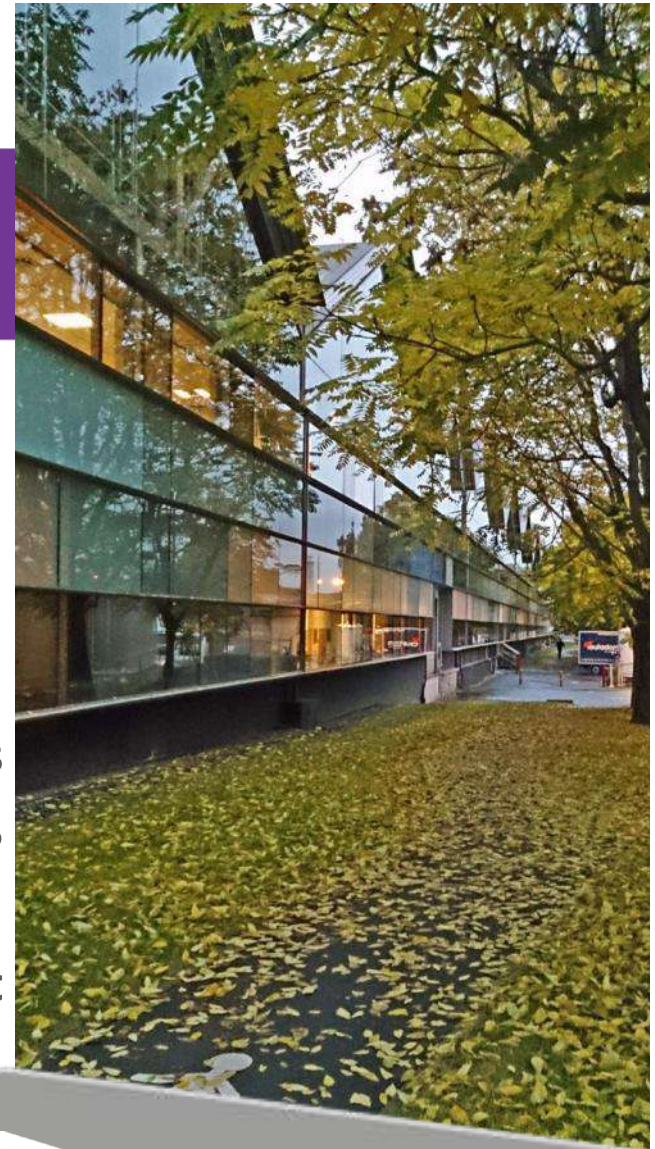




# Réfractaires et Verres

Journées USTV-GDR verres  
Limoges 14-15 novembre 2013

Michel Maquet



  
**SAINT-GOBAIN**  

---

**RECHERCHE**

## ➤ Introduction

- Chimie
- Matières premières
- Principaux types de réfractaires
- Procédés de formage
- Quelques chiffres

## ➤ Un peu d'histoire

## ➤ Mise en situation

## ➤ Transformations

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

*“Les réfractaires sont des minéraux et des composés habituellement non métalliques qui ont la capacité de conserver leur forme et leur identité chimique lorsqu’ils sont soumis à des températures extrêmes.”*

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Réfractaires et Verres

## 1.1 Environnement chimique

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# Un domaine chimique restreint

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)      NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)  
 NUMÉRO ATOMIQUE      MASSE MOLÉAIRE ATOMIQUE (en g/mol)  
 SYMBOLE      NOM DE L'ÉLÉMENT

GROUPE		13 IIIA																14 IVA		15 VA		16 VIA		17 VIIA		18 VIIIA									
PÉRIODE		1																2		3		4		5		6		7		8					
1	1.0	H																He		Hélium		2		4.0		20.2		Neon							
2	3 6.9	4 9.0																		5 10.8		6 12.0		7 14.0		8 16.0		9 19.0		10 20.2					
	Li	Be																		B		C		N		O		F		Ne					
	Lithium	Béryllium																		Bore		Carbone		Azote		Oxygène		Fluor		Neon					
3	11 23.0	12 24.3																		13 27.0		14 28.1		15 31.0		16 32.1		17 35.5		18 39.9					
	Na	Mg																		Al		Si		P		S		Cl		Ar					
	Sodium	Magnésium																		Aluminium		Silicium		Phosphore		Soufre		Chlore		Argon					
4	19 39.1	20 40.1		21 45.0		22 47.9		23 50.9		24 52.0		25 54.9		26 55.8		27 58.9		28 58.7		29 63.5		30 65.4		31 69.7		32 72.6		33 74.9		34 79.0		35 79.9		36 83.8	
	K	Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
	Potassium	Calcium		Scandium		Titane		Vanadium		Chrome		Manganèse		Fer		Cobalt		Nickel		Cuivre		Zinc		Gallium		Germanium		Arsenic		Sélénium		Brome		Krypton	
5	37 85.5	38 87.6		39 88.9		40 91.2		41 92.9		42 95.9		43 (99)		44 101.1		45 102.9		46 106.4		47 107.9		48 112.4		49 114.8		50 118.7		51 121.8		52 127.6		53 126.9		54 131.3	
	Rb	Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
	Rubidium	Strontium		Yttrium		Zirconium		Niobium		Molybdène		Technétium		Ruthénium		Rhodium		Palladium		Argent		Cadmium		Indium		Étain		Antimoine		Tellure		Iode		Xénon	
6	55 132.9	56 137.3		57-71		72 178.9		73 180.9		74 183.9		75 186.2		76 190.2		77 192.2		78 195.1		79 197.0		80 200.6		81 204.4		82 207.2		83 209.0		84 (209)		85 (210)		86 (222)	
	Cs	Ba		La-Lu		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
	Césium	Baryum		Lanthanides		Hafnium		Tantale		Tungstène		Rhenium		Osmium		Iridium		Platine		Or		Mercure		Thallium		Plomb		Bismuth		Polonium		Astate		Radon	
7	87 (223)	88 (226)		89-103		104 (261)		105 (262)		106 (266)		107 (264)		108 (277)		109 (268)		110 (281)		111 (272)		112 (285)		114 (289)											
	Fr	Ra		Ac-Lr		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Uun		Uuu		Uub		Uuq											
	Francium	Radium		Actinides		Rutherfordium		Dubnium		Seaborgium		Bohrium		Hassium		Meitnerium		Ununnilium		Ununnilium		Ununnilium		Ununquadium											
Lanthanides		6																71 175.0																	
	57 138.9	58 140.1		59 140.9		60 144.2		61 (145)		62 150.4		63 152.0		64 157.3		65 158.9		66 162.5		67 164.9		68 167.3		69 168.9		70 173.0		71 175.0							
	La	Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu							
	Lanthane	Cérium		Praséodyme		Néodyme		Prométhium		Samarium		Europium		Gadolinium		Terbium		Dysprosium		Holmium		Erbium		Thulium		Ytterbium		Lutétium							
Actinides		7																103 (260)																	
	89 (227)	90 232.0		91 231.0		92 238.0		93 (237)		94 (244)		95 (243)		96 (247)		97 (247)		98 (251)		99 (252)		100 (257)		101 (258)		102 (259)		103 (260)							
	Ac	Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr							
	Actinium	Thorium		Protactinium		Uranium		Neptunium		Plutonium		Américium		Curium		Berkélium		Californium		Einsteinium		Fermium		Mendélévium		Nobélium		Lawrencium							



... avec des facilitateurs ...

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																	
	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.0 <b>H</b> HYDROGÈNE																	2 4.0 <b>He</b> HÉLIUM
2	3 6.9 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0 <b>Be</b> BÉRYLLIUM											5 10.8 <b>B</b> BORE	6 12.0 <b>C</b> CARBONE	7 14.0 <b>N</b> AZOTE	8 16.0 <b>O</b> OXYGÈNE	9 19.0 <b>F</b> FLUOR	10 20.2 <b>Ne</b> NÉON
3	11 23.0 <b>Na</b> SODIUM	12 24.3 <b>Mg</b> MAGNÉSIMUM											13 27.0 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.1 <b>Si</b> SILICIUM	15 31.0 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.1 <b>S</b> SOUFRE	17 35.5 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.9 <b>Ar</b> ARGON
4	19 39.1 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.1 <b>Ca</b> CALCIUM	21 45.0 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.9 <b>Ti</b> TITANE	23 50.9 <b>V</b> VANADIUM	24 52.0 <b>Cr</b> CHROME	25 54.9 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.8 <b>Fe</b> FER	27 58.9 <b>Co</b> COBALT	28 58.7 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.5 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.4 <b>Zn</b> ZINC	31 69.7 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.6 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.9 <b>As</b> ARSENIC	34 79.0 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	35 79.9 <b>Br</b> BROME	36 83.8 <b>Kr</b> KRYPTON
5	37 85.5 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.6 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.9 <b>Y</b> YTRIUM	40 91.2 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.9 <b>Nb</b> NOBILIUM	42 95.9 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (99) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.1 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.9 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.4 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.9 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.4 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.8 <b>In</b> INDIUM	50 118.7 <b>Sn</b> ÉTAIN	51 121.8 <b>Sb</b> ANTIMOINE	52 127.6 <b>Te</b> TELLURE	53 126.9 <b>I</b> IODE	54 131.3 <b>Xe</b> XÉNON
6	55 132.9 <b>Cs</b> CÉSIMUM	56 137.3 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	72 178.9 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.9 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.9 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.2 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.2 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.2 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.1 <b>Pt</b> PLATINE	79 197.0 <b>Au</b> OR	80 200.6 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.4 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 209.0 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	104 (261) <b>Rf</b> RUFORFIUM	105 (262) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (266) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (264) <b>Bh</b> BOHRUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (268) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Uun</b> UNUNUNIUM	111 (272) <b>Uuu</b> UNUNUNIUM	112 (285) <b>Uub</b> UNUNBIUM			114 (289) <b>Uuq</b> UNUNQUADIUM			

Lanthanides														
57 138.9 <b>La</b> LANTHANE	58 140.1 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.9 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.2 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.4 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 152.0 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.3 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.9 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.5 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.9 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.3 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.9 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.0 <b>Yb</b> YTTÉRIUM	71 175.0 <b>Lu</b> LUTÉTIUM

Actinides														
89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.0 <b>Th</b> THORIUM	91 231.0 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.0 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM	103 (260) <b>Lr</b> LAWRENCIUM

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





... et quelques empoisonneurs.

## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																18							
	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	VIIIA						
1	1 1.0 <b>H</b> HYDROGÈNE																	2 4.0 <b>He</b> HÉLIUM						
2	3 6.9 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0 <b>Be</b> BÉRYLLIUM																	5 10.8 <b>B</b> BORE	6 12.0 <b>C</b> CARBONE	7 14.0 <b>N</b> AZOTE	8 16.0 <b>O</b> OXYGÈNE	9 19.0 <b>F</b> FLUOR	10 20.2 <b>Ne</b> NÉON
3	11 23.0 <b>Na</b> SODIUM	12 24.3 <b>Mg</b> MAGNÉSIMUM																	13 27.0 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28.1 <b>Si</b> SILICIUM	15 31.0 <b>P</b> PHOSPHORE	16 32.1 <b>S</b> SOUFRE	17 35.5 <b>Cl</b> CHLORE	18 39.9 <b>Ar</b> ARGON
4	19 39.1 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.1 <b>Ca</b> CALCIUM	21 45.0 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.9 <b>Ti</b> TITANE	23 50.9 <b>V</b> VANADIUM	24 52.0 <b>Cr</b> CHROME	25 54.9 <b>Mn</b> MANGANÈSE	26 55.8 <b>Fe</b> FER	27 58.9 <b>Co</b> COBALT	28 58.7 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.5 <b>Cu</b> CUIVRE	30 65.4 <b>Zn</b> ZINC	31 69.7 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.6 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.9 <b>As</b> ARSENIC	34 79.0 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	35 79.9 <b>Br</b> BROME	36 83.8 <b>Kr</b> KRYPTON						
5	37 85.5 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.6 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.9 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.2 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.9 <b>Nb</b> NOBILIUM	42 95.9 <b>Mo</b> MOLYBDÈNE	43 (99) <b>Tc</b> TECHNÉTIUM	44 101.1 <b>Ru</b> RUTHÉNIUM	45 102.9 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.4 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.9 <b>Ag</b> ARGENT	48 112.4 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.8 <b>In</b> INDIUM	50 118.7 <b>Sn</b> ÉTAIN	51 121.8 <b>Sb</b> ANTIMOINE	52 127.6 <b>Te</b> TELLURE	53 126.9 <b>I</b> IODE	54 131.3 <b>Xe</b> XÉNON						
6	55 132.9 <b>Cs</b> CÉSIMUM	56 137.3 <b>Ba</b> BARYUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanides	72 178.9 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.9 <b>Ta</b> TANTALE	74 183.9 <b>W</b> TUNGSTÈNE	75 186.2 <b>Re</b> RHÉNIUM	76 190.2 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.2 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.1 <b>Pt</b> PLATINE	79 197.0 <b>Au</b> OR	80 200.6 <b>Hg</b> MERCURE	81 204.4 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> PLOMB	83 209.0 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATE	86 (222) <b>Rn</b> RADON						
7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinides	104 (261) <b>Rf</b> RUFORFIUM	105 (262) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (266) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (264) <b>Bh</b> BOHRRIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (268) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Uun</b> UNUNUNIUM	111 (272) <b>Uuu</b> UNUNUNIUM	112 (285) <b>Uub</b> UNUBIUM			114 (289) <b>Uuq</b> UNUNQUADIUM									

Lanthanides														
57 138.9 <b>La</b> LANTHANE	58 140.1 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.9 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.2 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.4 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 152.0 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.3 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.9 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.5 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.9 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.3 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.9 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.0 <b>Yb</b> YTTÉRIUM	71 175.0 <b>Lu</b> LUTÉTIUM

Actinides														
89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.0 <b>Th</b> THORIUM	91 231.0 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.0 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM	103 (260) <b>Lr</b> LAWRENCIUM

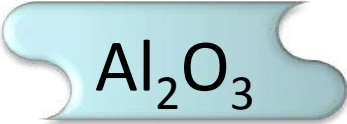
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Les solitaires



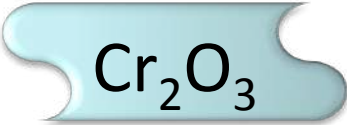
➤ **SiO<sub>2</sub>: Quartz – Tridymite – Cristobalite – Silice Vitreuse**



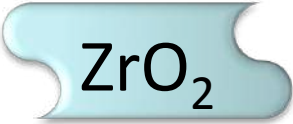
➤ **Corindon et Alumine béta**



➤ **Périclase**



➤ **Eskolaïte**



➤ **Baddeleyite**

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# Les couples



➤ Andalousite, Sillimanite, Disthène, Mullite



➤ Solution solide Alumine/Chrome



➤ Spinelle



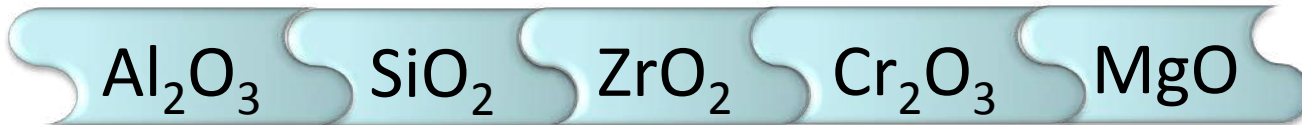
➤ Chromite



➤ Zircon



... et parfois plus en cohabitation!



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Réfractaires et Verres

## 1.2 Matières premières

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





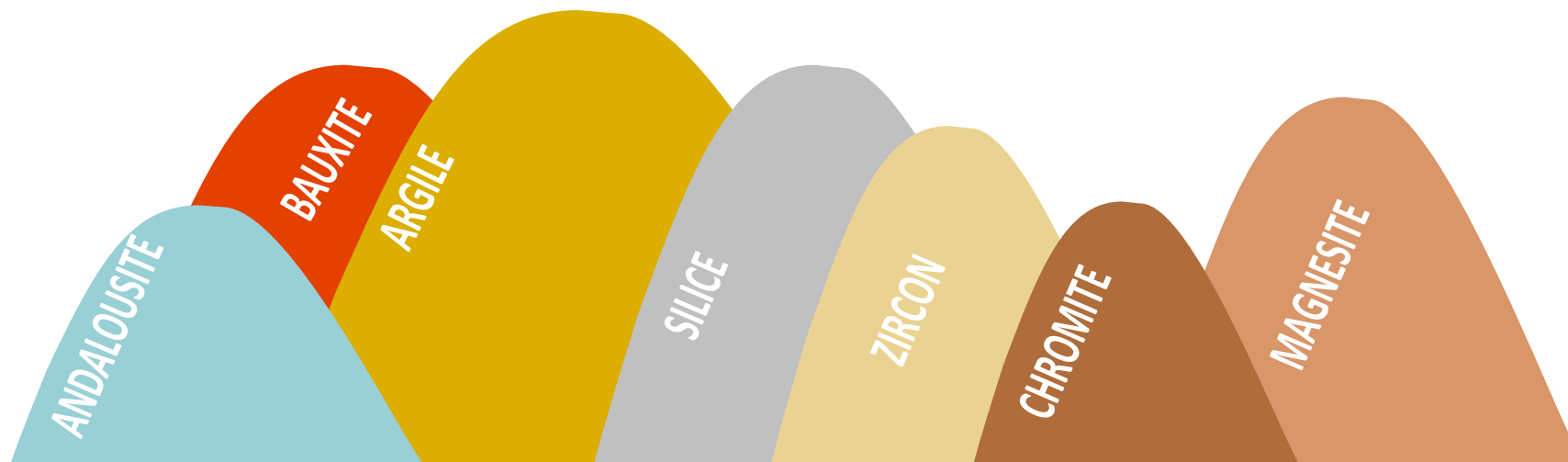




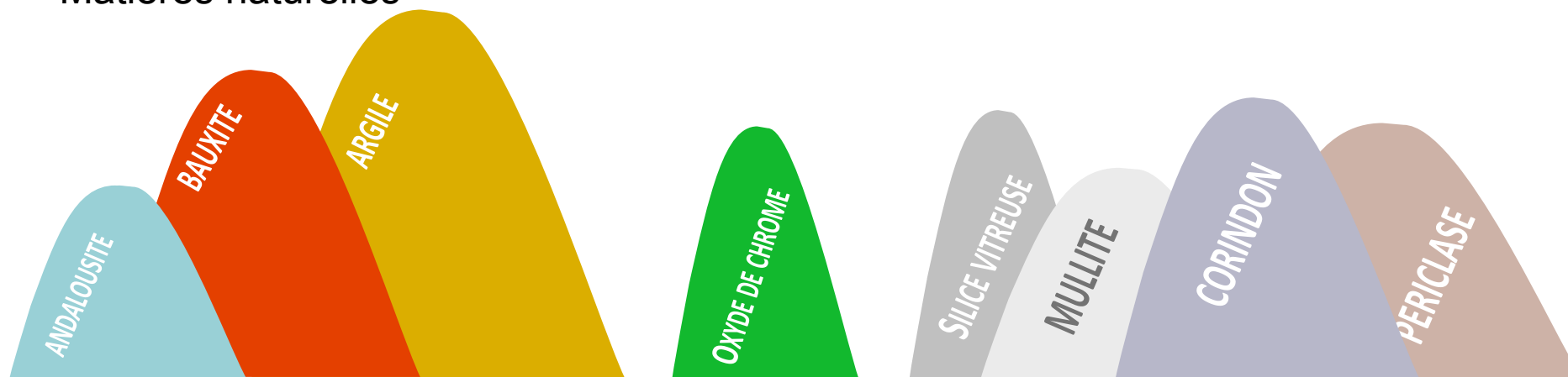




# Les grandes familles de matières



Matières naturelles



Matières naturelles calcinées

Chimiques

Artificielles (dont fondues)

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Réfractaires et Verres

## 1.3 Principaux types de réfractaires

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





► **Non FAÇONNÉS**

- livrés en vrac à mettre en œuvre sur place

► **FAÇONNÉS**

- réalisés sur plans avec des formes complexes et tolérances dimensionnelles strictes



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

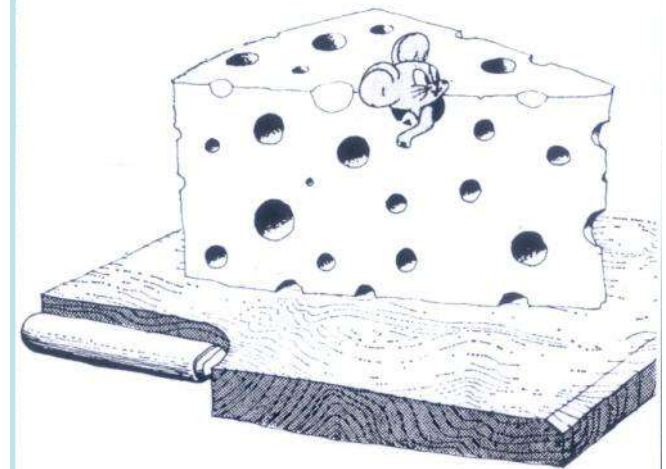
## ➡ ISOLANTS

- dès lors que la porosité est  $> 50\%$

## ➡ DENSES

- dès lors que la porosité est  $< 50\%$ 
  - ▶ En réalité  $< 20\%$ 
    - ★ Et même entre 2 et 10% pour le contact verre

## APPARENT POROSITY



*"The ratio of the volume of the open pores of a material to its bulk volume, expressed as a percentage."*  
British Standard 3446

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Réfractaires et Verres

## 1. 4 Les grands procédés de mise en forme

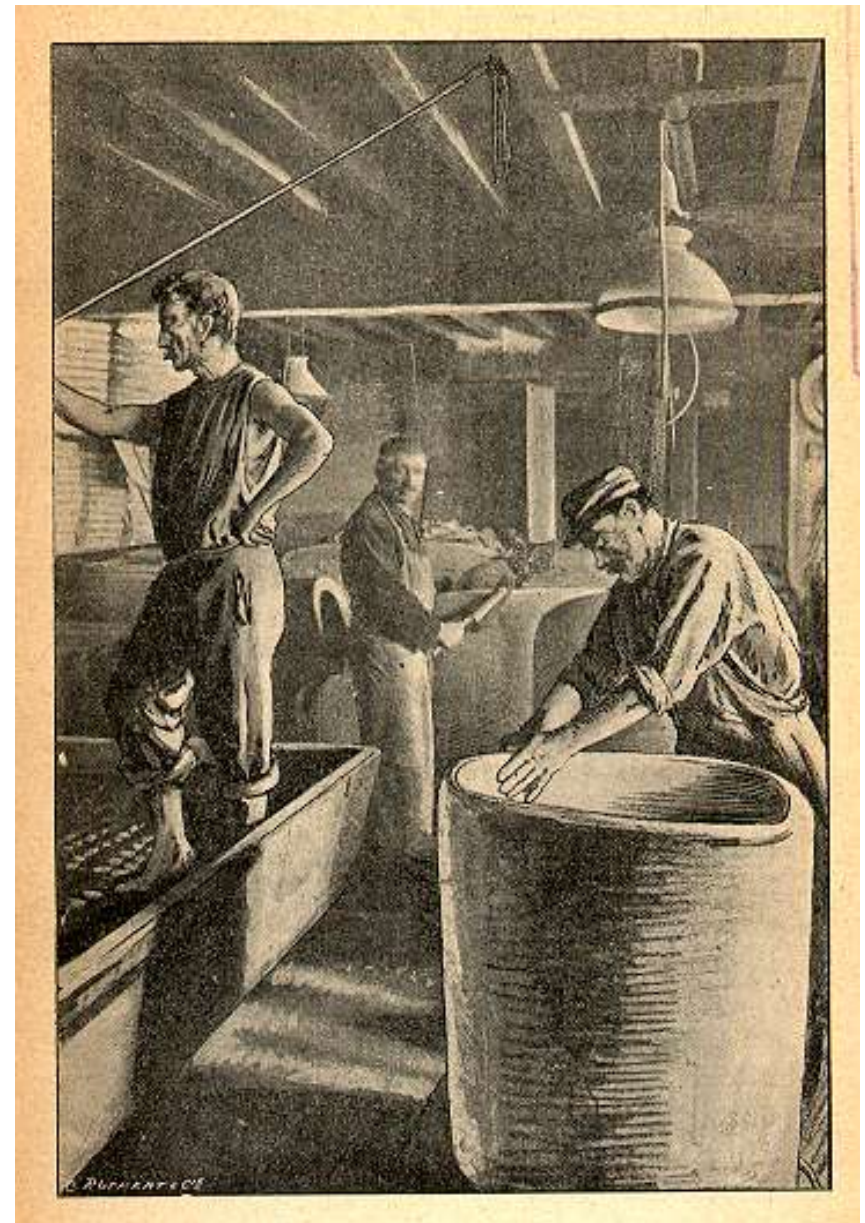
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# A la main, puis au marteau pneumatique

- Le verrier aime maîtriser *'son contact verre'*.



