusion.

I.5.3. Par la forme:

Il existe des produits façonnés, des produits non-façonnés et des produits semi rigides [5].

I.5.3.1. 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 [5].

I.5.3.2. 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 [5].

I.5.4. 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 [5].

I.5.5. Classification basée sur le lieu d'utilisation:

L'industrie sidérurgique est le principal consommateur des réfractaires (environ 70%). La diversité des conditions de fonctionnement des différents équipements exige différentes qualités pour différents domaines d'application. De plus, chaque atelier de production a des exigences en matière de réfractaires qui nécessitent des formes spéciales ainsi que des spécifications techniques nécessaires pour répondre aux exigences de processus de l'atelier. Dans cette classification, les réfractaires sont classés comme :

- réfractaires pour fours à coke,
- réfractaires pour hauts fourneaux,
- réfractaires pour la fabrication de l'acier,
- réfractaires pour poches,
- réfractaires pour panier de coulée,
- réfractaires pour usines de calcination et
- réchauffage des réfractaires du four, etc.

I.5.6. Classification basée sur la composition chimique:

Sur la base de la composition chimique, les réfractaires peuvent être classés comme suit.

I.5.6.1. Réfractaires de silice:

Les réfractaires de silice comprennent de l'oxyde de silicium (SiO_2) également connu sous le nom de silice. Ces réfractaires sont produits à partir de quartz ou de silice fondue. Les réfractaires en silice contiennent au moins 93% de SiO_2 . La matière première est des roches de qualité. Différentes qualités de briques de silice ont trouvé une utilisation étendue dans les fours de l'industrie sidérurgique. En plus des réfractaires multi-types à point de fusion élevé, les autres propriétés importantes des réfractaires en silice sont leur haute résistance aux chocs thermiques (effritement) et leur réfractarité élevée. La propriété exceptionnelle de la brique de silice est qu'elle ne

commence à ramollir sous des charges élevées qu'à l'approche son point de fusion . Les autres avantages sont la résistance au flux et aux scories, la stabilité du volume et la résistance élevée à l'écaillage [4].

I.5.6.2. Réfractaires en argile réfractaire:

Les réfractaires en argile réfractaire représentent environ 75% de la production de réfractaires en volume et sont essentiellement des silicates d'aluminium hydratés avec des proportions mineures d'autres minéraux. La composition typique consiste en SiO₂ moins de 78% et Al₂O₃ moins de 44%. En tant que type, ils sont extrêmement polyvalents et moins coûteux de toutes les briques réfractaires et sont largement utilisés dans l'industrie du fer et de l'acier. Les réfractaires en argile réfractaire sont produits par cuisson de certains types d'argiles. Le principal minéral de ces réfractaires est la kaolinite [4].

I.5.6.3. Réfractaires d'alumine:

Les réfractaires d'alumine contiennent également des constituants basiques d'Al₂O₃ et de SiO₂, mais ces réfractaires contiennent au moins 50% d'Al₂O₃. Les réfractaires d'alumine sont divisés en sept classes différentes par pourcentage d'alumine. Ces classes sont (i) 50% Al₂O₃, (ii) 60% Al₂O₃, (iii) 70% Al₂O₃, (iv) 80% Al₂O₃, (v) 85% Al₂O₃, (vi) 90% Al₂O₃ et (vii) 99 % Al₂O₃ [4].

I.5.6.4. Réfractaires en magnésie:

Le principal constituant de ces réfractaires est la magnésie (MgO). Les principales sources de magnésie sont les saumures (souvent de type puits profond) et l'eau de mer ainsi que la magnésie frittée et fondue. Les réfractaires magnésie-carbone sont des réfractaires importants de ce type [4].

I.5.6.5. Réfractaires Dolomites:

Les principaux constituants de ces réfractaires sont le MgO et l'oxyde de calcium (CaO). Ces réfractaires sont produits à partir de dolomite frittée [4].

I.5.6.6. Réfractaires en zircone:

Dans les réfractaires en zircone, le principal constituant du réfractaire est l'oxyde de zirconium (ZrO₂). Les réfractaires en zircone sont utiles comme matériaux de construction à haute température. Ils ont tendance à être utilisés dans des applications où les températures sont supérieures à 1900 degrés Celsius telles que les buses et les

portes de coulée, les creusets, les revêtements de four et les fours. La conductivité thermique du dioxyde de zirconium se révèle être bien inférieure à celle de la plupart des autres réfractaires et le matériau est donc utilisé comme réfractaire isolant à haute température. Comme la zircone présente de très faibles pertes thermiques et ne réagit pas facilement avec les métaux liquides, elle est principalement utile pour fabriquer des creusets réfractaires et d'autres récipients à des fins métallurgiques [3].

I.6. Microstructure des réfractaires:

Tableau I. 2: Phases communes trouvées dans les microstructures réfractaires [Source: Lee and Phill 1994].

Phase	Formule chimique	Tm(oC)	Comportement significatif
Silice (Quartz)	SiO ₂	1723	Transitions polymorphes
Alumine	Al ₂ O ₃	2050	-
Magnésie (Periclase)	MgO	2800	Hydrates
Calcia	CaO	2572	Hydrates
Dolomite	MgO.CaO	800*	-
Andalusite	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1810	Transition polymorphe
Sillimanite	Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1810	Transition polymorphe
Forsterite	2MgO.SiO ₂	1890	-
Spinnelle	MgO.Al ₂ O ₃	2135	-
Mullite	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1810	-
Zircon	ZrO ₂ .SiO ₂	1675	-
Enstatite	MgO.SiO ₂	1557	-
Silicate	2CaO.SiO ₂	2130	Transition polymorphe
Chromia	Cr ₂ O ₃	2275	volatilise
Zirconia	ZrO ₂	2690	Transition polymorphe
Carbure de silicium	SiC	2500*	synthétique, s'oxyde
Nitride de silicium	Si ₃ N ₄	1878*	synthétique, s'oxyde
Carbone	C	4000*	s'oxyde

Remarque: * indique la décomposition

Les réfractaires sont rarement des matériaux monophasiques purs, mais ils ont généralement une microstructure contenant plusieurs des phases énumérées dans le tableau 02. La microstructure d'un réfractaire typique se compose de grains (granulats,

charges), de phases de liaison (matrice) et de pores [Zhang, et al.2004] comme le montre la figure I. 3.

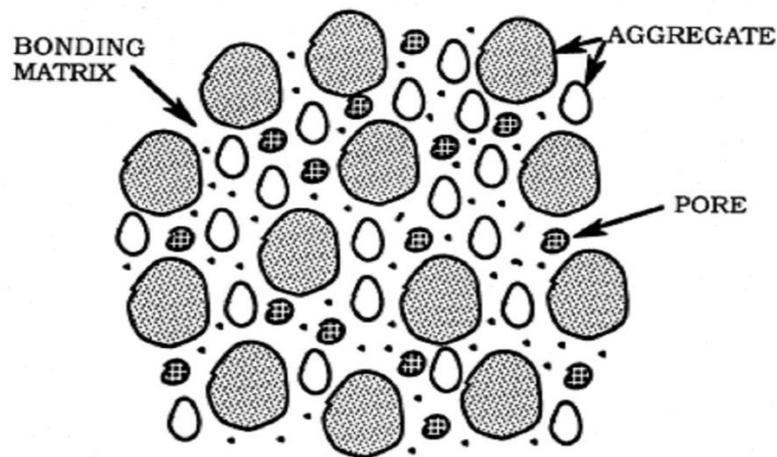


Figure I. 3: Schéma de la microstructure de brique réfractaire

[Source: Refractories Handbook 1998].

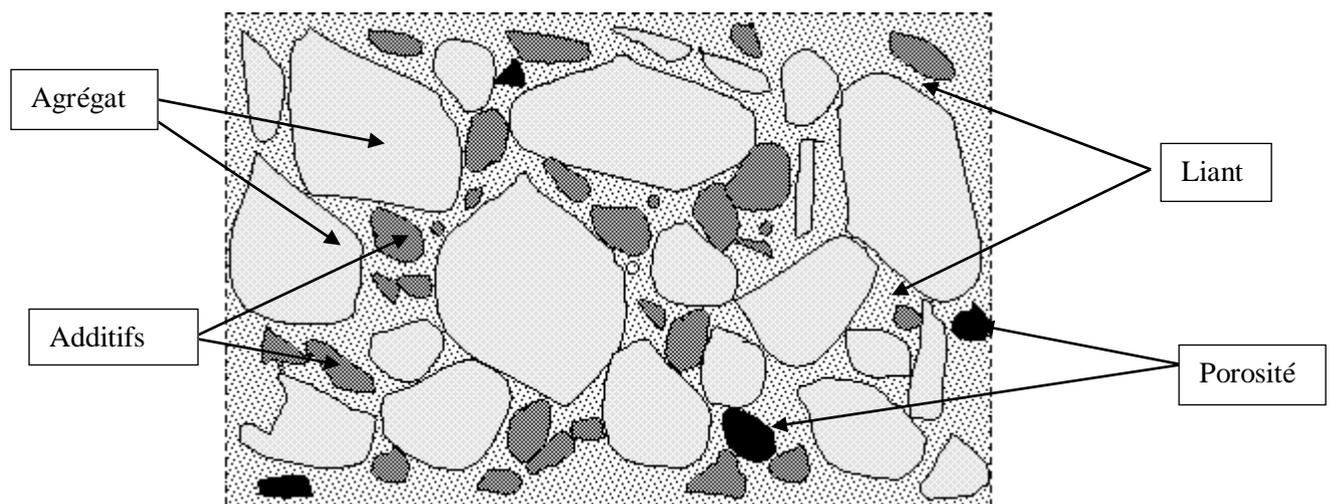


Figure I. 4: Schéma de la microstructure d'un réfractaire [9].

En général, les produits réfractaires sont préparés à partir d'un mélange de matières premières de granulométrie définie (figure I.3) formé:

- d'agrégats (minéraux naturels ou synthétiques) qui constituent le support réfractaire proprement dit : ils conditionnent les caractéristiques principales du réfractaire fini et constituent la répartition granulométrique la plus grossière du produit ;

Tableau I. 3:Listes de quelques types d'agrégats [9].

	Agrégats naturels	Agrégats synthétiques
Système silice-alumine	Bauxite, Andalousite, Argiles, Pyrophyllites, Silice vitreuse	Alumine frittée, Mullite frittée et électro-fondue
Système basique	Olivine, Chromite	Magnésie électrofondue, Dolomie frittée
Autres	Graphite, Sable de zircon	Carbure de silicium, Zircone dense

- d'un liant approprié assurant la cohésion de l'ensemble des constituants des produits réfractaires. 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. Le tableau ci-dessous présente les quatre systèmes de liaison existant ;

Tableau I. 4 : Exemples de liants utilisés dans les réfractaires [9].

Nature de liaison	Céramique	Inorganique Chimique	Organique Chimique	Hydraulique
Liant	Argile Oxydes Pulvérulents Mullite, Si ₃ N ₄ , SiAlON, AlN	Silicate de sodium Gel de silice Phosphate de sodium Sels de magnésie	Goudron Braï Dérivés de cellulose	Ciment alumineux

- d'additifs destinés à renforcer les caractéristiques de la matrice du réfractaire. Ils sont ajoutés sous formes de particules ou de poudres de synthèse, fines et ultra fines, et ayant les caractéristiques suivantes : grande pureté, distribution

granulométrique étroite, surface spécifique adaptée, grande réactivité chimique...

Tableau I. 5: Quelques exemples d'additifs et leurs propriétés associées [9].

Additifs	Propriétés associées
mullite frittée et électro-fondue	Augmentation de la réfractarité
Carbure de silicium, Graphite anti ouillant), Oxyde de chrome, Zircon	Augmentation à la résistance à la corrosion
Carbure de silicium, Aluminium électro-fondue	Augmentation de la résistance à l'abrasion et à l'érosion
Carbure de silicium, Graphite	Augmentation de la conductivité thermique
Mullite, Graphite, silice vitreuse	Augmentation de la résistance aux chocs thermiques

Chapitre II:
Description du
convertisseur et les
réfractaire utilisés dans
l'industrie des aciers.

II. Description du convertisseur et les réfractaire utilisés dans l'industrie des aciers:

II.1. Description du convertisseur:

Le convertisseur est constitué d'une coque en acier soudé, dit cornue, garnie intérieurement de réfractaire, portée par une ceinture munie de tourillons dont l'un est entraîné par un mécanisme de basculement (figure II.1) [6].

II.2. Cornue:

La cornue se compose d'un fond, d'une partie cylindrique ou légèrement conique et d'un cône supérieur dont l'ouverture constitue le bec du convertisseur. Le fond est naturellement amovible dans les convertisseurs à soufflage par le fond pour le remplacer rapidement lorsque les tuyères sont usées. Il est alors souvent en acier moulé ainsi que la couronne dans laquelle il vient s'emboîter [6].

