

Evaluation de la résistance à la corrosion de briques réfractaires de magnésie-carbone

Marie-Eline COUTURIER¹

Sophie AUCLERC¹ ; Tiphaine CORDONNIER² ;

Christophe PERROT³ ; Lorette SEBILLAUD³ ;

Thomas VENDRICK³

1 : SFC – 6-8 rue de la Réunion, Les Ulis, 91955 COURTABOEUF Cedex

2 : ArcelorMittal Maizières R&D – voie Romaine, 57283 MAIZIERES-LES-METZ Cedex

3 : ICAR – 4 rue Lavoisier, 54300 MONCEL-LES-LUNEVILLE

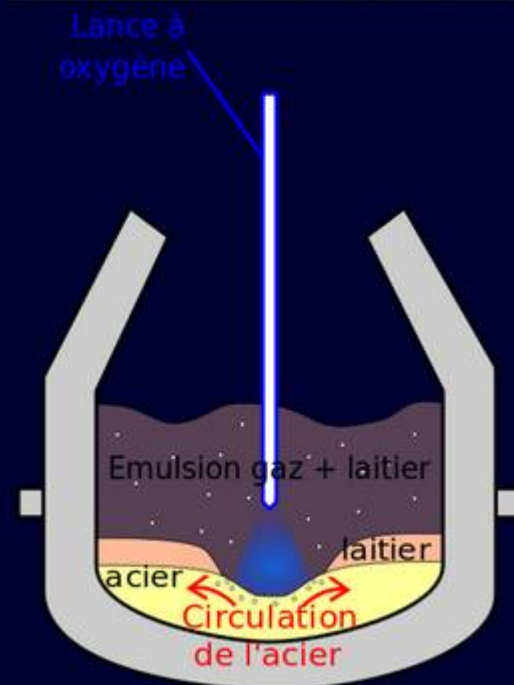


GN-MEBA - 6 et 7 juin 2013



Société Française de Céramique

Contexte de l'étude



- Convertisseur à oxygène
- Fabrication de l'acier
- Revêtement réfractaire MgO-C
- Le laitier : coproduits de la métallurgie composés d'oxydes qui sont formés en cours de fusion ou d'élaboration de métaux par voie liquide
- Étude de la corrosion du réfractaire par le laitier

Les essais de corrosion

T° comprise entre 1600 et 1700°C pendant 8 heures dans un four rotatif



Laitier riche en FeO_x ,
parfaitement fluide



Flamme provoquant
un renouvellement
des interfaces
accéléré



Renouvellement du
laitier toutes les
heures

Les essais de corrosion

Test sur 7 types de briques MgO-C



Numéro	Liaison	% C	MgO	Particularité	Usure / épaisseur totale(%)	Comportement au test de corrosion
28197	Résine	15,9	Electrofondue	Antioxydants	5,3	Moyen
28199	Résine	6,8	Naturelle		6,7	Médiocre
28200	Brai écologique	15,7	Electrofondue	Haute densité	6,7	Moyen
28201	Brai écologique	11,2	Electrofondue	Haute densité	5,7	Moyen
28202	Brai	10,8	Large cristaux	Haute densité	6,4	Moyen
28203	Brai post imprégné	13,7	Electrofondue	Haute densité	2,4	Bon
28204	Brai post imprégné	6,4	Electrofondue	Haute densité	6,8	Médiocre

Mise en évidence des mécanismes de corrosion

But des analyses : mettre en évidence les mécanismes de corrosion dans chacune des briques

Moyens mis en œuvre :

- Spectrométrie de fluorescence X
- Diffraction des rayons X
- Microscopie optique
- Imagerie électronique (microsonde de Castaing)
- Microanalyses X WDS (microsonde de Castaing)

Imagerie électronique et microanalyse X

Microsonde de Castaing
CAMECA SX-50

4 spectromètres WDS

Cristaux utilisés : PC2, LIF,
PET, TAP

Préparation échantillons :