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

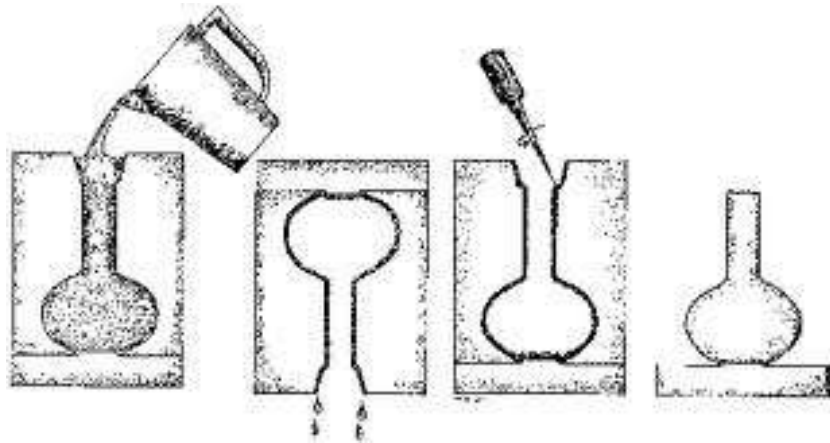


  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Coulée en barbotine (slip-casting)

Très adaptée aux formes complexes creuses.



Egalement utilisée pour des pièces denses à très fine texture.



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# Pressage uniaxe (simple, percussion, vibration) (manuel ou automatique)



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Pressage isostatique

- La poudre est mise dans une enveloppe de caoutchouc
- Placées dans une cage perforée en acier
- Immergée dans l'huile...



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Electrofusion



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE











# Vibro-coulage



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.







Mélanges à faible teneur en ciment est faible teneur en eau

Moules en plâtre, bois ou PVC.

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Cuisson

- Fours tunnels
- Fours intermittents

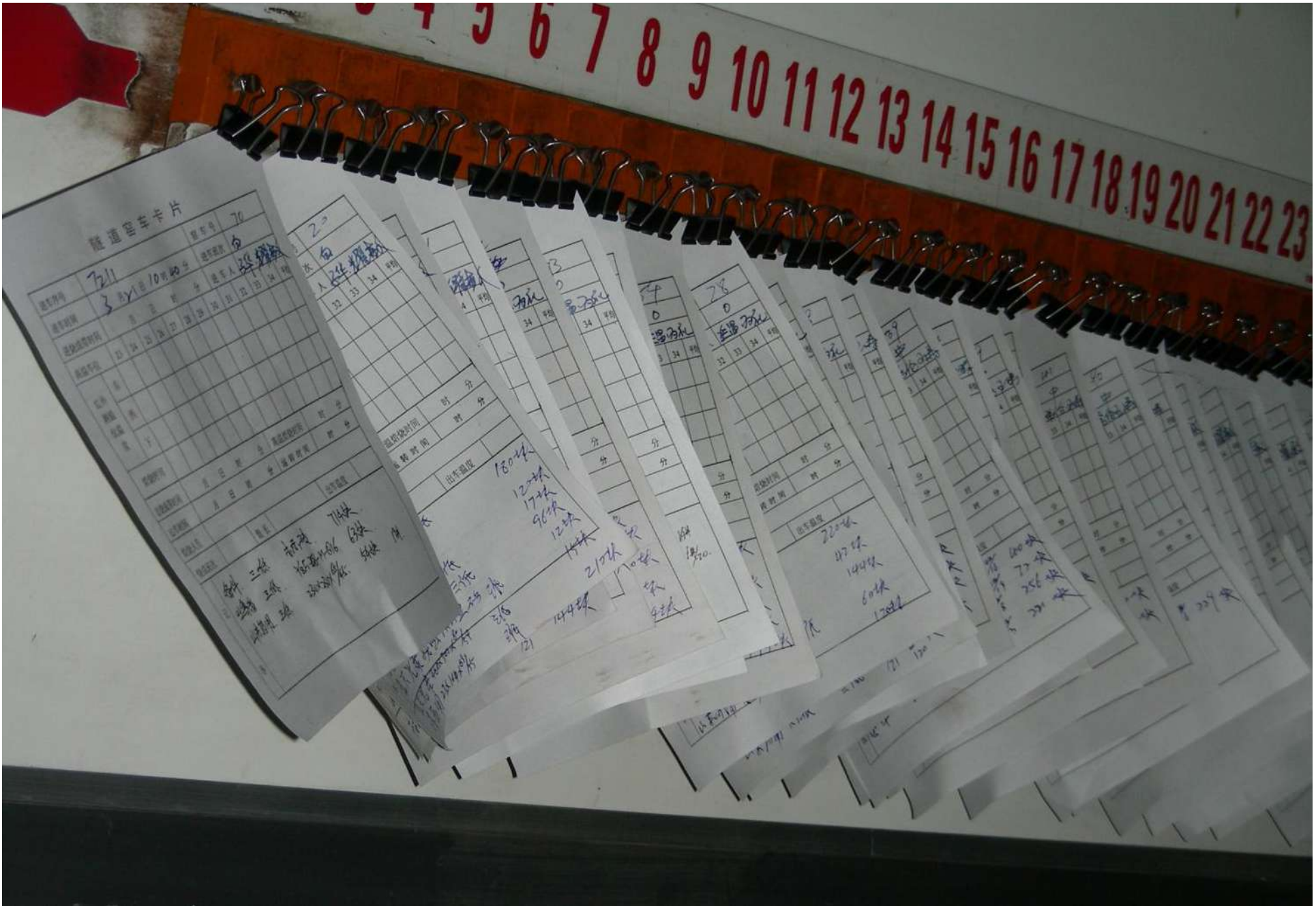
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.









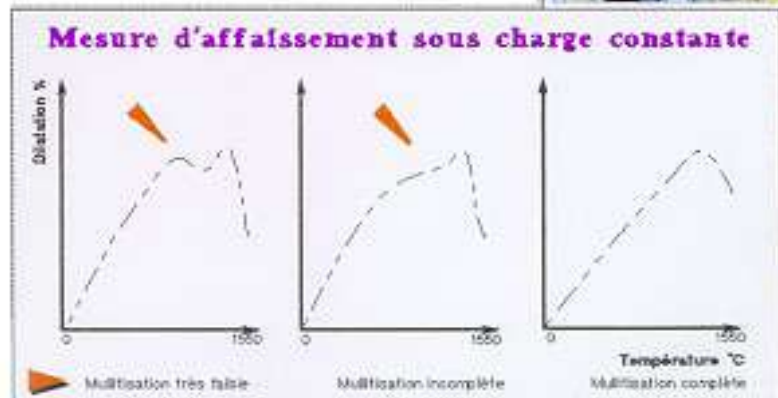
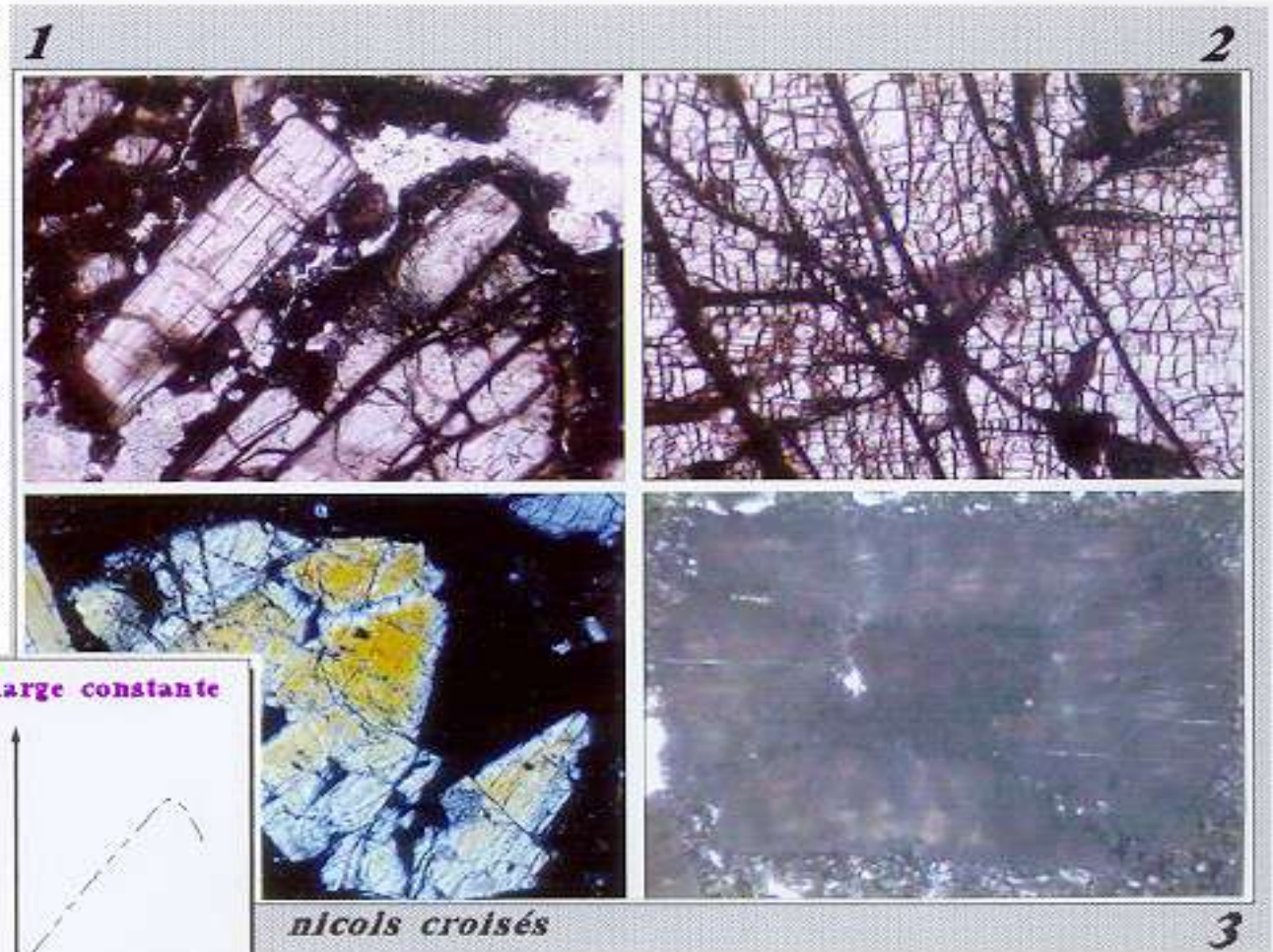








