

# Разработка энергосберегающих материалов: ARTALITE® – новый легковесный кордиерит для производства кровельной черепицы

Dr. Andreas Sonntag;  
Monika Weber;  
Sandor Kiss;  
Zoltan Bonomi  
Imerys Kiln Furniture

Др. Андреас Зоннтаг; Моника Вебер; Шандор Кисс; Золтан Бономи фирма Imerys Kiln Furniture (ИКФ)

## Аннотация

Новый конструкционный керамический материал на основе кордиерита Aptalite [1, 2] со сниженной на 20 % удельной плотностью предназначен для сокращения потребления энергии при обжиге кровельной черепицы. Этот материал был специально разработан для Н-образных кассет и обладает всеми основными теплофизическими характеристиками, необходимыми для длительного срока службы. Новые свойства достигнуты изменением микроструктуры материала. И хотя его плотность была снижена, материал сохранил высокую механическую прочность, крипоустойчивость, теплопроводность и стойкость к тепловому удару в требуемом диапазоне. Кассеты из Aptalite произведены промышленной серией по традиционному методу шликерного литья и в настоящее время проходят испытания на различных производственных линиях по выпуску кровельной черепицы. После первых 6 месяцев испытаний кассеты из Aptalite не уступают обычным кассетам по своим эксплуатационным характеристикам.

## Введение

### Огнеприпас для обжига кровельной черепицы

Потребление энергии современного производства кровельной черепицы составляет порядка 223.000 - 297.000 кДж/т [3] и является весьма значимым фактором в формировании себестоимости продукции. Группа компаний

Imerys, наряду с огнеупорами, сама производит черепицу и поэтому как никто другой заинтересована в последовательной разработке новых подходов к проблеме снижения энергозатрат, причем, не только в денежном выражении, но и с учетом охраны окружающей среды и экологического равновесия. В этом смысле достигнутое значительное снижение веса огнеприпаса для обжига черепицы - один из наших вкладов сегодня в экологию.

В Европе для обжига кровельной черепицы в качестве огнеприпаса чаще всего используется Н-образные кассеты, тогда как в странах Южной Европы и Азии - U-образные кассеты. Для типового производства черепицы с годовой мощностью 21–28 млн. шт. требуется порядка 60–80 тыс. Н-кассет [3] при весовом соотношении черепица/Н-кассета, приблизительно, 1/1,5 [3]. Сокращение веса огнеприпаса на 10 % эквивалентно снижению потребления энергии на 2.5 %–5 %, что определяется типом используемых печей и режимом обжига. Это соответствует снижению энергопотребления на 631 x 10<sup>6</sup> - 841 x 10<sup>6</sup> кДж/год, что равно 522 - 697 т CO<sub>2</sub>/год на каждую печь [3].

### Огнеприпас на основе кордиерита для производства черепицы

"Рабочей лошадкой" среди огнеупоров для обжига кровельной черепицы являются материалы на основе кордиерита (см. таблицу 1). Эти материалы оптимально сбалансированы в отношении:

Плотность	г/см <sup>3</sup>	1.85
Влагопоглощение	%	14.66
Пористость	%	27.18
Прочность при изгибе (ППИ) 20°	МПа	19.49
Прочность при изгибе (ППИ) 1200 °С	МПа	10.8
Коэффициент теплового расширения (КТР) при - 1200°С	10 <sup>-6</sup> /К	2.10

Таб. 1 Физические свойства керамического материала на основе кордиерита для производства кровельной черепицы (Aptakorit ZSA)

- теплофизических свойств;
- срока службы;
- влияния на себестоимость продукции.

Их отличительная черта - выдающаяся устойчивость к тепловому удару вследствие чрезвычайно низкого коэффициента теплового расширения, что предопределяет применение материалов из кордиерита в качестве огнеприпаса для высоких термоциклических нагрузок.