Polissage à l'alcool (éthanol +
suspensions diamantées sans
eau) avec finition 1 μm

Échantillon isolant =>
Métallisation carbone

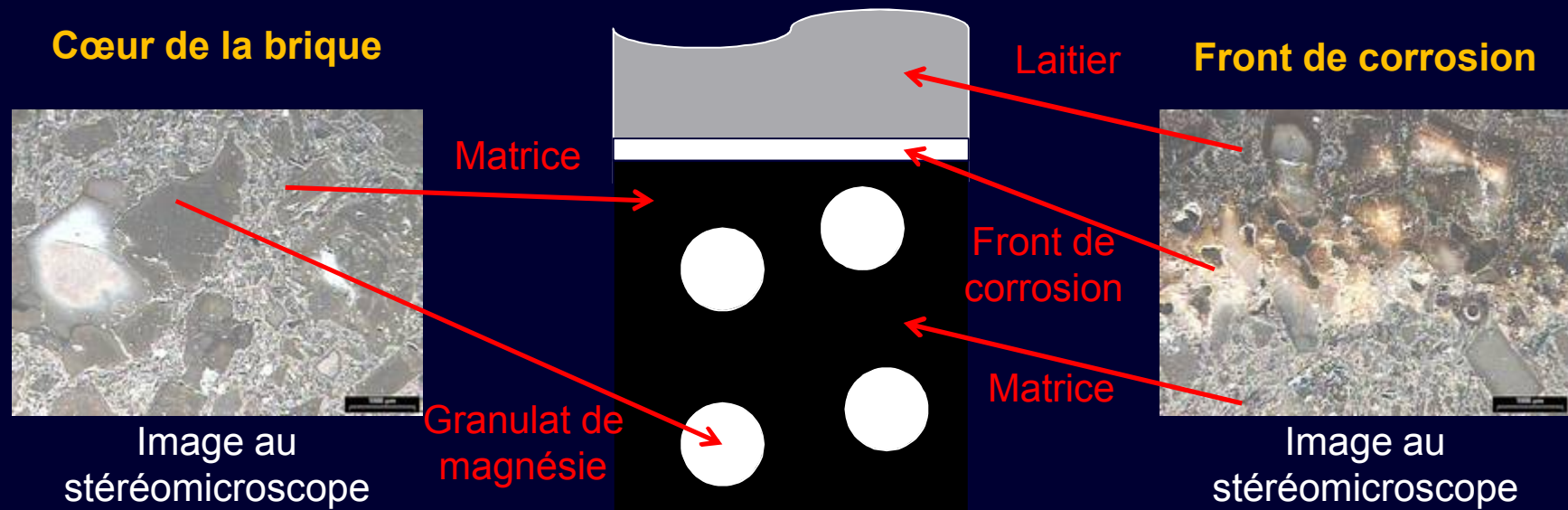


Polissage à l'alcool

Risque de réaction éventuelle de la brique avec l'eau

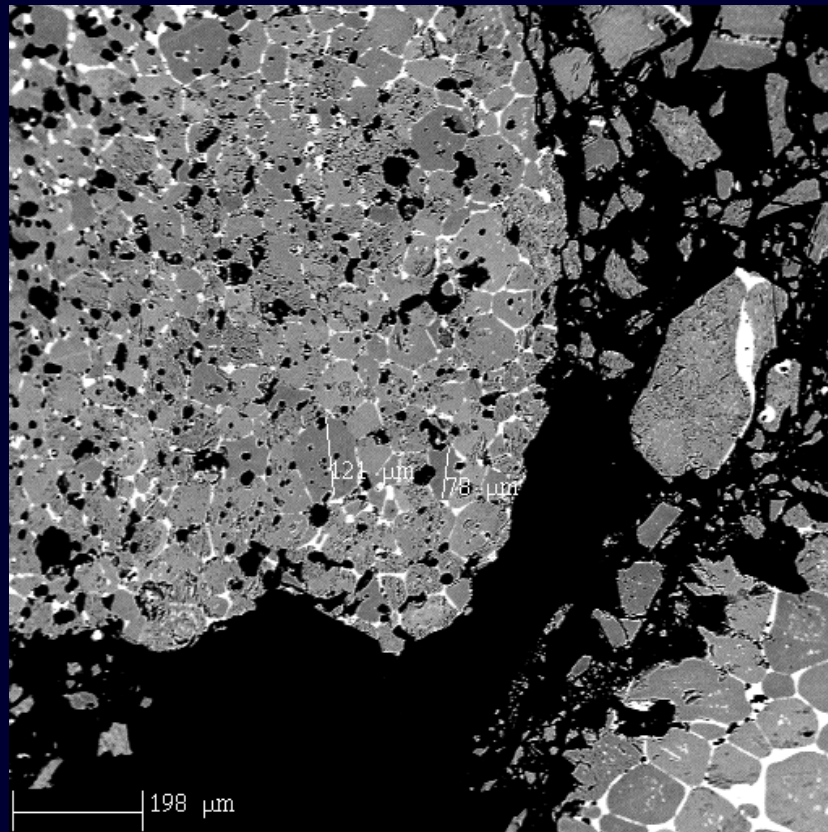


Repérage

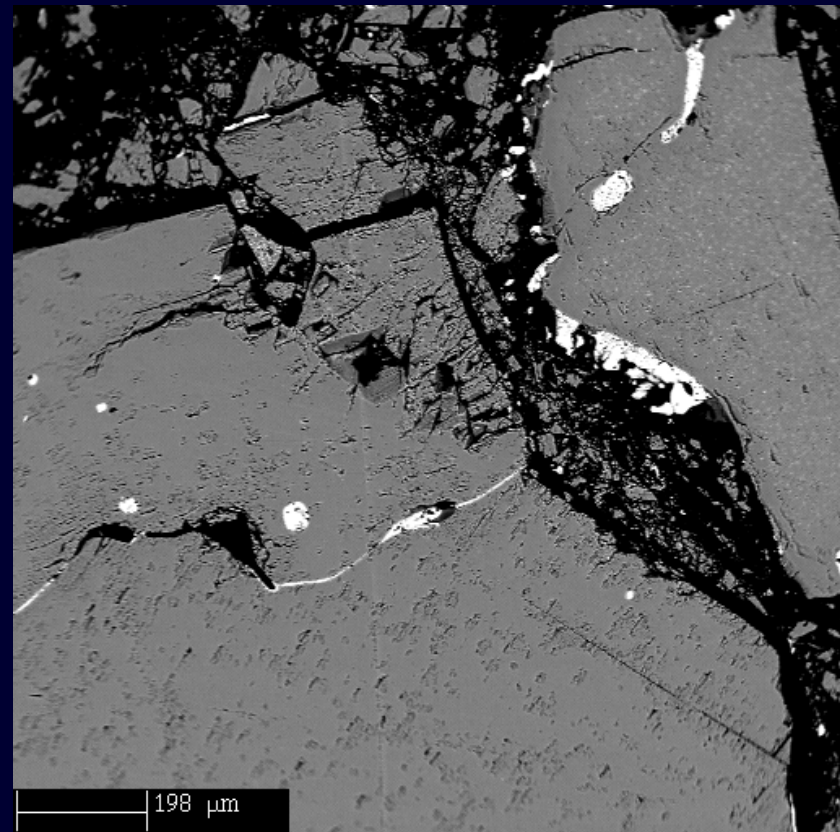


Taille et morphologie des granulats de magnésie

Brique 28199 : image en électrons rétrodiffusés