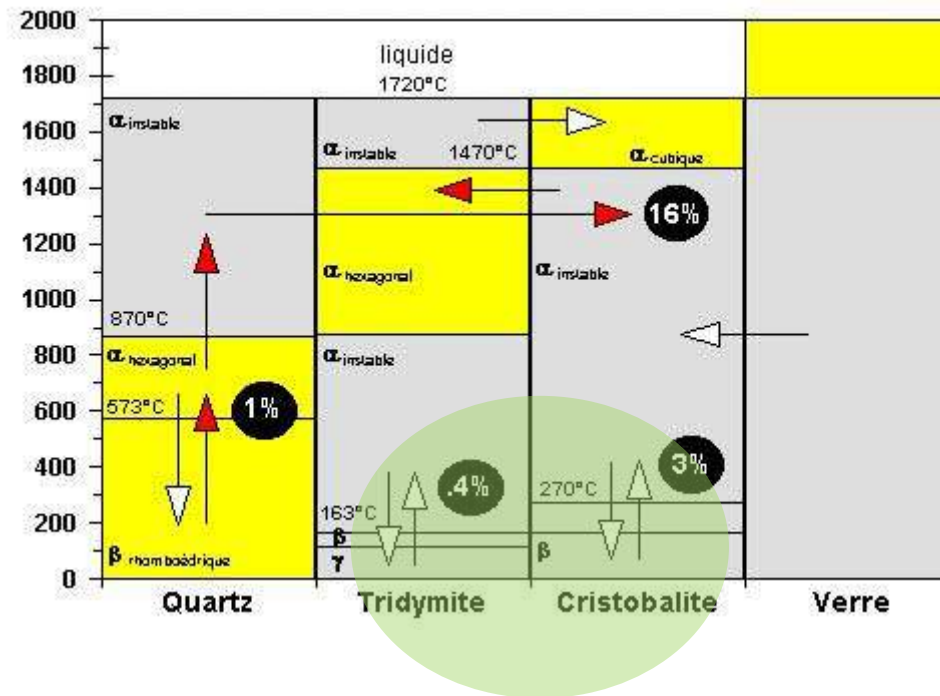
# La mullitisation – secret de la réussite!



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Les transformations de SiO<sub>2</sub> en fonction de la température à pression ambiante



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# RE-cuisson



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.









# Façonnage

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





# Présentation

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.















CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Réfractaires et Verres

## 1. 5 Quelques chiffres

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





- **La verrerie utilise 10% de la production mondiale de réfractaires.**
- **Le coût moyen des réfractaires est de 1,5€/kg avec de fortes disparités, de 1 à 20x**
- **Un four de bouteillerie de 144m<sup>2</sup> consomme 2800t**
- **Un four verre plat 800m<sup>2</sup> consomme 10000t**
- **Les régénérateurs représentent 50% de la masse de réfractaire.**
- **La cuve de fusion, représente l'essentiel du coût.**


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Réfractaires et Verres

## 2. Une page d'histoire

# Performance *talks*



**1732 vs. 1932**  
In 200 years the Pot Furnace  
hasn't changed so much,  
but POTS surely have!

# Buckeye Pots

A LACLEDE-CHRISTY PRODUCT

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# DEBUT

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



**Au début la question des réfractaires ne se posait pas vraiment...**

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





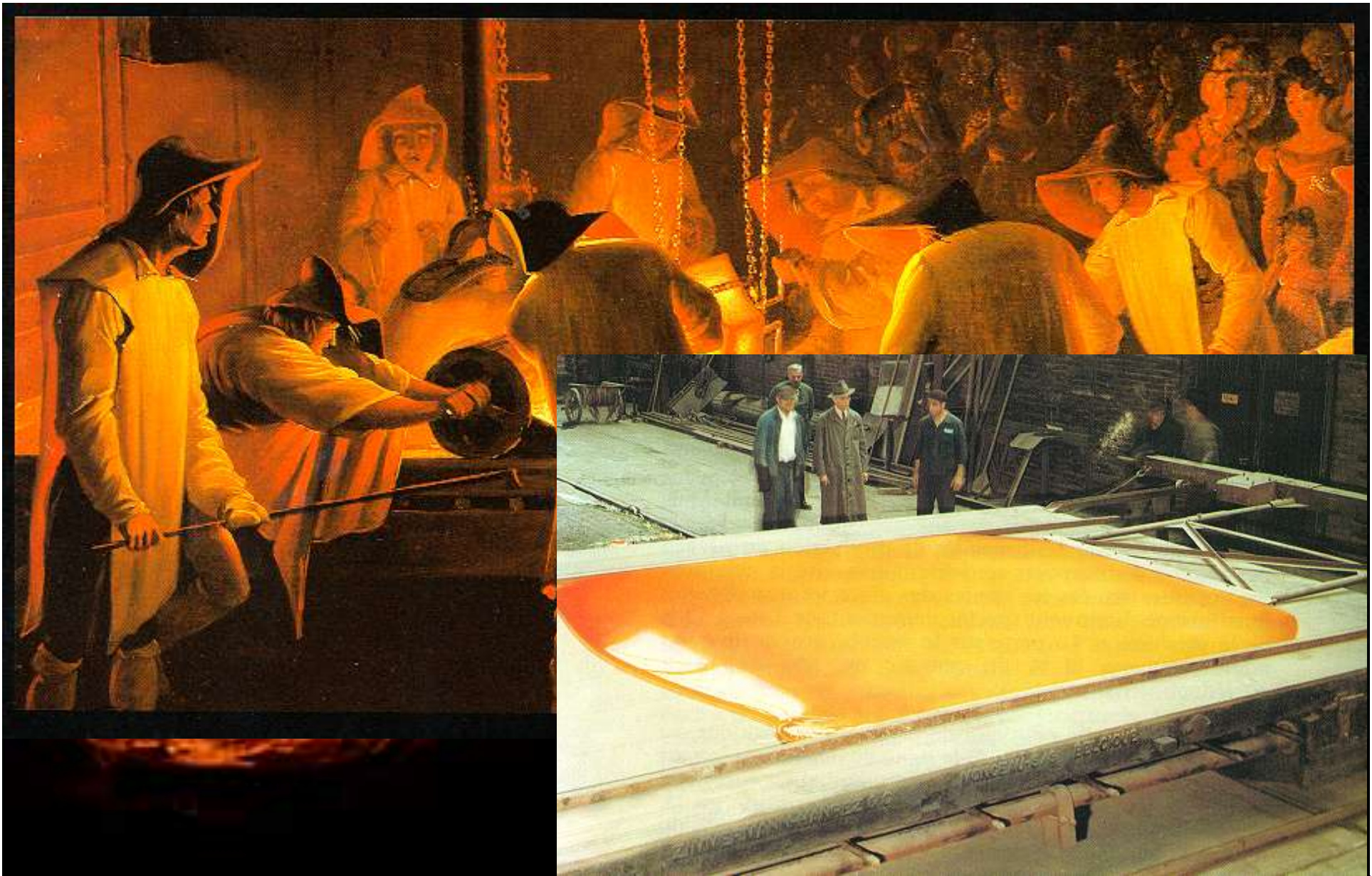
Et puis certains ont commencé à réfléchir et les choses commencèrent à se compliquer car ils voulurent rapidement maîtriser la situation!

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





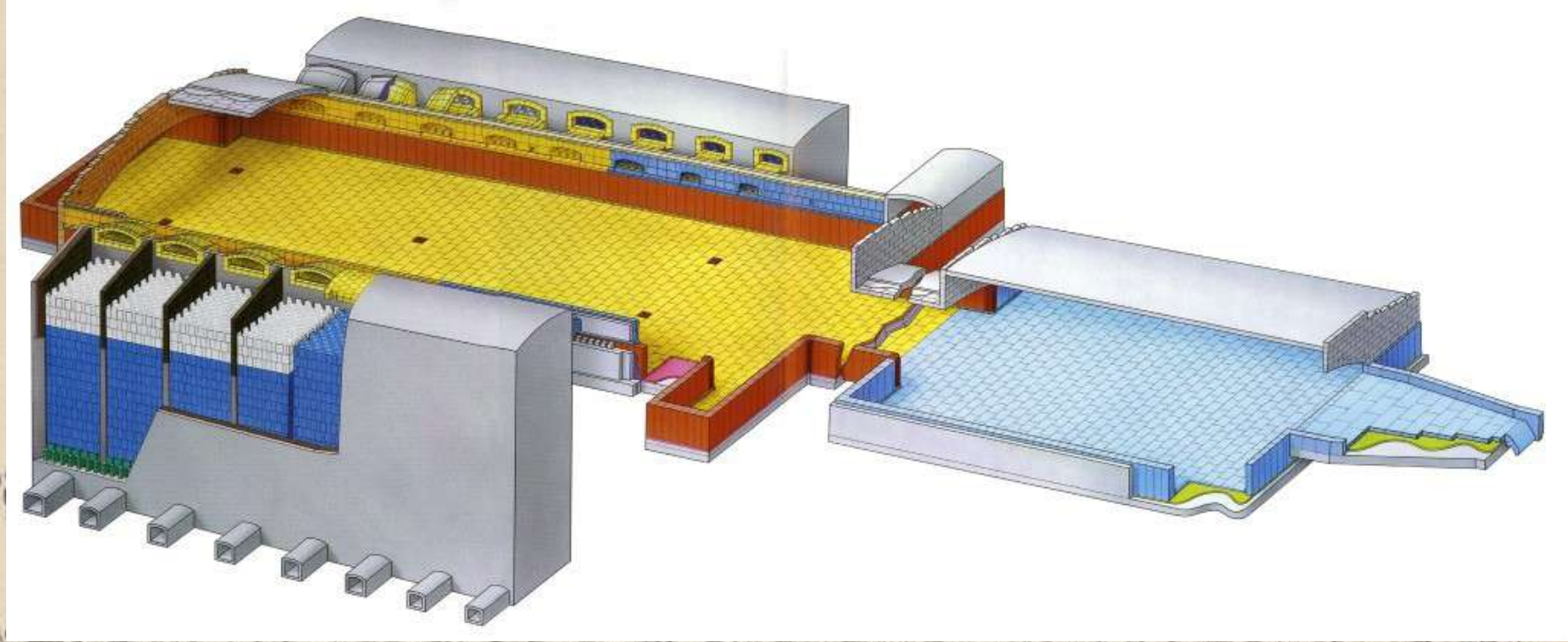
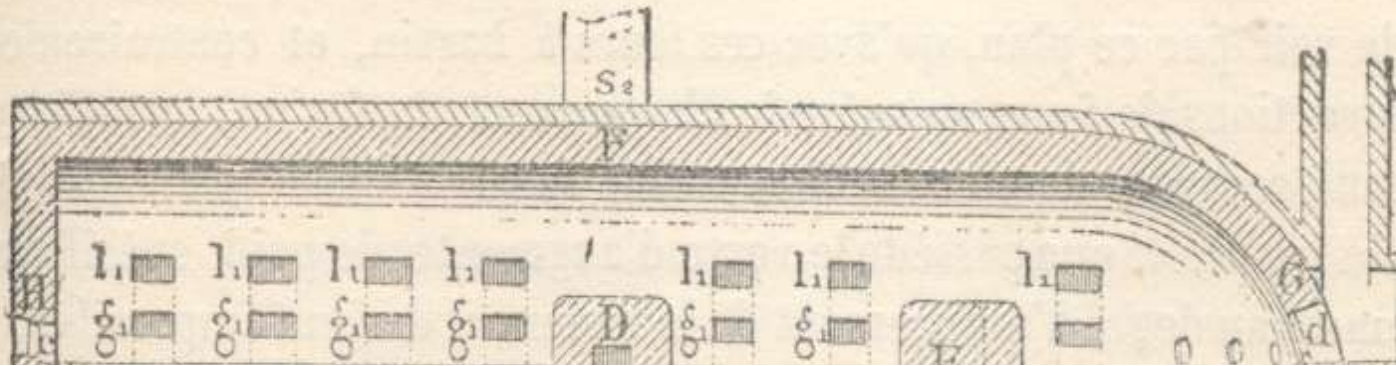


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





A BROISE & COURTIER, PARIS.

