

PŘÍČINY VZNIKU SKLOVITÝCH POVLAKŮ NA POVRCHU VYZDÍVKY PECNÍCH ZAŘÍZENÍ

Pavel Stolař^a

Filip Vráblík^a

Pavel Novák^b

a) Ecosond s.r.o., K vodárně 531, 257 22 Čerčany, ČR

b) VŠCHT Praha, Technická 5, 160 00 Praha 6, ČR

Abstrakt

V článku jsou shrnuty možné příčiny vzniku sklovitých povlaků na povrchu vyzdívky a vnitřních dílů pecních zařízení s ochrannými atmosférami. Na základě chemické analýzy vzniklé skloviny byla stanoveny složky, které přispívají nejvíce ke vzniku tohoto rušivého jevu.

1. ÚVOD

V pecních zařízení pro tepelné zpracování v ochranných atmosférách dochází za určitých podmínek ke vzniku sklovitých povlaků na povrchu žáruvzdorné pecní vyzdívky, vodících drah, řetězů a přípravků. Povlaky se usazují rovněž na povrchu speciálních dílů z SiC - oběhových vložkách, kluzných kamenech a vodících drahách. Povlaky způsobují vznik krápníkovitých a kapkovitých povlaků na vyzdívce, při odstavování pece způsobují zatuhnutí drah a jejich nefunkčnost, během provozu pak zvyšují síly potřebné k posunu roštů a ostatních pohyblivých částic v pecním zařízení. V důsledku vysoké tvrdosti skloviny dochází i k opotřebením pecních dílů. Rozdílná tepelná roztažnost skloviny a pecních dílů může způsobit prasknutí na povrchu vyzdívky, vznik trhlin a destrukci dílů pece.

2. CHEMICKÉ REAKCE V PECNÍM PROSTORU

2.1. Reakce v neznečištěné peci

Základní substancí žáruvzdorných vyzdívek jsou SiO_2 a Al_2O_3 . V pecních atmosférách víceúčelových, průběžných, karuselových a pásových pecí, které se skládají zejména z N_2 , CO , H_2 , s malým množstvím CO_2 , H_2O a CH_4 nedochází při běžných podmínkách kalení, cementace a nitrocementace a teplotě 800 - 1000 °C k žádným významným chemickým reakcím mezi vyzdívkou a pecní atmosférou. Pouze na povrchu z SiC může v důsledku reakcí SiC s CO_2 nebo H_2O dojít k tvorbě velmi tenkého povlaku SiO_2 , který je za obvyklých pecních podmínek inertní [1].

2.2. Nečistoty vnášené do pece

Do pecního prostoru jsou však v malých množstvích vnášeny cizorodé látky, jejichž reakce s vyzdívkou a pecním prachem je nutné brát v úvahu. Jakkoliv jsou množství vnášených látek na jednom přípravku celkem malá, opakovaný pohyb přípravků a časté zavážení do pece při nepřetržitém provozu a zejména u průběžných pecí tato malá množství násobí, takže se v průběhu měsíců a roků provozu množství vnášených látek může stát velmi významným. Látky vnášené do pece mohou být následujících typů:

- Zbytky pracích prostředků vnášené na zboží a přípravcích v důsledku nedokonalého oplachu při praní před tepelným zpracováním nebo zbytky pracích prostředků z praní po tepelném zpracování přenášené na opětovně zavážených přípravcích. Podle typu pracích prostředků se může jednat o NaOH , KOH , Na_2CO_3 (soda) nebo K_2CO_3 . Tyto látky jsou

součástí nejrazantnějších alkalických pracích prostředků. Do pece se mohou dostávat i zbytky fosfátů po nedokonalém odfosfatování. Fosfáty mohou být také přímou součástí některých pracích prostředků, např. Na_3PO_4 nebo $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$. Tyto prací prostředky mohou být současně zdrojem sodíku a fosforu. Sodík může být vnášen do pece i jako součást organických tenzidů používaných jako prací prostředky. Jedná se např. natriumnatrylsulfát, natriumdodecylsulfát nebo natrium metasilikát. Stejným způsobem působí i sodná a draselná mýdla. I tyto organické sloučeniny obsahují dostatečné množství sodíku. Po vypálení organické součásti pracích prostředků zůstává v nich obsažený sodík k dispozici pro pecní reakce. Prací prostředky mohou obsahovat také boráty $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