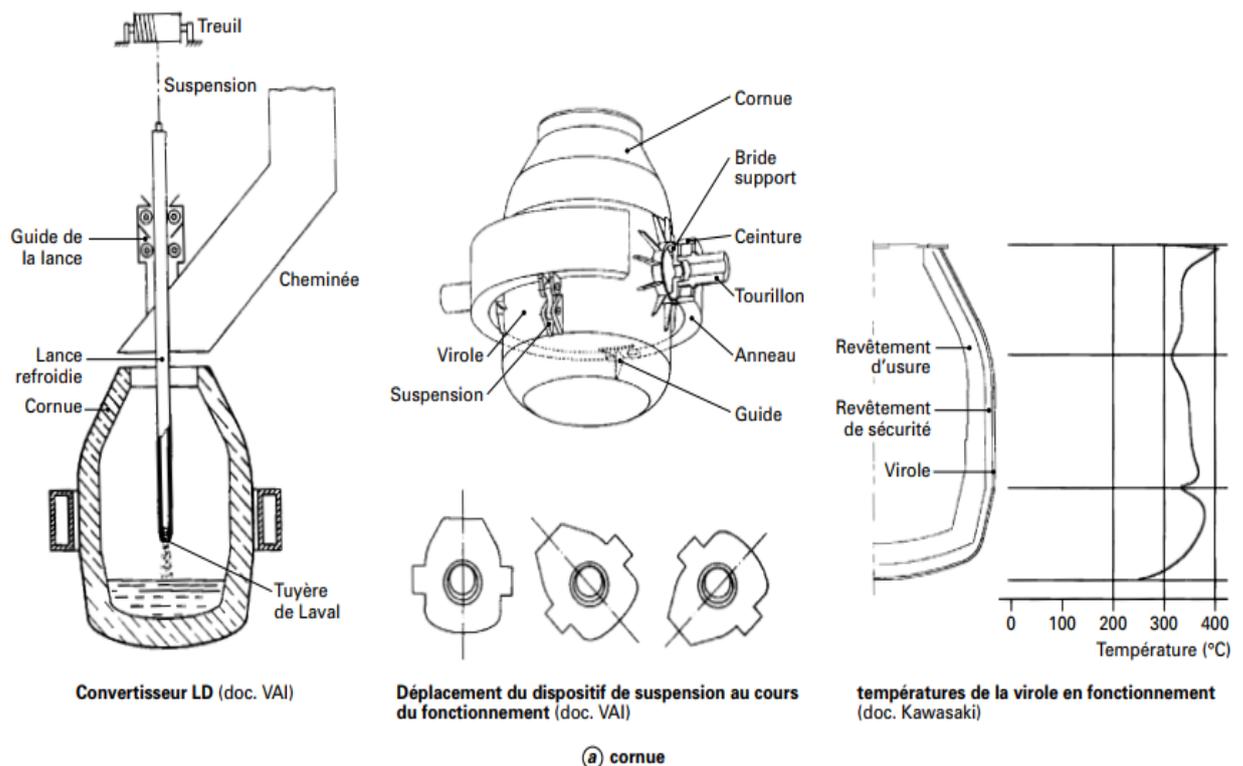


Figure II. 1: convertisseur [6].

Trou de coulée: Contraintes mécaniques, efforts d'abrasion à chaud provoqué par l'écoulement de l'acier en fusion, chocs thermiques

Bec du convertisseur: Dislocation possible des briques à cause du dé loupage par des moyens mécaniques. Endommagement du pisé sous-secteur résultant de la dilatation de la maçonnerie dans le sens vertical.

II.3. Réfractaire utilisés dans l'industrie des aciers:

II.3.1. Réfractaires en magnésie:

II.3.1.1. Introduction:

La majeure partie du total des réfractaires produits, environ 75%, est utilisée dans les industries sidérurgiques. Encore une fois, les industries sidérurgiques travaillent depuis longtemps dans une condition de basicité et pour rendre les réfractaires chimiquement compatibles, les réfractaires de base sont indispensables pour les zones de contact avec les métaux dans les usines de fabrication d'acier. L'alumine, de caractère neutre, survit bien dans les industries du fer et de l'acier, mais comme elle présente peu de caractère acide à des températures élevées, et dans certaines zones, elle réagit très rapidement avec la chaux, présente dans les scories, et détériore le revêtement réfractaire. Par conséquent, l'utilisation de réfractaires basiques est de première importance, en particulier dans les zones de contact avec des liquides ayant une basicité élevée [1].

Du point de vue de la basicité, la chaux, CaO (point de fusion 2570 ° C), est la meilleure parmi les oxydes, et le réfractaire à la chaux peut être le plus approprié pour toutes les applications à haute température et à basicité élevée. De plus, la chaux est abondamment disponible dans la nature, le calcium étant le cinquième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Mais parmi toutes ces qualités positives, seul le problème de l'hydratation a limité la chaux pour réussir commercialement comme réfractaires. La chaux a un caractère d'hydratation très élevé, et elle réagit avec l'humidité, présente dans l'air, formant instantanément de l'hydroxyde de calcium [$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$] même sous forme frittée ou fondue. Cette hydratation provoque une expansion, fissure les formes et fait que le matériau d'hydroxyde en poudre forme des formes frittées. De nombreux travaux de recherche ont été effectués pour limiter ou réduire le caractère hydratant de la chaux, mais le processus

commercial et économique pour faire de même n'a pas encore été établi, et les réfractaires à la chaux ne sont pas utilisés largement [1].

Du point de vue de la basicité et de la disponibilité, en plus de la chaux existe la magnésie. La magnésie ou l'oxyde de magnésium (MgO) est un minéral solide blanc, peu hygroscopique, qui est disponible à l'état naturel en quantité limitée avec un nom minéralogique «périclase». Il absorbe également l'humidité de l'environnement et forme de l'hydroxyde de magnésium [$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$], mais cette réaction est relativement lente par rapport à la chaux et les produits fortement frittés et fondus ont des tendances d'hydratation très limitées [1].

Dans la croûte terrestre, le magnésium (Mg) est le huitième élément le plus abondant et constitue environ 2% de la croûte terrestre. Bien que le magnésium soit disponible dans plus de 60 minéraux, seules la dolomite, la magnésite, la brucite, la carnallite et l'olivine ont une importance commerciale en raison de leur niveau de concentration. Encore une fois, le magnésium est le troisième élément le plus disponible dissous dans l'eau de mer, avec une concentration moyenne de 0,13%. Le magnésium et les composés contenant du magnésium peuvent être produits à partir d'eau de mer et de saumures de puits et de lacs [1].

Un caractère basique relativement élevé avec une grande disponibilité naturelle couplé à un caractère hydratant limité a fait de la magnésie le matériau le plus approprié pour les réfractaires basiques. Dans la plupart des domaines d'application des environnements très basiques, en particulier les zones de contact avec les scories des applications de fabrication et de traitement de l'acier, les réfractaires contenant de la magnésie sont les plus appropriés et sont pratiqués dans le monde entier [1].

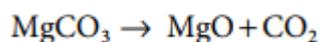
II.3.1.1.1. Matières premières et sources:

II.3.1.1.2. Magnésite:

La magnésite (MgCO₃) est le carbonate naturel de magnésium et la source la plus courante de magnésie utilisée pour de nombreuses applications industrielles importantes. Le terme «magnésite» se réfère littéralement uniquement au minéral naturel, mais dans l'usage courant, il est également utilisé pour les produits finaux (comme les réfractaires de magnésite qui contiennent du MgO). Théoriquement, il contient 47,6% de MgO et le reste est constitué de carbonates. Il est disponible sous deux formes physiques différentes dans la nature, à savoir (i) macro cristallin et (ii)

cryptocristallin. La magnésite cryptocristalline est généralement d'une pureté plus élevée que le minerai macro- cristallin mais a tendance à se trouver dans des gisements plus petits que la forme macro- cristalline. Il est généralement associé aux carbonates ferreux et aux silicates de magnésium (comme la serpentine et les olivines) [1].

À des températures élevées, le $MgCO_3$ se décompose en oxyde de magnésium et en dioxyde de carbone:



La décomposition commence à une température d'environ $350^\circ C$, mais un chauffage à environ $900^\circ C$ est nécessaire pour obtenir la phase d'oxyde complète en raison de la réabsorption perturbatrice du dioxyde de carbone libéré. Ce MgO calciné à basse température peut être hydraté à partir de l'humidité atmosphérique pour former de l'hydroxyde de magnésium. Pour réduire ou éviter l'hydratation, la calcination se fait entre $1100^\circ C$ et $1300^\circ C$ pour obtenir de la magnésie caustique, obtenue sous forme libre. Le MgO calciné caustique se caractérise par une réactivité chimique élevée, une taille cristalline fine, une porosité élevée et une faible densité apparente. Le MgO calciné caustique trouve occasionnellement une utilisation dans l'industrie métallurgique comme conditionneur de laitier mais est rarement utilisé dans les produits réfractaires et jamais comme ingrédient d'agrégat majeur. Il est utilisé dans les applications agricoles et industrielles, comme les compléments alimentaires pour les bovins, les engrais, les isolations électriques, les charges industrielles et la désulfuration des gaz de combustion [1].

La magnésie calcinée qui est cuite à une température très élevée pour la rendre totalement non réactive est appelée magnésie calcinée à mort. Avant la combustion à mort, la magnésite était enrichie par des méthodes conventionnelles (tri optique, séparation des milieux lourds et séparation magnétique) ou par des processus comme la flottation pour réduire la teneur en impuretés. La magnésie calcinée est briquetée et brûlée à mort dans un four rotatif ou un four à cuve à des températures d'environ 1900 à $2000^\circ C$. la teneur en MgO dans la magnésie calcinée à mort varie entre 85% et 98%, et les principales impuretés sont SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , etc. La magnésie calcinée à mort se caractérise par une faible réactivité chimique, une grande taille de cristal, une faible porosité et une densité apparente élevée. La magnésie est l'oxyde réfractaire

commun à fusion la plus élevée et le matériau de confinement thermique le plus approprié pour les processus à haute température dans l'industrie sidérurgique. Et magnésie calcinée à mort est la source de magnésie la plus répandue et la plus utilisée [1].

II.3.1.3. Magnésie fondue:

La magnésie fondue est produite dans un four à arc électrique utilisant de la magnésite de haute qualité ou de la magnésie calcinée comme matières premières. Il faut environ 12 h pour le processus de fusion à des températures supérieures au point de fusion de 2825 ° C, puis il est refroidi très lentement. Le processus favorise la croissance de cristaux de péri clase à de très grandes tailles (même supérieures à 1000 microns contre 100 microns pour la magnésie calcinée à mort) avec une densité approchant le maximum théorique de 3,58 g / cc. Le produit résultant est ensuite broyé pour obtenir les fractions souhaitées. La magnésie fondue est supérieure à la magnésie calcinée à mort en termes de résistance, de résistance à l'abrasion et de stabilité chimique. La magnésite fondue est fabriquée aux endroits où la magnésite naturelle est abondante, par exemple en Chine, en Turquie et en Australie [1].

L'ajout de grains de magnésie fondue peut améliorer considérablement les performances et la durabilité des réfractaires de base. Les raisons principales sont une densité plus élevée, une grande taille de cristal de péri clase et un réalignement des silicates accessoires. L'augmentation de la taille des cristaux réduit la limite des grains, réduisant la zone de toute réaction chimique et augmente ainsi la résistance à la corrosion. De plus, comme la magnésie est fusionnée au-dessus de 2800 ° C, elle devient immunisée à réagir à n'importe quelle température inférieure et à des niveaux de porosité plus faibles. Les produits fondus ont donc moins tendance à réagir dans n'importe quel environnement. La magnésie fondue réfractaire est normalement caractérisée par

- Haute teneur en magnésie (minimum 97% MgO)
- Faible teneur en silice (rapport chaux / silice > 2)
- Densité ~ 3,50 g / cc ou plus
- Grandes tailles de cristal péri clase (1000 microns minimum)

En raison de sa stabilité chimique relativement élevée, de sa résistance, de sa résistance à l'abrasion et de son excellente résistance à la corrosion, la magnésie fusionnée de qualité réfractaire est utilisée dans les zones d'usure élevée de la sidérurgie, comme les zones de contact avec le métal en fusion et les scories. La magnésie fusionnée a également une conductivité thermique élevée en raison de valeurs de densité plus élevées. Mais les principales contraintes pour fabriquer du MgO fusionnée sont la taille et le nombre de fours à arc électrique et le coût de l'énergie. La fabrication de magnésie fusionnée est très consommatrice d'énergie avec une consommation électrique variant entre 3500 et 4500 kWh / tonne [1].

II.3.1.4. Brève technique de fabrication:

La magnésie calcinée à mort ou frittée est utilisée pour la fabrication des réfractaires. Les morceaux cuits sont broyés pour obtenir la taille souhaitée (maximum ~ 5 mm), et différentes fractions sont utilisées pour obtenir la densité de compactage la plus élevée en utilisant des fractions grossières, moyennes et fines. Le broyage peut donner des impuretés comme la poussière et les particules de fer, qui doivent être nettoyées avant d'utiliser les fractions dans le mélangeur [1].

Différentes fractions sont mélangées avec un matériau de liaison, nécessaire pour assurer la liaison entre les particules de magnésie cuite dur. Ce matériau de liaison peut être de l'argile, du silicate de sodium, du lait de chaux, etc. selon le type de matières premières; les impuretés présentes et les propriétés souhaitées dans les réfractaires cuits. En outre, très peu (~ 0,5%) de calamine (un mélange de différents oxydes de fer) est utilisé pour améliorer le frittage et la résistance. Dans certaines applications, 5% à 6% d'alumine est également ajouté comme matériau fin pour former un spinelle d'aluminate de magnésium dans la matrice réfractaire de magnésie, en particulier pour améliorer la résistance aux chocs thermiques. Le mélange est mélangé avec 4% à 7% d'eau (de la soude sulfite est également ajoutée pour la résistance au vert) pour obtenir une consistance, une uniformité et une plasticité appropriées pour le processus de mise en forme ultérieur. La mise en forme se fait dans une presse hydraulique à une pression spécifique de 80–120 MPa. Ensuite, les formes sont séchées et cuites. Le séchage des réfractaires en magnésie est essentiel car des fissures peuvent se produire. Des fissures se produisent en raison de

1. Utilisation de magnésie à feu doux qui peut s'hydrater

2. Présence d'amendes excessives provoquant rétrécissement et hydratation
3. Température élevée du sèche-linge. Les échantillons sans défaut et sans fissure sont traités pour la cuisson.

La cuisson se fait dans des fours de type batch (chambre) ou continus (tunnel). La température de cuisson varie de 1550 ° C à 1800 ° C selon la pureté et les impuretés présentes. Plus la température est élevée, meilleures sont les propriétés, car le retrait pendant l'application sera réduit. Un temps de trempage d'environ 4 à 8 h est donné à la température de pointe pour l'uniformité de la température et le développement uniforme des propriétés. Selon le point de vue de la liaison moléculaire, la magnésie à un fort caractère de liaison (ionique) par rapport à la silice et à l'alumine, elle a donc une diffusivité plus faible et une faible frittabilité. Par conséquent, la magnésie fritte mal et une aide au frittage (à l'échelle du moulin) est nécessaire. L'oxyde de fer à l'échelle du moulin réagit avec la magnésie et forme de la magnésio-ferrite, qui est présente entre les grains de magnésie et aide à la liaison entre les grains de magnésie et améliore le frittage, la densification et la résistance [1].