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Les progrès des matériaux réfractaires ont suivi trois principales étapes:

- ✓ Le besoin de fondre à des températures toujours plus élevées
  - ✓ 1300°C en 1920
  - ✓ 1600°C en 1980, puis cet objectif atteint,
- ✓ Réduire la corrosion des revêtements,
- ✓ Et finalement se préoccuper d'économiser de l'énergie.



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE




- Éviter la présence d'inclusions dans le produit fini,
- Éviter de modifier les propriétés du verre (surtout la couleur),
- Éviter la fracture des blocs soumis à des contraintes thermiques
- Trouver la meilleure combinaison de matériaux pour assurer une usure la plus régulière possible pendant une campagne de fusion.

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



- Avant le 19ème, les verres étaient élaborés et affinés dans des pots taillés directement dans des *“matériaux adaptés”* ou fabriqués à la mains avec des argiles.
- Ces pots étaient ensuite simplement chauffés dans enceintes faites de *“roches naturellement résistantes au feu”*.

**Performance talks**



**1732 vs. 1932**  
In 200 years the Pot Furnace  
hasn't changed so much,  
but POTS surely have!

**Buckeye Pots**  
A LACLEDE-CHRISTY PRODUCT

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# 1822

- ▶ Young introduit les briques de silice (Sable de Dinas South Wales)  
*“Made from “quartz” rocks with lime binder silica refractory proved to be very efficient for the upper structure, even today, thanks to specific properties”*

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

Avant la première guerre mondiale, l'Allemagne était la source d'argile pour la fabrication des réfractaires de verrerie.

~ 1914

Quand les approvisionnements cessèrent brusquement l'industrie américaine du verre se retrouva en pleine crise.

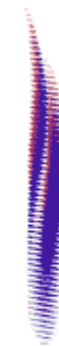
CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



Une conséquence très importante fut la décision de Corning de s'intéresser à la fabrication des réfractaires.



**CORNING**  
Discovering Beyond Imagination

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# 1922

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Quand un verrier prend les choses en main... ... naissance des électrofondus.



Harrison Hood en charge de l'analyse des inclusions dans le verre chez Corning remarqua que des cristaux de **mullite** étaient souvent visibles et bien formés dans le verre.

L'idée lui vint d'en faire un matériau.

Mais comment faire?

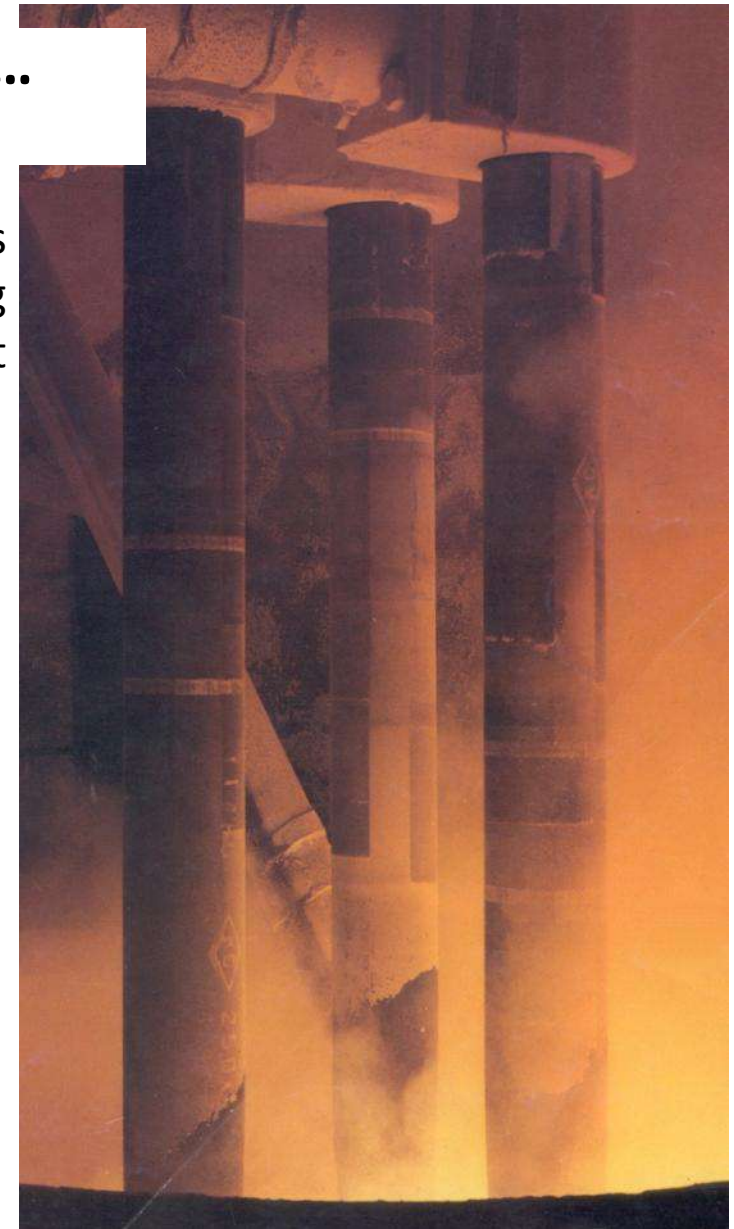
Gordon S. Fulcher suggéra d'élaborer la **mullite** par fusion des ingrédients.

Bonne idée! Mais quel récipient utiliser?

Aucun! Une boîte à eau et le mélange non fondu feront l'affaire...

**1922** Le premier block électrofondu est coulé chez Corning.

**1923** Le premier essai permet d'estimer une durée de campagne de fusion triplée!



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

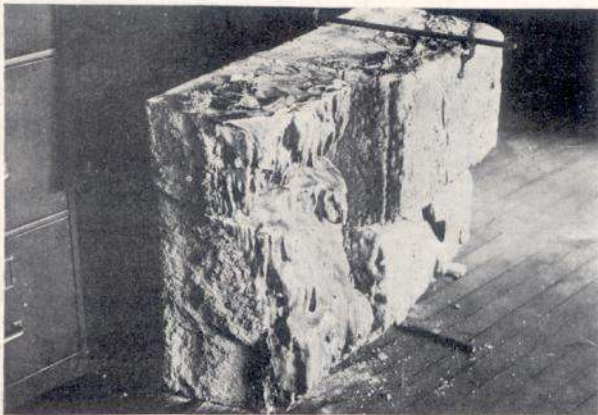
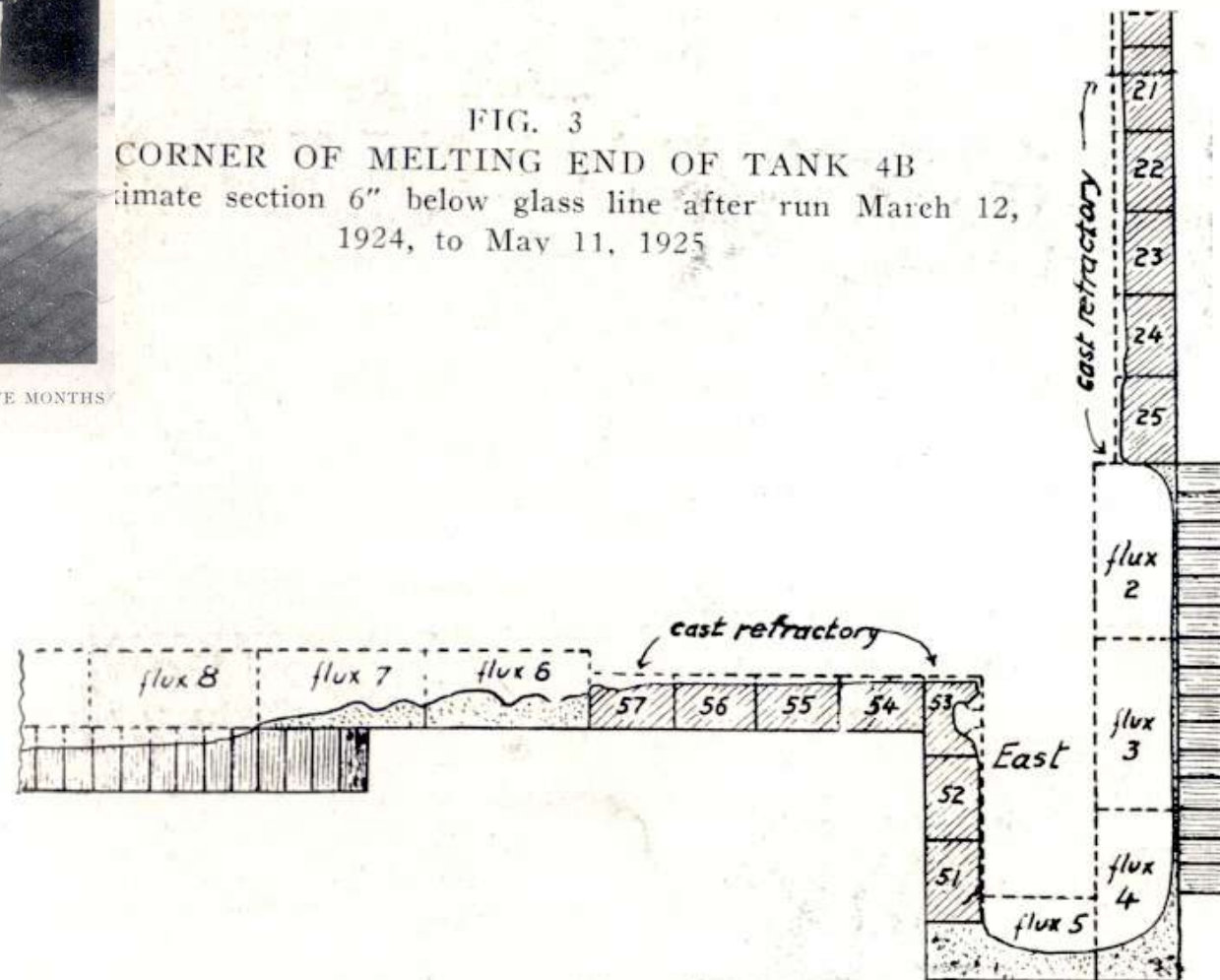


FIG. 2. CAST BLOCK AND FLUX BLOCKS AFTER FIVE MONTHS RUN IN TANK 1C

FIG. 3  
CORNER OF MELTING END OF TANK 4B  
estimate section 6" below glass line after run March 12,  
1924, to May 11, 1925



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





## Passage de la mullite à l'AZS (alumine-zircone-silice)



*“... Applied to the industry of glass, this product presented sufficiently extraordinary properties so that the users could, and in considerable proportions, simultaneously to increase the production and the lifetime of their furnaces...”*