- Do pece mohou pronikat rovněž zbytky brusných olejů či emulsí obsahující různé typy solí jako aditiva, která zlepšují stabilitu emulsí.
- Na významu ztrácejí zbytky obráběcích kapalin obsahující Cl a S, které se přestávají užívat z ekologických důvodů.
- Významným faktorem je rovněž použitá voda, která je užívána pro přípravu pracích roztoků a pro oplachové tekutiny po praní. V důsledku uhličitánové tvrdosti je do pracího roztoku vnášen zejména uhličitán vápenatý CaCO_3 . Neustálé doplňování pracího roztoku vodou vede k zasolování pracího roztoku nebo oplachové vody. Voda o tvrdosti 1 °H obsahuje 10 mg/l uhličitanu vápenatého. Voda s tvrdostí 20 °H pak 200 mg CaCO_3 mg/l.
- Možným faktorem, který může ovlivňovat tvorbu povlaků v peci jsou některé ochranné nátěry obsahující B_2O_3 nebo HBO_3 v organických pojivech. Pokud část nátěrů při nevhodné aplikaci odpráší, mohou se bór obsahující nečistoty stát rovněž součástí pecních nečistot. Proto se nedoporučuje větší pokrytí ochrannými nátěry než je 30 % povrchu zpracovávaných součástí.
- Součástí pecních nečistot jsou i oxidy chrómu a niklu, které mohou vznikat i při nízkých parciálních tlacích kyslíku, které jsou typické pro nauhličující a ochranné atmosféry. Prvky Si, Mn a Cr oxidují i při parciálních tlacích kyslíku, které nezpůsobují oxidaci povrchu zpracovávaného zboží. Může docházet k mírné oxidaci zmíněných prvků v přípravcích a vzniku pecního prachu složeného z těchto oxidů.

2.3. Reakce v znečištěné peci

Z výše uvedeného rozboru je zřejmé, že v pecním prostoru se vyskytuje celá řada nečistot, které spolu mohou za vysokých teplot reagovat. Jejich množství závisí na velikosti a tvaru povrchu zboží (jednoduché tvary vynášejí méně pracího roztoku než např. tvary složitější či závit). Množství vnesených nečistot závisí také na čistotě pracího roztoku a dokonalosti oplachu. S vnesenými nečistotami je však nutné při tepelném zpracování zásadně počítat, protože mohou reagovat jak s vyzdívkou, pecními součástmi a zpracovávaným zbožím.

Z pracích prostředků dostávají do pecního prostoru následující oxidy: CaO , MgO , Na_2O , K_2O , dále pak sloučeniny síry a křemíku. Z nedokonale odstraněných vrstev fosfátu pak přechází do roztoku P_2O_5 , ZnO , MnO_2 , a CuO . Z ochranných nátěrů pak B_2O_3 , SnO_2 nebo CuO . Ze zpracovávaného zboží a přípravků pak do pecního prachu přecházejí Cr_2O_3 , NiO a oxidy železa. V peci se vyskytují oxidy kovů s nejrůznějším mocenstvím – jedno až pětimocné kovy. Zejména soli alkalických kovů napadají SiC nebo z něj oxidací právě vzniklý SiO_2 [2] v peci za vzniku povlaků [3].

Oxidy kovů různých mocenství spolu často reagují za vzniku glazur. Glazury mohou být charakterizovány teplotou tání a viskozitou. Z uvedených oxidů je možné sestavit řadu, která udává změnu viskozity nebo teploty tání s podílem příslušného oxidu v glazuře. S rostoucím podílem oxidu roste viskozita v následujícím pořadí oxidů.