Относительно низкий предел прочности при изгибе и температура разложения кордиерита (ок. 1420 °С) ограничивают применение материала по параметрам механических нагрузок и максимальных температур, соответственно. С одной стороны - температура обжига черепицы находится в пределах температурного диапазона применения кордиерита, т.е. не требуется повышения прочности Н-кассет выше той, что они имеют сейчас. С другой стороны, остается слишком мало возможностей для дальнейшего снижения энергопотребления.

Свойства	Един.	Стандартный	A1	A2	A3	A7	Apalite A 13	A 20
Водопоглощение	%	14.6	18.9	21.6	26.7	23.2	25.6	28.6
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1.89	1.74	1.65	1.52	1.46	1.51	1.47
Пористость	%	26.9	32.8	35.5	40.5	34.0	38.9	42.4
Предел прочности при изгибе (ППИ)	МПа	24	19.7	19.3	18.7	13.4	20.9	20.6
Стойкость к тепловому удару (СТУ)	сек.	100–120	133	129	124	144	173	119
Крипоустойчивость (КРУ)	мм	3.20	3.56	4.85	5.79	2.84	3.66	3.94
Снижение веса	%	---	7.9	12.8	19.9	22.8	20.1	22.2

Tab. 2 Physical Properties of test series for light weight cordierite

является, главным образом, снижение удельной теплопроводности. Для этого в производстве грубой керамики обычно используют органические добавки, выгорающие в течение процесса обжига. Их, как правило, щелочные остатки в конечном продукте приемлемы для использования изделия по назначению. В производстве огнеупоров широко применяются

полые микросферы (ценосферы) [5], добавляемые в керамическую смесь для прессования [6] или для монолита на основе цемента [7] или фосфатов [8]. Известны последние разработки легковесных материалов из кордиерита со сниженной до 1,1 г/см<sup>3</sup> плотностью, а потому со значительно сниженным пределом прочности при изгибе, из-за чего

применение таких материалов в качестве огнеприпаса рекомендуется только при очень низких механических нагрузках [9]. Исначальное назначение огнеприпаса – передача тепла, например, фаянсу в процессе обжига, также, скорее всего, значительно снижена. Теплоизолирующие материалы не должны иметь прямой контакт с обжигаемыми изделиями, их назначение - футеровка печных вагонеток и т.п.

Главное для всех этих материалов – достижение высоких теплоизоляционных параметров. Механические свойства имеют меньшее значение. Большее значение имеет объявленное снижение предела прочности при изгибе (ППИ). С другой стороны, для систем конструкционного огнеприпаса обычно применяется высококачественная керамика на основе карбида кремния - инфильтрованного (SiSiC), рекристаллизованного (RSiC), на нитридной связке (NSiC) или спеченного (SSiC), что позволяет значительно снизить вес изделий, благодаря несколько более высокой механической прочности материалов и возможности уменьшить размеры нагруженных сечений конструктивных элементов [10].

Тем не менее, подход к решению проблемы энергосбережения путем снижения плотности конструктивной керамики из кордиерита без сомнения является новаторским и еще не получил широкого освещения в СМИ.

## Направление разработки

Ключевые свойства кордиеритной керамики определяются матрицей материала. Правильно выстроенное соотношение механической прочности, высокой крипоустойчивости и стойкости к тепловому удару является решающим для долговечности Н-кассет в типичных условиях термоциклического нагружения. Кроме того, ограничено увеличение пористости огнеприпаса, непосредственно контактирующего с обжигаемым изделием, так как теплопередача к изделию является существенным фактором процесса, т.е. теплоизолятор по определению не может быть хорошим печным припасом.