II.3.1.5. Effet du rapport chaux / silice:

La chaux (CaO) et la silice (SiO₂) sont des impuretés courantes et abondantes pour les réfractaires en magnésie. La présence de chaux n'est pas aussi nocive que la plupart des impuretés car elle seule ne dégrade pas les propriétés de la magnésie. Mais la silice, si elle est présente, produit des silicates à bas point de fusion et affecte considérablement les propriétés à haute température. Les impuretés sont plus efficaces sous forme plus fine, en raison de la plus grande réaction d'une surface plus élevée et produisent une phase liquide à basses températures. La détérioration des propriétés commence donc principalement dans la phase matricielle. Mais l'effet de détérioration de la silice peut être contrôlé par la présence de chaux car les produits de réaction se forment en présence de chaux sont différents. Par conséquent, la quantité de chaux présente et le rapport chaux / silice sont importants pour les propriétés et les performances des réfractaires en magnésie. D'autres impuretés, généralement de l'oxyde de fer, participent également aux réactions et forment des composés complexes. Encore une fois, la présence d'une énorme quantité de chaux peut détériorer les propriétés en raison de la tendance à l'hydratation de la chaux. La présence de chaux dans les réfractaires de magnésie est donc importante et sa quantité

doit être contrôlée en fonction de la quantité de silice présente sous forme d'impureté. Le tableau II.1 détaille les différents rapports chaux: silice et la formation éventuelle de composé dans la phase matricielle et leurs points de fusion.

Tableau II. 1: Effet du rapport de silice de chaux sur la formation de composé dans les réfractaires de magnésie [1].

Rapport chaux: silice (CaO: SiO ₂), X				
Rapport molaire	Rapport de poids	Phases possible	Formule chimique	Point de Fusion (° C)
X < 1	X < 0.94	Forstérite	2MgO · SiO ₂	1890
		Monticellite	CaO · MgO · SiO ₂	1503
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
X = 1	X = 0.94	Monticellite	CaO · MgO · SiO ₂	1503
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
1 < X < 1.5	0.94 < X < 1.4	Merwinite	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1550
		Monticellite	CaO · MgO · SiO ₂	1503
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
X = 1.5	X = 1.4	Merwinite	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1550
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
1.5 < X < 2	1.4 < X < 1.87	Merwinite	3CaO · MgO · 2SiO ₂	1550
		Belite	2CaO · SiO ₂	2130
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
X = 2	X = 1.87	Belite	2CaO · SiO ₂	2130
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760
X > 2	X > 1.87	Belite	2CaO · SiO ₂	2130
		Alite	3CaO · SiO ₂	2070
		Magnésio-ferrite	MgO · Fe ₂ O ₃	1760

Le tableau II.1 montre que les composés à bas point de fusion, à savoir la monticellite et la merwinite, se forment lorsque le rapport est inférieur à 2. De plus, ces deux composés, s'ils sont présents ensemble, peuvent produire une phase liquide même à une température encore plus basse de ~1450 ° C. Par conséquent, un rapport

chaux: silice supérieur à 2 est nécessaire pour éviter toute formation de ces composés à bas point de fusion [1].

II.3.1.6. Effet des impuretés sur les diagrammes de phases:

La source de magnésite naturelle est principalement associée à des impuretés comme CaO, Fe₂O₃ et SiO₂. De plus, pour améliorer le frittage de la magnésie fortement ionique, de l'écaille de broyeur (principalement Fe₂O₃) est ajouté. Par conséquent, les impuretés les plus courantes présentes dans les réfractaires en magnésie sont CaO et Fe₂O₃. La figure II.3 montre le diagramme de phase binaire de MgO avec CaO et Fe₂O₃. On peut voir que le diagramme MgO – CaO n'a pas de phase liquide en dessous de 2370 ° C, donc la présence de CaO uniquement ne présente pas de danger sérieux pour les réfractaires de magnésie. De plus, une bonne quantité de CaO pénètre également dans la structure MgO en formant une solution solide. Du point de vue réfractaire, le CaO seul n'est donc pas une impureté nocive dans les réfractaires de magnésie [1].

La présence de Fe₂O₃ en magnésie forme une solution solide de magnésio-wustite [(Mg, Fe) O], dans laquelle le fer est logé dans la structure de la magnésie. L'absorption du fer est maximale aux alentours de 1720 ° C et diminue fortement à des températures plus basses. En dessous de 1000 °C, la présence de fer se traduit par deux composés différents: la magnésio-wustite et la magnésioferrite (MgFe₂O₄). La présence de phase liquide est observée à basses températures dans les portions très riches en fer, et le point de fusion de Fe₂O₃ est la température minimale pour l'existence de phase liquide. Pour la région riche en magnésie (ce qui est le cas pour les réfractaires en magnésie), le liquide se forme lors de la fusion de la phase de magnésio-wustite, qui diminue avec une quantité croissante de Fe₂O₃. Cependant, la température minimale d'environ 1720 ° C est atteinte pour une teneur en Fe₂O₃ de plus de 65% en poids, ce qui est bien supérieur à toute composition réfractaire en magnésie. Par conséquent, pour une quantité inférieure de Fe₂O₃, la formation de phase liquide se produit à des températures très élevées et seul l'oxyde de fer n'affecte pas fortement les propriétés [1].

On peut voir qu'en présence de SiO₂, le liquidus chute fortement et l'eutectique se forme à environ 1840 ° C (figure II.4). Mais la silice ne fait pas de solution solide avec MgO et donc même une infime quantité de silice entraînera la formation d'une

petite quantité de phase liquide à 1840 ° C et au-dessus. Si le fer est présent sous sa forme bivalente, c'est-à-dire sous forme de FeO, ou si FeO provient de scories, alors il forme une solution solide complète, avec la magnésie. Dans un tel cas, la température de formation du liquide diminue avec l'augmentation de la teneur en FeO et au minimum au point de fusion du FeO de 1370 ° C. Comme FeO est présent en petites quantités, la formation de liquide se produit à des températures élevées [1].

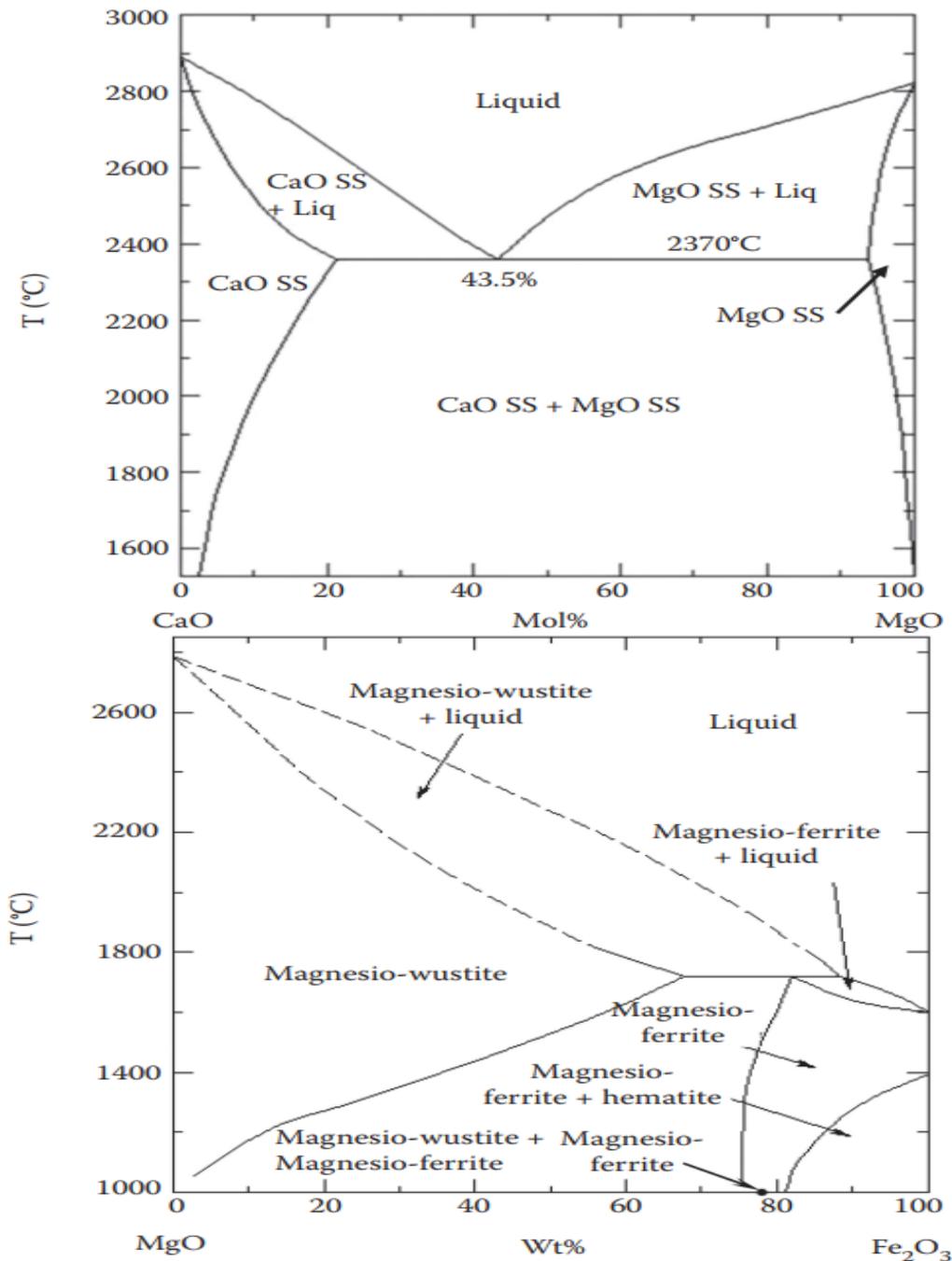


Figure II. 3: Diagramme de phase de la magnésie avec de la chaux (CaO) et de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) [1].

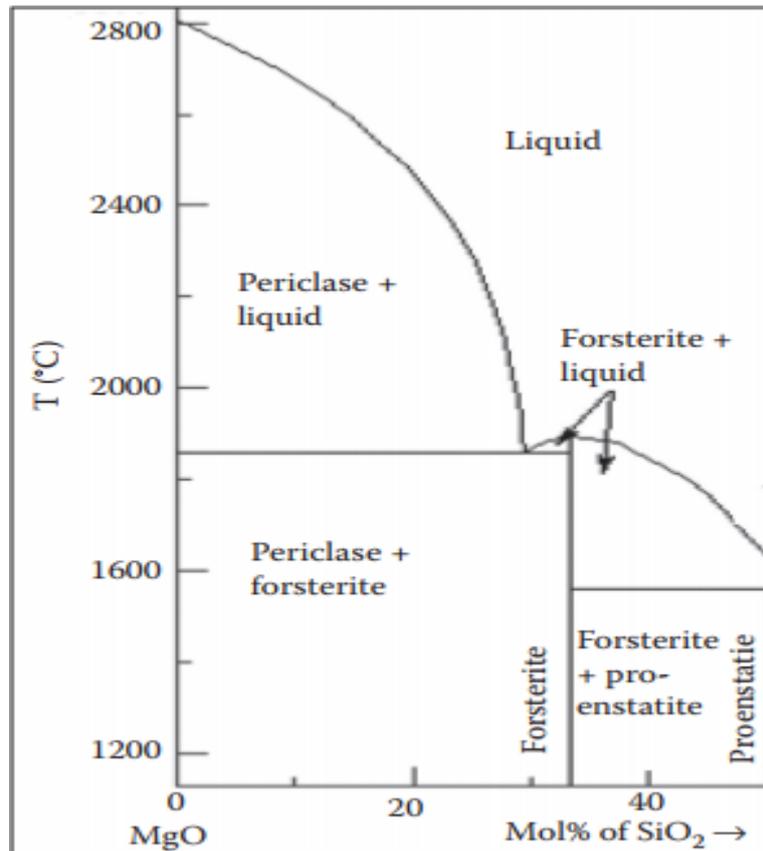


Figure II. 4 : Diagramme de phase de la magnésie avec SiO₂ [1].

II.3.1.7. Principaux domaines d'application:

La propriété la plus avantageuse pour les réfractaires en magnésie est son excellente résistance contre l'environnement de base, et donc elle est très demandée dans les applications où les réfractaires ont des environnements de base et des scories de base. Mais, la magnésie présente également de sérieux inconvénients tels que des propriétés de résistance à la chaleur relativement plus faibles, une faible résistance aux chocs thermiques, une dilatation thermique plus élevée et la conductivité ont limité sa large utilisation en tant que réfractaire de magnésie pure à un seul composant.

Les réfractaires en magnésie très pure (MgO~95% –97%, CaO~2% –1,5% et SiO₂ ~1% –0,5%) sont utiles pour la partie supérieure du travail de vérification du régénérateur du four à cuve en verre. cette partie est sujette à être attaquée par les alcalis des matériaux en lots, sortant avec les gaz de combustion et se déposant sur la partie supérieure du travail de vérificateur. La résistance aux attaques d'alcalis et de soufre est de première importance dans cette région. De plus, ce type de réfractaires en magnésie est important pour les industries chimiques où règne un environnement

de base élevé. L'incorporation de zircone (10% à 12%) est également effectuées dans les applications de régénération du verre pour améliorer la résistance à l'abrasion, car les matières solides sont déchargées à grande vitesse avec les gaz de combustion et abrasent les surfaces réfractaires.

Les réfractaires de magnésie de classe de pureté ($\text{MgO} \sim 95\%$, $\text{CaO} \sim 2\%$ et $\text{SiO}_2 \sim 2\%$) sont utilisés dans un four à chaux, où la pierre de chaux est calcinée et où règnent des environnements basiques élevés. La magnésie réfractaire avec 92% de MgO et des impuretés d'environ 2% de CaO et $\sim 4\%$ de SiO_2 sont utilisées pour le mélangeur de métaux chauds dans les industries du fer et de l'acier. La sauvegarde du revêtement des convertisseurs, des louches et des fours à arc électrique des industries sidérurgiques est effectuée en utilisant des réfractaires en magnésie relativement moins purs ($\text{MgO} \sim 87\%$, $\text{CaO} \sim 2\%$ et $\text{SiO}_2 \sim 6\%$). Des réfractaires de magnésie relativement inférieurs contenant environ 50% de MgO sont utilisés pour les applications de foyer de four de réchauffage [1].

II.3.1.8. Conclusion:

La magnésie est l'oxyde basique le plus important principalement utilisé comme réfractaire basique. Bien que la chaux ait une basicité plus élevée, mais en raison de sa tendance à l'hydratation, elle n'est pas largement pratiquée commercialement [1].