Stoupající podíly snižují viskozitu
 B_2O_3 , Na_2O , K_2O , MnO , CoO , ZnO , MgO , CaO , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3
 Pořadí je orientační a závisí rovněž na rozsahu teplot.

Obdobnou řadu je možné sestavit pro závislost bodu tání glazury:
 Stoupající podíly snižují bod tání
 B_2O_3 , Na_2O , K_2O , MnO , CuO , FeO , ZnO , MgO , CaO , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3
 Stoupající podíly zvyšují bod tání.

Závisí rovněž na reakční schopnosti jednotlivých oxidů. V literatuře pojednávající o keramických glazurách je možné vyčíst následující vlastnosti jednotlivých oxidů.

Al_2O_3 – v malých množstvích podporuje vznik skel, ve větších množstvích zvyšuje teplotu tání

SiO_2 – zvyšuje teplotu tání – 0,1 mol SiO_2 zvyšuje teplotu tání o cca 20 °C

Na_2O a K_2O – snižují teplotu tání a stejně jako B_2O_3 fungují jako tavidla – 0,1 mol snižuje bod tání zpravidla o 30 °C.

Platí rovněž přibližné pravidlo, že čím je větší množství různých oxidů v glazuře, tím je nižší teplota tání – např. v důsledku tvorby eutektik. Z očekávaných binárních nebo ternárních systémů mají nejnižší body tání následující systémy:

Tab. 1: Binární systémy

Složka 1	Složka 2	Složka 1 v %	Složka 2 v %	Teplota tání °C
K_2O	SiO_2	67	33	750
Na_2O	SiO_2	62	38	780
CaO	B_2O_3	73	27	980

Tab. 2: Ternární systémy

Složka 1	Složka 2	Složka 3	Složka 1 v %	Složka 2 v %	Složka 3 v %	Teplota tání °C
K_2O	SiO_2	Al_2O_3	30	66	4	695
K_2O	SiO_2	Al_2O_3	9	80	11	985
Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	26	62	12	732
Na_2O	SiO_2	B_2O_3	25	45	30	530

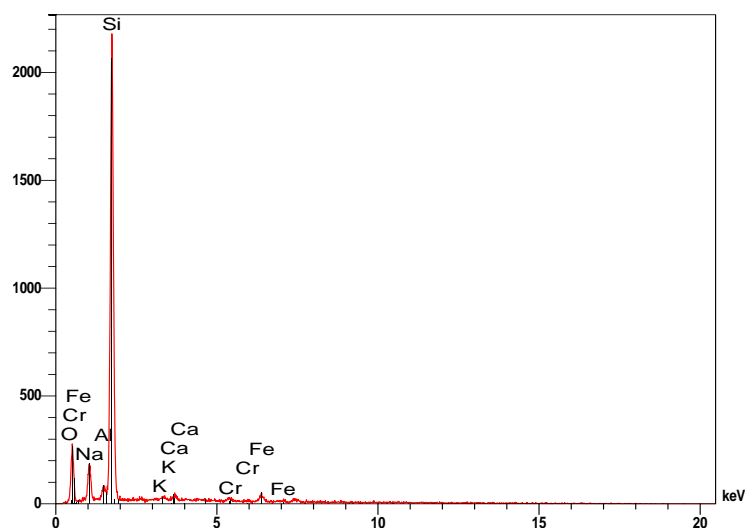
Z tabulky je patrné, že látky obsažené ve vyzdívce a oxidy alkalických kovů tvoří směsi s poměrně nízkým bodem tání. Jak u binárních tak u ternárních směsí závisí bod tání na složení směsi [3]. Je zřejmé, že při dostatečném množství vnesených oxidů alkalických kovů lze dosáhnout bodů tání skloviny, které leží v oblasti teplot tradičního tepelného zpracování.