Крупнозернистые наполнители, вводимые в матрицу кордиерита, существенно влияют на стой-

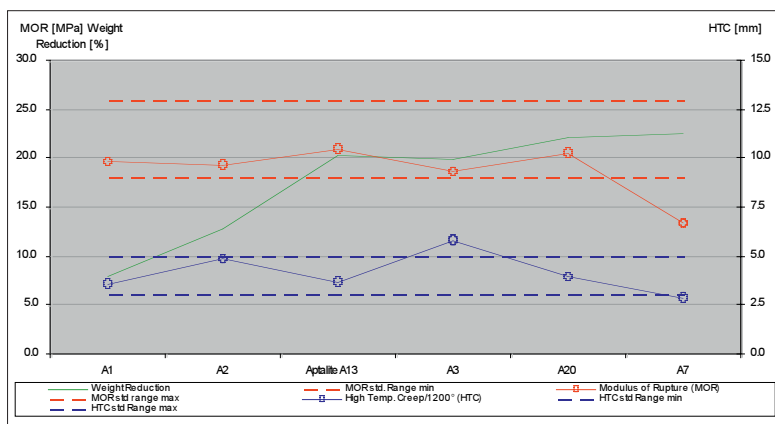


Фото 3 Снижение веса, прочность при изгибе и крипоустойчивость кордиеритного монолита

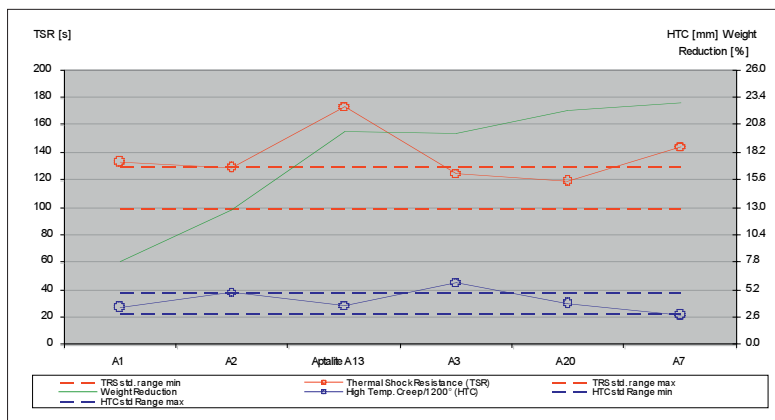


Фото 4 Снижение веса, стойкость к тепловому удару и крипоустойчивость кордиеритного монолита

кость конечного изделия к тепловому удару; таким образом, применимы основные принципы формирования микроструктуры огнеупоров.

Что касается шликерного литья, то простой ввод в керамический шликер органических и/или неорганических добавок с низкой плотностью обычно приводит к расслоению шликера и, следовательно, к неоднородности материала. А это для конструктивных изделий неприемлемо.

Поэтому основные усилия были направлены на:

- разработку новой микроструктуры кордиерита, обладающей высокой долговечностью в заданных параметрах и позволяющей снизить общий вес на 20 %;

- адаптацию новой композиции материала к промышленному крупносерийному производству.

В начале разработки новой микроструктуры всесторонне изучаются функции ее отдельных элементов, их взаимодействие, а также комплекс *in situ* реакций. После этого возможно разграничение элементов микроструктуры на активные и пассивные. Дальнейшим логическим шагом является ввод химически и минералогически совместимых пассивных компонентов, имеющих более низкий вес. Таким путем было подробно исследовано и предложено для использования в качестве пассивных элементов микроструктуры керамических микросфер на основе чистого муллита.

## Методы испытаний

ППИ измерялся на образцах размером 290 x 20 x 10 мм в 3 точках с отстоянием 120 мм на приборе

для определения прочности при изгибе Metefem Bending Tester XP-01; тип МН-1 / AS 102.

Устойчивость к тепловому удару испытывалась на образцах размером 290 x 130 x 10 мм.

Образцы размещались в горизонтальном положении на расстоянии 95 мм над открытым пламенем обычной пилотной горелки. Температура пламени 940 °С контролировалась никель-хромовой (Ni/Cr-Ni) термопарой. Регистрировалось время (в секундах) до образования видимых трещин или разрушения образца.