La technique de fabrication de réfractaires de forme conventionnelle est utilisée pour fabriquer des réfractaires en magnésie, mais comme la magnésie est un oxyde de liaison ionique fort, son frittage nécessite une température plus élevée et une échelle de broyage (principalement Fe_2O_3) est ajoutée comme aide au frittage pendant le mélange [1].

Parmi les impuretés, la silice est très courante dans la magnésite naturelle, qui peut former une phase d'impureté à bas point de fusion (silicates) qui peut fortement détériorer les propriétés à haute température. Par conséquent, c'est une pratique d'avoir une teneur élevée en chaux dans le réfractaire de magnésie ayant de la silice comme impureté. La présence de chaux réagira avec la silice, formant des silicates de di et tri-calcium fondant à haute température, améliorant ainsi les propriétés à haute température. Le rapport chaux / silice est donc important et est maintenu au-dessus de 2 [1].

La magnésie a une propriété de dilatation thermique relativement plus élevée, ce qui entraîne une faible résistance aux chocs thermiques. Il a une très haute résistance à la corrosion contre les scories ou les environnements de base, mais pour les scories à haute teneur en FeO, il peut former une solution solide et se dissoudre dans le laitier, provoquant une forte usure du réfractaire [1].

Il est principalement utilisé dans le revêtement des convertisseurs en acier, des louches en acier, des fours à arc électrique, la partie supérieure dans le travail de contrôle des régénérateurs de fours à réservoir en verre, dans les fours à chaux, etc [1].

II.3.2. Réfractaires magnésie – carbone:

II.3.2.1. Introduction:

La réfractaire magnésie – carbone est un type composite de réfractaire non cuit essentiellement nécessaire au processus de fabrication de l'acier. Comme le réfractaire contient du carbone (graphite comme source), ils ne sont pas cuits, car le carbone s'oxyde dans les conditions de cuisson ambiantes. Le carbone (graphite), étant un matériau hydrophobe, ne se disperse pas dans le système contenant de l'eau, donc pour une distribution correcte et uniforme du carbone avec la magnésie, des liants organiques sont utilisés comme le brai, le goudron, la résine, etc., au lieu de l'eau. Ces liants polymérisent dans certaines conditions et conservent leur forme et leur confèrent une résistance. Comme aujourd'hui, les réfractaires au MgO – C sont essentiels pour les processus de fabrication primaire et secondaire de l'acier [1].

Le développement initial et la première utilisation de réfractaires basiques au carbone ont commencé au début des années 1950. Ces premiers réfractaires basiques contenant du carbone ont entraîné seulement environ 100 coulées dans le convertisseur. Une mauvaise technologie de réparation et une énorme pression de production ont également été à l'origine de la réduction de la durée de vie. Une amélioration considérable des performances et de la durée de vie a été obtenue lorsque des fines de magnésie ont été utilisées en combinaison avec les fractions grossières de dolomite liées au brai. D'autres améliorations sont venues avec toute la brique de magnésie liée au pas, remplaçant la dolomite. Plus tard, dans les années 1970, des briques de magnésie brûlée imprégnées de poix ayant des pores de surface et la taille de pores réduits ont été développées pour le tampon de charge et d'autres zones à forte usure.

Ce fut l'initiation du concept de revêtement zonal dans les fours à oxygène de base. La pureté lente de la magnésie est devenue un facteur important et la magnésie très pure (> 96%) à faible teneur en bore avec un rapport chaux: silice supérieure à 2 est devenue le matériau préféré [1].

Après les années 1980, lentement les liants conventionnels comme le brai et le goudron ont été remplacés par de la résine, principalement en raison d'une teneur en carbone (fixe) plus élevée et du respect de l'environnement. L'utilisation d'additifs comme les antioxydants a également commencé à améliorer les performances et la durée de vie. De la magnésie et du carbone de haute qualité avec des caractéristiques spécifiques sont utilisés pour améliorer encore la résistance à la corrosion et d'autres propriétés thermiques [1].

À l'heure actuelle, les réfractaires MgO – C sont préparés en utilisant des sources de magnésie et de carbone de haute qualité et liés avec un liant organique contenant du carbone (par exemple de la résine), avec de la poudre métallique comme antioxydants pour protéger le carbone. Ces réfractaires MgO – C sont façonnés à haute pression et sont trempés ou durcis mais pas cuits. Les principales caractéristiques des réfractaires MgO – C sont les suivantes:

1. Haute réfractarité car aucun eutectique à bas point de fusion ne se produit entre MgO et C.
2. Le graphite, la source de carbone, a une très faible dilatation thermique; par conséquent, le composite a également une faible valeur d'expansion.
3. Le graphite, ayant un électron libre non partagé, a une conductivité thermique très élevée, qui confère une conductivité thermique élevée dans le composite MgO – C.
4. La dilatation thermique étant faible et la conductivité thermique élevée, la résistance aux chocs thermiques des réfractaires MgO – C est très élevée.
5. Comme les molécules de carbone ont une liaison covalente très forte, elles ne réagissent pas beaucoup et ne sont pas mouillées par aucun liquide. Ce caractère non mouillant se traduit par une très haute résistance à la corrosion dans les réfractaires MgO – C contre le métal en fusion ou le laitier.

6. Le graphite a un faible module d'élasticité et a donc la capacité d'absorber les contraintes avec une déformation minimale, réduisant ainsi la quantité d'usure discontinue due aux fissures [1].

Conceptuellement, la présence de carbone dans les réfractaires de magnésie peut être qualifiée de réfractaire de magnésie – carbone (MgO – C). Donc, dans cette description générale, les réfractaires contenant de la magnésie contenant du carbone sont de trois types:

- Magnésie frittée et imprégnée (brai / goudron), contenant jusqu'à 3% de carbone.
- Magnésie liée au goudron / brai, contenant jusqu'à 7% de carbone.
- Carbone (graphite) contenant de la magnésie, contenant du carbone d'environ 8% à 30%.

Mais conventionnellement, la troisième catégorie de réfractaires est considérée comme réfractaire MgO – C et est considérée dans le monde entier [1].

II.3.2.2. Matières premières, liants et additifs:

Les réfractaires magnésie – carbone sont constitués de deux composants principaux, à savoir la magnésie et le carbone. En dehors de ceux-ci, des antioxydants sont utilisés comme additifs, et un liant organique est nécessaire pour façonner et donner de la résistance après durcissement ou revenu.

II.3.2.3. Magnésie:

La magnésie constitue la majeure partie des réfractaires magnésie – carbone, variant entre 80% et 90% en poids. différents types de magnésie sont utilisés pour les réfractaires magnésie – carbone, à savoir la magnésie fondue, produite par fusion de la magnésie dans un four électrique, la magnésie d'eau de mer produite par un anneau d'hydroxyde de magnésium à très haute température extrait de l'eau de mer, et la magnésie frittée produit à partir de magnésite naturelle. En tant que partie principale, la magnésie joue un rôle central dans le développement des propriétés et les performances du réfractaire MgO – C. Il existe différents critères de sélection pour la magnésie afin d'améliorer la qualité du réfractaire. Ces critères sont

1. Haute pureté.
2. Rapport élevé de CaO / SiO₂.

3. Contenu minimum de B₂O₃.
4. Grande taille de cristal de péri clase pour réduire la zone de frontière de grain.

II.3.2.4. Graphite:

Le carbone joue un rôle très important dans les réfractaires au MgO – C en raison de son caractère non mouillant. Mais le carbone a la tendance instantanée à l'oxydation à des températures élevées dans une atmosphère oxydante, généralement répandue dans les industries utilisatrices. Le réfractaire MgO – C oxydé a une structure poreuse, avec une très faible résistance et des liquides corrosifs peuvent y pénétrer, entraînant une détérioration drastique de la qualité réfractaire. Parmi les différentes sources commerciales de carbone, le graphite présente la résistance à l'oxydation la plus élevée. Il est donc sélectionné comme source de carbone dans les réfractaires MgO–C. Comme la nature squameuse confère une conductivité thermique plus élevée et une dilatation thermique plus faible, résultant en une résistance aux chocs thermiques très élevée, le graphite squameux est le matériau préférable comme source de carbone [1].

Les impuretés présentes dans le graphite affectent négativement la résistance à la corrosion de la brique MgO – C. Le graphite feuilleté étant un minéral naturel, il est souvent contaminé par du quartz, de la muscovite, de la pyrite, du feldspath, de l'oxyde de fer et de la kaolinite. Ces impuretés produisent des cendres après oxydation du graphite et diminuent les propriétés à haute température et la résistance à la corrosion des réfractaires MgO – C. ces impuretés peuvent réagir avec le MgO ou avec le composant laitier en contact et former des composés à bas point de fusion, dégradant fortement la résistance à la corrosion du réfractaire. Par conséquent, les impuretés et la teneur en cendres du graphite doivent être aussi faibles que possible et la pureté doit être très élevée. Le rôle du graphite dans les réfractaires MgO – C est le suivant:

1. Le graphite, étant un matériau fin, remplit l'espace entre les grains de magnésie et produit une structure compacte.
2. le caractère non mouillant du graphite offre une très haute résistance à la corrosion et à la pénétration du métal et des scories dans le réfractaire.
3. En raison de sa conductivité thermique élevée et de sa faible dilatation thermique, il améliore la résistance à l'écaillage thermique [1].

II.3.2.5. Résine:

Il a déjà été mentionné que l'eau ne peut pas être utilisée pour mélanger des compositions contenant du carbone, donc des liquides organiques sont utilisés. Encore une fois, le graphite utilisé a une structure feuilletée et il a donc une très faible compressibilité.

Autrement dit, lorsque la pression est relâchée après la mise en forme ou après le processus de séchage, le graphite reprendra ses dimensions d'origine s'il n'est pas maintenu fermement et le réfractaire se dilatera. Par conséquent, un liant très fort est requis pour les réfractaires au MgO – C qui peuvent fortement maintenir les flocons de graphite ensemble (comme dans un état pressé) après avoir pressé et conserver la forme et les dimensions pressées [1].

Le développement de réfractaires magnésie – carbone a commencé par l'imprégnation de brai liquide et de goudron dans des réfractaires en dolomite frittée ou en magnésie.

Cette imprégnation confère un revêtement de carbone sur oxyde réfractaire et améliore la résistance à la corrosion. Ces matériaux carbonés, goudron ou brai, ont d'abord été essayés comme liant organique. Mais pendant la phase de durcissement ou de revenu (pour la formation du réseau carbone-carbone et le développement de la résistance) des réfractaires liés au goudron et au brai, une énorme quantité de fumées toxiques, contenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que les pyrènes benzo-alpha (BAP) (matière cancérigène), etc. sont libérés. Plus tard, l'utilisation de résine phénolique a commencé comme matériau de liaison remplaçant le goudron et le brai. Les avantages de la résine phénolique sont les suivants:

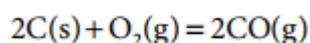
- Plus grande affinité chimique avec le graphite, dispersion facile
- De nature hautement adhésive résultant en une forme dense avec une bonne résistance
- Un moindre degré d'évolution des gaz toxiques
- Excellentes propriétés de pétrissage et de pressage
- Plus grande quantité de carbone fixe
- Libère principalement du phénol et non des composés HAP lors de la trempe

Les résines phénoliques sont de deux types: thermodurcissables et thermoplastiques. Les résines thermodurcissables confèrent une plus grande résistance au séchage et une résistance élevée à la stratification (la stratification se produit en raison de la présence de graphite feuilleté). Encore une fois, les résines thermoplastiques nécessitent un produit chimique pour durcir ou durcir, appelé durcisseur, et elles offrent une plus longue durée de vie du mélange (conservation de la qualité du mélange plus longtemps avant le mélange). La polymérisation de la résine se produit en raison du revenu à environ 200 ° C et conduit à une structure de verrouillage isotrope qui maintient la composition réfractaire en trois dimensions et fournit une résistance. Cependant, les résines ont la limitation de leur coût par rapport aux pas [1].

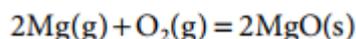
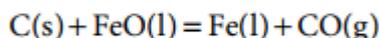
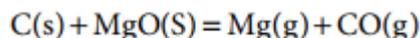
La viscosité (fluidité) de la résine résol varie avec la température et elle se comporte donc différemment selon les saisons, comme l'hiver et l'été. Un chauffage peut être nécessaire pendant le mélange pour obtenir la bonne dispersion des fines (y compris le graphite) en hiver et de nouveau en été, le corps vert devient mou en raison de sa faible viscosité, entraînant une stratification. Pour surmonter une telle crise, la résine novolaque en poudre est mélangée à la résine résol liquide. L'augmentation de la teneur en résine améliore la compressibilité lors du pressage et la résistance correspondante des échantillons trempés [1].

II.3.2.6. Antioxydants:

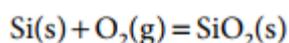
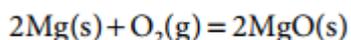
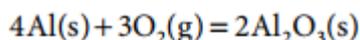
L'oxydation du carbone est le principal inconvénient des réfractaires contenant du carbone. L'oxydation du carbone dans les réfractaires MgO – C peut se produire de deux manières: (a) oxydation directe et (b) oxydation indirecte. L'oxydation directe se produit en dessous de 1400 ° C lorsque le carbone est oxydé directement par l'oxygène de l'atmosphère.



L'oxydation indirecte se produit généralement au-dessus de 1400 ° C où le carbone est oxydé par l'oxygène du MgO ou du laitier (principalement FeO). Le gaz Mg résultant est déchargé à la surface du réfractaire avec du CO (g) à travers la structure poreuse et s'oxyde pour former du MgO (phase d'oxyde secondaire). Ce MgO naissant se dépose sur la face chaude du réfractaire et forme une couche dense qui agit comme un revêtement d'oxyde et empêche une oxydation supplémentaire [1].



Mais dans les deux cas, le carbone s'oxyde et le réfractaire devient poreux, faible en résistance et se corrode facilement. Pour éviter l'oxydation du carbone, des antioxydants sont utilisés. Les antioxydants sont des matériaux qui s'oxydent plus rapidement en réagissant avec un oxygène entrant et qui protègent le carbone de l'oxydation. Ces matériaux sont de simples poudres métalliques qui s'oxydent plus rapidement et facilement. En général, des poudres de métaux de magnésium (Mg), d'aluminium (Al), de silicium (Si) ou de carbure de bore fin (B4C) et de carbure de silicium (SiC) sont utilisées comme antioxydants. En raison du faible coût et de la protection efficace élevée, les poudres métalliques d'Al et de Si sont principalement utilisées, qui après oxydation forment des oxydes respectifs, restent sous forme de phase discrète stable dans le réfractaire, même à des températures élevées [1].