Brique 28203 : image en électrons rétrodiffusés

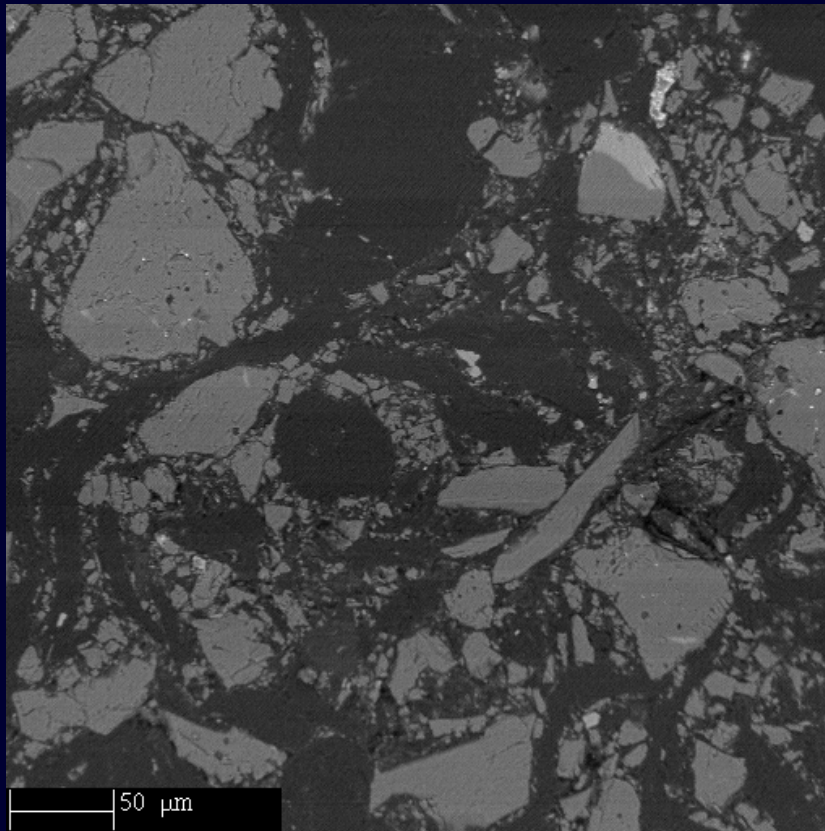


Taille et morphologie des granulats de magnésie

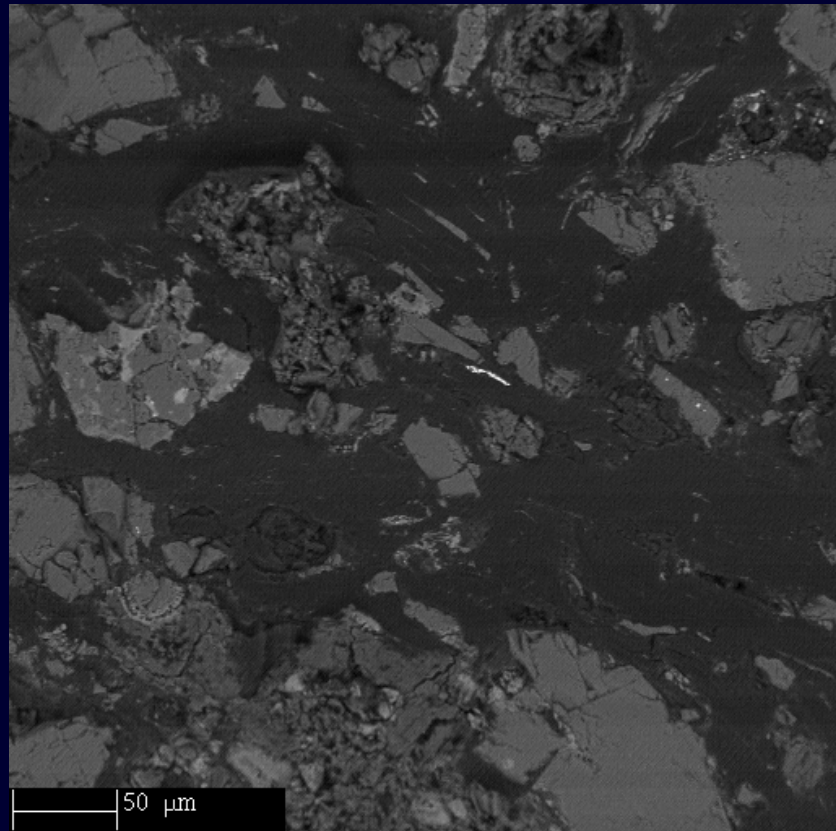
N° brique	Nature du granulat de magnésie	% MgO	Taille du granulat de magnésie	Taille des cristaux dans le granulat de magnésie
28197	Electrofondue	98,8 %	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	≈ 300 μm
28199	Naturelle	99,2 à 99,8 %	Granulat grossier pouvant atteindre 10 mm	≈ 100 μm
28200	Electrofondue	99,2 %	Granulat grossier pouvant atteindre 5 mm	Macrocristaux ≈ 1 mm
28201	Electrofondue	98,2 %	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	≈ 100 μm
28202	Large cristaux	98,4 à 98,8 %	Granulat grossier pouvant atteindre 5 mm	≈ 100 μm
28203	Electrofondue	99,1 %	Granulat moyen pouvant atteindre 3 mm	Macrocristaux ≈ 1 mm
28204	Electrofondue	99,0 %	Granulat grossier pouvant atteindre 6 mm	Macrocristaux ≈ 1 mm ou cristaux ≈ 200 μm suivant les grains