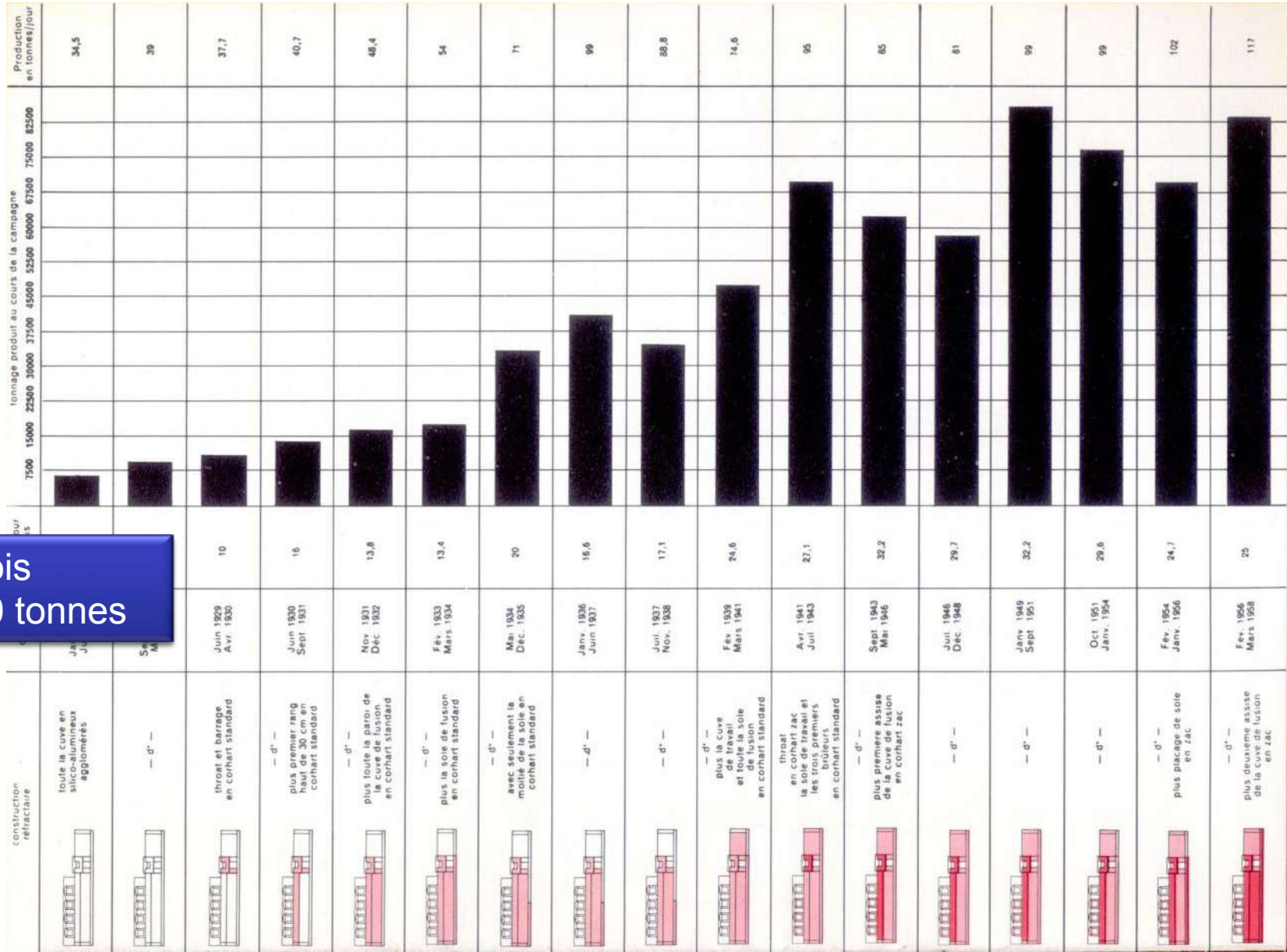
from a commercial brochure.

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

7 mois  
7500 tonnes



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



## Naissance d'un best-seller...

- Vers 1960-1962 Electro-Réfractaire (SEPR) fait faire une avancée majeure aux matériaux électrofondus en développant la technologie d'oxydation.
- Le ZAC 1681 (premier nom commercial) sera à cette époque renommé ER 1681.
- Le taux de bulles formées au contact de ce produit étant très réduit, les réfractaires électrofondus peuvent commencer à être utilisés dans les zones sensibles (proche de la sortie du verre) affinage et canaux.
- C'était le début de l'ère moderne de la fusion du verre.



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Réfractaires et Verres

## 3. Mise en situation

cas d'un four pour verre sodocalcique

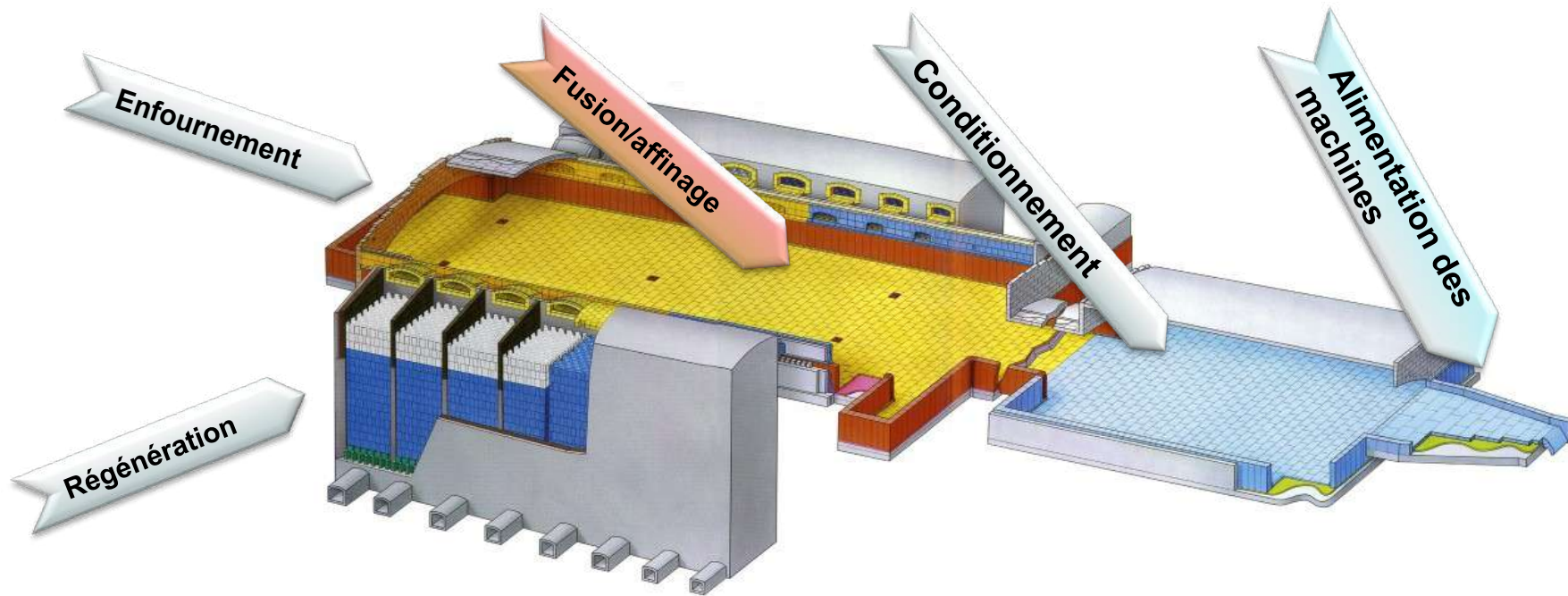
cas d'un four pour verre borosilicate calcique

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





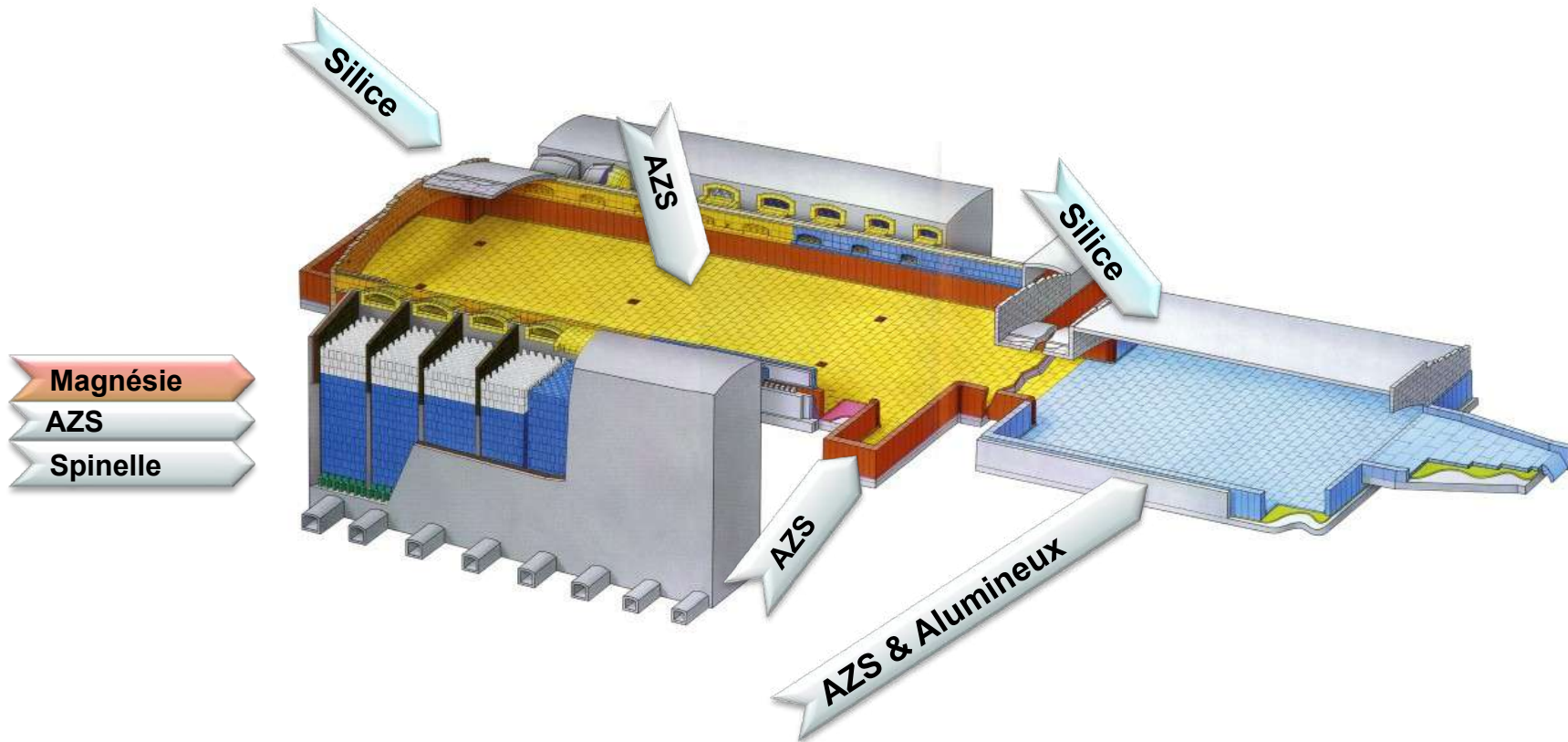
# Verre sodocalcique (90% de la production mondiale)



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Verre sodocalcique (90% de la production mondiale)



Tout autour dans les matériaux d'isolation

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.