II.3.2.7. Brève technique de fabrication:

La fabrication de réfractaires au MgO – C n'implique ni cuisson ni frittage, mais le réfractaire doit obtenir le même type de compactage et de résistance qu'ils sont principalement utilisés dans la plupart des domaines critiques de la fabrication de l'acier. Par conséquent, les étapes critiques de la fabrication de ces réfractaires sont le pressage, où le compactage initial est donné, et le durcissement ou la trempe, où le matériau de liaison polymérise pour former un réseau de chaîne de carbone tridimensionnel fournissant une résistance au réfractaire même à des températures élevées.

Dans le processus de fabrication, les premières matières premières, à savoir la magnésie frittée et fusionnée de différentes fractions de taille, le graphite et les

additifs (principalement antioxydants) sont mélangées et pendant le mélange, un liant organique (résine) est ajouté. Le mélange continue pendant environ 30 minutes, si nécessaire, le chauffage peut être effectué en fonction de la viscosité de la résine. La viscosité de la résine dans la plage de 6 000 à 8 000 cps est maintenue pour une bonne distribution du graphite et d'autres fines. Un mélangeur approprié est également requis pour de meilleures performances de mélange car une certaine action de pétrissage est également nécessaire pour une meilleure homogénéité dans le lot. Généralement, des mélangeurs lourds de petite capacité sont utilisés pour obtenir une bonne qualité de mélange avec un revêtement uniforme de liant sur les particules d'agrégats. Après le mélange, on laisse vieillir le mélange pendant quelques heures, ce qui aide à la polymérisation du carbone par le mécanisme d'inter verrouillage carbone-carbone. Le vieillissement en atmosphère contrôlée (pour maintenir la température et l'humidité, etc.) se fait également dans certains cas. Le mélange vieilli est ensuite mis en forme, généralement par pressage uni axial dans une presse hydraulique ou à friction. Les presses doivent être activées avec le système de désaération pour éliminer l'air emprisonné du mélange discontinu (pour réduire ou éliminer la stratification) et capables de générer une pression très élevée. La durabilité et les performances des réfractaires MgO – C dépendent du compactage, de la densité et de la porosité du corps, donc une pression très élevée, jusqu'à environ 200 MPa, est utilisée pour le compactage. Après pressage, les formes sont trempées ou durcies. La trempe ou le durcissement est le processus de traitement thermique à basse température pour éliminer les matières volatiles des liants organiques et la formation d'un réseau de chaînes de carbone qui confère une résistance. La trempe se fait entre 180 ° C et 250 ° C selon le type et les propriétés de la résine [1].L'organigramme du processus de fabrication est illustré à la figure II.5.

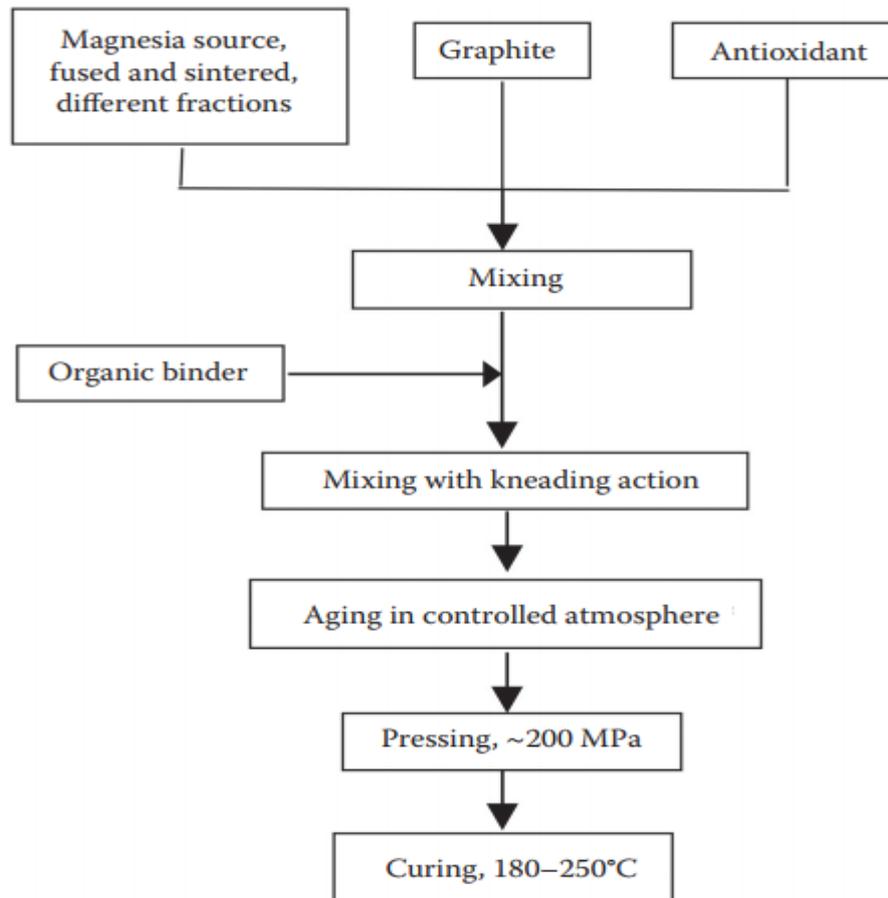


Figure II. 5 : Organigramme de fabrication du réfractaire MgO – C.

II.3.2.8. Dégradation des réfractaires MgO-C:

Les réfractaires au MgO – C sont de nature composite et présentent les avantages des deux composants. Ils sont appliqués dans des environnements très rigoureux et critiques du processus de fabrication de l'acier. Les réfractaires au MgO – C sont essentiels dans quelques applications, et il n'y a pas de substitut pour les performances et la durée de vie dans ces applications critiques. Mais encore, ils se dégradent pour de nombreuses raisons. Les principales raisons de la dégradation des réfractaires au MgO – C sont détaillées ci-dessous [1].

II.3.2.9. Dissolution du magnésium par le laitier:

Si le laitier a une faible basicité, il réagira avec le MgO et le SiO₂ basiques présents dans le laitier, conduisant à la formation de silicates contenant du magnésium. Cette dissolution de la magnésie se poursuivra à travers les joints de grains et la taille des grains de la magnésie diminuera au contact des scories de silicate. Enfin, le grain se délogera du réfractaire principal. Une présence plus élevée de FeO dans les scories

réagira également et dissoudra le MgO des réfractaires et les scories pénétreront à l'intérieur des cristaux de péri clase. En situation réelle, les deux mécanismes de dissolution sont parallèles et provoquent une dégradation très forte du réfractaire. L'utilisation de particules de MgO plus pures et de plus grande taille (grains fondus) réduit ces problèmes ainsi que le contrôle du laitier, principalement par l'augmentation de la teneur en MgO du laitier et une plus grande basicité du laitier limite cette dégradation du réfractaire MgO – C [1].

II.3.2.10. Oxydation du carbone:

L'oxydation du carbone produit un espace vide dans le réfractaire; la structure poreuse du réfractaire est de faible résistance, le caractère non mouillant chute considérablement et est facilement pénétré par les liquides corrosifs. L'oxydation peut se produire dans la phase liquide et dans les scories, où les composants oxydants des scories oxydent le carbone. L'oxydation des scories se produit principalement en raison de la présence de FeO. Une quantité croissante de fer dans les scories dégrade considérablement la qualité du réfractaire et provoque une usure élevée. La présence d'oxyde de manganèse augmente également le taux d'usure [1].

L'oxydation du réfractaire MgO – C par les composants gazeux est principalement due à l'oxygène et au dioxyde de carbone. L'oxydation gazeuse est forte lorsque les réfractaires chauds sont exposés à une atmosphère ouverte et au contact de gaz. Les gaz réagissent directement avec le carbone et forment ses oxydes. Pendant le chargement et le déchargement du métal fondu et au stade de l'inspection ou de la réparation des réfractaires, les réfractaires sont très sensibles à l'oxydation gazeuse. L'introduction de la technique d'éclaboussure de laitier après le taraudage du métal (du convertisseur) dans le processus de fabrication de l'acier contribue à empêcher une telle oxydation. Les éclaboussures de scories aident à recouvrir le réfractaire d'une fine couche de scories liquides et empêchent les composants gazeux d'entrer en contact avec le réfractaire. Mais lorsque le réfractaire revêtu de laitier est refroidi (principalement pendant la réparation) en dessous de la température de fusion du laitier (~ 1000°C), le revêtement de laitier se solidifie et rétrécit, provoquant des fissures et un décollement du revêtement et exposant le réfractaire à une atmosphère ouverte. Provoque ainsi une oxydation soudaine et énorme. La figure 10 montre l'effet bénéfique des éclaboussures de scories et l'effet du refroidissement du réfractaire MgO – C sur le comportement à l'oxydation du réfractaire MgO – C [1].

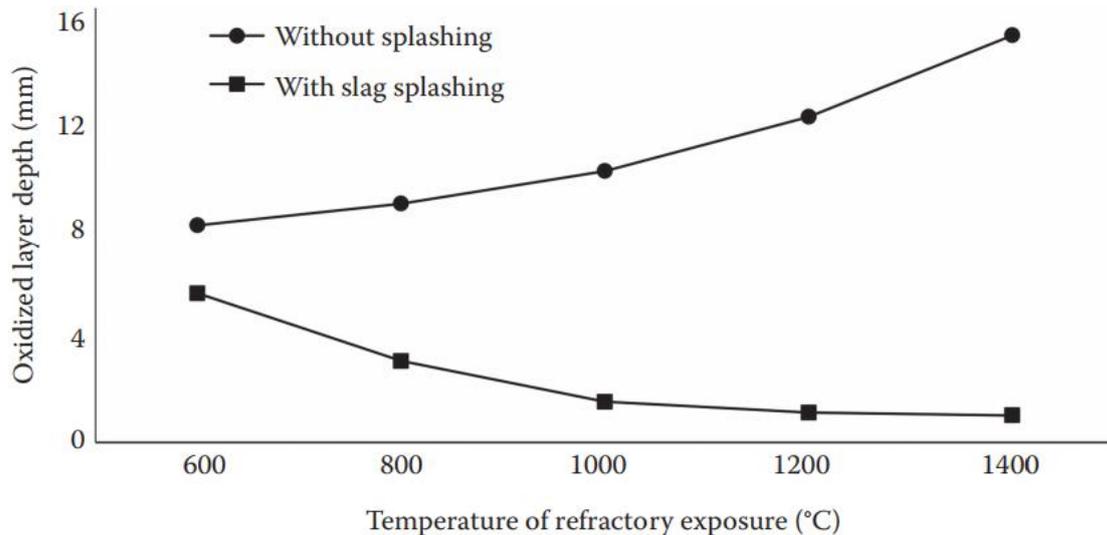
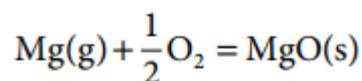
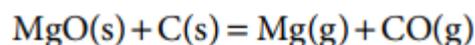


Figure II. 6 : Effet des éclaboussures de scories dans le convertisseur en acier sur la profondeur de la couche oxydée du réfractaire MgO – C [1].

Le carbone est également oxydé par la magnésie. Bien que le réfractaire MgO – C soit considéré comme un réfractaire composite, il y a encore une certaine réaction entre ces composants à des températures élevées. La magnésie réagit avec le carbone et se réduit en magnésium pur et le carbone se transforme en oxydes. Cette réaction peut se produire même à l'intérieur de l'intérieur réfractaire à des températures élevées, et les gaz produits sortent à la surface à travers les pores et une structure poreuse est générée par cette oxydation. La vapeur de magnésium à la surface du réfractaire réagit avec l'oxygène disponible de l'atmosphère et se reconvertit en magnésie. Ainsi, une couche de magnésie nouvellement formée recouvre la face chaude du réfractaire, réduit la porosité de surface et empêche ainsi une oxydation supplémentaire ainsi que la pénétration des scories [1].



Cependant, la structure du réfractaire deviendra poreuse et entraînera des propriétés dégradées. cette réaction de MgO et de C peut être contrôlée en augmentant la taille des cristaux du grain de MgO, en utilisant du MgO fondu moins réactif et également en réduisant les impuretés de la magnésie et en augmentant le rapport chaux: silice[1].

II.3.2.11. Abrasion par l'acier fondu et le laitier:

La dégradation du réfractaire également causée par l'abrasion de l'acier fondu, en particulier dans les zones où le métal fondu et les scories ont un mouvement ou un impact plus important. L'usure physique due à l'action mécanique ainsi que la dissolution chimique due à la présence de laitier frais en mouvement sont les principales raisons de cette dégradation. Cela peut être contrôlé par des réfractaires denses et forts, l'utilisation d'additifs métalliques et des réfractaires contenant moins de carbone [1].

II.3.2.12. Dégradation due à l'écaillage thermique et mécanique:

Les réfractaires au MgO – C sont sensibles à l'usure thermique et mécanique en raison des conditions d'application strictes. L'utilisation de réfractaires solides et denses avec une bonne teneur en carbone et une conception et une disposition appropriées des réfractaires sont nécessaires pour réduire ce type de dégradation [1].

II.3.2.13. Principaux domaines d'application:

Les réfractaires au MgO – C ne sont utilisés que dans le processus de fabrication de l'acier et pour être spécifiques, principalement dans les convertisseurs de fours à oxygène de base (BOF), les poches en acier et les fours à arc électrique (EAF). La figure 11.7 montre les différentes zones du convertisseur et de la poche où des réfractaires MgO–C sont utilisés. Les principales différences de qualité des réfractaires utilisés dans les différents domaines d'application sont leur composition et leurs propriétés associées [1].