Observation de la matrice

Brique 28201 : image en électrons rétrodiffusés



Brique 28197 : image en électrons rétrodiffusés



Observation de la matrice

N° brique	Nature de la matrice de carbone	% C	% MgO	Charge granulaire de la matrice
28197	Résine	97,8	0,3	Grains de magnésie > 10 µm Quasi absence de micrograins
28199	Résine	79,1	19,3	Grains de magnésie > 10 µm Abondance de micrograins < 5 µm
28200	Brai écologique	79,4	19,1	Grains de magnésie > 10 µm Présence de micrograins < 5 µm
28201	Brai écologique	99,0	0,4	Grains de magnésie > 10 µm Abondance de micrograins < 5 µm
28202	Brai	85,2	13,1	Grains de magnésie > 10 µm Abondance de micrograins < 5 µm
28203	Brai post imprégné	78,1	20,7	Grains de magnésie > 10 µm Abondance de micrograins < 5 µm
28204	Brai post imprégné	83,9	13,9	Grains de magnésie > 10 µm Abondance de micrograins < 5 µm

Front de corrosion

Brique 28202
image en
électrons
rétrodiffusés

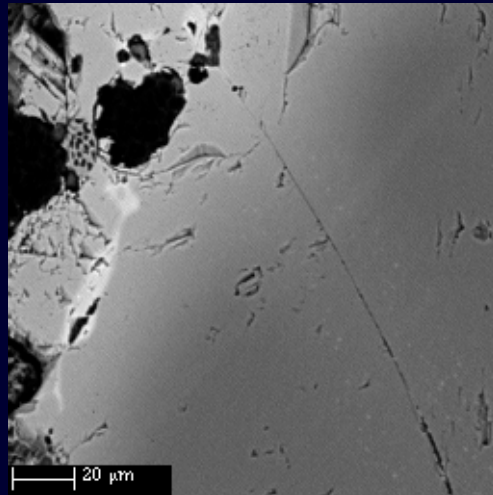


Image X de
l'aluminium Al

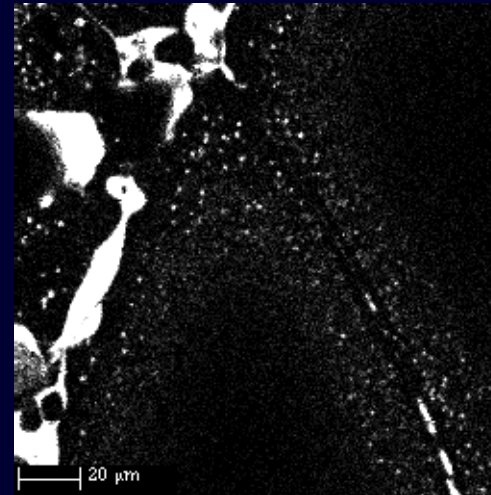


Image X du
fer Fe

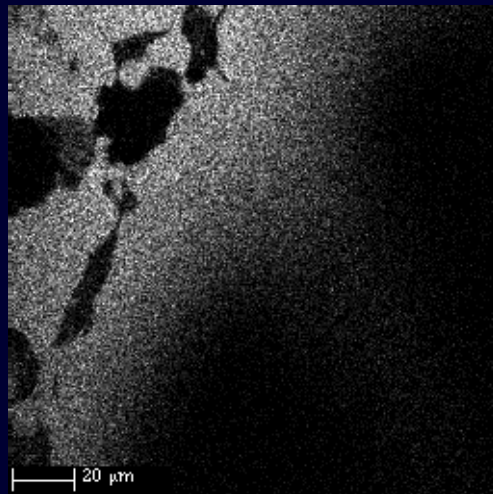
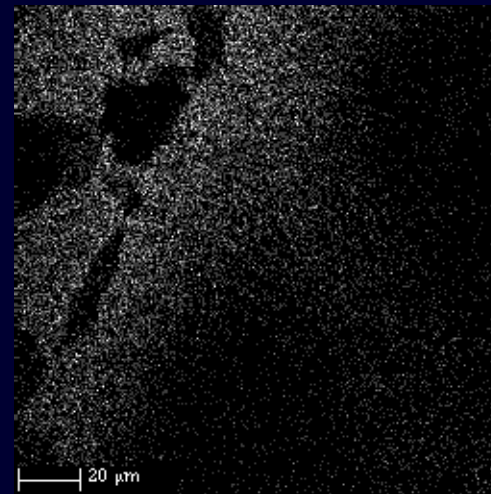


Image X du
manganèse
Mn



Front de corrosion

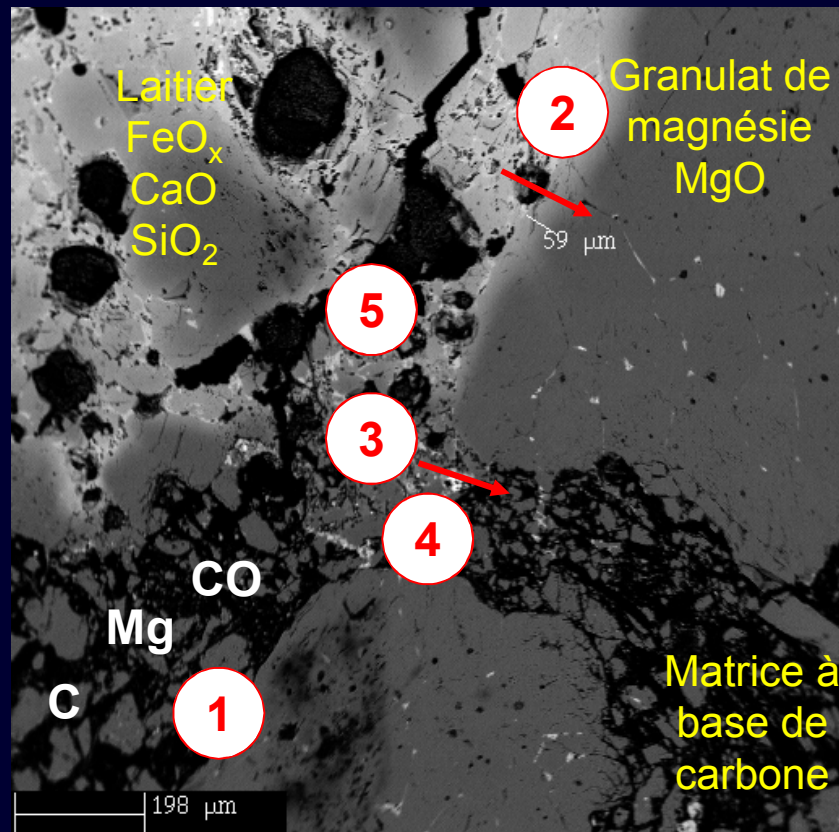
N° brique	Profondeur de pénétration (1 mesure à titre indicatif)	Éléments pénétrants
28197	Moyenne (80 µm)	Fe, Mn, Al
28199	Élevée (170 µm)	Fe, Mn, Al
28200	Élevée (120 µm)	Fe, Mn, Al
28201	Élevée (230 µm)	Fe, Mn, Al
28202	Moyenne (60 µm)	Fe, Mn, Al
28203	Faible (30 µm)	Fe, Mn
28204	Faible (30 µm)	Fe, Mn, Al