Silice

AZS

Alumineux

Silice

AZS



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



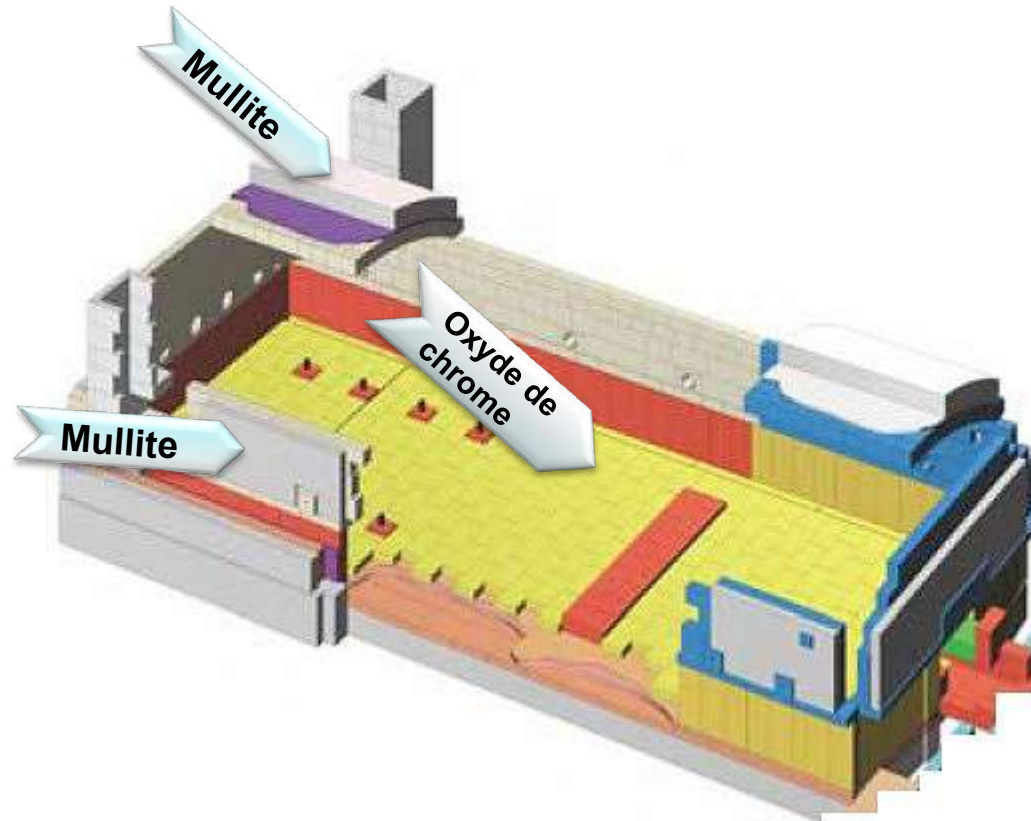


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Verre borosilicate calcique



Tout autour dans les matériaux d'isolation

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.







CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

**Isolation en  
silico-alumineux**



**Contact verre en  
oxyde de chrome**

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



**SAINT-GOBAIN**  
RECHERCHE



# Réfractaires et Verres

## 4. Transformations

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



# Avertissement!

- **Même si les images qui suivent peuvent impressionner, gardez en mémoire qu'un four de verre plat, aujourd'hui, peut fonctionner sans interruption pendant 15 à 18 ans et fondre environ 600-700t/j.**

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Les causes de dégradations

- **Fondre du verre!**
  
- **Envol de mélange vitrifiables**
- **Eléments plus ou moins volatils**
- **Condensations des espèces volatiles**
  
- **Les phases instables dans les matériaux**
  - **Phase vitreuse**
  - **Phases amorphes**
  
- **Les différences de dilatation entre les matériaux**
  - **Joints ouverts**
    - ▶ Pièges à condensations

CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



 SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE







CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

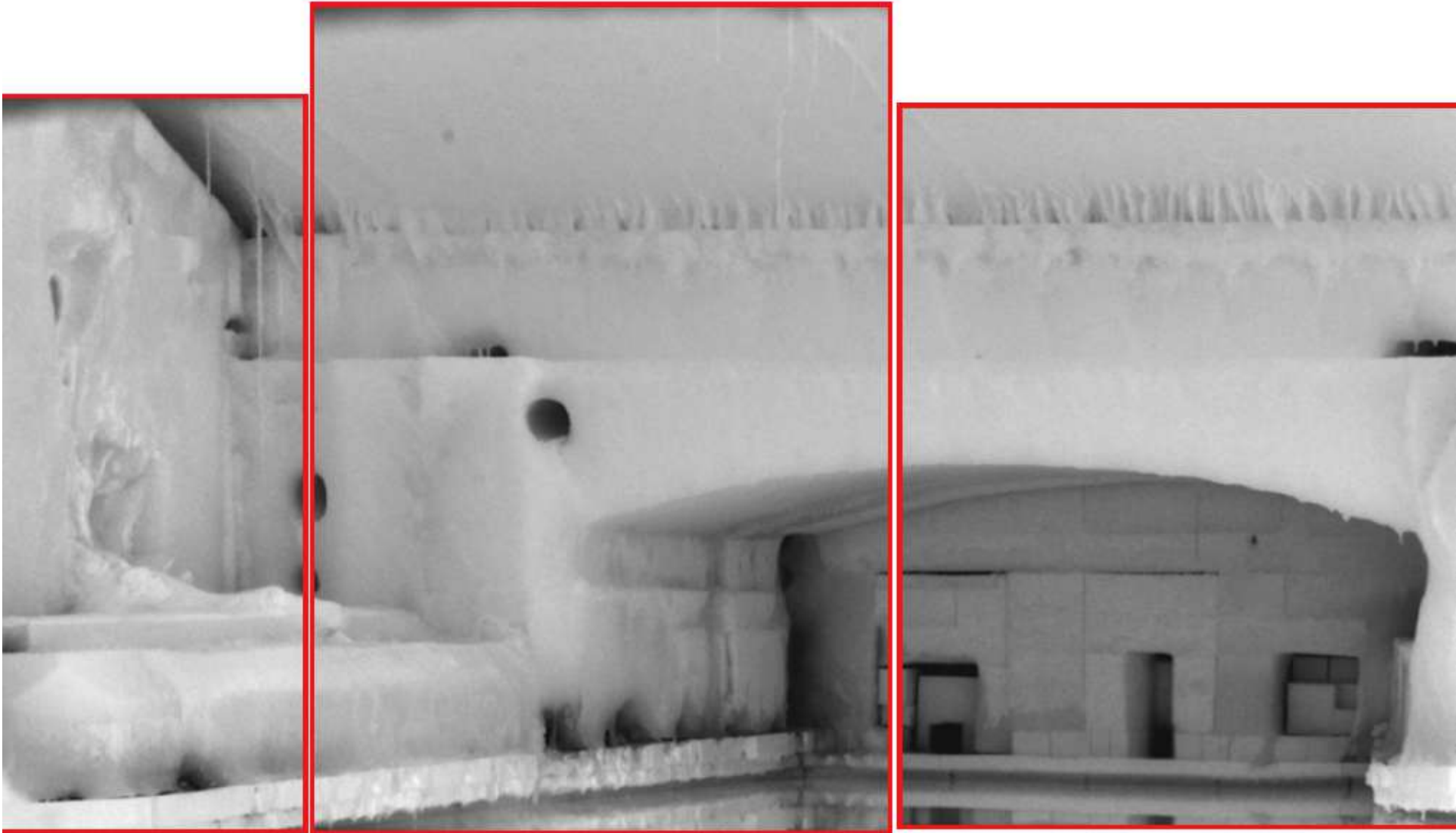


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE







CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



# Phases (Si-Al) et Na, Ca, K

► Toutes les phases silico-alumineuses réagissent avec:

- $\text{Na}_2\text{O}$  → néphéline

$\text{CaO}$  → anorthite

$\text{K}_2\text{O}$  → leucite



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Réaction avec $\text{Na}_2\text{O}$ : népélinisation

➤ Fluage

➤ Variations de volumes



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.

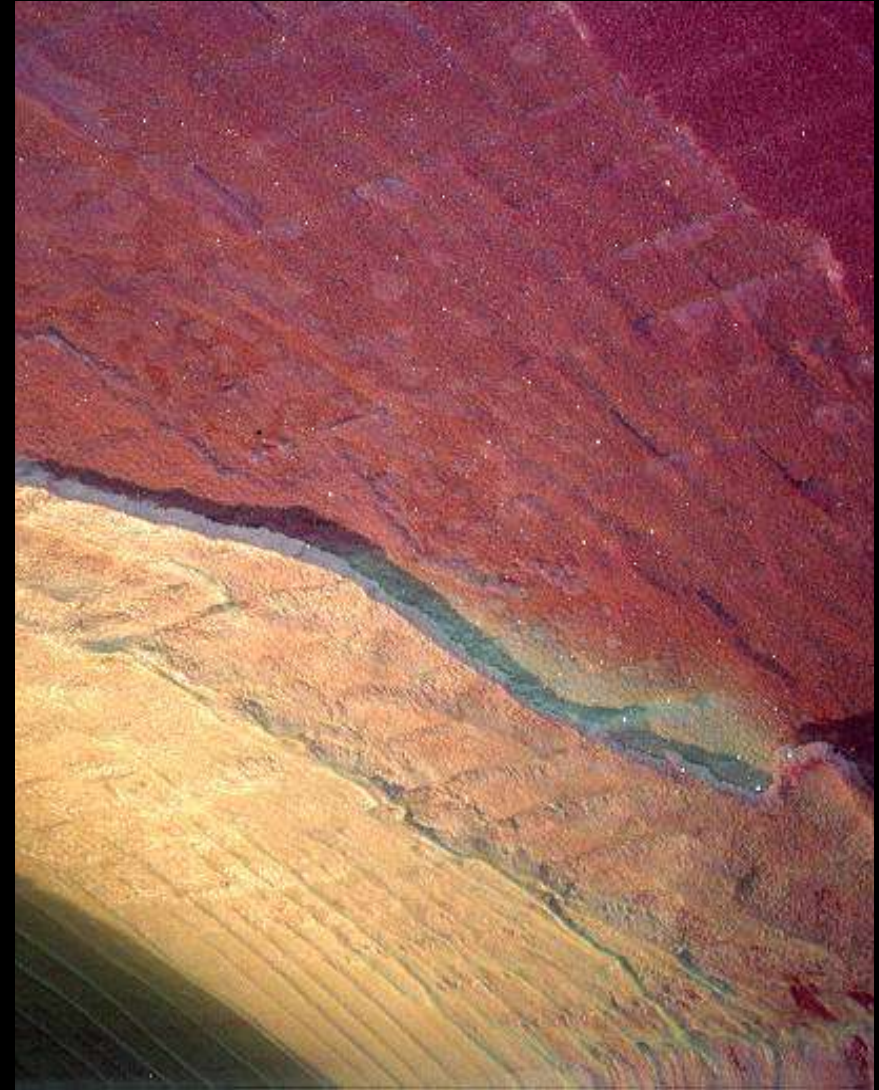


  
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE



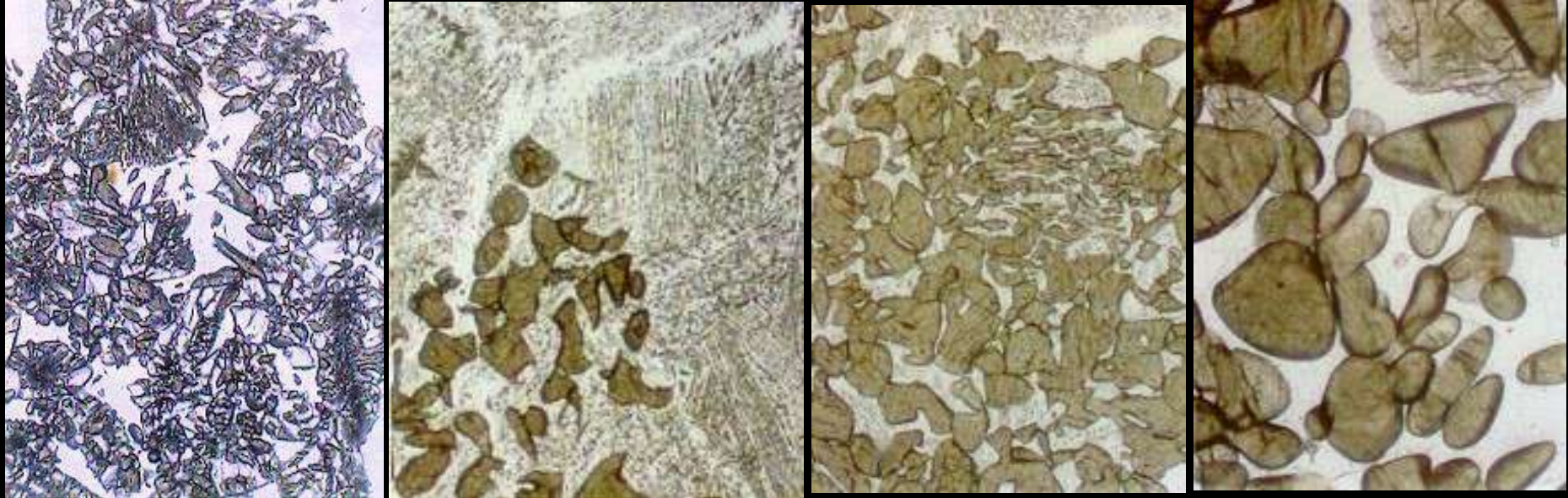
# Réaction avec CaO: formation d'anorthite