Pour le revêtement de travail BOF, principalement affecté par la corrosion des scories et des métaux, le réfractaire MgO – C avec environ 18% de carbone est utilisé. Un carbone plus élevé réduit la résistance mais pour de telles applications, la corrosion est la plus importante et non la résistance. Mais la résistance est importante pour le tampon de charge de BOF où le métal liquide et tous les autres matériaux de fabrication d'acier tombent d'une hauteur. Un réfractaire MgO – C avec environ 9% – 10% de carbone est utilisé pour les applications de tampon de charge et de fond. Une fois le chargement terminé, ces réfractaires seront recouverts d'un bain de métal en fusion et il n'y aura pratiquement pas de corrosion des scories. Ainsi, pour résister à l'impact de la chute des matières premières, des réfractaires MgO – C à faible teneur en carbone et à haute résistance sont utilisés. Un faible carbone se traduit par des

résistances à la corrosion relativement plus faibles de ces réfractaires, mais dans l'application inférieure, le réfractaire est complètement recouvert de métal liquide, et l'attaque des scories est rare, de sorte que la résistance à la corrosion n'est pas de première importance pour le fond. L'ensemble du BOF est suspendu à travers des supports métalliques et l'effet des contraintes dues à la condition de suspension existe dans la zone du tourillon. De plus, les contraintes augmentent en raison du mouvement du BOF pendant le processus de fabrication de l'acier [1].

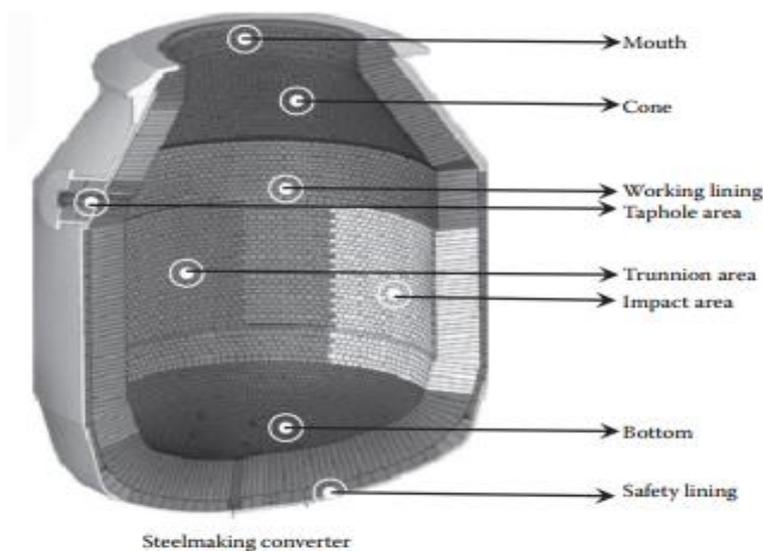


Figure II. 7 : Détails du convertisseur en acier et de la poche en acier pour l'application du réfractaire MgO – C

Les réfractaires dans ces domaines nécessitent donc une résistance et une flexibilité et environ 12% à 15% de compositions contenant du MgO – C contenant du carbone sont utilisées pour de telles applications. De même pour la zone du trou de coulée, les réfractaires sont soumis au mouvement énorme du métal en fusion pendant le taraudage, de sorte que la corrosion et la résistance sont importantes dans ces zones et des réfractaires puissants contenant environ 12% à 13% de carbone sont utilisés pour ces applications [1].

II.3.2.14. Conclusion:

Les réfractaires magnésie-carbone sont considérés comme un réfractaire composite où les bonnes propriétés de la magnésie, comme la résistance de base aux scories, sont associées aux avantages du carbone comme le caractère non mouillant et les résistances aux chocs thermiques [1].

Une augmentation de la teneur en carbone améliore le caractère non mouillant et les résistances aux chocs thermiques mais augmente également les chances d'oxydation, résultant en une structure poreuse et faible, facilement corrodée et pénétrée par les scories. Un maximum de 20% en poids de carbone est optimal pour les performances du réfractaire [1].

Chapitre III:
Causes de la dégradation
des réfractaires.

III. Causes de la dégradation des réfractaires:

III.1. Corrosion des céramiques réfractaires:

Le terme de corrosion vient du mot latin «corrodere», qui signifie «ronger». La corrosion est simplement définie comme la détérioration ou la destruction des propriétés essentielles d'un matériau en raison de la réaction physico-chimique avec ses environnements. L'affaiblissement du fer dû à l'oxydation des atomes de fer est un exemple bien connu de corrosion connue sous le nom de rouille. Ce type de dommage affecte généralement les matériaux métalliques. Mais, un processus de corrosion peut également être observé dans d'autres métaux ainsi que dans des matériaux non métalliques, tels que le plastique, le béton et la céramique [Mattson 1989]. Plusieurs types de corrosion peuvent être classés de différentes manières, car différentes conditions d'environnement peuvent être considérées comme des causes des processus de corrosion. Une méthode divise la corrosion en corrosion à basse température et à haute température. Une autre classification est la corrosion humide et sèche. Par exemple, un exemple courant de corrosion humide est la corrosion de l'acier par l'eau. Par contre, la corrosion sèche se produit en l'absence de phase liquide. Un exemple de corrosion sèche est l'attaque de l'acier par les gaz des fours [Fontana 1986]. Réfractaires utilisés dans les garnitures de fours à hautes températures où ils sont exposés à l'air chaud et aux particules abrasives, et sont en contact avec des métaux en fusion, des scories. L'attaque des réfractaires est un phénomène complexe impliquant une usure chimique (corrosion) et une usure physique / mécanique telles que les processus d'abrasion et d'érosion ainsi que les chocs thermiques et l'écaillage. Le mode d'usure des réfractaires dépend de l'utilisation industrielle spécifique en raison des différentes conditions environnementales [Lee et Moore 1998].

La corrosion est un problème compliqué parmi les mécanismes d'usure à résoudre en raison de son efficacité sur la durée de vie du réfractaire. Cela dépend d'une longue liste de facteurs, y compris les compositions chimiques du réfractaire et la masse fondue, la durée, les températures et les paramètres de conception des fours [Krasnyi 2005]. La corrosion des réfractaires se produit lorsque ces matériaux sont soumis à des températures élevées au contact de substances corrosives. La corrosion peut être causée par des mécanismes tels que la dissolution du réfractaire au contact d'un liquide, les réactions dans les phases vapeur, liquide et solide. Elle peut également

survenir en raison de la pénétration de la phase vapeur ou liquide dans les pores, formant une zone altérée. Mais, généralement, la corrosion se produit en raison d'une combinaison de ces facteurs mentionnés ci-dessous comme suit: dissolution, pénétration et réaction [Nishikawa 1984].

Les réfractaires doivent avoir des résistances à la corrosion chimique qui sont répandues dans toute application spécifique. Une réaction chimique avec les environnements solide, liquide ou gazeux peut entraîner de nouvelles phases dans l'instabilité volumétrique réfractaire en raison du changement de volume, de la formation de la phase liquide, de la déformation et de la dégradation évidente des propriétés. Une réaction directe entre des matériaux solides et des réfractaires est moins probable, mais la corrosion due aux gaz et aux liquides est importante et importante pour les performances et la durée de vie du réfractaire. Il existe différentes techniques pour caractériser la résistance à la corrosion d'un matériau réfractaire. Selon les environnements d'application, les réfractaires utilisés pour la zone d'empilement d'un haut fourneau (attaque gazeuse du monoxyde de carbone) et toutes les zones de contact du laitier (phase liquide) sont les plus importants pour l'évaluation des résistances chimiques [1].

III.2. Corrosion cause par le laitier:

Dans de nombreuses applications à haute température, les réfractaires sont en contact avec des phases liquides et surtout avec des liquides corrosifs. Des exemples très courants sont les scories (qui sont principalement de nature basique pour les industries sidérurgiques). Ces liquides chimiquement actifs à hautes températures réagissant avec les matériaux réfractaires provoquent la corrosion et pénètrent dans le réfractaire à travers les pores et la structure corrodée, entraînant une détérioration drastique des propriétés. Par conséquent, il est important pour tout fabricant et utilisateur de réfractaire de savoir dans quelle mesure le liquide corrosif peut pénétrer, réagir ou se corroder et dégrader le réfractaire.

Tout liquide peut pénétrer dans un réfractaire si le liquide est très fluide et qu'il y a des ouvertures (comme des pores ou des fissures) sur les surfaces réfractaires. Par conséquent, la pénétration du laitier liquide dépend de la quantité et de la taille des pores de surface (porosité apparente) présents et de la présence et de la taille de toute fissure. Le liquide corrosif ne peut pénétrer à travers un pore ou une fissure que si la

taille du pore ou de la fissure est supérieure à celle de la taille minimale des gouttelettes du laitier à cette température (considération des énergies de surface). Plus la température est élevée, plus la viscosité du liquide est faible et plus la taille des gouttelettes est petite, plus la (probabilité de) pénétration est élevée. La partie réfractaire pénétrée par le laitier aura un caractère différent de celui du reste du réfractaire non affecté qui provoque la fissuration, la désintégration et la dégradation de la structure réfractaire entière.

Encore une fois, les réfractaires, dans leur ensemble ou l'un de leurs composants, peuvent réagir avec le liquide corrosif (scories) et peuvent se dissoudre ou être lavés (rongés). Les impuretés présentes dans les réfractaires sont susceptibles d'être attaquées par les liquides corrosifs et dégradent plus rapidement la qualité du réfractaire. La réaction de corrosion peut se produire à travers la phase matricielle ou les joints de grains de la microstructure réfractaire, où la concentration des impuretés est élevée bien que la phase granulaire principale puisse rester inchangée et inchangée. Les études microstructurales peuvent déterminer exactement quel composant du liquide corrosif est plus pénétrant ou plus corrosif pour le réfractaire ou quels types de phases d'impuretés sont les plus affectés et quel type de réactions se produisent dans la microstructure réfractaire en raison de la présence du liquide corrosif ou de ses composants. Dans le cas où le réfractaire d'alumine est corrodé par le laitier de fabrication d'acier, si des aluminosilicates porteurs de chaux se trouvent dans la partie corrodée réfractaire, alors la chaux et la silice sont les composants du laitier qui causent le plus la dégradation. Encore une fois, la formation d'hexa-aluminates de calcium dans la structure, si elle est trouvée dans une étude d'analyse de microstructure / phase, est bénéfique pour limiter la progression du laitier pénétrant et de ses composants en raison de l'expansion du volume pendant la formation, remplissant les pores et les vides, et limite la pénétration des scories dans le réfractaire.

III.3. Abrasion des céramiques réfractaires:

L'abrasion est l'endommagement ou la destruction d'un matériau dû au frottement pendant l'utilisation. Elle est liée aux interactions entre les surfaces et est due à la déformation et à l'enlèvement de matière de la surface en raison de l'action mécanique des surfaces opposées. Le mouvement relatif entre les deux surfaces et le premier contact mécanique entre elles sont importants. L'usure par abrasion peut également

être définie comme un processus dans lequel l'interaction entre deux surfaces ou faces limites de solides dans l'environnement de travail entraîne la perte dimensionnelle d'un solide, avec ou sans découplage réel et perte de matériau. L'abrasion dépend de l'environnement de travail présent, comme le sens de glissement, la nature de la charge (alternatif, roulant et d'impact), la vitesse et la température, entre autres. Différents types de contre-corps tels que solides, liquides ou gazeux et le type de contact entre monophasé et ou polyphasé sont également importants [1].

Les réfractaires sont confrontés à une friction continue due au mouvement de la charge ou des matériaux du produit pendant l'utilisation et également sous la poussée mécanique des conditions de traitement à des températures élevées. L'action de frottement de la charge et les particules de produit sur les surfaces poreuses du matériau réfractaire provoquent l'élimination du matériau et l'usure. Charge solide décroissante les matériaux dans un haut fourneau sont un exemple courant d'abrasion par glissement et d'usure des réfractaires [1].

De plus, les réfractaires subissent une usure par impact, qui est, en réalité, un court mouvement de glissement où deux surfaces interagissent à un intervalle de temps exceptionnellement court mais avec une poussée mécanique plus élevée. L'usure augmente avec la distance de glissement entre les surfaces et la charge, et est inversement proportionnelle à la résistance, la densification et la dureté du réfractaire. L'usure est définie comme la perte de substance des surfaces en contact avec un mouvement relatif. Lorsque deux surfaces différentes, l'une dure et l'autre, sont en contact et en mouvement relatif, les aspérités plus élevées subissent une rupture ou une déformation et s'usent. Les réfractaires denses, à haute résistance, à grain net et à haute dureté présentent de meilleures résistances à l'usure. La perte de matériau réfractaire due à une action mécanique (usure), mesurée en poids, par rapport à la valeur de densité et exprimée finalement comme perte de volume, est définie comme la perte d'abrasion du réfractaire [1].

III.4. Les contraintes du revêtement:

La principale cause d'usure est due à la corrosion chimique à haute température. Elle est provoquée par l'oxydation du carbone inter-granulaire des briques, suivie de la dissolution des grains de péri classe dans le laitier. L'oxydation du carbone est due à sa réaction avec les oxydes de fer combinés au calcium contenus dans le laitier ainsi qu'à

l'atmosphère (gaz) oxydo -réductrice régnant dans le convertisseur au moment du chargement. La seconde cause d'usure des matériaux est associée aux contraintes mécaniques à chaud. Elles sont dues au brassage qui provoque un phénomène d'érosion, à l'impact des ferrailles introduites en début d'élaboration ou à celle des additions effectuées en cours d'élaboration, ainsi qu'aux mouvements de basculement du convertisseur qui sollicitent les briques par blocage de la dilatation et contraintes de cisaillements. La troisième catégorie de contraintes (contraintes thermomécaniques) est causée par les variations brutales de température lors de la montée en température, en cours de service, et lors des arrêts et mises en service du convertisseur en cours de campagne.

III.4.1. Sollicitations par zone:

Parmi les zones les plus sollicitées, on distingue (figure II.5):

- la zone d'impact,
- le talus, formant la zone de raccord entre les parois verticales du cylindre et le fond,
- la zone des tourillons, situés au niveau de la ceinture.