3. EXPERIMENTÁLNÍ SLEDOVÁNÍ GLAZURY – ŘEŠENÍ PROVOZNÍHO PROBLÉMU

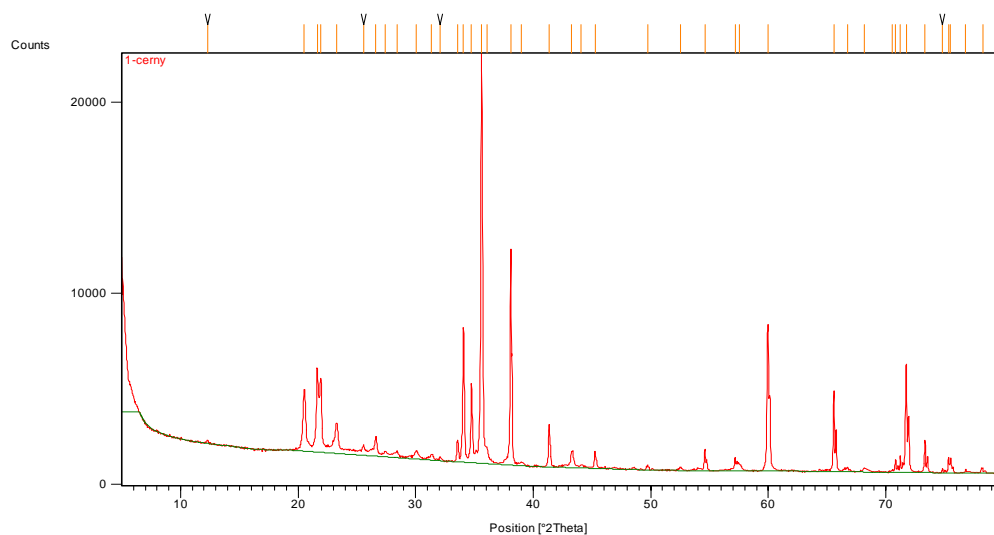
3.1 Analýza glazury

Problémy s glazurou na povrchu vyzdívka vznikly na průběžné cementační peci pro cementaci a kalení ozubených kol. Povlak ztížil pohyb roštů v peci. S ohledem na skutečnost, že v minulosti byla silná vrstva glazury příčinou destrukce oběhové vložky vyrobené z SiC, byla provedena podrobná analýza sklovitých povlaků. Glazura byla odebrána z vyzdívky a z SiC oběhové vložky mechanickým odlomením na dvou místech. Byla provedena analýza pomocí mikrosondy. Výsledky mikroanalýzy jsou uvedeny v tab.1.

Prvek	Vah. %	At. %	Prvek	Vah. %	At. %
O	62.00	73.59	O	61.28	73.11
Na	6.88	5.69	Na	6.28	5.21
Al	0.80	0.56	Al	0.65	0.46
Si	29.16	19.72	Si	30.51	20.73
K	0.12	0.06	K	0.12	0.06
Ca	0.24	0.11	Ca	0.17	0.08
Cr	0.06	0.02	Cr	0.16	0.06
Fe	0.75	0.25	Fe	0.83	0.28
Celk.	100.00	100.00	Celk.	100.00	100.00



Obr. 1. Spektrogram glazury a výsledek mikroanalýzy glazury odebrané z povrchu oběhové vložky průběžné pece



Obr. 2. Rentgenografický rozbor vzorku odebraného z povrchu oběhové vložky průběžné pece

Ref. Code	Score	Chemical Formula	Mineral Name	SemiQuant [%]
01-074-1302	65	Si C	Moissanite 6\ITH\RG, syn	silne
00-029-1127	42	Si C	Moissanite-4\ITH\RG, syn	slabe
01-076-0936	32	Si O2	Cristobalite low	slabe
00-018-1170	35	Si O2	Tridymite-\ITM\RG, syn	slabe
01-083-0539	15	Si O2	Quartz	velmi slabe