Mécanisme de corrosion

- Pénétration de Fe + Mn → corrosion : fusion et érosion des granulats de magnésie
- Résistance à la corrosion
 - ✓ Taille des cristaux : pénétration par les joints de grains
→ petits cristaux plus vulnérables
 - ✓ Nature de la matrice :
 - Charge magnésienne
 - Proportion de carbone
 - Nature de la matière carbonée

Mécanisme de corrosion à 1600 °C

Front de corrosion de la brique 28202
Image en électrons rétrodiffusés



1. $\text{MgO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{CO}$
2. $\text{FeO}_x + \text{MgO} \leftrightarrow (\text{MgFe})_{\text{SS}}\text{O}$
3. $\text{FeO} + \text{C} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}$
4. $\text{Mg} + \text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{MgO}$
5. $\text{MgO} + \text{laitier} \leftrightarrow (\text{MgO})_{\text{laitier}}$

Effet des antioxydants

Brique N° 28203 (meilleure résistance)

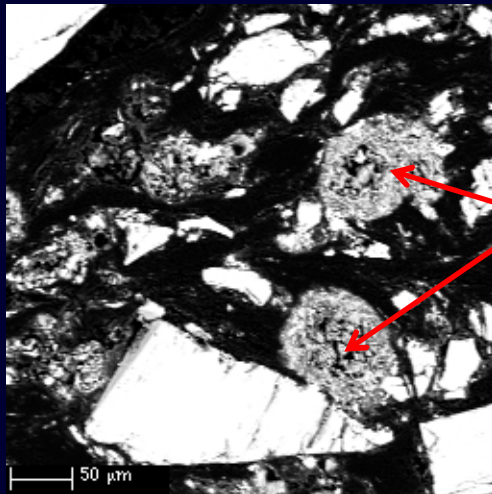
Brique N° 28197

Forte charge de fines de magnésie
dans la matrice obtenue à partir
d'un brai

Liant sous forme de résine
dépourvu de fines de magnésie

Effet des antioxydants dans la brique 28197

Image en électrons rétrodiffusés



Antioxydant à
base
d'aluminium

Images X combinées

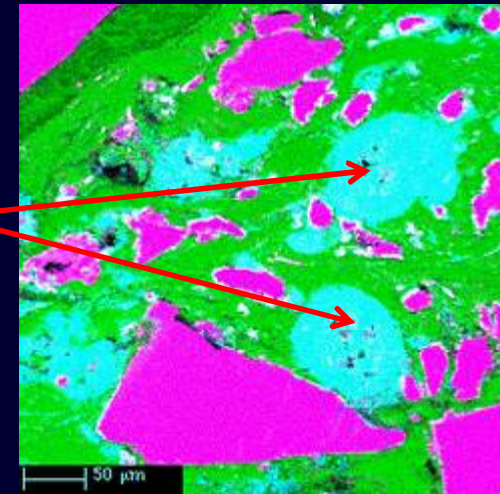


Image X du **carbone**

Image X de **l'aluminium**

Image X du **magnésium**

Merci pour votre attention

Marie-Eline COUTURIER

Ingénieur d'essais et de développement

Laboratoire LC₂M – Pôle Microstructure

01 56 56 70 92

couturier.sfc@ceramique.fr