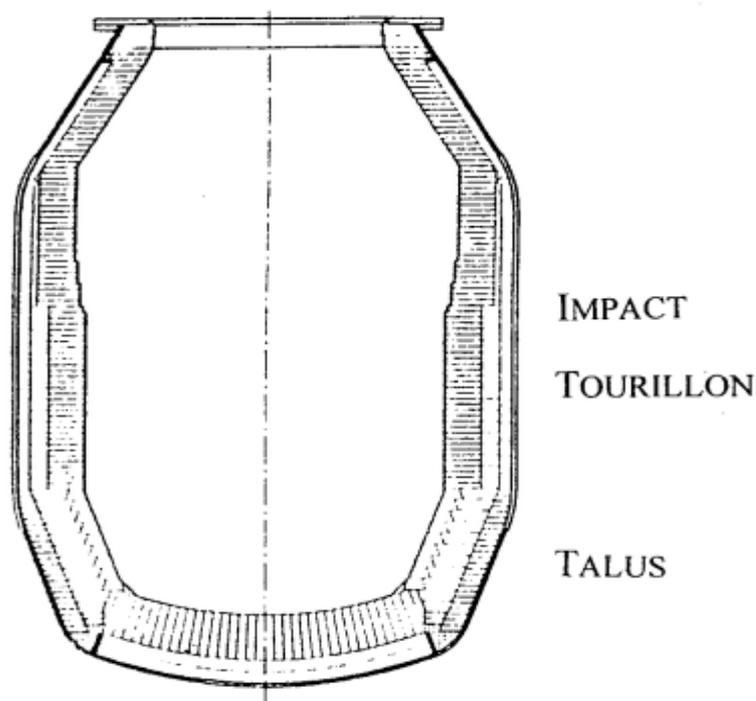


Figure III. 1: Principales zones d'usure d'un convertisseur de type L.E.T.

De par sa localisation (figure III.1), la zone des tourillons est la plus sensible du convertisseur. Elle est sollicitée mécaniquement par les mouvements de tôle dus au basculement du convertisseur et par les additions de minerai, de chaux et de dolomie effectuées au cours du processus. Les contraintes thermochimiques auxquelles elle est soumise sont essentiellement causées par la masse thermique de cette zone (accrochage des tourillons), ce qui a pour conséquence d'élever la température du revêtement et d'en accentuer la corrosion [7].



Figure III. 2 : convertisseur chauffé pour l'utilisation.

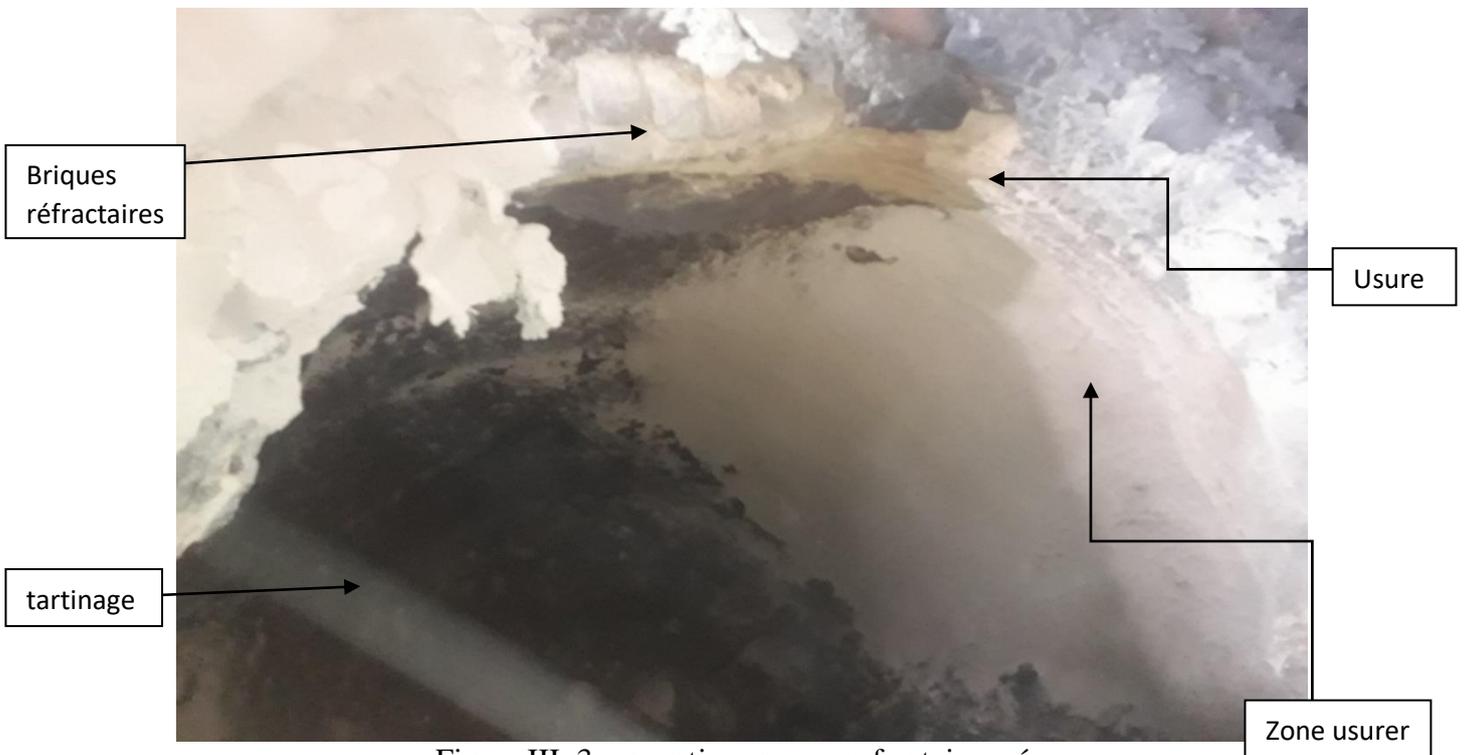


Figure III. 3: convertisseur avec refractaire usé

Le talus est soumis à de fortes contraintes mécaniques à l'origine desquelles on trouve:

- la dilatation thermique (pression)
- les déplacements relatifs dans le briquetage suite à la dilatation thermique (pression, traction, flexion)
- le poids des empilages de briques (pression, traction, flexion). La seconde source de faiblesse de cette zone est due à la forme de la cornue qui entraîne la formation de gradins lors du maçonnerage du talus et une rupture du contour au raccord cône - cylindre.

L'érosion chimique du talus est causée par l'interface métal-laitier. Situé au-dessus du talus en début de campagne, le niveau de l'interface descend rapidement à hauteur du talus à cause de l'usure du fond du convertisseur.

La surface de la zone d'impact est plus limitée que les précédentes. Elle est sollicitée mécaniquement par les charges solides ou liquides et subit une érosion interne ainsi que des phénomènes de chocs thermiques [7].

Chapitre IV:
Les techniques de la
protection.

IV. Les techniques de la protection:

IV.1. Le tartinage ou "coating":

Demande un réglage des enfournements de chaux et de dolomie de façon à obtenir en fin d'affinage un laitier assez visqueux, proche de la saturation en magnésie (7 à 8 % de MgO, basicité $\text{CaO/SiO}_2 = 3,6$ à $3,7$ à titre d'exemple), et à teneur en oxyde de fer limitée (14 à 15 %) pour que le laitier contienne environ 20 % de solides [7].

Cette méthode d'entretien consiste, à la fin de la coulée de l'acier en poche, à garder une partie du laitier dans le convertisseur, à l'amender, si besoin, pour favoriser son adhérence, et à le déposer sur le revêtement par basculement de la cornue. Le laitier déposé forme une couche dense scarifiée à la surface de la brique la protégeant des phénomènes d'oxydation, d'usure par érosion et des fissurations liées aux chocs thermomécaniques [7].

Cette opération ne permet pas de recouvrir toutes les parois du convertisseur [7].

IV.2. Le gunitage:

Le gunitage est réalisé par projection de poudre ou de grains d'un mortier réfractaire au moyen d'un courant d'air comprimé, sur les points d'usure du garnissage. Le gunitage sert à réparer les zones latérales du convertisseur qui ne peuvent être protégées par tartinage, et plus particulièrement les tourillons [7].



Figure IV. 1: Cuve sous pression utilisable en conjonction avec le shooter

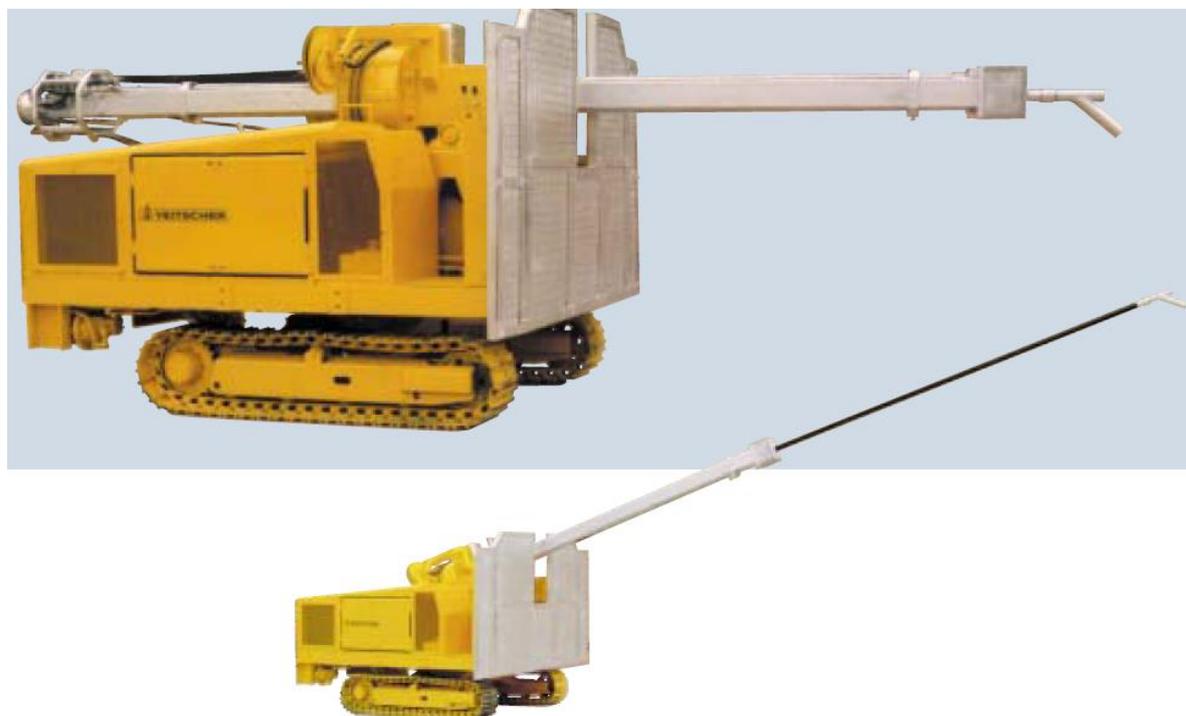
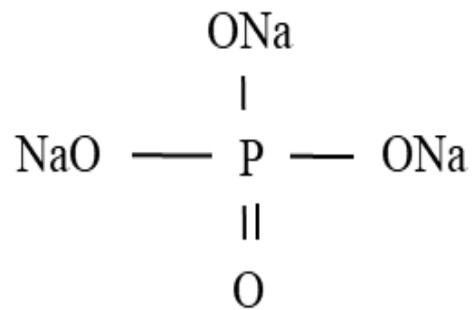
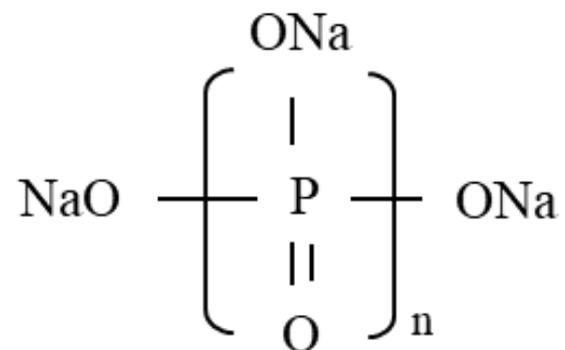


Figure IV. 2: Shooter

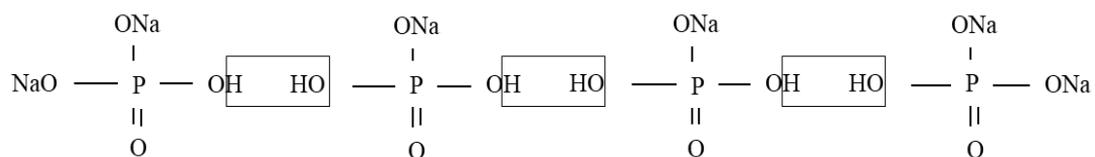
Les produits de gunitage sont à base de produits non façonnés magnésiens et servent à l'entretien du garnissage réfractaire en cours de campagne. Ils sont appliqués le plus souvent à chaud en projetant le produit mélangé avec de l'eau contre les parois à réparer. Comme les produits magnésiens céramisent seulement à haute température, les produits de gunitage possèdent un ou plusieurs liants destinés à réagir avec l'eau pour donner une résistance mécanique suffisante aux températures intermédiaires et éviter que le produit ne se détache de la paroi. Les liants sont diversifiés : silicate de sodium, phosphate, sulfate, chromate, borate. L'un des plus employés est la liaison à base de polyphosphates donnant un réseau tridimensionnels dont la formulation rappelle celle du métaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_n$ qui est un enchaînement infini de cellules de phosphate trisodique Na_3PO_4 de formule développée:



En pratique l'enchaînement est limité ce qui donne lieu à la formation de polyphosphates $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ avec la formule développée suivante :



Ces polyphosphates proviennent par exemple de la polycondensation au chauffage de phosphates mono et disodiques avec élimination d'eau :



Dans cet exemple, $n=3$. Il suffit de bien doser les proportions des phosphates mono et disodiques pour obtenir la longueur de chaîne désirée.

Le polyphosphate de sodium réagit avec MgO pour donner du polyphosphate de magnésium.

Chapitre V:
Partie pratique.

V. Partie pratique:

V.1. Introduction:

Le complexe sidérurgique EL Hadjar est un parc industriel créé pour promouvoir l'industrie algérienne, mais il existe actuellement divers problèmes, nous mentionnerons notamment le dilemme du convertisseur, qui a fait payer beaucoup d'argent à l'usine. Le problème est la durée de vie du revêtement du convertisseur. Au cours de mon stage pratique ,à l' ACO1, j'ai collecté les informations mentionnées dans la deuxième partie, et essayé de trouver des solutions au problème selon la méthode mentionnée dans la première partie, ou du moins essayer de réduire les causes d'usure et de proposer des solutions pour prolonger la durée de vie.

V.2. Mesures par laser du processus d'usure pendant la campagne du convertisseur:

La figure (Fig V a Fig V b) montre la dégradation en temps réel des briques du convertisseur d'EL Hadjar on peut voir aussi sur cette figure les zones les plus endommagées.