Крипоустойчивость испытывалась на образцах размером 290 x 25 x 10 мм.

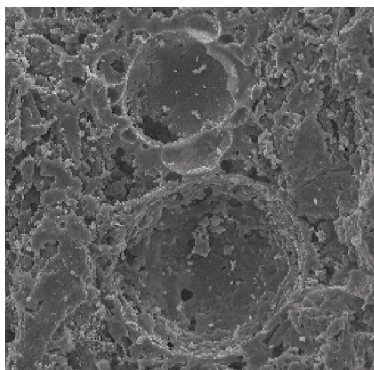
Образцы устанавливались на 2 опоры с осевым расстоянием 250 мм и нагружались весом, соответствующим напряжению 0,5 МПа. Затем образцы подвергались воздействию пламени при 1200 °С в течение 10 часов, и фиксировалась их деформация.

## Результаты

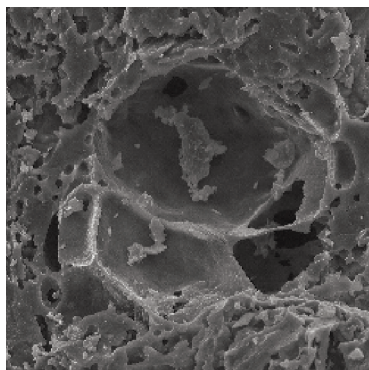
Включение керамических микросфер, как пассивных компонентов, в процесс шликерного литья было успешно реализовано и привело к снижению плотности в заданных границах. Не углубляясь в детали разработки материала и процесса литья, можно констатировать, что в конечном результате мы имеем целый ряд материалов с новым составом и свойствами (см. таблицу 2, рис. 2, рис. 3).

Графики на рис. 2-3 подчеркивают тот факт, что снижение веса изделий в опытных сериях не имеет линейных корреляционных связей с изменением их физических свойств. Модификация физических характеристик –

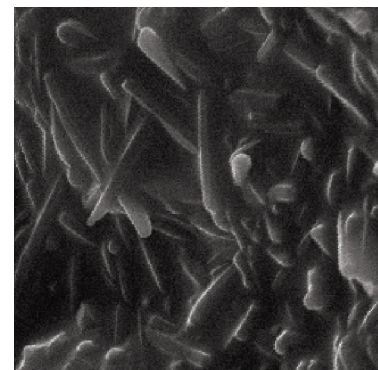
это результат корректировки матрицы кордиерита, имеющей следствием относительно малое снижение ППИ и лишь незначительное увеличение КРУ, особенно – в серии А13. Здесь необходимо подчеркнуть, что отображенный разбег параметров был получен на промышленных испытаниях. Из всех опытных серий изделий свойства Aptalite А13 представляют собой оптимальное соотношение снижения веса, ППИ, СТУ, КРУ и низких средних отклонений. Снижение общего веса на 20 % достигнуто при умеренном влиянии на основные физико-механические свойства. Реализована достаточно высокая прочность при изгибе и крипоустойчивость в пределах заданного диапазона. Положительный эффект наблюдается в увеличении стойкости к тепловому удару, то есть микроструктура может легче справиться с тепловым напряжением, чем стандартный материал. Поэтому ожидается, что в условиях термоциклических нагрузок производства срок службы Aptalite А13 будет, по крайней мере, сопоставим с долговечностью стандартного материала. Любое снижение веса, выходящее за обозначенные границы, приводит к недопустимому снижению физико-механических характеристик, особенно, прочности при изгибе, что вызвало бы увеличение числа сколов вдоль опорных стенок Н-кассет. Кроме того, снижение веса кордиеритной керамики путем увеличения ее пористости должно быть надлежащим образом сбалансировано с ухудшением теплопроводности, так как теплоизолятор – это материал, который просто не соответствует назначению огнеприпаса, находя-



**Фото 5а** Поверхность излома материала Aptalite с включениями микросфер (РЭМ, увеличение x 300)



**Фото 5б** Поверхность излома материала Aptalite с включениями микросфер (РЭМ, увеличение x 500)



**Фото 5с** Поверхность излома Aptalite, детали поверхности микросферы с игольчатыми кристаллами муллита (РЭМ, увеличение x 10000)



**Фото 6а**  
Промышленные испытания Aptalite. Кассеты из Aptalite (белого цвета), в произвольном порядке установленные на печную вагонетку.