- Formation d'une couche mécaniquement fragile et sensible aux contraintes thermiques





# Densification des structures

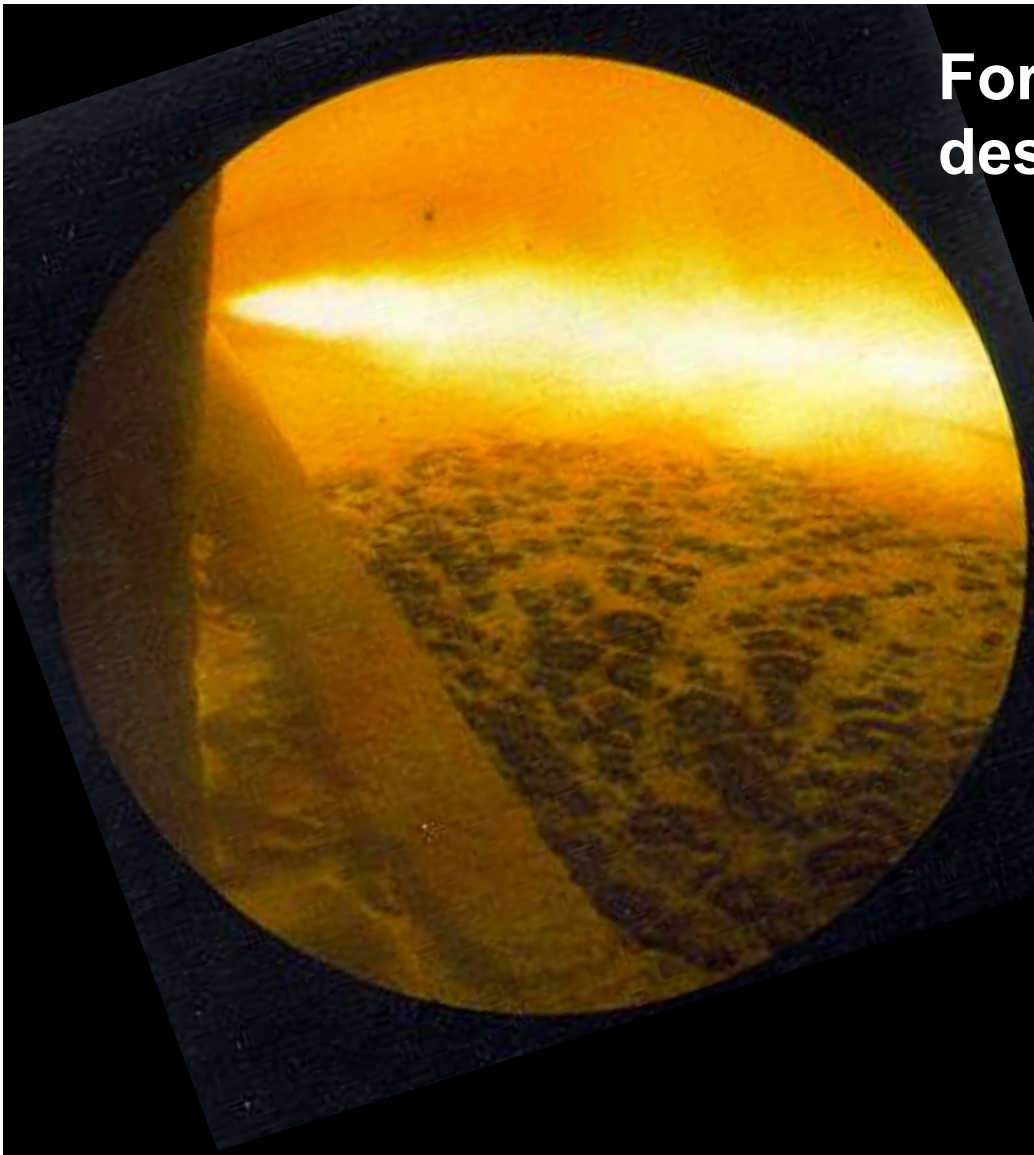


CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.





# Formation de liquide au dessus du verre



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE

# Corrosion au contact du verre

➡ Dissolution

➡ Changements de phases

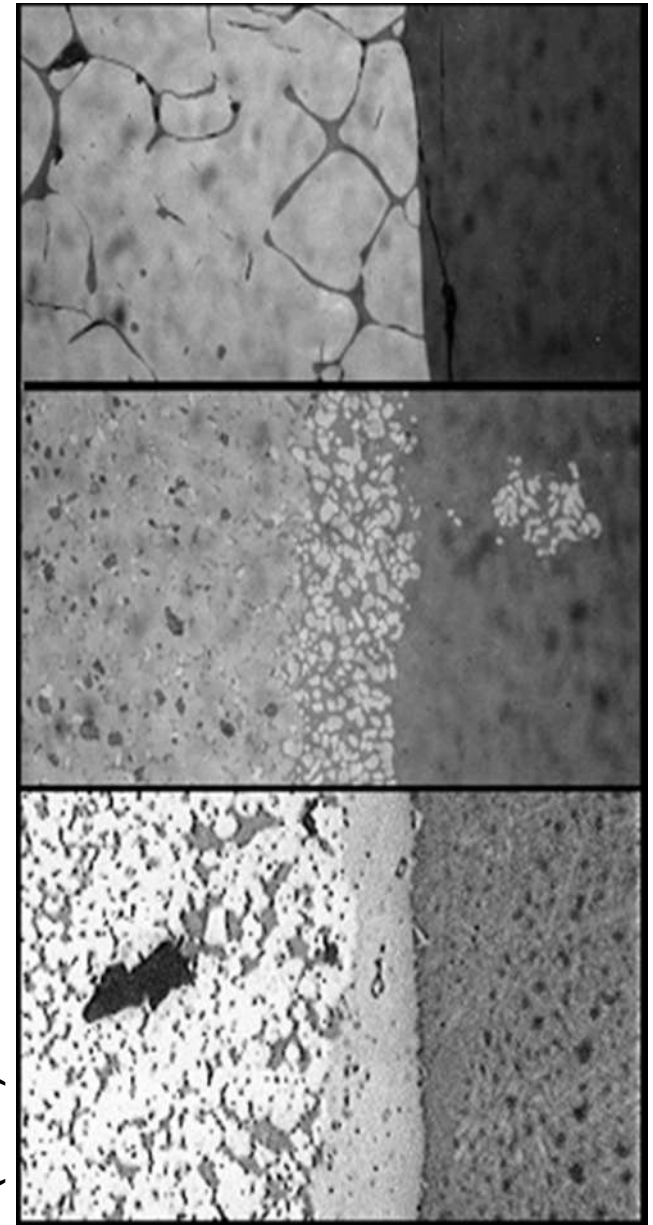
▶ Dissociation d'une phase existante

▶ Formation d'une nouvelle phase plus réfractaire

ZrO<sub>2</sub>

ZrSiO<sub>4</sub>

(Al-Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



CONFIDENTIAL - Disclosure or reproduction without prior written permission of Saint-Gobain Recherche is prohibited.



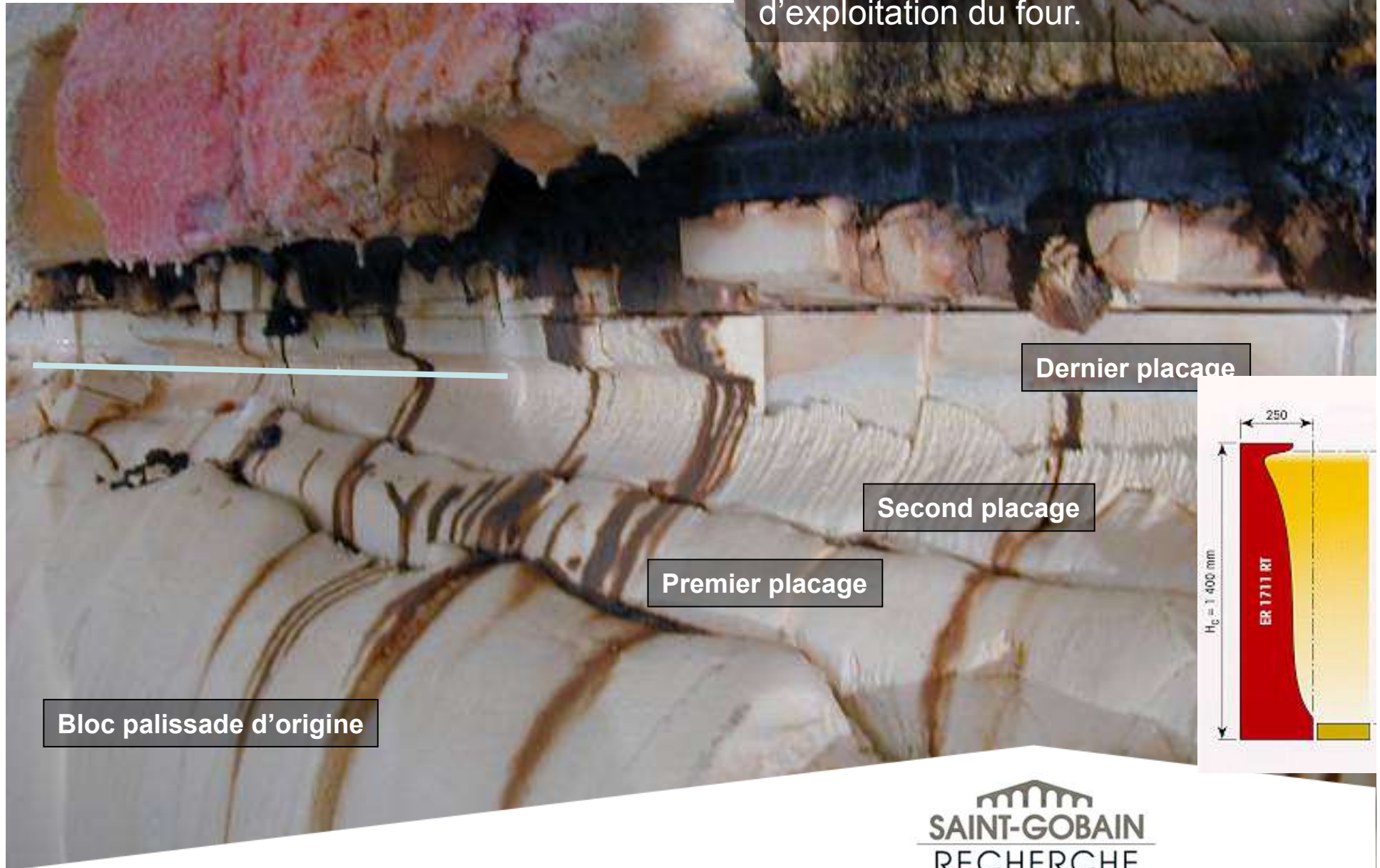
SAINT-GOBAIN  
RECHERCHE





# Les placages

Il s'agit de renforcer la ligne de flottaison pour prolonger la durée d'exploitation du four.





**Les courants de convection existent bien, ils laissent même une trace...**







## Zoom sur la gorge



**Merci pour votre attention**