Pendant la campagne, le revêtement du convertisseur est contrôlé 3 à 5 fois par mesure laser. Ces mesures d'épaisseur résiduelle peuvent être rapidement évaluées par des programmes de calcul pour fournir des informations sur le processus d'usure local entre différentes mesures. La précision de ces mesures permet d'optimiser la qualité et l'épaisseur du revêtement pour différentes zones. Temps d'activité du convertisseur considérablement prolongé et résultats de maintenance réduits.

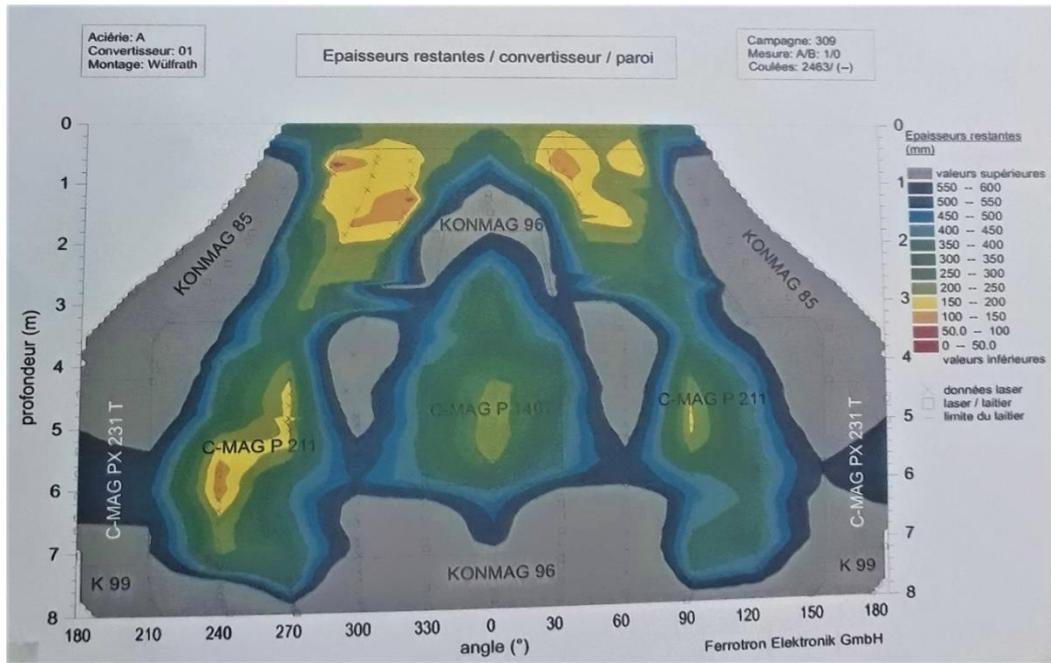
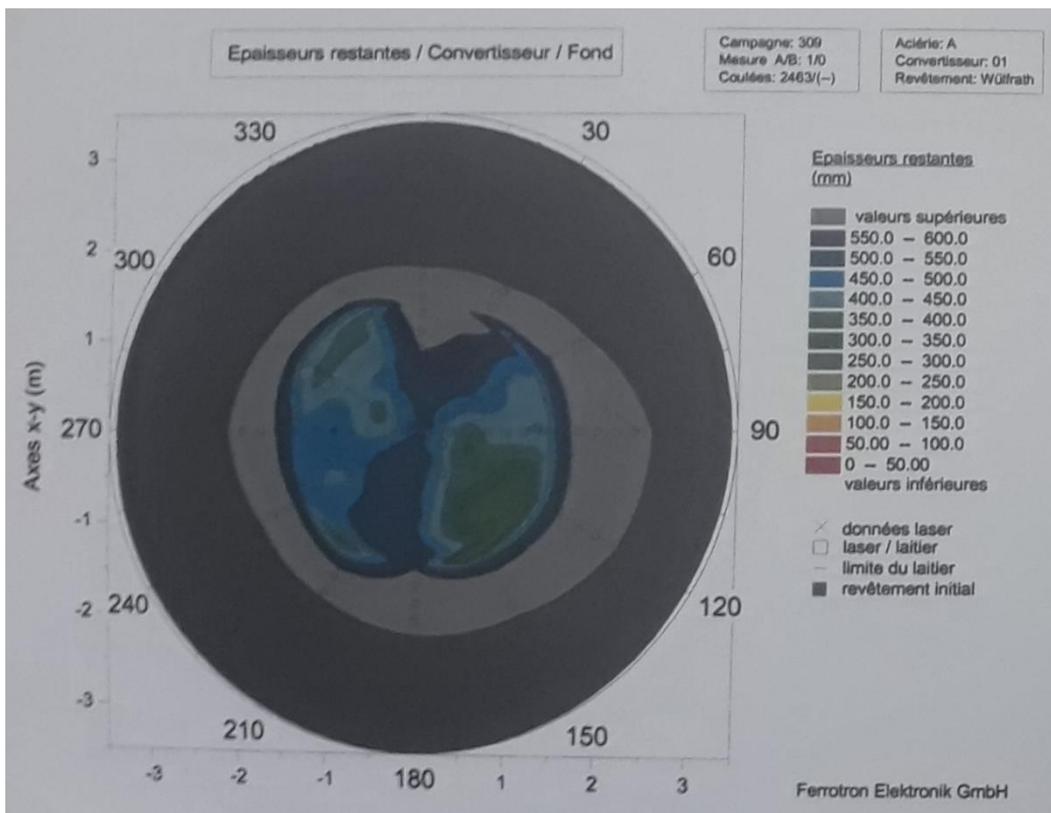


Fig V (a)



FigV (b)

Fig V a Fig V b: Mesures par laser du processus d'usure pendant la campagne du convertisseur.

V.2.1. Observations:

La figure (a) montre comment optimiser la conception du revêtement en intégrant le développement réfractaire directement dans la mesure de l'épaisseur restante elle montre également les zones les plus dégradées, y compris le bec, le cône supérieur, la zone d'impact de la ferraille et les broches, en particulier la broche de droite, et la force d'impact causée par l'ajout de chaux fournit plus de points à gauche protection.

La figure (b) montre le bas du convertisseur et son épaisseur restante, qui est plus grande que les autres zones (c'est-à-dire la zone la moins dégradée).

Pendant les activités du convertisseur, des plans de suivi appropriés peuvent être proposés dans le cadre de la maintenance du convertisseur.

V.3. Evolution de la tenue des Convertisseurs:

Les histogrammes représentent les performances des réfractaires en Mars 2019; leur durée de vie et les meilleurs résultats par année et par fournisseur.

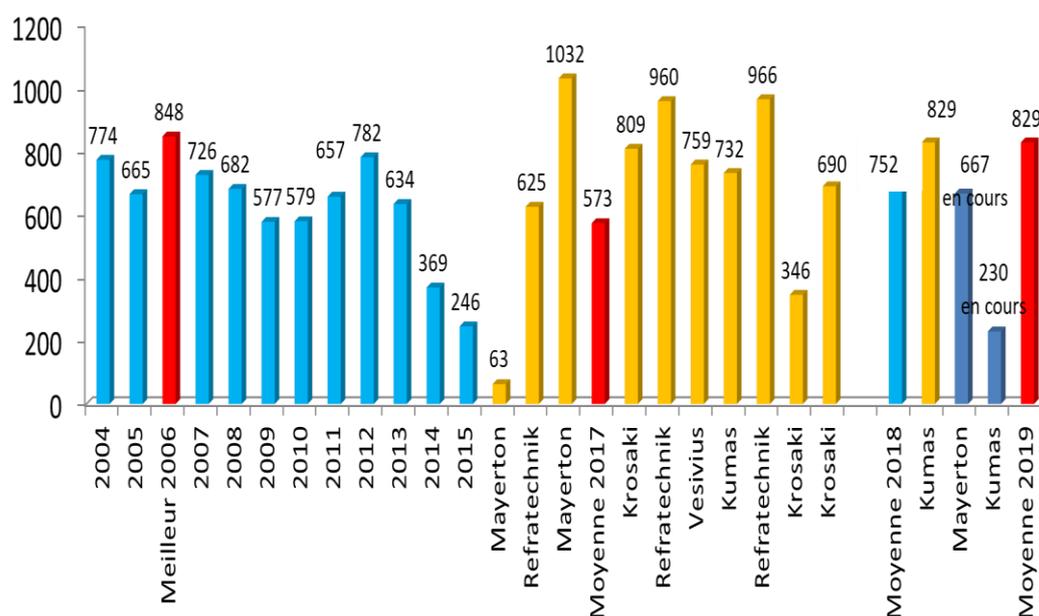


Figure V. 1: Durée de vie du convertisseur par année.

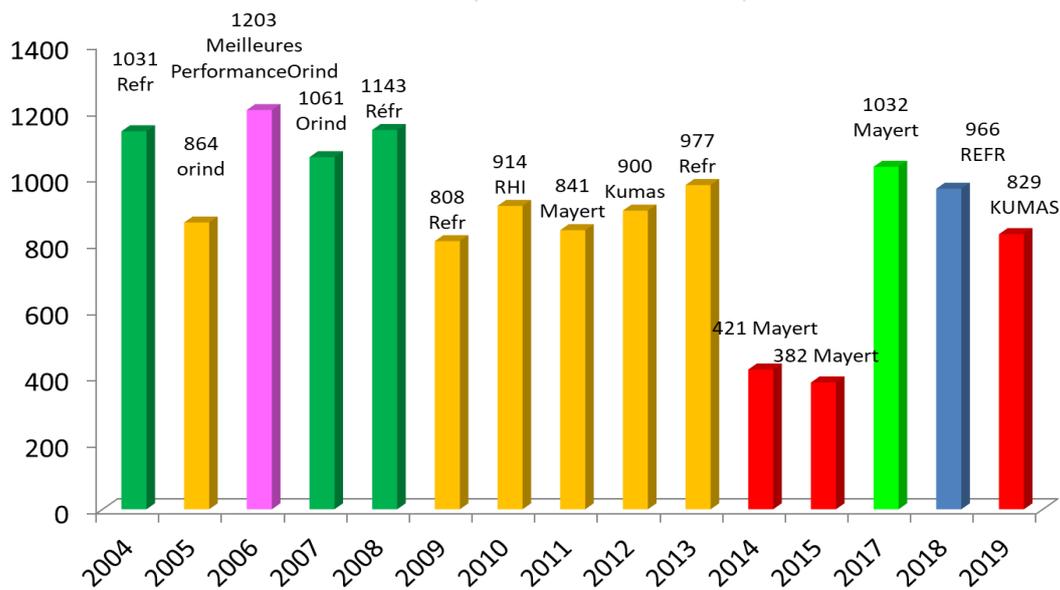


Figure V. 2: Meilleure résultats par fournisseur et par années.

Résultats obtenues lors des essais par fournisseurs

Les fournisseurs VERSUS, REFRATECHNIK et KROSAKI sont tenus de réaliser des essais (le briques réfractaires travail à des conditions très sévères sans protection (tartinage ; gunitage)), les résultats sont les suivants:

- Un convertisseur d'essai a été testés performance 759 coulées, problème d'usure prématurée des zones du tourillon droit et d'impact de ferraille.
- Usure prématuré et dégradation de la durée de vie à 50 coulées des jeux de viroles de réparation trou de coulée.
- Une moyenne de 615 débits (809, 346 et 690) des problèmes de réchauffage de blindage ont été testés sur les trois convertisseurs.
- Sino-global : un convertisseur en cours d'essai âge 238 coulée léger réchauffement de tôle à contrôler à des âges avancés.
- 08 jeux de viroles vont être expédiés dans le centenaire du convertisseur Mayerton pour comparer les résultats pour savoir si c'est un problème de qualité ou un problème de dysfonctionnement nous signalons que ces viroles sont 40% trop chères.

- le fournisseur des briques de convertisseur Mayerton à des problèmes de d'approvisionnement de la qualité du tourillon Magcarb 216 GX le convertisseur revient très cher et non compétitif par l'augmente de cout par tonne.
- Problème de remonté du fond de convertisseur une procédure de lavage va être élaboré avec l'utilisation d'une quantité de fonte et de scorie ainsi diminution de quantité de dolomie pendant trois poste et contrôler avec la mesure lance.

Recommandations:

Il est recommandé de placer une plaque isolante entre la couche de blindage et la brique de sécurité ; aussi réduire la teneur en carbone de la brique dans la zone d'impact de la ferraille et augmenter le pourcentage de carbone dans la zone du tourillon pour éviter une usure prématurée.

V.4. Conclusion:

Le problème du raccourci de durée vie des revêtements réfractaires du convertisseur n'est en fait pas pour une raison mais plutôt pour de nombreuses raisons, comme par exemple en plus des raisons sus mentionnées, l'ajout de silicium pour réchauffer la fonte

Recommandations:

Les recommandations et des suggestions pour éviter la détérioration rapide du convertisseur, sont en premier le choix judicieux du fournisseur, assurer une bonne formation au chef de grue ou changer la méthode de chargement de la ferraille pour éviter la casse des briques réfractaires dues aux chocs mécaniques. En plus d'assurer un entretien périodique et une surveillance stricte des composants de la fonte et sa température afin d'éviter la formation de quantités supplémentaires de laitier qui contribuent à l'accélération de la corrosion du revêtement réfractaire du convertisseur.

Reference.

Référence:

- [1] Refractory Technology Fundamentals and Applications, Ritwik Sarkar.
- [2] Refractories and Classification of Refractories, Satyendra.
- [3] Types of Refractories – Different Types of Refractories, Lakshmi Narayanan.
- [4] Refractory Technology Fundamentals and Applications, Ritwik Sarkar, P15.
- [5] Les céramiques réfractaires de l'élaboration aux propriétés d'emploi, Jacques Poirier.
- [6] Acières de conversion, Daniel MEYER.
- [7] Matériaux réfractaires basique à projeter : caractérisation physico-chimique et stratégie d'optimisation, Murielle RIVENET, 16 décembre 1996.
- [8] Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, ChaoukiSadik a,*, Omar Moudden b, Abdselam El Bouari a, Iz-Eddine El Amrani c.
- [9] Contribution à l'étude de la corrosion des réfractaires à base de SiC dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium, Abdellatif EL BAKKALI, 16 novembre 2009.