Tab.3. Krystalografické složení glazury

3.1. Rozbor získaných výsledků z hlediska provozních prostředků

Ze spektrogramu mikroanalýzy vyplývá, že glazura obsahuje zejména Si, Na, K, Ca, Fe, Al, Cr a velké množství kyslíku. Analýza rentgenového spektra v tab. 3 rozlišuje sloučeniny křemíku. Je zřejmé, že v glazuře se vyskytuje zejména karbid křemíku a tři krystalografické modifikaci oxidu křemičitého. Provedeme-li orientační hrubý odhad chemického složení skloviny podle poměru oxidů, zjistíme, že sklovina obsahuje přibližně 70 % SiO₂, 20 % Na₂O a 10 % ostatních oxidů. Lze tedy předpokládat, že se bod tání skloviny bude pohybovat v rozmezí daném tabulkou 1 případně 2. Z toho plyne, že se sklovina bude zcela jistě vyskytovat při cementačních teplotách kolem 920 °C v kapalném nebo minimálně polotuhém stavu.

3.2 Původ jednotlivých prvků ve sklovině

V rámci sledování původu jednotlivých prvků ve sklovině byla provedena analýza dvou zdrojů vody používaných pro přípravu pracích lázní.

Prvek	Ca	Na	K	Fe	Si
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Vzorek 1	45,7	28,9	2,72	0.04	4.6
%RSD	0.6	0.2	0.3	2	9
Vzorek 2	63,7	2,1	3,61	0.05	3.1
%RSD	2	0.5	1	10	3

Tab. 4 Chemické složení vody použité pro přípravu pracích přípravků

Dále byly hodnoceny všechny obráběcí kapaliny a prací prostředky používané v celém procesu výroby.

	Složení	Hodnocení
Přípravek 1	Organické soli, alkanolaminy	Vhodný
Přípravek 2	Aminoalkoholy, neiontové tenzidy	Vhodný
Přípravek 3	Fosforečnan sodný, borax, uhličitan sodný, dusitan sodný a draselný	Zcela nevhodný
Přípravek 4	Monoetanolamin, hexahydrotriazin	Vhodná
Přípravek 5	Směs tenzidů, aminů a solí mastných kyselin	Podmíněně

Tab. 5: Tabulka chemického složení používaných provozních přípravků

3.3 Hodnocení pracovních přípravků

Z výsledků analýzy provozních přípravků lze určit následující původ jednotlivých prvků ve sklovině:

Si - vyzdívka a oběhová vložka, Na – přípravek 3 případně 5 , K - přípravek 3 , Ca – sole obsažené ve vodě, Fe, Cr – zboží a vsázkovací přípravky, sole obsažené ve vodě.

Z výsledků analýzy plyne, že oba zdroje okruhové vody jsou v zásadě pro přípravu prací prostředků nevhodné v důsledku vysokého obsahu solí, zejména vápníku a sodíku.

Použité výrobní prostředky jsou trojího druhu, zcela nevhodné anorganického původu, podmíněně vhodné obsahující sole organických kyselin s alkalickými kovy a dále prostředky obsahující pouze organické látky bez minerálních látek.

4. Závěry

Pomocí analýzy chemického a krystalografického složení sklovitých povlaků v pecním zařízení se podařilo identifikovat zdroje prvků způsobujících vznik glazury. Pro odstranění vzniku sklovitých povlaků byla doporučena následující opatření:

Stávající zdroje vody pro prací prostředky je nutné nahradit vodou o menší tvrdosti a menším obsahu sodných solí, nejlépe demineralizovanou vodou.

Je nutné zcela vyloučit anorganické prací prostředky, které jsou zdrojem alkalických kovů.

Je vhodné omezit jakékoliv prací prostředky obsahují sodné a draselné ionty.

Jako prací prostředky lze v tepelném zpracování používat pouze čistě organické látky.

[1] RICHTER, H., WALTER, G., WIELAGE A, GRZYBEK, A.: Untersuchungen an SiC Gleitsteinen in Härteofen, Keramische Zeitschrift 2000, roč. 52, č. 10, s. 920 – 927.

[2] FRISCH. B, THIELE, W-R., DRUMM R., MÜNNICH, B.: Oxidationsmechanismen des Siliciumskargbid im Temperaturbereich 300 °C – 1300 °C. Berichte DKG 65 (1988), 277 – 284.

[3] MATHES. W.E. : Keramische Glasuren : Augustus Verlag Augsburg 1990.