**Фото 6б**  
Промышленные испытания Aptalite. Помеченные кассеты из Aptalite среди стандартных ИКФ-кассет на печной вагонетке.

щегося в прямом контакте с обжигаемым изделием.

На рис. 4а - 4с показана поверхность излома материала Aptalite А13 с включениями микросфер. Первоначальная сферическая форма включений остается геометрически стабильной, а сами сферы, в основном, - полыми. Микросферы взаимодействовали всей исходной сферической поверхностью с компонентами матрицы кордиерита, образуя в микроструктуре сферические поры. Детализация прореагировавшей поверхности микросферы обнаруживает интенсивное образование игольчатых кристаллов

муллита, что обычно следует за частично аморфной фазой. Матрица кордиерита, как таковая, с ее доминирующими термомеханическими качествами не имеет иных воздействий микросфер.

Влияние увеличения доли открытой пористости Aptalite должно тщательно исследоваться в условиях реальной промышленной эксплуатации изделий на разных производственных линиях. Поскольку состав сырья, из которого производится кровельная черепица, изменяется в довольно широком диапазоне, также сильно различаются и такие параметры обжига, как максимальная температура, время выдержки и газовая среда печи. На разных производствах применяется различное транспортно-загрузочное оборудование.

## Промышленные испытания

Опытная серия Н-кассет из нового материала Aptalite в количестве ок. 1000 шт. была изготовлена и задействована на 4 разных производствах кровельной черепицы (рис. 5 а-б) с режимом обжига в интервале  $T_{\text{макс}} = 1080-1200^{\circ}\text{C}$ , с разным составом сырья и разными

ми системами транспортно-загрузочной автоматики. Все кассеты используются вместе со стандартными кассетами ИКФ, то есть – в идентичных условиях эксплуатации.

Эксплуатационные характеристики кассет обоих типов сравниваются по всем определяющим критериям: сколы, геометрическая устойчивость, коррозионная стойкость и механическая прочность. Эти испытания продолжаются и в настоящее время.

После первых 6 месяцев испытаний кассеты Aptalite обнаружили эксплуатационные качества, сравнимые, в основном, со стандартными ИКФ-кассетами из кордиерита. Замена кассет на качество произведенной черепицы не отразилась. Опираясь на данные проведенных исследований и на весьма положительные результаты продолжающихся промышленных испытаний, возможно ожидать высокой оборачиваемости кассет из Aptalite. Относительно более жесткие условия эксплуатации и длительный срок эксплуатации покажут в конечном итоге различие характеристик материалов.

## Литература

- [1] Patent Application Reference EP 07123733.3
- [2] зарегистрированная торговая марка Имерис Килн Ферниче
- [3] внутрифирменная информация ИКФ 2007
- [4] Hungarian Patent No. 211123
- [5] [www.treibacher-schleifm.com/refractories.html](http://www.treibacher-schleifm.com/refractories.html)
- [6] S. Whittemore, Dwight S.; Insulating Refractory; US Patent 5,252,526, 1993
- [7] Peters, Dennis P.; US Patent 4,687,752; 1987
- [8] Merrill, Garry B.; Morrison, Jay Alan; US Patent 6,676,783; 2004
- [9] [www.dysontt.com](http://www.dysontt.com) 2007
- [10] Sonntag, Andreas; Advanced Non-Oxide and Oxide-Ceramic Kiln Furniture and Roller Systems; Ceramic Monographs Installments 114, 115; 5.2.2, edited by Verlag Schmidt GmbH